



ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН



Вестник НЯЦ РК

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВЫПУСК 1(85), МАРТ 2021

Издается с января 2000 г.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР – д.ф.-м.н., профессор БАТЫРБЕКОВ Э.Г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: д.ф.-м.н. СКАКОВ М.К. – заместитель главного редактора, к.б.н. АЙДАРХАНОВ А.О., д.ф.-м.н. БУРТЕБАЕВ Н.Т., к.ф.-м.н. ВИТЮК В.А., к.ф.-м.н. ВУРИМ А.Д., д.ф.-м.н. МАКСИМКИН О.П., д.ф.-м.н. МИХАЙЛОВА Н.Н., д.ф.-м.н. СОКОЛОВА И.Н., д.ф.-м.н. СОЛОДУХИН В.П., д.ф.-м.н. ТАЖИБАЕВА И.Л., PhD Takahiro HAYASHI (Япония)

ҚР ҰЯО Жаршысы

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰЛТТЫҚ ЯДРОЛЫҚ ОРТАЛЫҒЫНЫҢ МЕРЗІМДІК ҒЫЛЫМИ-ТЕХНИКАЛЫҚ ЖУРНАЛЫ

1(85) ШЫҒАРЫМ, НАУРЫЗ, 2021 ЖЫЛ

NNC RK Bulletin

RESEARCH AND TECHNOLOGY REVIEW NATIONAL NUCLEAR CENTER OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSUE 1(85), MARCH 2021

Периодический научно-технический журнал «Вестник НЯЦ РК» входит в перечень научных изданий, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан для публикации основных результатов научной деятельности по следующим направлениям:

- Естественные науки;
- Науки о Земле и географические науки.

СОДЕРЖАНИЕ

СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ Жуманазар Н.Н., Корольков И.В., Есжанов А.Б., Шакаева А.Х., Ташенов А.К., Здоровец М.В
МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА ПРИ ИМИТАЦИИ ОСТАТОЧНОГО ЭНЕРГО- ВЫДЕЛЕНИЯ В КОРИУМЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЖАРОПРОЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ Толеубеков К.О., Хажидинов А.С., Акаев А.С9
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА (III) КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН Алтынбаева Л.Ш., Мендибаева А.Ж., Айманова Н.А., Нурмахан А.Е., Джакупова Ж.Е., Тулеуов Б.И., Машенцева А.А.
ПЛАЗМАЛЫҚ ФОКУС ТЕРМОЯДРОЛЫҚ ҚОНДЫРҒЫСЫНДАҒЫ НЕЙТРОНДАР ЭМИССИЯСЫНЫҢ АНИЗОТРОПИЯСЫН ЗЕРТТЕУ Ж.М. Мандабакар, А.М. Жикашар, А.Т. Габиндина, А.У. Амранара, 25
ж.м. молдаоеков, А.м. жукешов, А.1. 1 аодуллина, А.У. Амренова
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ РЕКУЛЬТИВАЦИИ РАДИОАКТИВНО- Загрязненной территории методом вспашки почвы
Паницкий А.В., Тулебаева Т.Н., Кундузбаева А.Е., Ларионова Н.В., Кабдыракова А.М., Султанова Б.М 30
ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ДЕСОРБЦИИ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ ИЗ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ СТЕНКИ ТОКАМАКА КТМ
Тулубаев Е.Ю., Понкратов Ю.В., Гордиенко Ю.Н., Бочков В.С., Самарханов К.К., Толмачев С.В., Слуянов А.Н., Карамбаева И.С
ИНКОРПОРИРОВАНИЕ ТРИТИЯ КУЛЬТУРОЙ <i>HELIANTHUS ANNUS</i> ПРИ КОРНЕВОМ ПОСТУПЛЕНИИ
Поливкина Е.Н., Ляхова О.Н., Ларионова Н.В., Субботина Л.Ф
СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ КОРИУМА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ЭНЕРГЕТИЧЕС- КОГО РЕАКТОРА В ВИДЕ ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Семенина А.В., Бакланова Ю.Ю., Вурим А.Д
РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА ДОЗ ВНУТРЕННЕГО ОБЛУЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОКИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ Харченко А.А., Шатров А.Н., Жамалдинов Ф.Ф., Айдарханов А.О
ОБЗОР ЗАРУБЕЖНЫХ ПРАКТИК ПО ОБРАЩЕНИЮ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ Дикова Л.А., Минжанова Г.М., Макарова В.А
THE SYNTHESIS METHODS OF NICKEL OXIDE NANOSTRUCTURES – A BRIEF REVIEW S.J. Mammadyarova
EXPERIMENTAL STUDY OF THE MECHANISM EROSION MATERIALS EXPOSED TO LOW PLASMA POWER FLOWS Zh.M. Moldabekov, A.M. Zhukeshov, V.Ya. Nikullin, A.A. Ereskin, A.T. Gabdullina, A.U. Amrenova
СПИСОК АВТОРОВ

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-5-8</u> УДК 544.23.057; 544.25.057

СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ

^{1,2)} Жуманазар Н.Н., ^{1,2)} Корольков И.В., ^{1,2)} Есжанов А.Б.,
 ^{1,2)} Шакаева А.Х., ²⁾ Ташенов А.К., ^{1,2)} Здоровец М.В.

¹⁾ Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан ²⁾ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

E-mail: i.korolkov@inp.kz

Среди электрохимических методов детектирования, метод квадратно-волновой вольтамперометрии (SW-ASV) является наиболее популярным. Однако у данного метода имеется ряд ограничений, например, в качестве рабочего электрода используют ртутные или висмутовые электроды, которые являются сильно токсичными веществами, и в настоящий момент производится поиск материалов, которые могли бы их заменить. Данная статья посвящена исследованию применения трековых мембран на основе полиэтилентерефталата в качестве основы электрохимических сенсоров. Модификация поверхности мембран была проведена методом фотоинициируемой прививочной полимеризации метакриловой кислоты. С помощью магнетронного напыления через маску были получены электроды на обеих сторонах мембраны. Сенсор был испытан при детектировании токсичных ионов кадмия в диапазоне концентраций от 0,5 до 12,5 мг/л.

Ключевые слова: трековая мембрана, прививочная полимеризация, электрохимическое детектирование, кадмий, квадратно-волновая вольтамперометрия.

Введение

Тяжелые металлы являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды, и их накопление в организме может привести к различным заболеваниям. Различные системы организма, такие как нервная, репродуктивная, сердечно-сосудистая и почечная страдают от воздействия ионов тяжелых металлов [1]. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) сообщила, что в 2013 году во всем мире от отравления свинцом умерло около 1 миллиона человек [2], поэтому были установлены максимально допустимые концентрации свинца в воде – 0,01 мг/л, а кадмия – 0,005 мг/л [3]. В связи с этим, поиск эффективных методов очистки и детекции ионов тяжелых металлов является актуальной задачей.

Аналитические методы, такие как масс-спектрометрия и оптическая эмиссионная спектрометрия, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, абсорбционная спектроскопия и пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия, являются стандартными и сертифицированными методами обнаружения ионов тяжелых металлов в микроконцентрациях [4]. Однако эти методы характеризуются аппаратурной сложностью, высокой стоимостью и длительностью. Вместе с тем, электрохимический анализ является портативным, чувствительным, простым в компьютеризации и автоматизации, который может быть использован для анализа тяжелых металлов в следовых количествах [5]. Ртутные и висмутовые электроды являются наиболее изученными для инверсионной вольтамперометрии, но данные материалы являются токсичными и сложными в использовании.

В связи с этим, в настоящее время ведется поиск новых материалов, которые бы были способны заменить ртутные и висмутовые электроды [6]. Для обнаружения ионов свинца и других тяжелых металлов в качестве рабочих электродов могут использоваться различные виды платформ, например, оксид графена, стеклоуглеродный электрод, углеродная паста диоксид титана/диоксид циркония, углеродные нанотрубки, полимеры и мембраны [7], тонкие углеродные пленки, наночастицы металлов. Кроме того, растет интерес к использованию трековых мембран (TM) в качестве двухэлектродного сенсора для обнаружения Pb (II), Hg (II), U (VI) [8–10].

Трековые мембраны характеризуются малой толщиной (5–24 мкм), это легкий и гибкий материал с порами, которые имеют узкое распределение по размерам, имеется возможность точно контролировать размер пор и форму канала [11]. Кроме того, трековые мембраны могут быть относительно легко модифицированы функциональными полимерами [12]. Все эти факторы делают их привлекательным объектом для исследований в области инверсионной вольтамперометрии.

Повышение чувствительности и селективности является ключом к развитию эффективности обнаружения тяжелых металлов электрохимическими методами. Авторы [10] использовали метод контролируемой радикальной полимеризации для прививки поли(акриловой кислоты) на β-ПВДФ ТМ, что позволило контролировать зарастание пор с помощью полимера. Авторы [9] использовали прививку поли(4-винилпиридина) в нанопоры ПВДФ для улучшения обнаружения ионов ртути. ПВДФ ТМ также использовались для обнаружения урана (VI) в с использованием инверсионной вольтамперометрии после прививочной полимеризацией бис[2-(метакрилоилокси) этил]фосфата [8]. Кроме того, было найдено, что электроды, модифицированные композитом показали значительный синергетический эффект в улучшении чувствительности, селективности и стабильности сенсоров [13].

В данной работе, ПЭТФ ТМ были модифицированы прививочной полимеризацией метакриловой кислоты, карбоксильные группы метакриловой кислоты способны образовывать комплексы с ионами тяжелых металлов, приводящее к повышению чувствительности сенсоров на их основе. Данные сенсоры были испытаны для обнаружения ионов кадмия в диапазоне концентраций от 0,5 до 12,5 мг/л методом квадратно-волновой инверсионной вольтамперометрии (SW-ASV).

Основная часть

ПЭТФ ТМ были модифицированы в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1.



Рисунок 1. Схема модификации ПЭТФ трековых мембран

На первой стадии была проведена прививочная полимеризация метакриловой кислотой (МАК). Перед реакцией ПЭТФ ТМ были промыты в воде и этаноле в течение 30 мин. Образец ПЭТФ ТМ был погружен в 5% растворе бензофенона (БФ) в N, N-диметилформамиде в течение 24 часов, затем он был высушен, быстро промыт в этаноле и помещен в раствор мономера. Фотоинициируемая прививочная полимеризация МАК проводилась с использованием УФ-лампы OSRAM Ultra Vitalux E27. Температуру реакции поддерживали постоянной при 35 °C с помощью вентилятора. После реакции образцы промывали в воде, сушили и взвешивали для определения степени прививки по уравнению:

$$\eta = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \cdot 100\%$$

где m_1 – масса мембраны до прививки, m_2 – масса мембраны после прививки.

Параметры, которые могут влиять на степень прививки, такие как концентрация мономера, время реакции и расстояние от УФ-лампы, были оптимизированы для получения высокой степени прививки с сохранением структуры пор мембран, результаты представлены в таблице.

В качестве растворителя использовалась вода, поскольку она хорошо растворяет мономер и не растворяет ранее адсорбированный фотосенсибилизатор (БФ) с поверхности мембраны, что позволяет уменьшить его переход в раствор и, следовательно, уменьшить побочную реакцию гомополимеризации. Показано, что степень прививки увеличивается с 1,3% до 9,3% с увеличением времени реакции с 15 мин до 90 мин. Дальнейшее увеличение времени реакции приводит к деградации образца и небольшому увеличению степени прививки. Напротив, увеличение расстояния до УФ-лампы с 10 до 25 см, приводит к снижению степени прививки с 9,3 до 2,3% (при постоянной концентрации мономера 5% и времени 90 мин). Следует отметить, что при 5 см происходит образование большого количества гомополимера, что приводит к необратимому загрязнению мембраны.

№ образца	Время облучения, мин	Концентрация мономера, %	Расстояние до УФ-источника, см	Степень прививки,%	Эффективный размер пор, нм	Размер пор (из СЭМ анализа), нм
1	0	-	-	-	200 ± 5	215 ± 25
2	15	5	10	1,3	198 ± 3	210 ± 19
3	30	5	10	5,6	182 ± 5	203 ± 15
4	60	5	10	7,4	180 ± 5	198 ± 17
5	90	5	10	9,3	175 ± 7	193 ± 15
6	90	1	10	2,3	199 ± 6	213 ± 22
7	90	2,5	10	5,1	187 ± 4	205 ± 21
8	90	5	10	9,3	175 ± 7	193 ± 15
9	90	10	10	8,3	179 ± 5	198 ± 12
10	90	20	10	6,3	183 ± 5	205 ± 12
11	90	40	10	4,0	192 ± 2	210 ± 16
12	90	5	5	-	-	-
13	90	5	10	9,3	175 ± 7	193 ± 15
14	90	5	15	7,8	181 ± 5	206 ± 12
15	60	5	20	5,2	197 ± 6	210 ± 14
16	60	5	25	2,3	203 ± 5	216 ± 12

Таблица. Изменение размеров пор ПЭТФ ТМ при различных условиях модификации



Рисунок 2. Микрофотографии СЭМ исходной ПЭТФ ТМ (а) и после УФ-прививки МАК в течение 30 мин (б), 60 мин (в) и 90 мин (г) (исходный диаметр пор 200 нм)

Из рисунка 2, б видно, что увеличение концентрации МАК с 1 до 5% приводит к резкому увеличению степени прививки, в то время как дальнейшее увеличение концентрации с 5 до 40% приводит к незначительному снижению степени прививки. Это связано с преобладанием процесса гомополимеризации, над прививочной полимеризацией. Кроме того, изменения концентрации СООН групп, измеренные с помощью колориметрического анализа [14], зависят от времени реакции. Концентрация СООН групп исходных ПЭТФ ТМ составляет 9,8 мкМ/г, привитая полимеризация привела к увеличению СООН до 35,5 мкМ/г.

Размер пор мембран до и после прививки оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и газопроницаемости. Результаты представлены на рисунке 2 и в таблице. Хорошо видно, что с увеличением степени прививки происходит равномерное уменьшение диаметра пор. Согласно газопроницаемости, диаметр пор уменьшился с $200 \pm$ 5 нм до 182 ± 5 , 180 ± 5 и 175 ± 7 нм при времени облучения 30, 60 и 90 мин соответственно. СЭМ микрофотографии показали лишь незначительные изменения морфологии во время прививочной полимеризации даже при времени реакции 90 мин, концентрации МАК 5% и расстоянии от УФ-лампы 10 см. Таким образом, эти условия приводят к максимальной степени прививки МАК с сохранением поровой структуры мембран.

ИК спектры исходных ПЭТФ ТМ, ПЭТФ ТМ-ПМАК и ПЭТФ ТМ-ПМАК-ПАА представлены на рисунке 3.



Рисунок 3. ИК спектры модифицированных ПЭТФ ТМ-ПМАК в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹

Исходные ПЭТФ ТМ имеют основные пики поглощения при 2975 см⁻¹ (ароматический С–Н), 2915 см⁻¹ (алифатический СН), 1715 см⁻¹ (С=О), 1615, 1470, 1430, 1409 см⁻¹ (ароматические колебания углеродного скелета), 1238 см⁻¹ (С(О)–О) и 980 см⁻¹ (О–СН₂). Полученные данные хорошо коррелируют с ранее опубликованной работой [15]. Прививочная полимеризация ПМАК привела к появлению пиков при 3300–3000 см⁻¹, связанных с О-Н [16], при увеличении времени прививки интенсивность пика увеличивается.

Сенсоры на основе исходных ПЭТФ ТМ, ПЭТФ ТМ-ПМАК, полученные при оптимальных условиях (90 мин, концентрация ПМАК 5% и расстояние от УФ-лампы 10 см) были изготовлены методом магнетронного напыления золота с толщиной 40–50 нм с обеих сторон мембраны с использованием шаблона, как это представлено в работе [17]. Одна сторона мембраны использовалась как катод, другая сторона как анод. В качестве электрода сравнения использовали электрод Ag/AgCl в 1 М растворе KCl.



Рисунок 4. Калибровочная кривая для Cd²⁺ после 30 мин адсорбции в соответствующем растворе Cd²⁺ в 0,1 М электролите ацетата натрия с использованием сенсоров на основе ПЭТФ ТМ-ПМАК

SW-ASV проводили с использованием стандартного раствора кадмия в электролите 0,1 М ацетата натрия. Концентрацию ионов Cd²⁺ варьировали от 0,5 мг/л до 12,5 мг/л. Перед проведением измерений сенсор был вымочен в соответствующем растворе в течение 30 минут. Затем в присутствии электрода сравнения (Ag/AgCl, 1M KCl) при потенциале -1 В в течение 60 с проводили осаждение Cd²⁺. Затем было выполнено сканирование от -1 до 1 В для окисления Cd²⁺ при окислительно-восстановительном потенциале -0,7 В (рисунок 4). Предел обнаружения для сенсоров исходных ПЭТФ ТМ составляют 5,01 мг/л $(R^2 = 0.985)$, для сенсоров ПЭТФ ТМ-ПМАК составляет 0,5 мг/л ($R^2 = 0,98$). Таким образом, видно, что модификация ПЭТФ ТМ путем прививочной полимеризации ПМАК может улучшить свойства электрохимических сенсоров.

Выводы

Таким образом, было показано, что прививочная полимеризация метакриловой кислоты на ПЭТФ ТМ может улучшить свойства электрохимических сенсоров, полученных на основе модифицированных мембран. Полученные сенсоры использовались для электрохимического обнаружения ионов Cd²⁺ с использованием квадратно-волновой анодной инверсионной вольтамперометрии в диапазоне концентраций от 0,5 до 12,5 мг/л. Найдены оптимальные условия модификации, приводящие к образованию привязки для комплексообразования ионов тяжелых металлов и сохранению поровой структуры мембран. Модифицированные мембраны позволяют снизить предел обнаружения в 10 раз по сравнению с немодифицированными мембранами.

Данная работа была профинансирована Министерством энергетики Республики Казахстан (BR09158958).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Brochin R., Leone S., Phillips D. The Cellular Effect of Lead Poisoning and Its Clinical Picture// Georg. Undergrad. J. Heal. Sci. – 2008. – Vol. 5. – P. 1–8.
- WHO Lead poisoning and health, 2019. URL: https:// www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/leadpoisoning-and-health (дата обращения 20.08.2020)
- Graham N. Guidelines for Drinking-Water Quality// Urban water. – 1999. – Vol. 1. – P. 183.
- Trace Analysis with Nanomaterials / Pierce D.T., Zhao J.X. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – 398 p.
- Lu Y., Liang X., Niyungeko C., Zhou J., Xu J., Tian G. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry// Talanta. – 2018. – Vol. 178. – P. 324–338.
- Zhao Q., Chai Y., Yuan R., Luo J. Square wave anodic stripping voltammetry determination of lead based on the Hg(II) immobilized graphene oxide composite film as an enhanced sensing platform// Sensors Actuators B. – 2013. – Vol. 178. – P. 379–384.
- Kim Y., Amemiya S. Stripping Analysis of Nanomolar Perchlorate in Drinking Water with a Voltammetric Ion-Selective Electrode Based on Thin-Layer Liquid Membrane// Anal. Chem. – 2008. – Vol. 80. – P. 6056–6065.
- Pinaeva U., Dietz T.C., Al Sheikhly M., Balanzat E., Castellino M., Clochard M.C. Bis[2-(methacryloyloxy) ethyl]phosphate radiografted into track-etched PVDF for uranium (VI) determination by means of cathodic stripping voltammetry// React. Funct. Polym. – 2019. – Vol. 142. – P.77–86.
- Bessbousse H., Zran N., Fauléau J., Godin B., Lemée V., Wade T., Clochard M.-C. Poly(4-vinyl pyridine) radiografted PVDF track etched membranes as sensors for monitoring trace mercury in water// Radiat. Phys. Chem. – 2016. – Vol. 118. – P. 48–54.
- Bessbousse H., Nandhakumar I., Decker M., Barsbay M., Cuscito O., Lairez D., Clochard M.-C., Wade T.L. Functionalized nanoporous track-etched β-PVDF membrane electrodes for lead(ii) determination by square wave anodic stripping voltammetry// Anal. Methods. – 2011. – Vol. 3. – P. 1351.

- Apel P.Y. Fabrication of functional micro- and nanoporous materials from polymers modified by swift heavy ions// Radiat. Phys. Chem.- 2019. – Vol. 159. – P. 25–34.
- Korolkov I.V., Mashentseva A.A., Güven O., Gorin Y.G., Zdorovets M.V. Protein fouling of modified microporous PET track-etched membranes// Radiat. Phys. Chem. – 2018. – Vol. 151. – P. 141–148.
- Dai X., Wu S., Li S. Progress on electrochemical sensors for the determination of heavy metal ions from contaminated water// J. Chinese Adv. Mater. Soc. – 2018. – Vol. 6. – P. 91–111.
- 14. Hennig A., Borcherding H., Jaeger C., Hatami S., Würth C., Hoffmann A., Hoffmann K., Thiele T., Schedler U., Resch-Genger U. Scope and Limitations of Surface Functional Group Quantification Methods: Exploratory Study with Poly(acrylic acid)-Grafted Micro- and Nano-

particles// J. Am. Chem. Soc. - 2012. - Vol. 134. - P. 8268-8276.

- Holland B., Hay J. The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis– Fourier transform infrared spectroscopy// Polymer. – 2002. – Vol. 43. – P. 1835–1847.
- García D.M., Escobar J.L., Bada N., Casquero J., Hernáez E., Katime I. Synthesis and characterization of poly(methacrylic acid) hydrogels for metoclopramide delivery// Eur. Polym. J. – 2004. – Vol. 40. – P. 1637–1643.
- Zdorovets M.V., Korolkov I.V., Yeszhanov A.B., Gorin Y.G. Functionalization of PET Track-Etched Membranes by UV-Induced Graft (co)Polymerization for Detection of Heavy Metal Ions in Water// Polymers. – 2019. – Vol. 11. – P. 1–16.

КАДМИЙ ИОНДАРЫН ДЕТЕКТІРЛЕУГЕ АРНАЛҒАН ТРЕК МЕМБРАНАЛАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ СЕНСОРЛАР

^{1,2)} Н.Н. Жуманазар, ^{1,2)} И.В. Корольков, ^{1,2)} А.Б. Есжанов, ^{1,2)} А.Х. Шакаева, ²⁾ А.К. Ташенов, ^{1,2)} М.В. Здоровец

¹⁾ Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан ²⁾ Л.Н. Гумилева атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Электрохимиялық анықтау әдістерінің ішінде квадраттық-толқынды вольтамперометрия әдісі (SW-ASV) ең танымал болып табылады. Алайда, бұл әдістің кейбір шектеулері бар, мысалы жұмыс электрод ретінде уытты заттарға жататын сынап немесе висмут электродтары қолданылады, сондықтан қазіргі уақытта оларды алмастыра алатын материалдарды іздестіру жүріп жатыр. Бұл мақала полиэтилентерефталат негізіндегі трек мембраналарын электрохимиялық сенсорлар ретінде пайдалануды зерттеуге негізделген. Мембраналардың беттік модификациясы метакрил қышқылымен екпелі фотоиницирленген полимерлеу әдісі арқылы жүзеге асырылды. Арнайы маска көмегімен магнетронды тозаңдату әдісін қолдану арқылы мембрананың екі жағында электродтар құрастырылды. Алынған сенсорлар улы кадмий иондарын электрохимиялық детектірлеу үшін 0,5–12,5 мг/л дейінгі концентрация аралығында квадраттық-толқынды вольтамперометрия әдісімен (SW-ASV) тексерілді. *Түйін сөздер: трек мембранасы, екпелі полимерлеу, электрохимиялық детектірлеу, кадмий, квадраттықтолқынды вольтамперометрия.*

SENSORS BASED ON TRACK-ETCHED MEMBRANES FOR ELECTROCHEMICAL DETECTION OF CADMIUM IONS

^{1,2)} N.N. Zhumanazar, ^{1,2)} I.V. Korolkov, ^{1,2)} A.B. Eszhanov, ^{1,2)} A.Kh. Shakayeva, ²⁾ A.K. Tashenov, ^{1,2)} M.V. Zdorovets

¹⁾ Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan ²⁾ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

Among electrochemical detection methods, square-wave anodic voltammetry (SW-ASV) is the most popular. However, this method has a number of limitations, for instance, mercury or bismuth electrodes are usually used as a working electrode, which are highly toxic substances. This article is devoted to the study of the use of track-etched membranes based on polyethylene terephthalate as a basis for electrochemical sensors. The modification of the surface of membranes was carried out by the method of photoinitiated graft polymerization of methacrylic acid. Magnetron sputtering with a mask was used to obtain electrodes on both sides of the membrane. The sensor has been tested for sensing toxic cadmium ions in a concentration range of 0.5 to 12.5 mg/L.

Keywords: track-etched membrane, graft polymerization, electrochemical detection, cadmium, square-wave voltammetry.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА ПРИ ИМИТАЦИИ ОСТАТОЧНОГО ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ В КОРИУМЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЖАРОПРОЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

^{1,2)} Толеубеков К.О., ¹⁾ Хажидинов А.С., ¹⁾ Акаев А.С.

¹⁾ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан ²⁾ Университет имени Шакарима города Семей, Семей, Казахстан

E-mail: toleubekov@nnc.kz

Статья посвящена моделированию остаточного энерговыделения в кориуме методом индукционного нагрева. В статье представлены результаты нестационарного теплофизического расчета температурного поля кориума и огнеупорных блоков ловушки расплава. В процессе работы создана двухмерная осесимметричная модель выбранной области ловушки расплава в программном комплексе ANSYS и проведена валидация теплофизической модели путем сравнения расчетных значений температуры с экспериментальными данными. *Ключевые слова:* кориум, индуктор, индукционный нагрев, остаточное энерговыделение, валидация, ANSYS, нестационарный расчет, моделирование.

Введение

В процессе развития тяжелой аварии с плавлением активной зоны происходит образование кориума. Под кориумом понимается расплавленная смесь из составных элементов активной зоны. Кориум состоит из компонентов ядерного топлива, продуктов деления, компонентов управляющих стержней, конструкционных материалов из поврежденных участков реактора, продуктов их химической реакции с воздухом, водой и паром, а в случае повреждения корпуса реактора, и с компонентами расплавленного бетона (основанием шахты реактора) [1].

В настоящее время становятся актуальными исследования по изучению взаимодействию кориума с жаростойкими материалами, которые могут быть использованы для защитного покрытия подреакторной ловушки расплава. Экспериментальные и теоретические исследования позволят провести обоснованный выбор оптимального жаростойкого материала, предназначенного для повышения безопасности локализации расплава конструкционных элементов активной зоны реактора, в случае тяжелой аварии с расплавлением активной зоны и проплавлением корпуса реактора.

В рамках работ по изучению взаимодействия кориума с жаропрочными материалами необходимо учитывать остаточное энерговыделение, вызванное протеканием реакций распада продуктов деления урана, распада актиноидов, излучения от конструкционных материалов и деления топлива нейтронами.

Установка ЛАВА-Б, используемая в филиале «Институт атомной энергии» Республиканского государственного предприятия «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», позволяет проводить исследование взаимодействия кориума с огнеупорными материалами с имитацией остаточного энерговыделения с помощью индукционного нагрева расплава в бетонной ловушке. Таким образом, данная работа посвящена проведению нестационарного расчета индукционного нагрева расплава кориума в ловушке расплава с целью валидации разработанной теплофизической модели путем сравнения расчетных значений с экспериментальными данными, полученными в ходе проведения эксперимента на установке ЛАВА-Б.

Постановка задачи моделирования индукционного нагрева

Основной задачей работы является проведение нестационарного теплофизического расчета температурного поля кориума и огнеупорных блоков ловушки расплава. Для решения указанной задачи необходимо определить параметры индуктора ловушки, применяемого для имитации остаточного энерговыделения в кориуме во время проведения эксперимента. Валидация теплофизической модели проводилась путем сравнения расчетных значений температуры с экспериментальными данными.

Экспериментальная установка ЛАВА-Б состоит из двух основных блоков: электроплавильная печь (ЭПП) для плавления прототипа кориума; устройство приема расплава (УПР), в которое сливается прототип кориума после полного расплавления. Внешний вид экспериментальной установки представлен на рисунке 1.

Кориум, в состав которого входит диоксид урана, двуокись циркония, цирконий и сталь с общей массой до 60 кг сливается в ловушку расплава, которая размещена в устройстве приема расплава (УПР). Для имитации остаточного энерговыделения в расплаве, применяется метод индукционного нагрева. Ловушка расплава выполнена в форме цилиндра. Конструктивная схема ловушки расплава с огнеупорными блоками показана на рисунке 2.

В силу симметрии ловушки относительно центральной оси для моделирования теплообмена в ловушке расплава была выбрана двумерная осесимметричная расчетная область ловушки. Разработка и расчет теплообмена расчетной модели проводились при помощи программного комплекса ANSYS. Расчетная область ловушки представлена на рисунке 3.



Рисунок 1. Внешний вид установки ЛАВА-Б



Рисунок 2. Ловушка УПР

Начальные условия и диаграмма мощности индуктора для проведения численного эксперимента идентичны условиям работ, выполненных в результате проведения эксперимента по исследованию процессов, происходящих при взаимодействии имитатора кориума ядерного реактора с огнеупорными блоками из оксида циркония на экспериментальной установке ЛАВА-Б.

Ввиду того, что в данной задаче имеет место теплообмен в материалах с сильно изменяющимися теплофизическими свойствами, необходимо учитывать зависимость от температуры свойств материалов как ловушки расплава, так и самого кориума. Изменение свойств материалов ловушки и кориума учитывалось путем ввода в расчетную программу некоторых эмпирических зависимостей коэффициентов теплопроводности, теплоемкости и плотности материалов, изложенных в литературных источниках [2–4].



Рисунок 3. Конечно-элементная сетка расчетной модели

Мощность задавалась с учетом КПД индуктора, а также поверхностного эффекта проникновения вглубь материалов проводящей среды.

Начальные данные для проведения моделирования индукционного нагрева расплава кориума представлены в таблице 1.

	Т	аблица	1.	Исходные	данные
--	---	--------	----	----------	--------

Характеристика	Значение
Начальная температура кориума, °С	2511
Состав расплава в ловушке: – диоксид урана (UO ₂), кг – цирконий (Zr), кг – диоксид циркония (ZrO ₂), кг – сталь 12Х18Н10Т, кг	33,0 15,0 3,0 9,0
Параметры индуктора:	
 высота индуктора, мм количество витков, шт. частота источника питания, Гц диаметр трубки, мм толщина стенки трубки, мм 	190 5 2400 30 5

Расчет электромагнитных параметров индуктора и определение теплофизических параметров кориума выполнялись на основе литературных источников [5, 6]. Результаты расчетов представлены в таблицах 2 и 3 соответственно.

Τa	аблица	2.	Электрические	параметры	индуктора
----	--------	----	---------------	-----------	-----------

Параметр	Значение
Активная мощность индуктора, кВт	85
Напряжение источника питания, В	1000
Электрический КПД индуктора, %	36
Коэффициент мощности индуктора с учетом компенсации	0,94

Таблица 3. Теплофизические параметры кориума

Температура, К	Теплопроводность, Вт/(м⋅К)	Плотность, кг/м ³
373	12,63	5451
573	11,66	5420
773	11,67	5387
1073	12,23	5342
1273	13,5	5299
1573	14,6	5243

Мощность, выделяемая в загрузке, задавалась в зависимости от КПД установки и экспериментальных показаний коэффициента мощности. В расчетной модели учитывали теплообмен излучением между поверхностями бетонной ловушки, а также конвективный теплообмен между внешними поверхностями модели и окружающей средой. Температура окружающей среды принималась равной 300 К.

В процессе выполнения работы были выбраны контрольные точки к.т.1, к.т.2, к.т.3, к.т.5, к.т.6, которые были сопоставлены с экспериментальными значениями температур, регистрируемые термопарами, с целью валидации теплофизической модели. Расположение контрольных точек в ловушке расплава представлено на рисунке 4.



Рисунок 4. Контрольные точки измерения температур

Результаты численного эксперимента

Сравнение расчетных и экспериментальных значений температуры, представленных на рисунке 5, показывает, что отклонения между ними составляют в среднем ~7%, 10%, 18% соответственно.

Из графика, приведенного на рисунке 6, видно, что расчетные значения температуры отличаются от экспериментальных значений температуры в соответствующих контрольных точках в среднем на 14% и 15% соответственно.



Рисунок 5. Экспериментальные и расчетные значения температуры



Рисунок 6. Экспериментальные и расчетные значения температуры

Касательно ступенчатого увеличения температуры в промежутке 50 °C и 150 °C в к.т.5 и к.т.6 есть предположения о том, что после слива расплава в бетонную ловушку, вследствие большого градиента температуры между бетоном и кориумом, в бетоне произошло образование трещины в районе сечения размещения термопар и затекание в нее расплава. Этим можно объяснить первый резкий скачек температуры в к.т.5, к.т.6. Далее, так как расплав внутри бетонной ловушки находится за пределами воздействия электромагнитного поля индуктора, в нем не происходит выделения тепла, а также наряду с теплообменом между бетоном и кориумом в трещине, происходит процесс затвердевание кориума. Этим можно объяснить в целом ровные участки показаний температур в промежутке с ~160 до ~400 с за счет внутренней теплоты кристаллизации кориума. Далее, вероятнее всего, после затвердевания кориума идет выравнивание теплообмена в данной области и приближении экспериментальных значений температуры к расчетным.

В связи с этими предположениями, а также невозможности учесть это событие в расчете, было принято решение исключить участок с ~160 до ~400 с из процесса валидации теплофизической модели.

На рисунке 7 приведено температурное поле ловушки расплава в конечный момент времени. На рисунке явно виден преобладающий поверхностный нагрев расплава. Это объясняется поверхностным эффектом проникновения вглубь материалов проводящей среды (скин-эффект), заключающийся в уменьшении амплитуды электромагнитных волн по мере их проникновения вглубь расплава. Данная особенность приводит к тому, что абсолютное большинство энергии, передаваемой в расплав, выделяется в некотором поверхностном слое. Прогрев внутренних слоев осуществляется за счет теплопроводности.



Рисунок 7. Температурное поле расплава

Заключение

В результате проделанной работы выполнен расчет электромагнитных и теплофизических параметров системы «индуктор-расплав». Проведено моделирование имитации остаточного энерговыделения в кориуме методом индукционного нагрева в программном комплексе ANSYS.

Был проведен нестационарный расчет изменения температуры огнеупорных блоков и материала бетонной ловушки в различных точках, после слива кориума в ловушку. Произведено сравнение полученных результатов и их анализ.

В результате численного эксперимента были получены графики изменения температуры огнеупорных блоков и материала ловушки в различных точках. Анализ полученных результатов показал, что:

1) Расчетные максимальные значения температуры огнеупорных блоков в контрольных точках к.т.1, к.т.2, к.т.3 соответственно равны 1884 °C, 541 °C, 212 °C. Отклонение от экспериментальных данных составляет 7%, 10%, 18% соответственно.

2) Расчетные максимальные значения боковой поверхности ловушки в контрольных точках к.т.5, к.т.6 соответственно равны 1167 °С и 696 °С. Отклонение от экспериментальных данных составляет 12% и 10% соответственно.

3) Средняя температура расплава составляет 2597 °С. Максимальная температура кориума наблюдается на поверхности расплава. Анализ температурного поля ловушки показал ярко выраженный поверхностный нагрев расплава, объясняющийся скинэффектом. Это означает, что максимальная температура наблюдается на боковой поверхности расплава. Нагрев внутренних слоев осуществляется за счет теплопроводности.

В процессе определения параметров системы «индуктор-расплав» было установлено, что расчетное значение общего коэффициента полезного действия плавильной установки не превышает 25%.

Анализ результатов нестационарного расчета показал хорошую согласованность с экспериментальными данными. В среднем отклонения лежат в пределах 13%.

Таким образом, основываясь на значениях относительных отклонений расчетных и экспериментальных данных, можно констатировать, что разработанная теплофизическая модель применима для проведения нестационарных расчетов изменения температуры в элементах ловушки при индукционном нагреве.

Продолжение исследований взаимодействия кориума с жаропрочными материалами предполагает анализ факторов, влияющих на эффективность индукционного нагрева. Повышение эффективности индукционного нагрева позволит расширить возможности исследования поведения кориума и его взаимодействия с различными материалами, тем самым повысив уровень безопасности эксплуатации АЭС.

ЛИТЕРАТУРА

- Самойлов О.Б., Усынин Г.Б., Бахметьев А.М. Безопасность ядерных энергетических установок. – М.: Энергоатомиздат – 1989.
- Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. Справочник. Москва – 1992.
- 3. Чиркин В.С., «Теплофизические свойства материалов ядерной техники», М.: АТОМИЗДАТ 1968.
- Кириллов П.Л., Богословская Г.П. Тепломассообмен в ядерных энергетических установках. Учебник для вузов. – М.: Энергоатомиздат – 2000.
- «Электротермическое оборудование», справочник под общей редакцией Альтгаузена А.П., М.: Энергия – 1980.
- 6. Михеев М.А. Основы теплопередачи / М.А. Михеев, И.М. Михеева. М.: Энергия 1977.

REFERENCES

- Samoylov O.B., Usynin G.B., Bakhmet'ev A.M. Bezopasnost' yadernykh energeticheskikh ustanovok. – Moscow: Energoatomizdat – 1989.
- Sheludyak Yu.E., Kashporov L.Ya. Teplofizicheskie svoystva komponentov goryuchikh sistem. Spravochnik. Moscow – 1992.
- Chirkin V.S., "Teplofizicheskie svoystva materialov yadernoy tekhniki", Moscow: ATOMIZDAT – 1968.
- Kirillov P.L., Bogoslovskaya G.P. Teplomassoobmen v yadernykh energeticheskikh ustanovkakh. Uchebnik dlya vuzov. – Moscow: Energoatomizdat – 2000.
- "Elektrotermicheskoe oborudovanie", spravochnik pod obshchey redaktsiey Al'tgauzena A.P., Moscow: Energiya – 1980.
- Mikheev M.A. Osnovy teploperedachi / M.A. Mikheev, I.M. Mikheeva. – Moscow: Energiya – 1977.

ҚЫЗУҒА ТӨЗІМДІ МАТЕРИАЛДАРМЕН ӘРЕКЕТТЕСУ КЕЗІНДЕ КОРИУМДАҒЫ ҚАЛДЫҚ ЭНЕРГИЯ БӨЛІНУДІ ИМИТАЦИЯЛАУ КЕЗІНДЕ ИНДУКЦИЯЛЫҚ ҚЫЗДЫРУДЫ МОДЕЛЬДЕУ

^{1,2)} К.О. Толеубеков, ¹⁾ А.С. Хажидинов, ¹⁾ А.С. Акаев

КР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті, Семей, Қазақстан

Мақала кориум балқытпасын қармауышқа ағызғаннан кейінгі индукциялық қыздыруды моделдеуге арналған. Мақалада қориум және балқытпа қармауышының отқа төзімді блоктарының температуралық өрісінің стационарлық емес жылуфизикалық есептемесінің нәтижесі берілген. Жұмыс үдірісінде балқыма қармауышының таңдап алынған ауданының екі есепі осесиметриялық моделі ANSYS программалық кешенінде жасалды және температураның есептік мәнін эксперименттік деректерімен салыстыру жолымен жылуфизикалық моделін валидациялау жүргізілді.

Түйін сөздер: кориум, индуктор, индукциялық қыздыру, қалдық энергия бөліну, валидация, ANSYS, стационарлық емес есеп, модельдеу.

MODELING OF THE INDUCTION HEATING FOR IMITATION DECAY HEAT IN THE CORIUM DURING THE INTERACTION WITH HEAT-RESISTANT MATERIALS

^{1,2)} K.O. Toleubekov, ¹⁾ A.S. Khazhidinov, ¹⁾ A.S. Akaev

¹⁾ Branch "Institute of Atomic Energy" of the RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan ²⁾ Semey University named after Shakarim, Semey, Kazakhstan

This work is devoted to modeling of the induction heating the corium melts pouring on in the trap. The results nonstationary thermophysical calculation of the temperature field of the corium and refractory blocks of the melt trap are presented in the article. In the process of work, 2D model of the selected the melt trap area was created in the program ANSYS and the thermophysical model was validated by comparison the calculated and experimental data of the experiment.

Keywords: corium, inductor, induction heating, decay heat, validation, ANSYS, non-stationary calculation, modeling.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-15-24</u> УДК 544.478-03; 544-971

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА (III) КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

^{1,2)} Алтынбаева Л.Ш., ^{1,3)} Мендибаева А.Ж., ^{1,2)} Айманова Н.А., ^{1,2)} Нурмахан А.Е.,
 ²⁾ Джакупова Ж.Е., ³⁾ Тулеуов Б.И., ^{1,2)} Машенцева А.А.

¹⁾ Институт ядерной физики РК, Алматы, Казахстан
 ²⁾ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
 ³⁾ Карагандинский технический университет, Караганда, Казахстан

E-mail: mashentseva.a@gmail.com

Данная работа посвящена исследованию кинетических и термодинамических характеристик процесса разложения неорганического загрязнителя сточных вод гексацианоферрата (III) калия (ГЦФК) в присутствии композитных катализаторов на основе полимерных трековых мембран (ТМ) и наночастиц (НЧ) меди. Композитные катализаторы были получены методом химического темплатного синтеза с использованием нетоксичного восстановителя – аскорбиновой кислоты. Проведено систематическое исследование процесса химического осаждения НЧ меди в зависимости от pH, времени осаждения и количества активаций полимерного темплата. Структура композитных катализаторов была исследована методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Каталитические свойства полученных композитов были изучены в диапазоне температур 10– 25 °С для серии образцов, полученных с различным временем осаждения. Показано, что кинетика реакции разложения ГЦФК соответствует реакции первого порядка. Рассчитаны такие термодинамические характеристики как энергия активации, энтропия и энтальпия активации. Изучена стабильность свойств катализаторов.

Ключевые слова: композитные трековые мембраны, темплатный синтез, микротрубки меди, гексацианоферрат (III) калия, каталитическое разложение.

Введение

Классические процессы химического меднения [1, 2] широко используются в процессах синтеза наночастиц (НЧ) меди, а также полых нанотрубок (НТ) по технологии темплатного химического синтеза (англ.: electroless template synthesis) [3] с использованием шаблонных матриц различной природы: пористых полимерных трековых мембран (ТМ) [4, 5], анодированной окиси алюминия [6], углеродных HT [7] и волокон [8]. В литературе встречаются данные об использовании различных восстановителей темплатного ХО меди: формальдегид [2], аскорбиновая [9, 10] или глиоксиловая [11-13] кислоты, гидразингидрат [14], гипофосфит [15] и диметиламин-боран [16, 17] и др. При комнатной температуре реакция восстановления ионов меди (II) возможна лишь при использовании формальдегида в качестве восстановителя. Применение гипофосфита или гидразина представляется возможным лишь при повышенной температуре, что ограничивает их широкое использование на практике.

Аскорбиновая кислота (АК) является слабым восстановителем и чаще всего используется для синтеза наночастиц таких металлов как медь, серебро, золото и т.д. [9, 18, 19]. При использовании в качестве восстановителя АК восстановление меди эффективно проходит даже при ее малых концентрациях. Так, в первые минуты реакции образуется комплекс меди с аскорбиновой кислотой (рисунок 1), который подвергается окислительно-восстановительному распаду с образованием ультрадисперсной меди и продуктов окисления аскорбиновой кислоты [20]. АК оказывает хорошее стабилизирующее действие, предохраняя НЧ меди от окисления и агломерации в течение длительного периода осаждения. Кроме того, низкая токсичность АК позволяет рассматривать ее как перспективный материал в «зеленой» химии.



Рисунок 1. Димерный комплекс аскорбиновой кислоты с ионами меди (II)

В проведенном ранее исследовании К. Valenzuela с соавторами было показана принципиальная возможность применения аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя меди в темплате на основе микротубул, полученных с использованием microtubuleassociated proteins [21]. Однако, несмотря на введенные в состав раствора осаждения добавки-стабилизаторы, сам раствор оказался неустойчивым и эксперименты по осаждению при pH = 4,0 не превышали 5 мин, в результате в объеме биотемплата чего формировались нанопроволоки диаметром порядка 15 нм. Целью данной работы является систематическое исследование процесса получения композитных трековых мембран (КТМ) с осажденными наноструктурами меди с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Задачи исследования включают исследование кристаллической структуры КТМ, определение оптимальных условий их синтеза, а также первичный скрининг каталитической активности на примере реакции восстановления гексацианоферрата (III) калия.

1 Экспериментальная часть

1.1 Химические реактивы

Аскорбиновая кислота (АК), сульфат меди пятиводный, боргидрид натрия и гексацианоферрат (III) калия были получены из *Sigma Aldrich (Германия)*, все остальные используемые химические реактивы и растворители имели чистоту ч.д.а. или х.ч. Во всех экспериментах была использована деионизированная вода (18,2 МΩ), полученная с помощью установки *Аквилон D-301*.

1.2 Получение композитной ТМ

Полимерный темплат был изготовлен из ПЭТФ ТМ (толщина пленки 12,0 мкм, плотность пор $4\cdot10^7$ ион/см²). После стандартной процедуры травления в 2,2 М растворе NaOH, диаметр пор TM, рассчитанный по методу газопроницаемости, не превышал 434,5±7,8 нм.

Окисление ПЭТФ ТМ перекисью водорода под воздействием УФ света

Образцы ПЭТФ ТМ окисляли в растворе 0,5М H_2O_2 при pH=3 (HCl) в течение 240 мин под УФ-облучением (190 Вт при 254 нм), после чего промывали деионизированной водой два раза, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 5 ч [22].

Процесс синтеза композитных ТМ состоит из трёх последовательных стадий: сенсибилизация и активация шаблона ТМ, химическое осаждение [22].

1) Сенсибилизация: образец ТМ помещали на 6 мин в раствор, содержащий 50 г/л SnCl₂ и 60 мл/л 37% HCl, после чего 2–3 мин промывали под проточной горячей водой.

2) Активация: сенсибилизированный образец ПЭТФ ТМ выдерживали 6 мин в растворе 0,1 г/л PdCl₂ и 10 мл/л HCl (37%).

3) Осаждение меди: Активированная полимерная матрица погружалась при комнатной температуре в раствор осаждения (CuSO₄×5H₂O – 9,6 г/л, CH₃COOH – 10,0 мл/л, C₆H₈O₆ – 8,2 г/л), время осаждения – 40 мин, По окончании процесса осаждения образцы промывали в 96% растворе этанола и в деи-онизированной воде и высушивали в инертной атмосфере. рН раствора осаждения варьировали в диапазоне значений 3,0–6,0 (9,0 M NaOH, 0,1 M HNO₃).

При исследовании влияния количества активаций на эффективность процесса осаждения стадии № 1–2 были дважды или трижды повторены перед началом осаждения.

1.3 Исследование состава и структуры композитов

Морфологию и размерность осажденных НС меди исследовали на растровом электронном микроскопе *JEOL JFC-7500F*, энергодисперсионный анализ проводили на микроскопе *Hitachi TM3030* с системой микроанализа *Bruker XFlash MIN SVE* при ускоряющем напряжении 15 кВ. Кристаллическая структуру исследовали на дифрактометре *D8 Advance (Bruker, Германия)* в угловом диапазоне 20 30–80° с шагом $20 = 0,02^\circ$, время измерения 1 с; режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Средний размер кристаллитов определяли по уширению рефлексов рентгеновской дифракции с использованием формулы Шерера.

1.4 Исследование каталитической активности

В раствор K₃[Fe(CN)₆] $(6,0\times10^{-5}$ M, 20 мл) и NaBH₄ $(5,3\times10^{-3}$ M, 20 мл) при интенсивном перемешивании помещали композитный катализатор размером 2×2 см (масса загруженной меди в образце – 0,4 мг). Реакционную смесь объемом 2 мл отбирали каждые 5 мин и определяли оптическую плотность на спектрофотометре Specord-250 (Analytik Jena, Германия) в интервале длин волн 250–500 нм. Степень разложения красителя K₃[Fe(CN)₆] (*D*%) определяли по формуле (1):

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%, \qquad (1)$$

где A_0 и A_t – значения оптической плотности раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ в начальный момент времени и момент времени t; C_0 и C_t – значение концентрации раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ в начальный момент времени и момент времени и момент времени t при длине волны 420 нм.

2 Результаты и обсуждение

2.1 Синтез композитных ТМ

При исследовании влияния рН раствора (в диапазоне 3,0-6,0) на эффективность восстановления меди в присутствии АК была получена серия образцов композитов (Си Asc/ПЭТФ), структура которых была исследована современными физико-химическими методами. Продолжительность осаждения во всех экспериментах составляла 40 мин, однако при значениях рН ниже 3,8, процесс восстановления меди из раствора был закончен после 10 мин с момента погружения образца. Структурный и фазовый анализ синтезированных образцов исследовали методом рентгеновской дифракции. Необходимо отметить, что все пики на полученных дифрактограммах имеют размытые контуры, характерные для наноразмерных объектов. Интенсивное гало в интервале 20 (51-56°) принадлежит полимерному шаблону на основе ПЭТФ. Детальные данные кристаллической структуры приводятся в таблице 1. Для образцов, синтезированных при значениях рН ниже 4,0, в составе нанотрубок была обнаружена тетрагональная метастабильная фаза paramelaconite Cu_4O_3 ($Cu_2^{+1}Cu_2^{+2}O_3$), которая является промежуточным соединением между купритом Cu₂O и теноритом CuO.

При pH = 4,2 и выше раствор осаждения становится нестабильным уже через 25 минут после погружения образца, в то время как при значении pH = 4.0 раствор остается стабильным до 90-100 мин при комнатной температуре.

Электронные изображения поверхности композитной мембраны представлены на рисунке 2. Очевидно, что наиболее оптимальным будет осаждение при pH равном 4,0, так как при этом режиме наблюдается формирование более плотного слоя наночастиц на поверхности мембраны и стабильность раствора остается неизменной в течение 90–120 мин. На следующем этапе исследований мы изучили влияние количества активаций на процесс осаждения меди. В ранее проведенных исследованиях группы под руководством *F. Muench* [23] было показано, что зачастую процесс химического осаждения в полимерные матрицы напрямую зависит от эффективности проведения стадии активации. В данном эксперименте нами качестве темплатов были использованы предварительно модифицированные ПЭТФ ТМ (время окисления 180 мин, концентрация $H_2O_2 - 500$ мМ), как это было ранее описано в нашей работе [24]. На рисунке 3 представлены электронные микрофотографии поверхности образцов, полученных при однократной и многократной активации темплата.

Таблица 1. Структурные данные композитов Си_Asc/ПЭТФ, синтезированных при разных значениях pH, согласно данным рентгеновской дифрактометрии

рН	Фаза	Тип структуры	hkl	20°	d, Å	<i>L</i> , nm	Параметр ячейки, Å	FWHM	СК, %	Содержание фазы, %
3,0	Cu	кубич.	110	47,24	1,923	9,47	a-2,732	1,016	49,8	100
	Cu	кубич.	110	47,53	1,917	9,71	a-2,732	0,993	53,5	64,2
3,8	$Cu_{2^{+1}}Cu_{2^{+2}}O_{3}$	тетрагональн.	220	43,45	2,081	42,70	a-5,881 c-9,880	0,223	53,5	35,8
	Cu	кубич.	110	46,81	1,939	15,66	a-2,749	0,614	60	50,0
3,9	$Cu_{2^{+1}}Cu_{2^{+2}}O_{3}$	тетрагональн.	220	43,30	2,087	40,45	a-5,881 c-9,880	0,235	60	50,0
4,0	Cu	кубич.	110	51,18	1,783	8,81	a-2,751	1,016	49,8	100
4,2	Cu	кубич.	110	46,53	1,950	9,09	a-2,741	1,057	57,2	100
4,6	Cu	кубич.	110	46,24	1,962	7,92	a-2,753	1,213	53,3	100
5,0	Cu	кубич.	110	46,88	1,936	7,13	a-2,743	1,350	55,1	100
6,0	Cu	кубич.	110	46,60	1,949	12,68	a-2,756	0,758	53,5	100



Рисунок 2. Электронные изображения поверхности композитных мембран Си_Asc/ПЭТФ, полученных при разных значениях pH (время осаждения 40 мин)



1 активация

2 активации



Рисунок 3. Электронные микрофотографии поверхности композитов Cu_Asc/ПЭТФ в зависимости от количества активаций (pH=4,0, время осаждения 90 мин)

Как видно из представленных данных, с увеличением числа активных центров нуклеации (НЧ палладия) значительно возрастает количество осажденных НЧ меди в каналах и на поверхности ТМ, также возрастает удельная скорость осаждения меди в каналы ПЭТФ ТМ R (рисунок 4). Величину R оценивали как изменение массы 1 см² образца в единицу времени (1 ч).



Рисунок 4. Изменение удельной скорости осаждения меди в присутствии АК в зависимости от числа активаций ПЭТФ темплата

Таким образом, при использовании АК в качестве восстановителя в процессе химического осаждения НЧ и НТ меди рекомендуется проводить активацию темплата не менее трех раз, pH раствора осаждения должен быть в пределах значения 4,0, а время осаждения – 90 мин.

2.2 Изучение каталитической активности

Гексацианоферрат (III) калия (ГЦФК) хорошо известен как один из наиболее распространенных загрязнителей, содержащихся в загрязненном воздухе, воде и почве в окружающей среде [25]. Он может легко накапливаться посредством цепочек питания в организме человека [26], представителей водной фауны и других живых организмов. Ранее было показано, что ГЦФК обладает мутагенностью, острой токсичностью, канцерогенностью и высокой реакционной способностью в окружающей среде даже в следовых количествах [27]. Напротив, Fe(II) считается одним из важнейших питательных веществ, необходимых для метаболизма людей и животных. Самый распространенный тип анемии вызван дефицитом железа Fe(II), тогда как некоторые заболевания, такие как гемохроматоз, могут быть вызваны его переизбытком. Рекомендуемая суточная доза потребления железа составляет 18 мг [28].

Кроме неоспоримой важности для здоровья человека, реакция восстановления Fe(III) → Fe(II) имеет ряд перспективных практических применений, таких как очистки олова, извлечение меди из молибденовой руды [29], производство винной продукции и лимонной кислоты в производственных масштабах [30], в модельных системах исследования антиоксидантной активности [31], для медицинской диагностики пациентов с сахарным диабетом, разработки сенсоров и электродов для электрохимических применений [32]. Наночастицы ГЦФК в составе композитных наноматериалов могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для диагностики и лечения онкологических заболеваний [33, 34], а также для фотокаталитического удаления органических загрязнителей [35, 36].

Реакция разложения ГЦФК является модельной системой оценки каталитических свойств наноматериалов [37], где в качестве восстановителя могут быть использованы тиосульфат [38] или боргидрид [28] натрия. В данной работе нами изучено влияние продолжительности осаждения композитов состава Си_Asc/ПЭТФ на их каталитическую активность. При определенных ранее в разделе 2.1 оптимальных условий синтеза нами были получены образцы, осажденные в интервале 90–480 мин. При более продолжительном времени синтеза наблюдается деактивация раствора осаждения и их дальнейшее использование невозможно. Изменение структурных параметров полученых композитов представлено в таблице 2.

Таблица 2. Изменение структурных параметров композитов Cu_Asc/ПЭТФ в зависимости от времени осаждения

Время осажде- ния, мин	Внутренний диаметр МТ, нм	Толщина стенок МТ, нм	Удельная скорость осаждения R, мг/см²×ч	∆m, мг
90	361,4±10,5	11,7±4,3	0,75	0,28
120	367,1±3,9	13,1±2,0	0,82	0,41
180	351,6±12,0	15,2±3,7	0,56	0,42
240	344,4±27,2	18,9±5,2	0,47	0,47
480	213,5±26,0	88,4±13,0	0,56	1,12

Реакция восстановления гексацианоферрат (III) иона ионами боргидрида в водном растворе может быть представлена в следующем виде:

$$BH_4^- + 8Fe(CN_6)^{3-} + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3^- + 8Fe(CN_6)^{4-} + 8H^+$$
.

Преимущество использования гексацианоферратионов для этого окислительно-восстановительного исследования состоит в том, что в обеих степенях окисления (+2 и +3) ионы железа стабильны по отношению к диссоциации, не гидролизуются и обладают той же геометрией и химическим составом.

Редокс-потенциал исследуемой реакции, E^0 (Fe(CN)₆³⁻/(Fe(CN)₆⁴⁻) составляет +0,44 В по сравнению со стандартным водородным электродом (СВЭ). Стандартный восстановительный потенциал для восстановления борат-иона описывается реакцией

$$H_{3}BO_{3}^{-} + 5H_{2}O + 8\overline{e} \rightarrow BH_{4}^{-} + 8OH^{-}$$
$$E^{0} = -1,24 \text{ B}.$$

Следовательно, существует огромное изменение свободной энергии, связанное с реакцией. наряду с восстановлением Fe(III) боргидрид ионами BH_4^- , также происходит гидролиз ионов боргидрида (уравнение 2), конкурирующее с уравнением 1:

$$BH_4^- + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + BO_2^-$$
. (2)



Рисунок 5. Спектр оптической плотности реакции восстановления K₃(Fe(CN)₆) в присутствии (а) и отсутствии (б) композитного катализатора Си_Asc/ПЭТФ, кинетические кривые разложения ГЦФК при 15 °С (в)

Однако, необходимо отметить, что реакция химического разложения восстановителя может быть ингибирована при проведении исследований при высоких значениях pH. Так как все эксперименты проводили при pH равном 9,0, что позволило пренебречь этой побочной реакцией.

Ранее было показано [28], что исследуемая реакция протекает по донорно-акцепторному механизму и кинетика реакции может быть легко исследована методами спектрофотометрии. Светло-желтый водный раствор ГЦФК имеет максимум поглощения при 420 нм, после добавления восстановителя боргидрида натрия интенсивность поглощения при 420 нм значительно снижается, что вызвано образованием (Fe(CN)⁴⁻₆) вследствие восстановления Fe(III) ионов в Fe(II) и сопровождается изменением окраски раствора от светло-желтой до бесцветной, как это показано на рисунке 5. Как видно из рисунка 5, δ оптическая плотность раствора исследуемой реакции в отсутствии катализатора практически не изменяется, даже после 3 часов интенсивного перемешивания.

Рекция каталитического разложения ГЦФК в присутствии наноразмерных катализаторов имеет псевдо-первый порядок при условии избытка восстановителя боргидрида натрия (NaBH₄), что позволяет исследовать кинетику реакции по изменению количества исходного реагента [39]. Константу скорости реакции k определяли из уравнения:

$$\ln(C_0/C) = kt, \qquad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация ГЦФК в растворе (моль/л), C – концентрация ГЦФК в растворе в момент времени t (мин) и k – константа скорости реакции (мин⁻¹).

Уменьшение интенсивного поглощения прямо пропорционально уменьшению концентрации ГЦФК, поэтому в расчетах принимали $(C_0/C) = (A_0/A_t)$. Величину *k* определяли из угла наклона прямой графика зависимости $\ln(C_0/C)$ от *t* (рисунок 5, ε), линейный характер всех полученных кривых указывает, что исследуемая нами реакция протекает по механизму псевдо-первого порядка.

Изменение степени разложения ГЦФК в зависимости от времени осаждения меди представлено на рисунке 6. Как видно, при увеличении времени осаждения и толщины стенок МТ, степень конверсии КЦФК линейно возрастает и достигает значения 94,4% для образцов с толщиной стенок МТ меди равной 88,4±13,0 нм.

Для исследования влияния температуры на эффективность разложения ГЦФК испытания проводили в диапазоне температур 10–25 °С. На рисунке 7 представлены данные изменения величины D в зависимости от продолжительности реакции при различных температурах.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА (III) КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН



Рисунок 6. Изменение степени конверсии ГЦФК (а) и константы скорости реакции (б) в зависимости от времени осаждения меди в каналы ПЭТФ ТМ (температура – 15 °C)



Рисунок 7. Изменение степени разложения ГЦФК в зависимости от времени реакции для различных температур (время осаждения – 120 мин)

Энергию активации E_A рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT},\tag{4}$$

где k – константа скорости, мин⁻¹; A – предэкспоненциальный множитель; E_A – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К.

Графически E_A определяли из зависимости $\ln k - (1000/T)$. Полученная зависимость характеризуется высоким коэффициентом детерминации (рисунок 8, *a*). Для графического определения энтальпии и энтропии активации исследуемой реакции был построен график Эйринга (рисунок 8, *б*) [40].



Рисунок 8. Зависимость логарифма константы скорости реакции разложения ГЦФК от температуры (а) и график Эйринга для определения энтропии и энтальпии активации (б)

Указанные термодинамические характеристики были определены графически на основе уравнения:

$$\ln\frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^{\neq}}{RT} + \left(\ln\frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right),\tag{5}$$

где k_B – постоянная Больцмана, Дж/К; h – постоянная Планка, Дж·с; T – температура, К; k – константа скорости реакции.

В соответствии с уравнением (5), прямые на рисунке 9, б имеют вид y = -mx+b, где x = 1/T, $y = \ln(k/T)$, $m = -\Delta H/R$, b = y(x = 0). Таким образом, энтальпия активации ΔH была вычислена из наклона данной прямой: $\Delta H = -mR$. Энтропия активации была вычислена из этой же прямой при x = 0:

$$y(x=0) = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R}.$$
 (6)

Свободную энергию Гиббса определяли по уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \ . \tag{7}$$

Полученные значения констант скоростей, энергии и энтропии активации реакции разложения ГЦФК в присутствии Cu_Asc/ПЭТФ, полученных при различной продолжительности осаждения, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Термодинамические параметры реакции
разложения ГЦФК в присутствии Си_Asc/ПЭТФ
катализатора

Время осаж- дения, мин	<i>Е</i> _А , кДж/моль	Δ <i>Н</i> , кДж/моль	∆S, Дж/(моль·К)	∆G, кДж/моль
90	22,81	20,39	-185,67	-755,88
120	21,14	18,73	-187,19	-701,02
180	18,18	15,76	95,61	-602,96
240	17,59	24,57	-168,89	-574,15
480	7,10	4,68	-159,41	-236,97

Как видно из представленных данных, образцы с наиболее большей толщиной стенок МТ меди имеют наименьшее значение энергии активации и энтальпии активации и могут позиционироваться как более эффективные катализаторы реакции разложения ГЦФК. Учитывая положительное значение ΔH и отрицательное ΔS , предполагаем, что эндотермические взаимодействия и уменьшение энтропии происходят на границе «катализатор – жидкость» во время процесса разложения ГЦФК на поверхности Си_Asc/ПЭТФ композитов [41].

Стабильность и возможность повторного использования имеют большое значение для практического применения катализаторов. Катализаторы, нанесенные на пористую подложку, обладают рядом преимуществ по сравнению с незакрепленными аналогами: Каталитически активные наночастицы или нанопорошки перед повторным использованием должны быть тщательно отделены от раствора фильтрацией, осаждением и центрифугированием, что являются достаточно трудоемкой и неэкономичной процедурой. Гибкие ТМ с осажденными нанотрубками/наночастицами могут быть легко удалены после реакции и снова использованы без какой-либо дополнительной процедуры активации. В данном исследовании для оценки стабильности свойств исследуемых композитов (все тесты проводились без каких-либо дополнительных процедур активации и регенерации) было проведено 6 последовательных циклов испытаний (рисунок 9) по разложению ГЦФК при 15 °C в присутствии Cu_Asc/ПЭТФ катализаторов, полученных после 120 и 480 минут осаждения меди.



Рисунок 9. Изменение степени разложения ГЦФК в зависимости от цикла испытаний

Как видно из представленных данных, после нескольких последовательных циклов испытаний эффективность разложения ГЦФК остается практически неизменной и уменьшается всего на 8,2% и на 6,8% после 6 цикла по сравнению с первым для образцов, осажденных в течение 120 и 480 минут соответственно. Необходимо отметить, что если для КТМ (120 мин) время реакции 2 цикла значительно увеличивается с 4 до 20 мин и до 100 мин после 5 цикла, то для КТМ (480) мин время испытаний после пятого цикла увеличилось только на 15 мин. Таким образом, композитные катализаторы на основе тубулярных микроструктур меди, полученные с использованием нетоксичного восстановителя – аскорбиновой кислоты, сохраняют высокую каталитическую активность на протяжении всех 6 циклов испытаний и могут рассматриваться в качестве перспективных катализаторов.

Работа выполнена в рамках проекта AP08855527, финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- 1. Ghosh S. Electroless copper deposition: A critical review // Thin Solid Films. 2019. Vol. 669. P. 641–658.
- Sharma A., Cheon C.-S., Jung J.P. Recent Progress in Electroless Plating of Copper // J. Microelectron. Packag. Soc. 2016. Vol. 23, No. 4. P. 1–6.
- 3. Bercu B., Enculescu I., Spohr R. Copper tubes prepared by electroless deposition in ion track templates // Nucl.

Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2004. Vol. 225, No. 4. P. 497–502.

- Mashentseva A.A., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M. V. Influence of deposition temperature on the structure and catalytic properties of the copper nanotubes composite membranes // Mater. Res. Express. 2018. Vol. 5, No. 6. P. 065041.
- Mashentseva A.A. et al. Cu/CuO Composite Track-Etched Membranes for Catalytic Decomposition of Nitrophenols and Removal of As(III) // Nanomaterials. 2020. Vol. 10, No. 8. P. 1552.
- Lu Z.-L. et al. Electroless plating of copper on Al₂O₃ and its heat treatment behaviour // Surf. Eng. 2015. Vol. 31, No. 3. P. 240–244.
- Arai S. et al. Fabrication of copper/single-walled carbon nanotube composite film with homogeneously dispersed nanotubes by electroless deposition // Mater. Today Commun. 2016. Vol. 7. P. 101–107.
- Shao Z. et al. Preparation and Research of Electroless Copper on Carbon Fibers // Mater. Manuf. Process. 2016. Vol. 31, No. 1. P. 12–17.
- Liu Q. et al. Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. Vol. 22, No. 9. P. 2198– 2203.
- Valenzuela K. et al. Formation of Copper Nanowires by Electroless Deposition Using Microtubules as Templates // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. Vol. 8, No. 7. P. 3416– 3421.
- Honma H. Electroless Copper Deposition Process Using Glyoxylic Acid as a Reducing Agent // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141, No. 3. P. 730.
- Qin W., Guo R. Metallization of polyester fabric by autocatalytic copper plating process using glyoxylic acid as a reducing agent // Fibers Polym. The Korean Fiber Society, 2015. Vol. 16, No. 8. P. 1671–1675.
- Shacham-Diamand Y.Y. Electroless Copper Deposition Using Glyoxylic Acid as Reducing Agent for Ultralarge Scale Integration Metallization // Electrochem. Solid-State Lett. 1999. Vol. 3, No. 6. P. 279.
- 14. Feng H. et al. Nano Cu-catalyzed efficient and selective reduction of nitroarenes under combined microwave and ultrasound irradiation. // Sustain. Chem. Process. 2014. Vol. 2, No. 1. P. 14/1–14/6, 6 pp.
- Li J., Kohl P.A. The Deposition Characteristics of Accelerated Nonformaldehyde Electroless Copper Plating // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150, No. 8. P. C558.
- Zhang W., Ding D. Electroless Copper Plating on Liquid Crystal Polymer Films Using Dimethylamine Borane as Reducing Agent // J. Chinese Chem. Soc. 2016. Vol. 63, No. 2. P. 222–228.
- Liao Y., Zhang S., Dryfe R. Electroless copper plating using dimethylamine borane as reductant // Particuology. Chinese Society of Particuology, 2012. Vol. 10, No. 4. P. 487–491.
- Xiong J. et al. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using l-ascorbic acid // Green Chem. 2011. Vol. 13, No. 4. P. 900.
- Bhakya S. et al. Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their antioxidant and antibacterial activity // Appl. Nanosci. Springer Berlin Heidelberg, 2016. Vol. 6, No. 5. P. 755–766.
- Солдатенко Е., Доронин С. Химические способы получения наночастиц меди // Бутлеровские сообщения.

[Soldatenko E., Doronin S. Khimicheskie sposoby polucheniya nanochastits medi // Butlerovskie soobshcheniya] 2014. Vol. 37, No. 1. P. 103–113.

- Valenzuela K. et al. Formation of Copper Nanowires by Electroless Deposition Using Microtubules as Templates // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. Vol. 8, No. 7. P. 3416– 3421.
- 22. Mashentseva A.A. et al. Determination of Optimal Conditions for Electoless Synthesis of Copper Nanotubes in the Polymer Matrix // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88, No. 6. P. 1213–1218.
- Muench F. et al. Templated synthesis of pure and bimetallic gold/platinum nanotubes using complementary seeding and plating reactions // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier, 2016. Vol. 508. P. 197– 204.
- 24. Mashentseva A.A. Effect of the Oxidative Modification and Activation of Templates Based on Poly(ethylene terephthalate) Track-Etched Membranes on the Electroless Deposition of Copper and the Catalytic Properties of Composite Membranes // Pet. Chem. 2019. Vol. 59, No. 12. P. 1337–1344.
- 25. Sut M., Repmann F., Raab T. Stability of Prussian Blue in Soils of a Former Manufactured Gas Plant Site // Soil Sediment Contam. An Int. J. 2014. Vol. 23, No. 5. P. 504– 522.
- Pearce J. Studies of any toxicological effects of Prussian blue compounds in mammals—A review // Food Chem. Toxicol. 1994. Vol. 32, No. 6. P. 577–582.
- Hantson P. et al. Suicide Attempt by Ingestion of Potassium Ferricyanide // J. Toxicol. Clin. Toxicol. 1996. Vol. 34, No. 4. P. 471–473.
- Veerakumar P. et al. Simple Preparation of Porous Carbon-Supported Ruthenium: Propitious Catalytic Activity in the Reduction of Ferrocyanate(III) and a Cationic Dye: research-article // ACS Omega. American Chemical Society, 2018. Vol. 3, No. 10. P. 12609–12621.
- 29. Paolella A. et al. A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5, No. 36. P. 18919–18932.
- Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. 2nd ed. / ed. Caballero B., Toldra P., Fidel F. Academic Press Inc., 2003. 6000 p.
- 31. Berker K.I. et al. Comparative evaluation of Fe(III) reducing power-based antioxidant capacity assays in the

presence of phenanthroline, batho-phenanthroline, tripyridyltriazine (FRAP), and ferricyanide reagents // Talanta. 2007. Vol. 72, No. 3. P. 1157–1165.

- 32. Cheong Y.H. et al. Ion selective electrodes utilizing a ferrocyanide doped redox active screen-printed solid contact - impact of electrode response to conditioning // J. Electroanal. Chem. 2020. Vol. 870. P. 114262.
- 33. Gautam M. et al. Prussian blue nanoparticles: Synthesis, surface modification, and application in cancer treatment // Int. J. Pharm. 2018. Vol. 549, No. 1–2. P. 31–49.
- 34. Yang N. et al. In Situ Generation of Prussian Blue with Potassium Ferrocyanide to Improve the Sensitivity of Chemiluminescence Immunoassay Using Magnetic Nanoparticles as Label // Anal. Chem. 2019. Vol. 91, No. 7. P. 4906–4912.
- 35. Liu S. et al. Determination and elimination of hazardous pollutants by exploitation of a Prussian blue nanoparticlesgraphene oxide composite // Anal. Chim. Acta. 2019. Vol. 1054. P. 17–25.
- 36. Li X. et al. Prussian blue/TiO₂ nanocomposites as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of organic pollutants in water // Catal. Sci. Technol. 2015. Vol. 5, No. 1. P. 504–514.
- Susana C.R. et al. Colloidal gold-catalyzed reduction of ferrocyanate (III) by borohydride ions: A model system for redox catalysis // Langmuir. 2010. Vol. 26, No. 2. P. 1271–1277.
- Yen C.W., El-Sayed M.A. Plasmonic field effect on the hexacyanoferrate (III)-thiosulfate electron transfer catalytic reaction on gold nanoparticles: Electromagnetic or thermal? // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113, No. 45. P. 19585–19590.
- Ilunga A.K., Mamba B.B., Nkambule T.T.I. Ferricyanide reduction to elucidate kinetic and electrochemical activities on the metal nanocatalysts surface // Chem. Eng. J. Elsevier, 2020. Vol. 398, February. P. 125623.
- Hu Q. et al. Temperature effect on the photocatalytic degradation of methyl orange under UV-vis light irradiation // J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed. 2010. Vol. 25, No. 2. P. 210–213.
- Russakova A.V. et al. Kinetic and isotherm study of As(III) removal from aqueous solution by pet track-etched membranes loaded with copper microtubes // Membranes (Basel). 2021. Vol. 11, No. 2.

КОМПОЗИТТІ ТРЕКТІ МЕМБРАНАЛАРДЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН КАЛИЙДІҢ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТЫНЫҢ (III) КАТАЛИЗДІК ЫДЫРАУ РЕАКЦИЯСЫНЫҢ КИНЕТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

^{1,2)} Л.Ш. Алтынбаева, ^{1,3)} А.Ж. Мендибаева, ^{1,2)} Н.А. Айманова, ^{1,2)} А.Е. Нұрмахан, ²⁾ Ж.Е. Джакупова, ³⁾ Б.И. Тулеуов, ^{1,2)} А.А. Машенцева

¹⁾ ҚР Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан ²⁾ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан ³⁾Қарағанды техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан

Бұл жұмыс ағынды сулардың бейорганикалық ластағыштары калийдің гексацианоферраты (III) (КГЦФ) ыдырау процесінің кинетикалық және термодинамикалық сипаттамаларын полимерлі тректі мембраналар (ТМ) және мыс нанобөлшектері (НБ) негізінде композитті катализаторлардың қатысуымен зерттеуге арналған. Композитті катализаторлар улы емес тотықсыздандырғыш – аскорбин қышқылын қолдана отырып, химиялық темплатты синтез әдісі арқылы алынды. Полимер темплатының активтену санына, тұндыру уақытына және рН мәніне

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА (III) КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

байланысты мыс НБ-інің химиялық тұндыру процесіне жүйелі зерттеулер жүргізілді. Композитті катализаторлардың құрылымы растрлы электрондық микроскопия және рентгендік дифрактометрия әдістерімен зерттелді. Синтезделген композиттердің катализдік қасиеттері әр түрлі тұндыру уақытында алынған бірқатар үлгілер үшін 10–25 °С температура аралығында зерттелді. КГЦФ ыдырау реакциясының кинетикасы бірінші ретті реакцияға сәйкес келетіні көрсетілді. Активтендіру энергиясы, энтропиясы және энтальпиясы сияқты термодинамикалық сипаттамалар есептелді. Катализатор қасиеттерінің тұрақтылығы зерттелді.

Түйін сөздер: композитті тректі мембраналар, темплатты синтез, мыс микротүтікшелері, калийдің гексацианоферраты (III), катализдік ыдырау.

KINETIC AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE POTASSIUM HEXATIONOFERRATE (III) DECOMPOSITION CATALYTIC REACTION IN THE PRESENCE OF COMPOSITE TRACK-ETCHED MEMBRANES

^{1,2)} L.Sh. Altynbaeva , ^{1,3)} A.Zh. Mendibaeva, ^{1,2)} N.A. Aimanova, ^{1,2)} A.E. Nurmakhan,
 ²⁾ Zh.E. Dzhakupova, ³⁾ B.I. Tuleuov, ^{1,2)} A.A. Mashentseva

Institute of Nuclear Physics of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan
 ²⁾ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan
 ³⁾ Karaganda Technical University, Karaganda, Kazakhstan

The kinetic and thermodynamic parameters of the decomposition of an inorganic wastewater pollutant such as potassium hexacyanoferrate (III) (PHCF) in the presence of composite catalysts based on polymer track membranes (TeMs) and copper nanoparticles (NPs) was studied. Composite catalysts were prepared by electroless template synthesis using a non-toxic reducing agent – ascorbic acid. A systematic study of the process of electroless plating of copper NPs was carried out depending on pH, deposition time, and the number of activations of the polymer template. The structure of the porous composite catalysts was investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry. The catalytic properties of the obtained composites were examined in the temperature range of 10-25 °C for a series of samples synthesized with different deposition times. It was shown that the kinetics of the decomposition reaction of PHCF corresponds to the pseudo first-order reaction. Such thermodynamic characteristics as energy, entropy and enthalpy of activation are calculated. The stability of the properties of catalysts has been studied.

Keywords: composite track-etched membranes, template synthesis, copper microtubes, potassium hexacyanoferrate (III), catalytic decomposition.

выпуск 1, март 2021

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-25-29</u> УДК 533.0.082

ПЛАЗМАЛЫҚ ФОКУС ТЕРМОЯДРОЛЫҚ ҚОНДЫРҒЫСЫНДАҒЫ НЕЙТРОНДАР ЭМИССИЯСЫНЫҢ АНИЗОТРОПИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Ж.М. Молдабеков, А.М. Жукешов, А.Т. Габдуллина, А.У. Амренова

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Плазмалық фокус (ПФ) термоядролық қондырғысындағы нейтрондар эмиссиясы мен анизотропиясының динамикалық сипаттамалары газ қысымына қатысты зерттелді. Диагностикалық өлшеу жүргізуде екі пластикалық сцинтилляциялық фотоэлектронды күшейткіш және екі белсендірілген күміс фольгалы детектор қолданылды. Эксперимент нәтижелері бойынша алынған нейтрондар эмиссиясы 5,5¹⁰⁶–5,11¹⁰⁷ н/имп аралығында өзгеріп отырды. Оңтайлықысым ауқымындағы нейтрондар эмиссиясы мен оның анизотропиясы негізгі екі механизм бойынша түсіндірілді.

Түйін сөздер: нейтрондық эмиссия, термоядролық механизм, анизотропия, плазмалық фокус.

Кіріспе

Соңғы жылдары плазмалық фокус термоядролық қондырғысын жасақтап, оны ғылыми-зерттеу жұмыстарында қолдануға деген қызығушылық артып келеді [1, 2]. Себебі аталған қондырғыда D-D синтезделу реакциясы кезінде (дейтерий немесе тритий газын толтырған жағдайда) рентген сәулелерімен бірге нейтрондар және энергиялары жоғары иондар мен электрондар ұшып шығады.

Килоджоульды және мегаджоульды плазмалық фокус кондырғыларында нейтрондардың эмиссиясы скейлинг заңына [6] сәйкес қондырғының энергиясына W (конденсатор сиымдылығына және кернеуге байланысты) және сығылу тоғына I (пинчтелу тоғы) тәуелді болады. Алайда, кейбір эксперименттік шарттарда (қысымның тұрақсыз болуы, зарядталу кернеуінің артық немесе жеткіліксіз болуы) ПФ қондырғысының W энергиясы мен I сығылу тоғының кейбір сындық мәндерінен артып кетуі нейтрондар эмиссиясының қанығуына, тіпті олардың төмендеуіне де алып келеді [8]. Сондықтан да, нейтрондар эмиссиясының анизотропиясы қондырғының конструкциялық параметрлеріне және эксперимент шарттарына да тәуелді болады.

Заманауи диагностикалық әдістерді пайдалана отырып, D-D реакциясы кезіндегі плазмалық фокус қондырғысындағы нейтрондардың эмиссиясы мен анизотропиясын өлшеу, табиғаттағы синтезделу механизмінің нақты айғағы болып табылады. Термоядролық синтезделу реакциясы кезінде, энергиясы шамамен бірнеше килоэлектронвольттан мегаэлектронвольтқа дейінгі аралықтағы нейтрондардың изотропты эмиссиясы пайда болады. Эксперименттік зерттеу жұмыстарында [3, 4], нейтрондардың осьтік бағыттағы энергиясы, радиалды бағытта шығарылатын нейтрондардың эмиссиясына қарағанда біршама жоғары болатыны көрсетілді.

Соңғы жылдары плазмалық фокус қондырғысында дейтерий газын қолдану кезінде плазманың қалыптасу динамикасы мен оның 10⁻⁹–10⁻⁶ секунд аралығындағы сығылуына (пинчтелу) қатысты теориялық [2] және эксперименттік [1–8] зерттеу жұмыстары елеулі дәрежеде дамыды. Алайда, қазіргі таңда көптеген зерттеу жобаларының назарын, плазмалық фокус қондырғысындағы интенсивті рентген сәулелері мен жылдам нейтрондардың пайда болу механизмі өзіне тартып келеді. ПФ қондырғысында жүргізілген көптеген эксперименттік модельдеу жұмыстарында [7], нейтрондардың пайда болуына термоядролық механизмімен бірге сәулелі-нысан (beamtarget) механизмінің [9, 10] де үстемдік ететіні көрсетіліп келеді. Алайда, ПФ қондырғысында мұндай механизмдердің үстемдік етуі әлі күнге дейін нақты өз шешімін таппады. Сондықтанда, плазмалық фокус кондырғысындағы нейтрондар эмиссиясының анизотропиясын зерттеу, олардың пайда болу механизмін анықтауда маңызды параметр және аталған жұмыстың негізгі мақсаты болып табылады.

НЕЙТРОНДАР ЭМИССИЯСЫНЫҢ АНИЗОТРОПИЯ-СЫН ӨЛШЕУДЕ ҚОЛДАНЫЛАТЫН ДИАГНОСТИКА-ЛЫҚ ӘДІСТЕРІ

Нейтрондардың эмиссиясын экспериментті түрде өлшеу плазмалық фокус ПФ-4 (20 мкФ, 18 кВ, 5,8 нГн) қондырғысында жүргізіліп, жұмыс газы ретінде дейтерий D_2 газы қолданылды. Разрядты және туынды тоқты тіркеу Роговский белдігі арқылы жүргізіліп, оны калибірлеу үшін жүргізілген эксперименттік өлшеулердің қателігі 2% құрады.

Диагностикалық өлшеу жүйесі екі пластикалық сцинтилляциялық фотоэлектронды күшейткіштен және екі белсендірілген күміс фольгалы детектордан тұрады. Аталған детектордың датчигі ретінде СТС-5 галогенді Гейгер санауыштары пайдаланылды. Гейгер санауышы негізінен электрондар мен гаммакванттарды (энергиясы көп фотондар) тіркеуде қолданылады. Алайда, иондаушы қабілеті аз болғандықтан, гамма-кванттар тікелей тіркелмейді. Сондықтанда, Гейгер санауышына ¹⁰⁷Ад 51,35% және ¹⁰⁹Ад 48,65 % табиғи күміс изотобы бар фольганы орап, диаметрі 13,6 см, ұзындығы 20 см болатын цилиндрлі тежегіш-контейнердің ішіне орналастырылады. Мұндай санауыштар тек баяу нейтрондарды ғана тіркейтін болғандықтан, санауыш пен цилиндрлі тежегіш-контейнердің арасына, бәсеңдеткіш ретінде парафин орналастырылды. Күміс фольгалы детекторда мынадай негізгі ядролық реакциялар, нейтрондық қармап алу арқылы жүреді:

¹⁰⁷Ag
$$(n,\gamma)^{108}$$
Ag $(T_{1/2}=142,9 \text{ s}) \rightarrow {}^{108}$ Cd+ $\beta^{-}(97,2\%)$ (1)
және

¹⁰⁹Ag $(n,\gamma)^{110}$ Ag $(T_{1/2}=24,6 \text{ s}) \rightarrow {}^{110}$ Cd+ $\beta^{-}(99,7\%)$. (2)

Нейтрондардың ¹⁰⁷Аg және ¹⁰⁹Аg радиоактивті қармауы нәтижесінде ¹⁰⁸Аg және ¹¹⁰Аg жартылай өмір сүрі уақыты 142,9 с және 24,6 с болатын тұрақсыз изотоптар пайда болады.



Сурет 1. ПФ-4 қондырғысындағы эксперименттің схемасы: а) қондырғыдағы нейтрондар эмиссиясының анизотропиясын өлшеу диагносткасының схемасы; б) dl/dt туындық тоқ, нейтронды импульс және қатты рентген сәулелерінің осциллограммасы

D-D реакциясы кезінде пайда болатын жылдам нейтрондардың бұрыштық анизотропиясын зерттеу үшін белсендірілген күміс фольгалы детекторлар плазмалық фокус қондырғысының камерасына осьтік (0°) және радиалды (90°) бағытта орналастырылды (1 а-сурет). Детекторлар камера жанына әртүрлі бұрышпен орналастырылсада, электродтардың центрінен детекторға дейінгі қашықтық бірдей 1,5 м құрады. D-D реакциялық синтезделу кезінде пайда болатын иондардың қабаттасуын болдырмау мақсатында сцинтилляторлық фотоэлектронды күшейткішті детекторлардың алдына қалыңдығы 1,2 мм болатын қорғасын қойылды.

Эксперимент барысында бір уақытта dl/dt туынды тоқ, рентген сәулелері және нейтрондар эмиссиясы өлшенді (1 б-сурет). Рентгенді сәулелер мен нейтрон импульстарының уақыттық айырымы екі сцинтилляторлы фотоэлектронды күшейткішті детектор арқылы тіркелді. Қызғылт түс осьтік (0°) бағыттағы, ал көк түс радиал (90°) бағыттағы рентген сәулелері мен нейтрондардың эмиссиясына сәйкес келеді. Толық нейтрондардың эмиссиясы жоғарыда аталған белсендірілген күміс фольгалы детектор арқылы өлшенді.

Нәтижелерді талдау

Энергиялары әртүрлі болатын плазмалық фокус термоядролық қондырғылары үшін D-D реакциясы кезіндегі нейтрондар ағыны мен олардың анизотропиясын бағалау өте маңызды параметр болып табылады. Плазманың сығылу уақыты мен пайда болу динамикасы камерадағы газ қысымына, зарядталу кернеуіне және конденсатор батареясына жиналған энергияға тәуелді болады. Осьтік және радиал бағыттағы нейтрондардың эмиссиясы 2-3 Торр газ қысымында өлшенді (2-сурет). Толық эксперимент жургізу үшін 1710 рет атқылау жүзеге асырылды. Нейтрондардың эмиссиясы үшін орташа және стандартты ауытқу мәндері есептелді. Эксперименттік зерттеу жұмыстары бойынша алынған нәтижелерді (2-сурет) талдау, оптималды нейтрондардың эмиссиясы, камераға толтырылған Р = 2,5 Торр газ қысымында шамамен Y = 5,11·10⁷ н/имп тең болатынын көрсетті. Сонымен қатар бұл диаграммадан ПФ-4 қондырғысында нейтрондардың шығуы 5,5.106 н/имп жоғары шамада жүйелі түрде шығып отыратынын бақылауға болады. Орташа нейтрондардың шығуы осьтік бағытта P = 2,7 Торр газ қысымында Y = 1,89·10⁷ н/имп және 3 Торр газ қысымында шамамен $Y = 1,18 \cdot 10^7$ н/имп тең болады.

Нейтрондар эмиссиясының дейтерий газ қысымына тәуелділігі 3-суретте келтірілген. Y = f(P) тәуелділік қисығындағы нейтрондар эмиссиясының максималды мәні P = 2,5 Торрға сәйкес келіп тұр. Әртүрлі қысымдағы D-D синтезі кезіндегі нейтондардың эмиссиясы мен олардың анизотропиясының өзгерісін термоядролық және сәулелі-нысан механизмінің көмегімен түсіндіруге болады.

Оптималды нейтрондардың эмиссиясын дейтерий газ қысымына қатысты өзгерісін термоядролық болжам бойынша пинчтік тоқ пен пиктік тоқтың бір мезетте жүзеге асуынан деп (нейтрондардың шығуы І⁴ пропорционал) болжанады. Пиктік тоқтар мен пинчтік тоқтардың мұндай өзгерісі қондырғыдағы электродтардың геометриялық параметрлеріне, зарядталу кернеуіне және камераға толтырылған газ қысымына байланысты болады.



a) P = 2,5 Торр газ қысымындағы нейтрондардың эмиссиясы



б) Р = 2,70 Торр газ қысымындағы нейтрондардың эмиссиясы



в) Р = 3 Торр газ қысымындағы нейтрондардың эмиссиясы

Сурет 2. Әртүрлі газ қысымындағы нейтрондардың эмиссиясы



Сурет 3. а) толық нейтрондар эмиссиясының әртүрлі газ қысымына тәуелділігі; б) нейтрондар эмиссиясының анизотропиясы

Жүргізілген эксперименттік зерттеу нәтижелері бойынша, камераға толтырылған газ қысымының артуымен өзара әрекеттесетін бөлшектердің де тығыздығы артады, осыдан синтезделу реакциясының жылдамдығы мен нейтрондардың эмиссиясының өсу қарқындылығы да артады. Алайда, қысымның белгілі бір сындық мәнінен кейін (плазмалық фокус қондырғысының басқада параметрлеріне тәуелді), нейтрондар эмиссиясының өсуі тоқтайды. Ары қарай газ қысымының артуымен плазманың сығылу уақыты да тұрақтала бастайды. Осы мезетте пиктік тоқ пен пинчтік тоқтың өсу қарқындылығы бір мезетте жүзеге аспайды. Нәтижесінде плазманың сығылуы төмендейді, сәйкесінше нейтрондар эмиссиясы да азаяда. Бөлшектік-нысан механизмі бойынша қамерадағы газ қысымы оптималды газ қысымынан төмен болғанда (максималды нейтрондардың шығуы байқалатын қысым), дейтрондардың осьтік бағыттағы үдетілуі бәсеңдеп, нәтижесінде нейтрондардың эмиссиясы да төмен болады. Камерадағы қысым оңтайлы қысымнан жоғарылағанда дейтрондар тығыз ортадан өтетін болғандықтан плазманың сығылудан кейінгі фазасында дейтрондардың жылдамдығы азаяды. Нәтижесінде бөлшектің нысанамен эффективті әсерлесуі азайып, нейтрондар эмиссиясының төмендеуіне алып келеді.

Y₀/Y₉₀ бағыттары бойынша анизотропия коэффициенті есептелді. Мұндағы Y₀, Y₉₀ – ПФ қондырғысындағы нейтрондардың 0° және 90° градус бойынша эмиссиясы. 3 б суреттен көрініп тұрғандай камерадағы газ қысымы артқанда, кеңістіктегі анизотропия коэффициенті төмендейді. Бұл камерада газдың қысымы төмендегенде разрядтағы иондардың жылдамдығының артуымен түсіндіріледі, яғни плазмалық фокус камерасында жұмыс газының қысымы артқанда нейтрондардың пайда болуы төмендейді.

Қорытынды

Жүргізілген эксперимент нәтижелері бойынша келтірілген графиктен, жоғары нейтрондардың эмиссиясынан сәйкесінше жоғарғы және төменгі нейтрондардың анизотропиясын бақылауға болады. Мұндай бақылаулар арқылы аталған плазмалық фокус қондырғысындағы нейтрондардың пайда болуына бөлшектік-нысан механизмі (beam target mechanism) басымдылық ететінің бақылауға болады.

Қарастырылып отырған газ қысымының төменгі және жоғарғы шектеріндегі нейтрондар анизотропиясының төмен болуы, Рэлей Тэйлор тұрақсыздығының жеткілікті дәрежеде күшті болмауынан деп болжанады. Сәйкесінше үдетілген дейтрондардың жылдамдығы мен энергиясы төмен бола тұра, олар сол аумақтағы магнит өрісіне ұсталынып,спирал бойымен айнала қозғалыста болады. Осыдан нейтрондардың пайда болуы көп немесе аз мөлшерде шамамен изотропты болады (плазманың магнит өрісінде иондар кездейсоқ түрде қисық сызықты қозғалыста болады деп болжанғандықтан).

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- M. Akel., S. Alsheikh Salo., Sh. Ismael., S.H. Saw., S. Lee. Deuterium Plasma focus as a Tool for Testing Materials of Plasma Facing Walls in Thermonuclear Fusion Reactors // J Fusion Energ (2016), 35. – P. 694– 701.
- 2 Berit Vali, Tonu Laas, Jana Paju and et all. The experimental and theoretical investigations of damage development and distribution in double-forged tungsten under plasma irradiation-initiated extreme heat loads // Nukleonika. 2016). Vol. 61(2). P. 169–177.
- 3 Herold H., Jerzykiewicz A., Sadowski M., Schmidt H. (1989) Comparative analysis of large plasma focus experiments performed at IPF, Stuttgart, and at IPJ, Swierk. Nucl Fusion 29:1255–1269.
- 4 Sadowski M. (1998) Studies of neutron emission from various plasma-focus facilities in Poland. J Moscow Phys Soc 8:197–211.
- 5 Krokhin O.N., Nikulin V.Ya. The upgraded plasma focus installation "FLORA" – the installation "TULIP" // Journal of Technical Physics. – 1999. – Vol. XL, No. 1.
- 6 Никулин В.Я., Полухин С.Н. О насыщении нейтронного выхода плазменных фокусов мегаджоульного диапазона. //Физика плазмы. – 2007. – Т.33, № 3. – С. 1–7.
- 7 O.N. Krokhin, V.Ya. Nikulin, I.V. Volobuev. Compact activation detectors for measuring of absolute neutron

yield generated by powerful pulsed plasma installations // Czech. J. Phys. – 2004. – Vol. 54, – P. 28–31.

- 8 Волобуев И.В., Гурей А.Е., Никулин В.Я., Полухин С.Н. Магнито-зондовые и нейтронные измерения на плазменном фокусе ПФ-400. // Физика плазмы, 2010. – Т. 36, № 12. – С. 1075–1084.
- 9 А.М. Жукешов, Ж.М. Молдабеков, В.Я. Никулин, А.Т. Габдуллина, А.У. Амренова, Д.Н. Кабдрешова. Плазмалық фокус термоядролық қондырғысындағы разрядты тоқ пен нейтрондар эмиссиясының қатынасы // ҚР ҰЯО Жаршысы. – 2020. – Vol. 1(81). – бет 30–34.
- 10 Zhukeshov A.M., Amrenova A.U., Gabdullina A.T., Ibraev B.M. A plasma Formation in Pulsed Coaxial Gun at Continuously Filling Regime // American Journal of Physics and Applications. – 2013. – Vol. 1, No. 1. – P. 5–9.

References

- M. Akel., S. Alsheikh Salo., Sh. Ismael., S.H. Saw., S. Lee. Deuterium Plasma focus as a Tool for Testing Materials of Plasma Facing Walls in Thermonuclear Fusion Reactors // J Fusion Energ (2016)35, P. 694–701.
- 2 Berit Vali, Tonu Laas, Jana Paju and et all. The experimental and theoretical investigations of damage development and distribution in double-forged tungsten under plasma irradiation-initiated extreme heat loads // Nukleonika (2016), 61(2), P. 169–177.
- 3 Herold H., Jerzykiewicz A., Sadowski M., Schmidt H. (1989) Comparative analysis of large plasma focus

experiments performed at IPF, Stuttgart, and at IPJ, Swierk. Nucl Fusion 29:1255–1269.

- 4 Sadowski M. (1998) Studies of neutron emission from various plasma-focus facilities in Poland. J Moscow Phys Soc 8:197–211.
- 5 Krokhin O.N., Nikulin V.Ya. The upgraded plasma focus installation "FLORA" – the installation "TULIP" // Journal of Technical Physics, – 1999, Vol. XL, No. 1.
- 6 Nikulin V.Ya., Polukhin S.N. O nasyshchenii neytronnogo vykhoda plazmennykh fokusov megadzhoul'nogo diapazona. // Fizika plazmy, 2007. – Vol. 33, No. 3. – P. 1–7.
- 7 O.N. Krokhin, V.Ya. Nikulin, I.V. Volobuev. Compact activation detectors for measuring of absolute neutron yield generated by powerful pulsed plasma installations // Czech. J. Phys., 2004. – Vol. 54, – P. 28–31.
- 8 Volobuev I.V., Gurey A.E., Nikulin V.Ya., Polukhin S.N. Magnito-zondovye i neytronnye izmereniya na plazmennom fokuse PF-400. // Fizika plazmy, 2010. – Vol. 36, No. 12. – P. 1075–1084.
- 9 A.M. Zhukeshov, Zh.M. Moldabekov, V.Ya. Nikulin, A.T. Gabdullina, A.U. Amrenova, D.N. Kabdreshova. Plazmalyκ fokus termoyadrolyκ κondyrgysyndagy razryadty tok pen neytrondar emissiyasynyn katynasy // Vestnik NYaTs RK. – 2020. – Vol. 1(81). – P. 30–34.
- 10 Zhukeshov A.M., Amrenova A.U., Gabdullina A.T., Ibraev B.M. A plasma Formation in Pulsed Coaxial Gun at Continuously Filling Regime // American Journal of Physics and Applications. – 2013. – Vol. 1, No. 1. – P. 5–9.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ НЕЙТРОННОЙ ЭМИССИИ В УСТАНОВКЕ ТЕРМОЯДЕРНОГО ПЛАЗМЕННОГО ФОКУСА

Молдабеков Ж.М., Жукешов А.М., Габдуллина А.Т., Амренова А.У.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Исследованы динамические характеристики нейтронной эмиссии и анизотропии в зависимости от давления газа в термоядерной установке плазменного фокуса. Для диагностических измерений использовано два пластиковых сцинтилляционных фотоэлектронных умножителя и два активационных детектора. Экспериментальные результаты показали, что значения нейтронной эмиссии колеблется в диапазоне 5,5·10⁶–5,11·10⁷ н/имп. Объяснено два механизма образования нейтронов и его анизотропия в оптимальном диапазоне давлений. *Ключевые слова: нейтронная эмиссия, термоядерный механизм, анизотропия, плазменный фокус.*

INVESTIGATION OF ANISOTROPY OF NEUTRON EMISSION IN THE THERMONUCLEAR PLASMA FOCUS INSTALLATION

Zh.M. Moldabekov, A.M. Zhukeshov, A.T. Gabdullina, A.U. Amrenova

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

The dynamic characteristics of neutron emission and anisotropy depending on the gas pressure in a thermonuclear installation of a plasma focus were studied. Two plastic scintillation photoelectron multipliers and two activation detectors were used for diagnostic measurements. Experimental results showed that the values of neutron emission fluctuate in the range $5.5 \cdot 10^6 - 5.11 \cdot 10^7$ n/imp also were explained two mechanisms of neutron production and anisotropy in the optimal pressure range.

Keywords: neutron emission, thermonuclear mechanism, anisotropy, plasma focus.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ РЕКУЛЬТИВАЦИИ РАДИОАКТИВНО-ЗАГРЯЗНЕННОЙ ТЕРРИТОРИИ МЕТОДОМ ВСПАШКИ ПОЧВЫ

¹⁾ Паницкий А.В., ¹⁾ Тулебаева Т.Н., ¹⁾ Кундузбаева А.Е., ¹⁾ Ларионова Н.В., ¹⁾ Кабдыракова А.М., ²⁾ Султанова Б.М.

¹⁾ Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан ²⁾ Институт ботаники и фитоинтродукции МОН РК, Алматы, Казахстан

В работе приводятся результаты оценки эффективности проведения рекультивации радиоактивно-загрязненной территории методом вспашки почв. Проведена оценка эффективности трех технологий обработки почвы. Исследования показали эффективность вспашки почвы с точки зрения снижения поверхностного загрязнения территории. Уровни МЭД и плотности потока β-частиц после перепашки участков исследования в среднем снизились на 56 % и 87 % соответственно. Отмечено перемещение радионуклидов с верхних слоев почвы в нижележащие горизонты. Максимумы удельных активностей на некоторых участках исследования встречаются в почвенных слоях 20–25 см. Установлено изменение гранулометрического состава почв участков рекультивации и содержания гумуса, что может говорить, как о наличии дефляционных процессов, так и о перемещении илистых фракций и гумуса вглубь почвы под действием гравитации и осадков. Также рассмотрен вынос радионуклидов растениями на дневную поверхность почвы и влияние типа корневой системы растений на этот процесс и дана оценка влияния выбранных технологий рекультивации на процесс зарастания участков рекультивации растительностью. В целом установлено, что наиболее предпочтительной технологией является перепашка почвы на глубину 30 см с оборотом пласта на 180° с последующим засеванием степной растительностью. *Ключевые слова: рекультивация, радионуклиды, дефляция почвы*.

Введение

В последние годы проведена большая работа по уточнению границ распространения радионуклидного загрязнения на радиационно-опасных объектах Семипалатинского испытательного полигона (СИП). В результате применения современных методов крупномасштабной пешеходной гамма спектрометрии достаточно четко локализованы участки, представляющие опасность для населения и требующие проведения мероприятий, ограничивающих воздействие таких участков на окружающую среду и человека. Рекультивация радиационно-загрязненных земель территории СИП может быть осуществлена различными способами, выбор которых, прежде всего, зависит от природных условий конкретного участка и уровней радионуклидного загрязнения. Ввиду наличия достаточно больших площадей, имеющих высокие уровни содержания радионуклидов в почве, полностью изъять объемы загрязненной почвы не представляется возможным, так как это не всегда экономически целесообразно. К тому же возникает другая проблема – хранение изъятой почвы. Поэтому на землях СИП (площадка «Опытное поле», следы от экскавационных ядерных взрывов («Атомное озеро», «Телькем»), где загрязнение почв распространено на значительных площадях, возможно применение рекультивации – глубокой вспашки с оборотом пласта, хорошо зарекомендовавшей себя на чернобыльских выпадениях [1, 2]. Такой способ реабилитации почв применим на этих участках еще и потому, что они представляют собой пологие выравненные поверхности с мощностью покровных рыхлых отложений до 2-3 м и более. Поэтому, несмотря на щебнистость

почв, перепашка этих территорий возможна. При этом необходимо заметить, что почвенный покров большей части территории СИП отличается хрупкостью поверхностной корочки. Поэтому любое антропогенное вмешательство в почвы этого региона может привести к усилению его развеваемости и дефляции.

Настоящие исследования направлены на то, чтобы дать оценку эффективности проведения рекультивации методом вспашки почвы и оценить возможные последствия такой рекультивации. Статья подготовлена в рамках выполнения Проекта грантового финансирования AP08856225 «Разработка технологии ремедиации радиоактивно-загрязненных территорий Семипалатинского испытательного полигона»

1 Материалы и методы исследований

1.1 Выбор участков исследования

Для проведения исследований выбрано два участка, имеющих различные почвенные характеристики. Первый расположен на светло-каштановых почвах в районе испытательной площадки «Опытное поле» на территории экспериментальной площадки «П-2», где проводились ядерные испытания малой мощности (рисунок 1, *a*). Данный участок характеризуется светлокаштановыми почвами с высоким содержанием техногенных трансурановых радионуклидов. Второй участок расположен на солончаке в районе озера Жаксытуз, где также отмечается присутствие радионуклидов в почвенном покрове (рисунок 1, δ).

По ботанико-географическому районированию [3] растительный покров территории в районе площадки «П-2» «Опытного поля» относится к сухим ксерофитноразнотравно-дерновиннозлаковым степям на светло-каштановых почвах.



Рисунок 1. Территория заложения участков исследования

Доминантами растительного покрова являются дерновинные злаки: Stipa capillata или Festuca valesiaca. На территории в районе озера Жаксытуз формируется ряд сообществ, представленных Halocnemum strobilaceum, Kalidium shrenkianum, Suaeda physophora, Nitraria sibirica, Anabasis salsa, Halimione verrucifera, Aeluropus littoralis, Artemisia schrenkiana, Limonium suffruticosum, L.gmelinii, Saussurea amara, Puccinellia dolicholepis, Achnatrherum splendens, Leymus angustus, Atriplex cana, Camphorosma monspeliaca, Artemisia pauciflora, Artemisia gracilescens, Kochia prostrata, Artemisia gracilescens, Stipa sareptana, Festuca valesiaca, Psathyrostachys juncea.

1.2 Рекультивация ключевых участков

1.2.1 Выбор технологии рекультивации

На основании почвенных характеристик участка проведения исследований и на основании данных о распределении техногенных радионуклидов в почвенном профиле района исследования [4, 5] рекомендован полный оборот пласта не менее чем на 30 см. Учитывая метеорологические характеристики территории площадки «Опытное поле», где скорость порывов ветра может достигать 17 м/с, можно ожидать усиления дефляции почвенного покрова после вспашки. Поэтому решено оценить эффективность трех возможных технологий рекультивации:

1. Перепашка почвы на глубину 30 см с оборотом пласта на 180° с последующей отсыпкой грунта щебнем; 2. Перепашка почвы на глубину 30 см с оборотом пласта на 180° с последующим засеванием степной растительностью;

3. Перепашка почвы на глубину 30 см с оборотом пласта на 180°.

Для засевания участков выбрано растение – житняк (*Agropyron cristatum*), которое является зерновым злаком, отрастающим ежегодно с корня и считается наиболее морозоустойчивым и засухоустойчивым растением, переносящим засоленность почвы.

1.2.2 Рекультивация участков исследования

На светло-каштановых почвах площадки «П-2» заложено 3 участка (У-1, У2 и У-3) 16х15 м согласно выбранным технологиям рекультивации (рисунок 2). Также заложено 2 участка (У-4 и У-5) на солончаке оз. Жаксытуз. Для оценки эффективности снижения радиометрических показателей на заложенных участках проведена пешеходная у-, β-радиометрическая съемка с сеткой 2×2 м (216 точек). На каждом участке выполнено описание рельефа и растительного покрова; отобрано по 1 пробе надземной части растений на радионуклидный анализ (5 проб); заложено по одному почвенному разрезу с послойным (по 5 см) отбором образцов почвы до 50 см (50 проб). После проведения указанных мероприятий произведена перепашка почвы всех участков на глубину 30 см с оборотом пласта на 180°. Перепашка произвелена трактором ДТ-75, оснащённым навесным трехкорпусным плугом ПЛН-3 с бороной зубовой тяжелой БЗТ-1.После перепашки, для определения степени заглубления радионуклидов, на каждом участке проведен послойный отбор образцов почвы с центральных почвенных разрезов через 5 см до глубины 30 см для проведения радионуклидных анализов. Для оценки эффективности различных технологий предотвращения ветровой эрозии проведена отсыпка щебенью участков У-2 на П-2 и У-4 на солончаке оз. Жаксытуз. Всего отсыпано 200 м². Проведен засев семенами житняка участка У-3 на П-2 (100 м²) из расчета 14 кг семян на 1 га.

1.2.3 Оценка выноса радионуклидов растениями

В течение 3-х лет после рекультивации участков с каждого КУ проводился отбор проб растительности для определения возможного выноса радионуклидов. Средняя проба растительности с каждого участка формировалась из 5 точек (рисунок 2). В каждой точке скашивалось по 1 м² растительности. На ключевых участках озера Жаксытуз (на солончаках) в первый год после рекультивации растения не отбирались, ввиду медленного восстановления растительного покрова. Для оценки влияния типа корневой системы на возможный вынос радионуклидов, из почвы на участке У-1 на 2 и 3 год после рекультивации дополнительно проведен отбор проб 2 видов растений с разным типом корневой системы. Рассматривалось 2 вида – житняк (Agropyron cristatum), имеющий мочковатую корневую систему и полынь шелковистая (Artemisia sericea), имеющая стержневую корневую систему. Оба вида растений скашивались с одного участка площадью 1 м².

1.2.4 Оценка наличия дефляционных процессов

Для наблюдения за процессами дефляции сразу после проведения рекультивации на каждом участке заложено по 5 точек. С каждой точки отобраны образцы почвы по 5 см на глубину 15 см для проведения физико-химических исследований (гранулометрический состав и содержание гумуса). Через 2 года после рекультивации в точках мониторинга за процессами дефляции проведен повторный отбор образцы почвы по 5 см на глубину 15 см для проведения физико-химических исследований.

1.2.5 Оценка процессов зарастания участков рекультивации растительностью

Для изучения восстановления зональной степной и интразональной галофитной растительности на участках рекультивации площадки «Опытное поле» на протяжении 4-х лет проведен мониторинг естественного зарастания степной растительности в трех вариантах опытов и естественного зарастания галофитной растительности в двух вариантах опытов на восточном склоне солончаковой впадины (сора) Жаксытуз. Изучение формирующегося растительного покрова проводилось стандартными геоботаническими методами [6, 7]. Распределение флороненотипов приведено по Р. В. Камелину [8], деление на жизненные формы основывались на работах И.Г. Серебрякова [9], экоморфы – на работах Б.А.Быкова [10].

2 Результаты и обсуждение

2.1 Оценка эффективности снижения значений радиометрических параметров на участке рекультивации

Результаты радиометрической γ-, β-съемки, проведенной до распашки ключевых участков рекультивации и после (на П-2), представлены на схеме распределения этих интегральных показателей (рисунки 2–4).







после рекультивации

Рисунок3. Характер распределения плотности потока β-частиц на территории рекультивации до проведения рекультивации методом вспашки и после



Рисунок 4. Значения радиационных параметров на участке рекультивации до перепашки на 30 см и после



Рисунок 5. Характер распределения радионуклидов в почве до и после перепашки на 30 см с оборотом пласта, доля от максимального значения (среднее на основании данных по 3-м участкам на П-2)

Анализ результатов измерений МЭД показал, что до перепашки значения МЭД изменялись в относительно широком диапазоне значений – от 0,3 мкЗв/ч до 3,7 мкЗв/ч. После перепашки максимальное значение МЭД снизилось в 5 раз и значительно сузился диапазон значений – от 0,3 мкЗв/ч до 1,4 мкЗв/ч (рисунок 2).

Анализ полученных результатов измерений плотности потока β -частиц как и в случае с МЭД показал, что до проведения рекультивационных работ эти радиометрические показатели изменялись в относительно широком диапазоне значений – от 980 частиц/(мин×см²) до 26 частиц/(мин×см²). После перепашки участков максимальное значение плотности потока β -частиц снизились в 6 раз. Диапазон значений также и существенно сузился – от 160 частиц/(мин×см²) до <10 частиц/(мин×см²) (рисунок 3).

2.2 Оценка эффективности снижения удельной активности радионуклидов в верхнем (контактном) слое почвы

На рисунке 5 представлен характер распределения радионуклидов в почве до и после перепашки на 30 см с оборотом пласта на 180°. Графики хорошо отражают изменение характера загрязнения почвенного покрова до и после перепашки участков. Видно, что до проведения рекультивационных работ исследуемые радионуклиды находились в верхних почвенных горизонтах 0–5, 5–10 см (рисунок 5). После проведения перепашки на 30 см характер распределения радионуклидов в 30-сантиметровом слое почвы сильно изменился.

В целом для всех радионуклидов отмечается резкое снижение удельной активности в верхнем слое 0– 5 см. На участке 1 для ¹³⁷Cs и ²⁴¹Am максимум сместился в слой 5–10 см. Для ⁹⁰Sr максимальное значение удельной активности отмечается в слое 10–15 см. Аналогичный характер распределения радионуклидов в почве отмечается и на других участках рекультивации, имеющих высокие удельные активности. Однако максимум содержания радионуклидов ¹³⁷Cs и ²⁴¹Am на участке У-2 приходится на два слоя 20–25 и 25–30. Для ⁹⁰Sr максимальное значение удельной активности отмечается в слое 5–10 см. Максимум всех исследуемых радионуклидов на участке У-3 приходится на слой 20–25 см.

2.3 Оценка наличия дефляционных процес-

сов в почвенном покрове ключевых участков Степень дефлированности почв определяется по изменениям физических и химических свойств, а в первую очередь, по количеству утерянного гумуса и частиц физической глины [11]. Поэтому проведено определение именно этих параметров. Ниже приведены результаты определения общего содержания гумуса (таблица 1) и гранулометрического состава (рисунок 6) в почвах участков исследования сразу после вспашки участков и через 2 года после проведения вспашки.

Результаты анализа показали, что в наблюдаемый период времени (2 года после рекультивации) на всех ключевых участках произошло увеличение песчаной фракции и уменьшение илистой и пылеватой фракции почвы. Наблюдается потеря гумуса в верхнем горизонте участков У-1, У-2 и У-3. Однако говорить о наличии процесса развеваемости пока рано, так как изменения отмечаются не только в верхних горизонтах, но и в нижних. Возможно, это связанно с гравитационным перемещением илистых мелкодисперсных фракций вглубь почвенного покрова с осадками. Выбранная методика исследования не позволила проследить изменение гранулометрического состава в почвенных горизонтах, расположенных ниже 15 см. Визуальный осмотр участков показал признаки формирования щебнистого панциря, который в дальнейшем будет способствовать предотвращению ветровой эрозии.

Толико	Bus	F =v6uua	Общее содер»	кание гумуса, %
отбора	обработки	см СМ	после вспашки	через 2 года после вспашки
		0–5	3,7±0,6	1,8±0,7
У-1 т. 1/1	ОТСЕВ ЖИТНЯКОМ	5–10	3,4±0,7	2,1±1,1
	NOT THIS ICON	10–15	3,4±0,6	3,0±2,1
		0–5	3,1±0,5	2,0±0,4
У-2 т. 2/1	отсыпка щебнем	5–10	3,9±1	2,6±0,9
		10–15	3,6±0,7	2,3±0,3
	без обработки	0–5	3,0±0,3	2,4±0,9
У-3 т. 3/1		5–10	3,4±1,1	2,4±0,5
		10–15	3,1±0,3	2,5±0,9
		0–5	1,5±0,5	2,0±0,8
У-4 т. 4/1 (солончак)	отсыпка щебнем	5–10	1,7±0,5	1,5±0,7
(COTIONAR)		10–15	1,4±0,5	1,5±0,9
	-	0–5	1,3±0,5	1,2±0,4
У-5 т. 5/1 (солончак)	без обработки	5–10	1,3±0,5	1,7±1,0
	оораоотки	10–15	1,4±0,4	1,4±0,7

Таблица 1. Общее содержание гумуса в почве участков на разных этапах исследования



Рисунок 6. Изменение гранулометрического состава почв участков исследования через 2 года после проведения вспашки, %

2.4 Оценка выноса радионуклидов на дневную поверхность растениями

Полученные данные об удельной активности радионуклидов в растительности исследуемых участков до перепашки, через 1 год, через 2 года и через 3 года показывают, что в среднем, удельная активность радионуклидов в растениях, на всех участках, расположенных на П-2, в первый год после перепашки снизилась, но поступление в растения продолжается (таблица 2).

В целом, отмечается увеличение удельной активности радионуклидов на всех участках в 3-й год после проведения рекультивации участков. Исключение составляет участок У-2, отсыпанный щебнем, где увеличение удельной активности радионуклидов ¹³⁷Cs и ²⁴¹Am практически не происходит. Особенно заметно на всех участках увеличение удельной активности радионуклидов ²³⁹⁺²⁴⁰Pu и ⁹⁰Sr. Такое резкое увеличение удельной активности радионуклидов на третий год после перепашки участков может быть связано с тем, что корневая система растений достигла заглубленных радионуклидов.

Следует обратить внимание, что удельная активность радионуклидов в растениях на 3-й год исследований гораздо выше, чем до проведения рекультивации. Это может быть связано с тем, что до перепашки, радионуклиды находились в верхнем слое – 0–5 см, а основная масса корней расположена в слое 0–25 см. После перепашки произошло перемещение радионуклидов вглубь почвенной толщи, и соответственно увеличение площади, контактируемой поверхности корней с загрязненной почвой.

В таблице 3 приведена удельная активность в растениях с разной корневой системой, отобранных с

одного участка площадью 1 м². Рассматривалось 2 вида – житняк (*Agropyron cristatum*), имеющий мочковатую корневую систему и полынь шелковистая (*Artemisia sericea*), имеющая стержневую корневую систему. Оба вида растений скашивались во второй и третий год после перепашки с одного участка площадью 1 м² на участке У-1. Точки отбора на участке закладывалась по наличию обоих видов в пределах 1го м². Поэтому место отбора на второй и третий год могут не совпадать. Таким образом, здесь сравнение можно проводить только между данными видами, без учета динамики.

При сравнении растений со стержневой и мочковатой корневой системой видно, что тип корневой системы оказывает неоднозначное влияние на переход радионуклидов (таблица 3). Так удельная активность ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в растительности с мочковатой корневой системой выше, чем в растениях со стержневатой корневой системой. Если для ⁹⁰Sr удельные активности отличаются незначительно, то значения для ¹³⁷Сs отличаются практически в 2 раза. Удельная активность ²³⁹⁺²⁴⁰Ри и ²⁴¹Ат в растительности с мочковатой корневой системой напротив, гораздо ниже, чем в растениях со стержневатой корневой системой. При этом эта тенденция просматривалась на 2-й и 3й год исследований. Так для ²³⁹⁺²⁴⁰Ри на 2-й и 3-й год исследований эта разница составляла 2,6 и 3,7 раза соответственно. Для ²⁴¹Ат на 2-й и 3-й год исследований эта разница составляла 1,6 и 3,4 раза соответственно. Учитывая, что территория проведения исследований имеет загрязнение, преимущественно трансурановыми радионуклидами, то здесь предпочтительней будет формировать растительный покров, имеющий мочковатую корневую систему.

	Удельная активность радионуклидов, Бк/кг										
Точка отбора		:	²⁴¹ Am		¹³⁷ Cs						
	до вспашки	1 год после вспашки	2 года после вспашки	3 года после вспашки	до вспашки	1 год после вспашки	2 года после вспашки	3 года после вспашки			
П-2, У-1	13±3	3,5±0,7	3,2±0,6	27±5	3,5±0,6	1,0±0,2	0,9±0,2	110±20			
П-2, У-2	4,3±0,9	3,9±0,8	3,3±0,7	3,1±0,6	9,4±1,9	1,6±0,3	1,4±0,3	0,3±0,06			
П-2, У-3	7,1±1,4	3,9±0,8	26±5	6,1±1,2	2,4±0,5	0,4±0,08	2,1±0,4	30±6			
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu				⁹⁰ Sr						
	до вспашки	1 год после вспашки	2 года после вспашки	3 года после вспашки	до вспашки	1 год после вспашки	2 года после вспашки	3 года после вспашки			
П-2, У-1	160±20	65±6,3	110±10	800 ± 40	7,6±1,1	6,2±0,9	8,9±2	980±150			
П-2, У-2	180±20	12±1,1	32±4	51 ± 6	11±2	25±4	8,5±2	540±80			
П-2, У-3	26±2	120±11	94±19	200 ± 20	5,1±0.8	45±7	13±2	400±60			

Таблица 2. Удельная активность радионуклидов в растительности ключевых участков на разных этапах зарастания

* в 2012 г. растения отобраны до перепашки

Таблица 3. Удельная активность радионуклидов в растениях с разной корневой системой

	Удельная активность радионуклидов, Бк/кг											
Точка отбора	241	Am	¹³⁷ Cs		²³⁹⁺²⁴⁰ Pu		⁹⁰ Sr					
	2-й год	3-й год	2-й год	3-й год	2-й год	3-й год	2-й год	3-й год				
(Agropyron cristatum)	1,5±0,3	7±1,4	1,1±0,2	1,5±0,3	27±3	130 ± 10	9,4±2	1200±200				
(Artemisia sericea)	2,4±0,5	24±5	1,2±0,2	0,6±0,12	74±16	480 ± 30	8,5±2	710±110				
2.5 Оценка процессов зарастания участков рекультивации растительностью

При естественном зарастании во всех пяти опытах в сукцессии участвуют виды трех флороценотипов – степного, сорного и галофитного, но на участке с зональной степной растительностью поселяются сорные и степные виды, а на участке с интрозональной галофитной растительностью сорные и галофитные. Единичные растения других флороценотипов исчезают.

Жизненные формы выявленных видов распределены на следующие группы: кустарники, кустарнички, полукустарнички, многолетние и однолетние травы, рыхлодерновинные и плотнодерновинные злаки. Среди экоморф по отношению к влаге выявлены группы мезофитов, ксеромезофитов, мезоксерофитов, ксерофитов. Экоморфы по устойчивости к засолению разделены на две группы – гликофитов и галофитов.

Наиболее перспективным методом реставрации степей оказался подсев житняка. В первый год развивается бурьянистая однолетниковая стадия сукцессионного процесса восстановления естественной растительности [123]. На участке У-1 в первый год наблюдения зарегистрировано четыре сорных однолетника и по два растения степного флороценотипа. Это Atriplex nitens, Bassia sedoides, Climacoptera lanata, Climacoptera obtusifolia, Suaeda prostrata. Появление степных видов в первый год исследования может объясняться неполным переворотом пласта в некоторых местах на этом участке. На участке с отсыпкой щебня (У-2) появилось четыре сорных однолетника – Artemisia scoparia, Ceratocarpus utriculosus, Kochia scoparia, Panderia turkestanica, а на участке с подсевом житняка (У-3) пять сорных однолетников -Amaranthus albus, Artemisia scoparia, Artemisia sericea, Ceratocarpus utriculosus, Linaria altaica.

После распашки улучшается аэрация и гидрологический режим почвы, поэтому в растительном покрове залежей высота растений в первый год значительно выше, по сравнению с зональными. Разница в высоте с сорными видами может превышать 40– 50 см.

Во второй и третий годы видовое разнообразие на участках неустойчивое, сохраняются сорные однолетние виды, но появляются единичные сорные многолетние корнеотпрысковые и корневищные растения, и отмечается внедрение единичных видов степного флороценотипа, таких как *Artemisia sericea*, *Stipa capillata* и др.

При восстановлении растительности самым заметным является изменение общего проективного покрытия растительности. Так, на участке У-1, засеянном житняком проективное покрытие на 3 год зарастания составило 40–50%, на 5 год – 60–70%. На участке У-2, отсыпанном щебнем проективное покрытие составило 30-40% в 3 год зарастания и 40– 50% на 5 год зарастания. На участке У-3, без дополнительной обработки проективное покрытие составило 20-20% в 3 год зарастания и 40-42% на 5 год зарастания. Экотопическая неоднородность (подсып щебня, подсев житняка) сказывается на процессе становления растительности – этапы восстановительной сукцессии и создание устойчивой фитосреды имеют разную длительность. На участке с рассыпанным щебнем (У-2) постепенно начинают преобладать полукустарничковые полынные группировки. На участке с подсевом житняка (У-3) быстрее формируются растительные сообщества с доминированием одного или нескольких дерновинных злаков. Так, к примеру, на участке без проведения дополнительной обработки отмечено 13 степных видов растений, на участке, отсыпанном щебнем – 8 степных видов растений, а на участке, засеянном житняком, наблюдается уже 22 степных вида растений.

При восстановлении интразональной галофитной растительности на склоне сора Жаксытуз в видовом составе формирующихся ценозов участвуют сорные и галофитные виды. Здесь выделены однолетниковая, однолетниково-полукустарничковая, полукустарничково-кустарничковая стадии. Смыкание и усложнение пространственной структуры, формирование устойчивой фитосреды, скорость и направленность сукцессионных процессов отличается на экотопически гетерогенных участках. Разновременность заселения свободных территорий, имеющих один стартовый возраст приводит к разной длительности восстановления и формирование финальных сообществ. Постепенно происходит усложнение вертикальной и горизонтальной структуры формирующихся ценозов.

Таким образом, исходя из приведенных данных, можно утверждать, что наиболее эффективной технологией для быстрого становления растительности и создания устойчивой фитосреды на участках рекультивации является технология, предусматривающая подсев степных трав.

Заключение

Исследования показали, что после оборота пласта почвы на глубину 30 см, за счет перемещения радионуклидов с верхних слоев почвы в низ лежащие горизонты, значения МЭД в среднем снизились на 56%, плотности потока β-частиц – на 86,5%. Максимумы удельных активностей радионуклидов на некоторых участках исследования встречаются в почвенных слоях 20–25 см. Таким образом, выбранная технология вспашки является достаточно эффективной с точки зрения снижения поверхностного загрязнения почвы.

Установлено изменение гранулометрического состава почв участков рекультивации и содержания гумуса. Установленные изменения могут быть следствием потери илистых фракций и гумуса в результате действия ветра, так и перемещения илистых фракций и гумуса вглубь почвы под действием гравитации и осадков.

Исследования показали, что, несмотря на снижение поверхностного загрязнения почвы, наблюдается вынос радионуклидов с растительностью на дневную поверхность почв. При этом отмечается резкое увеличение выноса радионуклидов на 3-й года исследований. Это может быть связано с тем, что корневая система растений достигла заглубленных радионуклидов. Однозначного влияния типа корневой системы на переход радионуклидов в растения не выявлено. Так удельная активность ¹³⁷Сs и ⁹⁰Sr в растительности с мочковатой корневой системой выше, чем в растениях со стержневатой корневой системой. Если для ⁹⁰Sr удельные активности отличаются не значительно, то значения для ¹³⁷Cs отличаются практически в 2 и раза Удельная активность ²³⁹⁺²⁴⁰Ри и ²⁴¹Ат в растительности с мочковатой корневой системой напротив, гораздо ниже, чем в растениях со стержневатой корневой системой. При этом эта тенденция просматривалась на 3-й и 4-й год исследований. Так для ²³⁹⁺²⁴⁰Ри эта разница составляла 2,6 и 3,7 раза соответственно. Для ²⁴¹Ат эта разница составляла 1,6 и 3,4 раза соответственно. Учитывая, что участки рекультивации загрязнены преимущественно трансурановыми радионуклидами, технология, включающая отсев житняком является наиболее предпочтительной, так как при этом достаточно быстро происходит формирование именно степной растительности, что предотвращает зарастание сорными видами, имеющими преимущественно стержневатую корневую систему.

Из-за перепашки участков рекультивации улучшается аэрация и гидрологический режим почвы, что в свою очередь приводит к быстрому зарастанию рекультивируемых участков. Однако скорость формирования именно степной растительности, характерной для степных территорий, зависит от выбранной технологии рекультивации. Так на участке, отсыпанном щебнем, постепенно начинают преобладать полукустарничковые полынные группировки. На участке с подсевом житняка (У-3) быстрее формируются растительные сообщества с доминированием одного или нескольких дерновинных злаков. К примеру, на участке без проведения дополнительной обработки отмечено 13 степных видов растений, на участке, отсыпанном щебнем – 8 степных видов растений, а на участке, засеянном житняком, наблюдается уже 22 степных вида растений. При подсеве житняка быстрее происходит и формирование общего проективного покрытия. Так. на участке, засеянном житняком. проективное покрытие на 3 год зарастания составило 40-50%, на 5 год - 60-70%. На участке У-2, отсыпанном щебнем проективное покрытие составило 30-40% в 3 год зарастания и 40-50 % на 5 год зарастания. На участке без дополнительной обработки почвы проективное покрытие составило 20-25% в 3 год зарастания и 40-42% на 5 год зарастания.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что наиболее предпочтительной технологией рекультивации участков загрязнения техногенными радионуклидами в условиях степной зоны Семипалатинского испытательного полигона является перепашка почвы на глубину 30 см с оборотом пласта на 180° с последующим засеванием степной растительностью. При этом, необходимо учитывать исходную удельную активность радионуклидов в верхнем слое почвы и планируемый вид использования территории после рекультивации, поскольку при высоких исходных значениях удельной активности радионуклидов в верхнем слое почвы несомненно произойдет снижение поверхностного загрязнения после вспашки, но может наблюдаться увеличение объемов почвы с удельной активностью радионуклидов на уровне радиоактивных отходов в нижних слоях пахотной толщи.

Литература

- IAEA TECDOC 745 Руководство по применению контрмер в сельском хозяйстве в случае аварийного выброса в окружающую среду, МАГАТЭ, Австрия, 1994, С. 31.
- Желязко В.И. Мелиорация, рекультивация и охрана земель / В. И. Желязко, Т. Д. Лагун. – Горки: БГСХА, 2016. – 276 с.: пособие ил. ISBN 978-985-467-617-3.
- Карамышева З.В. Ботаническая география степной части Центрального Казахстана /З.В. Карамышева, Е.И. Рачковская // Л.: Наука, 1973. – 277с.
- Отчет о научно-технической деятельности Института радиационной безопасности и экологии НЯЦ РК, выполненный в рамках мероприятия 0346 «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» за 2010– 2011 годы: ИРБЭ НЯЦ РК; рук. Лукашенко С.Н. – Курчатов, 2011.– 98 с. Отчет НТП, 2011.
- Паницкий А.В. Особенности вертикального распределения радионуклидов в почвах условно-чистой территории бывшего Семипалатинского испытательного полигона / А.В. Паницкий, С.Н. Лукашенко, Р.Ю. Магашева // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2016. – Том 56. – № 6. – С. 623–638.
- Полевая геоботаника. М.- Л.: Наука, 1959–1976, в 5 томах. Т. 1 – 498 с., Т. 2 – 500 с., Т. 3 – 530 с., Т. 4 – 336 с., Т. 5 – 320 с.
- Методология оценки состояния и картографирования экосистем в экстремальных условиях. – Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1993. – 202 с.
- Камелин Р.В. Флороценотипы растительности Монгольской Народной Республики // Ботанический журнал. Т. 72. № 12. С. 1580–1594.
- Серебряков И.Г. Жизненные формы высших растений и их изучение //Полевая геоботаника. – М.- Л., 1964. Т. 3. С. 146–205.
- Быков Б.А. Доминанты растительного покрова Советского Союза // Алма-Ата. Наука. 1960–1965. В 3 томах. Т. 1 – 314 с., Т. 2 – 435 с., Т. 3 – 461 с.
- Джанпеисов Р.Д. Влияние эрозии и дефляции на структуру почвенного покрова полупустынь и пустынь Казахстана / Джанпеисов Р.Д., Зонов Г.В., Смагулов Т. // Изд.Наука., Алма-Ата, 1990, С. 28.
- Султанова Б.М. Восстановление антропогенно нарушенной степной растительности Казахстана // Материалы конф. «Развитие геоботаники: история и современность. Санкт-Петербург. 2011. С. 113–114.

References

- 1. IAEA TECDOC 745 Rukovodstvo po primeneniyu kontrmer v sel'skom khozyaystve v sluchae avariynogo vybrosa v okruzhayushchuyu sredu, MAGATE, Avstriya, 1994, P. 31.
- Zhelyazko V.I. Melioratsiya, rekul'tivatsiya i okhrana zemel' / V. I. Zhelyazko, T. D. Lagun. – Gorki: BGSKhA, 2016. – 276 p.: posobie il. ISBN 978-985-467-617-3.
- Karamysheva Z.V. Botanicheskaya geografiya stepnoy chasti Tsentral'nogo Kazakhstana /Z.V. Karamysheva, E.I. Rachkovskaya // Leningrad: Nauka, 1973. – 277p.
- Otchet o nauchno-tekhnicheskoy deyatel'nosti Instituta radiatsionnoy bezopasnosti i ekologii NYaTs RK, vypolnennyy v ramkakh meropriyatiya 0346 "Razvitie atomnoy energetiki v Respublike Kazakhstan" za 2010– 2011 gody: IRBE NYaTs RK; ruk. Lukashenko S.N. – Kurchatov, 2011.– 98 p. Otchet NTP, 2011.
- Panitskiy A.V. Osobennosti vertikal'nogo raspredeleniya radionuklidov v pochvakh uslovno-chistoy territorii byvshego Semipalatinskogo ispytatel'nogo poligona / A.V. Panitskiy, S.N. Lukashenko, R.Yu. Magasheva // Radiatsionnaya biologiya. Radioekologiya. – 2016. – Vol. 56. – No. 6. – P. 623–638.

- Polevaya geobotanika. M.- L.: Nauka, 1959–1976, in 5 volumes. Vol. 1 – 498 p., Vol. 2 – 500 p., Vol. 3 – 530 p., Vol. 4 – 336 p., Vol. 5 – 320 p.
- Metodologiya otsenki sostoyaniya i kartografirovaniya ekosistem v ekstremal'nykh usloviyakh. – Pushchino: ONTI PNTs RAN, 1993. – 202 p.
- Kamelin R.V. Florotsenotipy rastitel'nosti Mongol'skoy Narodnoy Respubliki // Botanicheskiy zhurnal. Vol. 72. No. 12. P. 1580–1594.
- Serebryakov I.G. Zhiznennye formy vysshikh rasteniy i ikh izuchenie //Polevaya geobotanika. – Moscow – Leningrad, 1964. Vol. 3. P. 146–205.
- Bykov B.A. Dominanty rastitel'nogo pokrova Sovetskogo Soyuza // Alma-Ata. Nauka. 1960–1965. in 3 volumes. V. 1 – 314 p., Vol. 2 – 435 p., Vol. 3 – 461 p.
- Dzhanpeisov R.D. Vliyanie erozii i deflyatsii na strukturu pochvennogo pokrova polupustyn' i pustyn' Kazakhstana / Dzhanpeisov R.D., Zonov G.V., Smagulov T. // Izd. Nauka, Alma-Ata, 1990, P. 28.
- Sultanova B.M. Vosstanovlenie antropogenno narushennoy stepnoy rastitel'nosti Kazakhstana // Materialy konf. "Razvitie geobotaniki: istoriya i sovremennost". – Sankt-Peterburg, 2011. P. 113-114.

ТОПЫРАҚТЫ ЖЫРТУ ТӘСІЛІММЕН РАДИОАКТИВТІ-ЛАСТАНҒАН АУМАҚҚА РЕКУЛЬТИВАЦИЯ ЖАСАУДЫҢ ТИІМДІЛІГІН БАҒАЛАУ

¹⁾ А.В. Паницкий, ¹⁾ Т.Н. Тулебаева, ¹⁾ А.Е. Құндызбаева, ¹⁾ Н.В. Ларионова, ¹⁾ А.М. Қабдырақова, ²⁾ Б.М. Сұлтанова

¹⁾ «ҚР ҰЯО» РМК «Радиациялық қауіпсіздік және экология институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан ²ҚР БҒМ Ботаника және фитоинтродукция институты, Алматы, Қазақстан

Бұл жұмыста, жерді жырту тәсілімен радиоактивті-ластанған аумаққа рекультивациялау жұмыстарын жүргізу тиімділігін бағалау нәтижелері келтірілген. Топырақты өңдеудің үш технологиясының тиімділігін бағалау жұмыстары жүргізілді. Аумақтың беткі қабатының ластануының төмендеуі тұрғысынан алғанда зерттеулер жерді жыртудың тиімділігін көрсетті. ЭДҚ деңгейі мен β –бөлшек ағымының тығыздығы зерттеу телімдерін жыртқан соң орташа алғанда 56% және 87% төмендегенін көрсетті. Топырақтың беткі қабатындағы радионуклидтердің төмен жатқан көкжиекке жылыстауы байқалды. Кейбір зерттеу телімдеріндегі тиесілі белсенділіктің максимумдары топырақ қабатының 20–25 см қатпарында кездеседі. Гумустың құрамы мен рекультивацияланған телімдердің топырағындағы механикалық құрамның өзгергені анықталды, бұл дефляциялық процестердің орын алуы жайлы, сонымен қатар тұнбалы фракциялар мен гумустың топырақтың тереңдігіне гравитация және жауын-шашындардың әсерінен жылыстауы орын алғанын көрсетеді. Сонымен бірге топырақтың күңдізгі қабатына өсімдіктердің радионуклидтерді шығаруы мен осы процеске өсімдіктердің тамыр жүйесі типінің әсер етуі қарастырылды және таңдап алынған рекультивациялау технологиясының рекультивацияланған телімде өсімдіктердің қаулап өсу процесіне әсері бағаланды. Жалпы алғанда, кейіннен далалық өсімдіктердің тұқымын 180° сеуіп қатпарды айналдыра отырып 30 см тереңдікте топырақты жырту технологиясы оңтайлылау болып табылады.

Түйін сөздер: рекультивация, радионуклидтер, топырақтың дефляциясы.

ASSESSING EFFICIENCY OF REMEDIATION IN A RADIOACTIVELY CONTAMINATED TERRITORY BY PLOUGHING SOIL

A.V. Panitskiy, ¹) T.N. Tulebaeva, ¹) A.E. Kunduzbayeva,
 ¹) N.V. Larionova, ¹) A.M. Kabdyrakova, ²) B.M. Sultanova

¹⁾ Branch "Institute of Radiation Safety and Ecology" of RSE "NNC RK", Kurchatov, Kazakhstan ²⁾ Institute of Botany and Phytointroduction MES RK, Almaty, Kazakhstan

The paper provides results of assessed remediation efficiency in a radioactively contaminated territory by ploughing soil. Efficiency assessment of three soil cultivation technologies was made. Research has shown efficiency in ploughing soil

in terms of reduced surface contamination of the territory. EDR levels and levels of β -particle flux density after reploughing of research spots, on the average, have been reduced by 56% and 87% respectively. Radionuclide transfer from the topsoil to underlying horizons can be observed. Maximum activity concentrations at some research spots can be found in soil layers of 20–25 cm. A change in the soil texture is found at remediated spots and in humus content which may point to both deflationary processes and moving silt fractions and humus into the soil depth under gravity and affected by precipitation. The paper also considers the issue of radionuclide carry-away by plants onto the soil daylight surface and the impact by the type of plant root system on this process; an assessment is given to the effect by remediation technologies selected on the process of remediated spots overgrowing with vegetation. On the whole, it is found that soil ploughing to a depth of 30 cm is the most preferable technology with a backset of 180° followed by sowing with steppe vegetation

Keywords: remediation, radionuclides, soil drifting.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-40-47</u> УДК 621.039.55

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ДЕСОРБЦИИ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ ИЗ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ СТЕНКИ ТОКАМАКА КТМ

Тулубаев Е.Ю., Понкратов Ю.В., Гордиенко Ю.Н., Бочков В.С., Самарханов К.К., Толмачев С.В., Слуянов А.Н., Карамбаева И.С.

Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

E-mail: tulubaev@nnc.kz

В данной статье представлено описание работ по подготовке и проведению экспериментов по газовыделению атмосферных газов из графитовых элементов токамака КТМ (тайлов) в процессе нагрева их до температуры 450–480 °C. Подробно описана конструкция экспериментального устройства применяемого для проведения термодесорбционных экспериментов с графитовыми тайлами токамака КТМ. Описана методика проведения термодесорбционных экспериментов. Приведены зависимости газовыделения из графитовых тайлов от времени в процессе их отжига при линейном нагреве со скоростью 3,5 °C/мин до температуры 450–480 °C в режиме постоянной откачки высоковакуумным насосом. Представлен краткий анализ экспериментальных данных. Предложены рекомендации по технологии подготовки графитовых тайлов перед монтажом их в вакуумную камеру токамака КТМ. *Ключевые слова: графитовые элементы, токамак, десорбция, атмосферные газы, температура, эксперимент*.

Введение

В настоящее время в мире, в ходе реализации международных проектов по созданию термоядерных реакторов ITER и DEMO, ведутся масштабные исследования свойств конструкционных материалов, способных выдерживать высокие тепловые и радиационные нагрузки. Верхней границей практического использования обращенных к плазме твердых материалов являются тепловые потоки плотностью 5-6 MBт/м². Кроме того, нерешенными являются проблемы загрязнения плазмы тяжелыми примесями и накопления трития в продуктах эрозии конструкционных материалов. В настоящее время было проведено множество работ по исследованию конструкционных материалов внутрикамерных элементов термоядерных реакторов обладающих своими достоинствами и недостатками [1-5]. Одним из таких материалов является графит, обладающий характерными свойствами, позволяющими рассмотреть возможность его использования в термоядерных реакторах. Важным свойством является то, что толерантность плазмы к примесям из углеродных материалов с низким атомным номером намного выше, по отношению к другим твердым конструкционным материалам. Высокая устойчивость графита к тепловому воздействию обеспечивает уникальные варианты конструкции внутрикамерных элементов, а низкое поперечное сечение захвата нейтронов в сочетании с очень низкой активацией может значительно облегчить проблемы технического обслуживания термоядерного реактора, проблему утилизации отходов, охраны окружающей среды и безопасности [6].

В Казахстанском материаловедческом токамаке КТМ в качестве плазмообращенного материала для защиты первой стенки вакуумной камеры (ВК) от возможных срывов плазменного шнура будет использован графит марки FP-479 производства Schunk Kohlenstoffechnik Gmb, Германия. Одним из важных моментов при выборе режимов работы КТМ являются требования к вакууму в камере установки. Необходимость получения высоко вакуума и оценке изменения вакуумных условий при работе установки, ставит задачу об определении особенностей газовыделения из всех конструкционных элементов вакуумной камеры КТМ. Поэтому, перед облицовкой первой стенки токамака графитом, необходимо было исследовать газовыделения с поверхности графитовых тайлов в процессе их нагрева до температуры отжига ВК КТМ, проводимого в рамках подготовки к плазменным экспериментам. Похожие исследования с применением масс-спектрометрического анализа в свое время проводились для конструкционных материалов термоядерных реакторов JET и ITER [7].

В представленной работе приведены результаты проведенных экспериментов по выделению атмосферных газов из графитовых пластин облицовки токамака КТМ в диапазоне их рабочих температур.

1 ИССЛЕДУЕМЫЙ ОБРАЗЕЦ

В качестве исследуемых образцов были выбраны три графитовых элемента (тайла) первой стенки Казахстанского токамака КТМ. Тайлы были изготовлены из графита марки FP-479 производства Schunk Kohlenstofftechnik Gmbh, Германия. Данная марка графита имеет хорошие теплопроводные свойства, устойчивость к термическому удару, низкую индукционную активность графита и небольшое газообразование, что определяет его преимущество перед другими материалами, используемыми в производстве термоядерных реакторов. Физические свойства графита FP-479 представлены в таблице 1.

Геометрические размеры, масса исследуемых тайлов представлены в таблице 2.

На рисунке 1 для примера представлены фотографии графитовых элементов первой стенки КТМ: КНЗ-13 и КНЗ-14.

Таблица 1.	Физические	свойства	графита	FP-479
------------	------------	----------	---------	--------

Плотность (мг/мм ³)	1,83
Твердость (склероскоп)	115
Удельное сопротивление (МОм/м)	13
Размер зерен (микрон)	50
Предел прочности (МПа)	12
Коэффициент теплопроводности (Вт/(м·К))	100
Температурный коэффициент линейного расширения (1/К)	5,0.10-6

Таблица 2. Параметры исследуемых образцов

		Геомет			
п.п.	образца	сторона <i>а</i> , мм	сторона в, мм	сторона <i>с</i> , мм	Масса, г
1	Образец КНЗ-12	87,5	89,0	18,0	197,423
2	Образец КНЗ-13	88,0	89,5	18,0	198,326
3	Образец КНЗ-14	87,5	88,5	18,0	196,911



а) образец КНЗ-13



б) образец КНЗ-14

Рисунок 1. Фотографии исследуемых графитовых элементов первой стенки токамака КТМ

2 Экспериментальная установка, условия и методика проведения экспериментов

2.1 Экспериментальная установка

Эксперименты по исследованию газовыделения из графитовых пластин облицовки КТМ проводились на экспериментальной установке ВИКА. На рисунке 2 представлена принципиальная схема и общий вид установки, подробное описание установки приведено в работе [8]. Для проведения экспериментов с графитовыми тайлами токамака КТМ была разработана и изготовлена специальная сменная вакуумная камера, которая затем была смонтирована (подсоединена) на экспериментальную установку ВИКА. На рисунке 3 показаны этапы изготовления камеры. На камере установлены два омических нагревателя, напряжение на которые подавалось от двух разных источников в соответствии с программой проведения экспериментов.



а) принципиальная схема



б) общий вид

 1 – масс-спектрометр, 2 – рабочая камера, 3 – датчик давления, 4 – сменная камера, 5 – натекатель, 6 – система очистки газов,
 7 – фильтр Pd – Ag, 8 – буферная емкость, 9 – азотная ловушка, 10 – форвакуумные насосы, 11 – магниторазрядные насосы, 12 – турбомолекулярный насос

Рисунок 2. Экспериментальная установка ВИКА

Для регистрации температуры стенок камеры и исследуемого образца использовались три термопары типа ХА. Две термопары были установлены с внешней стороны камеры (одна термопара устанавливалась на дно камеры, другая на стенке камеры на расстоянии 50 мм от дна), третья термопара была заведена внутрь камеры и крепилась непосредственно на исследуемом образце.

На рисунке 4 представлены фотографии графитового тайла с закрепленной термопарой перед загрузкой в вакуумную камеру и размещение тайла внутри вакуумной камеры установки ВИКА перед проведением экспериментов.



а) корпус камеры



б) установка нагревателей





в) установкатеплоизолятора

г) готовая камера, смонтированная на установку ВИКА





а) место крепления термопары
 на графитовом тайле



 б) общий вид верхнего фланца камеры и внутренней термопары, закрепленной на тайле



в) размещение образца на дне камеры

Рисунок 4. Общий вид графитового тайла с закрепленной термопарой перед проведением экспериментов



а) общий вид печи



б) размещение образцов в печи

Рисунок 5. Печь для сушки графитовых тайлов



 в) вид печи во время сушки образцов

2.1 Условия проведения экспериментов

Образцы КНЗ-13 и КНЗ-14 перед загрузкой в камеру установки ВИКА были тщательно протерты безворстной бязью, обильно смоченной в спирте и затем прогреты в специально созданной печи в течение 30 минут при температуре от 150 °C до 200 °C в атмосфере воздуха. После охлаждения образцы были упакованы (запаяны) в полиэтиленовый пакет и распаковывались при загрузке их в камеру для проведения экспериментов. Образец КНЗ-12 перед загрузкой в камеру не подвергался никакой предварительно подготовке. На рисунке 5 показан общий вид изготовленной портативной печи и размещение образов в печи во время сушки.

Условия проведения экспериментов:

Температурный интервал нагрева – от 20 °С до 480 °С; Скорость линейного нагрева – 3,5 °С/мин; Количество экспериментов:

- с КНЗ-12 2 (2-ой через 36 дней после 1-го);
- с КН3-13 2 (2-ой через 14 дней после 1-го);
- с КНЗ-14 2 (2-ой через 31 дней после 1-го);

Давление в камере при непрерывной откачке турбомолекулярным насосом – не более 3,5 торр; Сушка образцов в печи после протирки спиртом:

- время сушки 30 минут;
- температура от 150 °С до 160 °С.

2.3 Методика проведения экспериментов

Эксперименты по исследованию газовыделения из графитовых тайлов проводились методом термодесорбции в несколько этапов:

- 1. Первый этап (первый нагрев/отжиг):
- эксперимент с пустой камерой;
- эксперимент с образцом КНЗ-12;
- эксперимент с образцом КНЗ-13;
- эксперимент с образцом КНЗ-14;

2. Второй этап: (повторный отжиг после некоторого времени выдержки образцов в герметичной упаковке на атмосфере)

- эксперимент с пустой камерой;
- эксперимент с образцом КНЗ-13;
- эксперимент с пустой камерой;
- эксперимент с образцом КНЗ-14;
- эксперимент с образцом КНЗ-12;

Все эксперименты, кроме первого отжига пустой камеры проводились по одному сценарию, а именно:

 первый нагрев пустой камеры проводился при скорости 5 °C/мин до температуры 560 °C–580 °C в режиме непрерывной откачке объема камеры турбомолекулярным насосом.

2) после загрузки образца, камера откачивалась до давления 5·10⁻⁴–7·10⁻⁴ торр и проводилась проверка верхнего фланцевого соединения на герметичность методом обдува гелием.



Рисунок 6. Масс-спектры остаточных газов в объеме камеры с образцом КН3-12 при отжиге пустой камеры, до отжига образца и при температуре образца 100 °C и 200 °C

3) запускалась вся регистрирующая аппаратура (регистрация температуры образца, давления в камере, масс-спектрометрическая регистрация оставшихся газов в объеме над образцом;

4) проводился линейный нагрев образца (стенок камеры) до температуры 460 °C–480 °C со скоростью 3 °C/мин при непрерывной откачке турбомолекулярным насосом и масс-спектрометрической регистрации выделяющихся из образца газов.

5) после выхода на максимальную температуру образец отжигался еще около 2,5 часов, также при непрерывной откачке и регистрации масс-спектров остаточных газов в объеме камеры с образцом.

6) охлаждался образец естественным образом после выключения нагрева камеры в режиме откачки.

3 Результаты экспериментов

В результате проведенных экспериментов с тремя графитовыми тайлами были получены зависимости изменения давления от времени в объеме вакуумной камеры в процессе отжига (рисунки 7, 9 и 11). В процессе отжига тайлов при температурах 100 °С и 200 °С были зарегистрированы масс-спектры газовой среды в объеме камеры с отжигаемым тайлом (рисунки 6, 8 и 10).



Рисунок 7. График изменения общего давления в камере и температуры стенок камеры и графитовой пластины КНЗ-12 за время отжига



Рисунок 8. Масс-спектры остаточных газов в объеме камеры с образцом КНЗ-13 при пустой камере, до отжига образца и при температуре образца 100 °C и 200 °C



Рисунок 10. Масс-спектры остаточных газов в объеме камеры с образцом КНЗ-14 при отжиге пустой камеры, до отжига образца и при температуре образца 100 °C и 200 °C

4. Анализ результатов экспериментов

Анализ температурных зависимостей парциальных давлений газовых соединений, дающих основной вклад в общее давление в камере с исследуемым образцом во время отжига образцов. позволил выделить следующие моменты:

 характер выделения из графитовых тайлов КНЗ-13 и КНЗ-14 для большинства газовых соединений идентичен (наблюдается 100% повторяемость);



Рисунок 9. График изменения общего давления в камере и температуры стенок камеры и графитовой пластины КНЗ-13 за время отжига



Рисунок 11. График изменения общего давления в камере и температуры стенок камеры и графитовой пластины КНЗ-14 за время отжига

– выделение паров воды, в случае с образцом КНЗ-12 (образец без предварительно промывки спиртом) интенсивно происходит при температуре образца от 50 °C до 80 °C, в то время как для образцов КНЗ-13 и КНЗ-14 (образцы, обработанные спиртом и просушенные) интенсивное выделение воды происходит в диапазоне температур от 110 °C до 270 °C. Общее количество паров воды, выделившихся из образцов КНЗ-12, КНЗ-13 и КНЗ-14 при первом отжиге, примерно одинаковое; – предварительная подготовка образцов КНЗ-13 и КНЗ-14 (протирка спиртом и сушка на атмосфере) привела к «развитию» поверхности (пористой структуры) тайла, что в свою очередь повлияло на сорбирующие свойства образцов, в частности наблюдается интенсивное насыщение этих образцов азотом и кислородом из атмосферы воздуха. Данный факт подтверждается выделением соединение с а.е.м. М14 (ионы N⁺⁺₂ и N⁺) и M28 (N₂⁺) в процессе отжига при температурах образца от 200 °С до 400 °С (рисунки 12 и 13). Кислород из атмосферы, насыщенный образцами КНЗ-13 и КНЗ-14 после предварительной



Рисунок 12. Кинетика выделения М14



Рисунок 14. Кинетика выделения М44

обработки, провзаимодействовал с освободившемся углеродом, и при отжиге выходит в виде соединений СО (а.е.м. M28) и СО₂ (а.е.м. M44) (рисунки 13 и 14).

На рисунке 15 показано общее газовыделение в экспериментах по отжигу графитовых тайлов, построенное по сумме пиков характерных а.е.м. на масс-спектрах (в диапазоне от М2 до М99), зарегистрированных с помощью квадрупольного масс-спектрометра RGA-100. В таблице 3 представлены значения максимума газовыделения и интегральное значение (площадь под кривой), полученное в результате проведенных экспериментов (согласно рисунку 15).



Рисунок 13. Кинетика выделения М28



Рисунок 15. Общее газовыделение в экспериментах по отжигу графитовых пластин, построенное по сумме пиков характерных масс на масс-спектрах (в диапазоне от M2 до M99), зарегистрированных с помощью масс-спектрометра RGA-100

Дата проведения	Οδηγορι	Максимальное значение газовыделения		Интеграл (площадь
экспери- мента	Ооразец	Пик, торр	Температура, °С	под кривой)
12.05.2020	KH3-12	1,19.10-4	481	2,04356
13.05.2020	КНЗ-13, первый нагрев	1,25.10-4	307	1,99650
14.05.2020	КНЗ-14, первый нагрев	1,22.10-4	306	1,94262
01.06.2020	пустая камера перед вторым нагревом об- разца КНЗ-13	1,04·10-4	456	1,03127
03.06.2020	КНЗ-13, второй нагрев	1,31·10-4	240	1,96500
17.06.2020	КНЗ-14, второй нагрев	1,17.10-4	421	1,91091
22.06.2020	КНЗ-12, второй нагрев	1,11.10-4	442	1,94505

Таблица 3. Параметры газовыделения, полученные в экспериментах по отжигу графитовых тайлов

Согласно рисунку 15 и интегральным значениям газовыделения, представленным в таблице 3, можно сделать вывод, что предложенные предварительные процедуры по подготовке графитовых тайлов к установке в токамак КТМ, а именно промывка в спирте с последующей сушкой образцов и их предварительный отжиг при температурах от 450 °C до 480 °C не дают существенных положительных факторов перед установкой графита в камеру КТМ.

Заключение

В результате проведенных экспериментов с графитовыми элементами облицовки КТМ были получены зависимости газовыделения из графитовых тайлов от времени в процессе их отжига при линейно нагреве со скоростью 3,5 °С/мин и выдержке их при температуре от 450 °С до 480 °С в режиме постоянной откачки высоковакуумным турбомолекулярным насосом. Было выявлено, что газовыделения с поверхности графитовой пластины облицовки токамака КТМ обусловлено в основном газами с большими массовыми числами (характерными для углеводородных соединений).

Анализ полученных результатов показал, что предварительная подготовка образцов (протирка и сушка их на атмосфере при температуре от 150 °С до 170 °С) приводит к развитию пористой структуры поверхности исследуемых образцов и улучшению сорбирующих свойств по отношению к атмосферным газам. Данное обстоятельство является негативным фактором, который может вызвать повышенное газовыделение в камере токамака КТМ.

Результаты экспериментов по повторному нагреву графитовых тайлов после нескольких дней выдержки их в не герметичной упаковке на атмосфере, не показали каких-либо качественных отличий в характере газовыделения из исследуемых образцов в процессе их отжига. Таким образом, в качестве рекомендации по технологии подготовки графитовых тайлов для монтажа в вакуумную камеру токамака КТМ можно выделить следующее:

 установку графитовых тайлов проводить в соответствии с соблюдением вакуумной гигиены (при полном переодевании, с использованием безворстных перчаток, в респираторах и т. д.);

 устанавливать графитовые тайлы в камеру КТМ без каких-либо предварительных процедур (промывки в спирте, сушке и т.д.). При необходимости, (нарушении защитной упаковки хранения тайлов) графит следует бережно протереть мягкой тканью, смоченной в этиловом спирте, до устранения загрязнений.

Работа выполнена в рамках реализации НТП КТМ по теме «Разработка и экспериментальное обоснование инновационных технологий для создания термоядерного реактора».

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Mazzitell, G. FTU results with a liquid lithium limiter / G. Mazzitelli [et al.] // Nuclear Fusion. – Vienna: IAEA, 25 May 2011. – Vol. 51, No. 7.
- Kugel, H.W. NSTX plasma operation with a Liquid Lithium Divertor. / H.W. Kugel [et al.] // Fusion Engineering and Design. – 10 October 2012. – Vol. 87. – P. 1724– 1731.
- Zharkov, M.Yu. Development of Lithium CPS Based Limiters for Realization of a Concept of Closed Lithium Circulation Loop in Tokamak / M.Yu. Zharkov [et al.] // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 71. – P. 47–51.
- R.A. Pitts Physics basis for the first ITER tungsten divertor / R.A. Pitts [et al.] // Nuclear Materials and Energy, 100696. https://doi.org/10.1016/j.nme.2019. 100696
- Brezinsek S. Plasma-surface interaction in the Be/W environment: Conclusions drawn from the JET-ILW for ITER / S. Brezinsek // Journal of Nuclear Materials Volume 463, August 2015, Pages 11–21.
- Engle G.B., Kelly B.T. Radiation damage of graphite in fission and fusion reactor systems / G.B. Engle, B.T. Kelly // Journal of Nuclear Materials Volume 122, Issues 1–3, 2 May 1984, Pages 122–12.
- Liga Avotina Spectrometric analysis of inner divertor materials of JET carbon and ITER-like walls / Liga Avotina [et al.] // Volume 146, Part A, September 2019, P. 82–86.
- Кульсартов, Т.В. Термодесорбционные исследования выхода трития из облученной керамики Li₂TiO₃ / Т.В. Кульсартов, И.Л. Тажибаева, Е.А. Кенжин // Доклады VII межд. конф. «Ядерная и радиационная физика, Алматы, 08–11 сентября 2009 г.», Алматы, НЯЦ РК, 2010, с. 306–310. [Kul'sartov, T.V. Termodesorbtsionnye issledovaniya vykhoda tritiya iz obluchennoy keramiki Li₂TiO₃ / T.V. Kul'sartov, I.L. Tazhibaeva, E.A. Kenzhin // Doklady VII mezhd. konf. "Yadernaya i radiatsionnaya fizika, Almaty, 08–11 sentyabrya 2009 g.", Almaty, NYaTs RK, 2010, p. 306–310].

КТМ ТОКАМАГЫНЫҢ БІРІНШІ ҚАБЫРҒАСЫНЫҢ ГРАФИТ ЭЛЕМЕНТТЕРІНЕН АТМОСФЕРАЛЫҚ ГАЗДАРДЫҢ ДЕСОРБЦИЯСЫ БОЙЫНША ЭКСПЕРИМЕНТТЕР

Е.Ю. Тулубаев, Ю.В. Понкратов, Ю.Н. Гордиенко, В.С. Бочков, Қ.Қ. Самарханов, С.В. Толмачев, А.Н. Слуянов, И.С. Карамбаева

ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

Бұл мақалада КТМ токамағының графитті элементтерінен (тайлдар) атмосфералық газдарды 450–480 °С температураға дейін қыздыру кезінде газ бөлу бойынша эксперименттерді дайындау және жүргізу бойынша жұмыстардың сипаттамасы берілген. Жұмыста КТМ токамағының графитті тайлдарымен термодесорбциялық эксперименттер жүргізу үшін қолданылатын эксперименттік құрылғының конструкциясы сипатталған. Термодесорбциялық эксперименттерді жүргізу әдістемесі сипатталған. Жоғары вакуумды сорғымен үздіксіз сорғы режимінде 3,5 °С/мин жылдамдықпен 450–480 °С температураға дейін желілік қыздыру кезінде графит тайлдарынан газдың бөлінуіндегі уақытқа тәуелділігі келтірілген. Тәжірибелік мәліметтерге қысқаша талдау берілген. Графит тайлдарын КТМ токамағының вакуумдық камерасына орнатпас бұрын дайындау технологиясы бойынша ұсыныстар ұсынылған.

Түйін сөздер: графит элементтері, токамак, десорбция, атмосфералық газдар, температура, эксперимент.

EXPERIMENTS ON DESORPTION OF ATMOSPHERIC GASES FROM GRAPHITE ELEMENTS OF THE KTM TOKAMAK'S FIRST WALL

Ye.Yu. Tulubayev, Yu.V. Ponkratov, Yu.N. Gordienko, V.S. Bochkov, K.K. Samarkhanov, S.V. Tolmachev, A.N. Sluyanov, I.S. Karambayeva

Branch "Institute of Atomic Energy" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

This article describes the preparation and conduct of experiments on atmospheric gas release from graphite elements (tiles) of the KTM tokamak during their heating to a temperature of 450–480 °C. The paper describes the design of the experimental device used for thermal desorption experiments with graphite tiles of the KTM. The method of conducting thermal desorption experiments is described. The time dependence of gas release from graphite tiles during their annealing at linear heating at a rate of $3.5 \,^{\circ}$ C/min to a temperature of $450-480 \,^{\circ}$ C in the constant pumping mode with a high-vacuum pump are given. A brief analysis of experimental data is presented. Recommendations on the technology of preparing graphite tiles before their mounting in the vacuum chamber of the KTM tokamak are proposed.

Keywords: graphite elements, tokamak, desorption, atmospheric gases, temperature, experiment.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-48-53</u> УДК 633/635: 504.064: 546.11.02.3

ИНКОРПОРИРОВАНИЕ ТРИТИЯ КУЛЬТУРОЙ *HELIANTHUS ANNUS* ПРИ КОРНЕВОМ ПОСТУПЛЕНИИ

Поливкина Е.Н., Ляхова О.Н., Ларионова Н.В., Субботина Л.Ф.

Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

E-mail: polivkina@nnc.kz

Дана количественная оценка процесса инкорпорирования ³Н культурой *Helianthus Annuus* при корневом поступлении в лабораторных условиях. Установлено, что при хроническом поглощении ³Н *Helianthus Annuus* корневой системой значения фактора *R* в ходе вегетации варьируют от 0,11 до 0,27 при среднем значении 0,21. Скорость формирования тритированного органического вещества изменялась в пределах от 0,08 до 0,044% ч⁻¹, с максимумом в фазе облиствления. Индекс транслокации (*translocation index – TLI*) для культуры *Helianthus Annuus* при корневом поглощении ³Н составил 65%, что почти в 2,5 раза выше, чем при аэральном поглощении радионуклида. Характер распределения³Н по органам *Helianthus Annuus* при длительном корневом поступлении ³Н для трития в свободной воде (TCB) уменьшается в ряду «корни > соцветия > стебли > листья», для органически связанного трития (ОСТ) – «соцветия > стебли > листья > корни». При корневом поглощении ³H культурой *Helianthus Annuus* значения активности TCB тесно коррелируют с активностью радионуклида в воде, поглощаемой корнями (*r* = 0,89). Установленные закономерности распределения ³Н по органам *Helianthus Annuus* и значения *R* имеют практическое значение для биомониторинга тритиевого загрязнения окружающей среды.

Ключевые слова: Helianthus Annuus, тритиий, инкорпорирование, тритий свободной воды тканей, органически связанный тритий.

Введение

Радионуклид ³Н образуется при работе ядерных реакторов всех типов [1]. Необходимо отметить тот факт, что в настоящее время не существует эффективных способов для улавливания ³Н, поэтому радионуклид вместе со сбросами и выбросами предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ) поступает в водные и наземные экосистемы, а значит и цепи питания, конечным звеном которых может являться человек. Основным депо нахождения изотопа ³Н в природе служит вода, поэтому он вместе с водным потоком и водяными парами из мест первичного загрязнения легко перемещается на большие расстояния [2–4].

Значимым этапом переноса ³Н являются растения, которые способны поглощать техногенный ³Н в составе воды корневым путем [5]. Далее в результате идентичности химических свойств обычной молекул воды (H₂O) и тритированной воды (HTO) радионуклид ³Н легко вовлекается в процессы фотосинтеза, в результате которых переходит в органически связанный тритий (ОСТ) [6-7]. Органически связанная форма изотопа ³Н способна на длительное время задерживаться в составе клеточных структур, а ее дозовые коэффициенты примерно в 3 раза выше, чем для НТО [5, 8]. В связи с этим, изучение вопросов радиационно-гигиенической опасности техногенного ³Н с точки зрения его поглощения, распределения и инкорпорирования в растениеводческой продукции, является актуальной задачей для разработки стратегических мер и прогнозировании радиоэкологических последствий в случае радиационных аварий. Однако, оценка рисков при тритиевом загрязнении до сих пор является сложной задачей со множеством неизвестных. Причины заключаются в недостаточности, разрозненности большинства количественных данных, описывающих процессы поглощения, распределения и инкорпорирования техногенного ³Н, полученных как в лабораторных, так и в естественных условиях. Цель работы заключалась в количественной оценке процесса корневого поглощения НТО растениями в лабораторных условиях на примере культуры *Helianthus Annuus*.

Материалы и методы

В качестве экспериментального растения выбран подсолнечник (*Helianthus Annuus*), активно возделываемый в Республике Казахстан в качестве масличной культуры. Исследование количественных показателей поглощения и инкорпорирования радионуклида ³Н при корневом поступлении в растения проводили в лабораторных условиях.

В пластиковые вегетационные сосуды (V – 35 л) помещали дренаж, затем фоновую светло-каштановую суглинистую почву, на которой в лабораторных условиях проращивали *Helianthus Annuus*. Всего подготовлено 10 сосудов. Для эксперимента использовали семена, схожие по размеру и массе. В одном сосуде выращивали не более 3 растений. Для моделирования корневого поглощения ³Н растения в течение вегетационного развития поливали тритированной водой с высокой удельной активностью радионуклида в форме НТО. Воду с высокой удельной активностью ³Н отбирали на территории Семипалатинского испытательного полигона каждые 10 дней для имитации естественной динамики НТО в почвенном растворе вегетационных сосудов. Полив экспериментальных растений очередной порцией тритированной воды осуществляли от 3 до 5 раз в 10 дней в утренние часы водой по предварительно рассчитанной норме, поддерживая оптимальную влажность почвы на уровне 60% от полной влагоемкости [9].

Сравнительно одинаковые условия произрастания экспериментальных растений обеспечивались системой фитоосвещения и терморегулирования. Для исключения аэрального поступления ³Н в течение эксперимента в лабораторном помещении вследствие испарения НТО почвой после полива и транспирационной активности растений обеспечивали посредством работы вентиляционной системы. Контроль удельной активности ³Н в воде для полива и растительных образцах производили одновременно каждые 10 дней.

Эксперимент длился до фазы роста семян Helianthus Annuus (начало созревания) и составил 65 дней. В течение всего эксперимента каждые 10 дней рандомизированно производили отбор проб листьев Helianthus Annuus в трехкратной повторности. В конце вегетационного периода на стадии созревания дополнительно производили отбор проб органов подсолнечника (стебли, листья, соцветия, корни) для установления характера распределения ³Н в свободной воде тканей (ТСВ) и в органическом веществе (ОСТ). Масса каждого растительного образца в среднем составляла 100–150 г.

Измерение удельной активности радионуклида ³Н производили в свободной воде тканей и органической составляющей растений. Выделение свободной воды растений производили посредством специальной установки [10]. Установка представляет собой герметичную прозрачную ёмкость для загрузки растительного образца, соединённую с охлаждаемой металлической поверхностью и приёмником для конденсата, извлекаемого из пробы. Отобранный конденсата объёмом 10–15 мл подготавливали для проведения β-спектрометрического измерения удельной активности ³Н на жидко-сцинтилляционном спектрометре.

Подготовку проб растений для измерения удельной активности ОСТ производили методом сжигания сухого растительного образца на установке *Sample Oxidizer model 307 (PerkinElmer, CША)* с последующей подготовкой полученной воды для проведения β -спектрометрического измерения удельной активности ³Н на жидкостно-сцинтилляционном спектрометре.

Определение удельной активности ³Н в исследуемых образцах проводилось методом жидкостносцинтилляционной спектрометрии с использованием спектрометра *QUANTULUS 1220 (Perkin Elmer, США)* [11]. Непосредственно перед проведением анализа все пробы проходили стадию фильтрации для удаления механических примесей, затем из измеряемого образца отбиралась аликвота объёмом 3 мл и помещалась в пластиковую виалу объёмом 20 мл с добавлением сцинтилляционного коктейля в пропорции 1:4 (отношение «образец-сцинтиллятор»). Для анализа проб использовался сцинтилляционный коктейль Ultima Gold LLT, разработанный специально для измерения трития в природных образцах (эффективность регистрации для ³Н в диапазоне 0–18 кэВ порядка 60%). Время измерения для каждого образца составляло около 120 минут. Обработка бета-спектра и расчёт концентрации активности ³Н проводились с помощью программы Quanta Smart. Минимально-детектируемая активность ³Н используемой радиометрической аппаратуры составила: для ОСТ – от 4,5 до 7, для НТО – от 2,7 до 5 Бк/л.

Коэффициент R (specific activity ratio) определяли, как отношение удельных активностей ОСТ и ТСВ [12, 13].

Скорость образования ОСТ рассчитывали согласно формуле [14]:

$$v \times C_{TCB} = \frac{dC_{OCT}}{dt},$$
 (1)

где C_{OCT} – активность ОСТ в листьях подсолнечника, Бк/л; C_{TCB} – активность ТСВ в листьях подсолнечника, Бк/л; t – время наблюдений (экспозиции), ч; v – скорость превращения ТСВ в ОСТ, % ч-1.

Для количественной оценки переноса ОСТ в растении использовали индекс транслокации (*translocation index – TLI*), который определяется следующим соотношением [15]:

$$TLI = \frac{C_{OCT}}{C_{TCB}} \times 100\% , \qquad (2)$$

где C_{OCT} – удельная активность ОСТ в органах, Бк/л; C_{TCB} – удельная активность ТСВ в листьях.

Результаты исследования

И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В период проведения эксперимента с *Helianthus Annuus* производили измерение климатических показателей, оказывающих влияние на биологическую продуктивность растений (температуры и относительной влажности). Температура воздуха изменялась в пределах от 23 до 32 °C, относительная влажность воздуха – от 35 до 55%, в целом соответствовала нормальным условиям роста *Helianthus Annuus*. Длительность эксперимента составила 65 дней до начала созревания.

Значения удельной активности радионуклида ³Н в воде для полива в течение эксперимента изменялась от 95 до 540 кБк/л (рисунок 1), в целом диапазон варьирования составил 1 порядок. Таким образом, в лабораторных условиях искусственно имитировалась естественная динамика НТО.

Изменение значений удельной активности ³Н в свободной воде тканей (TCB) и органическом веществе (ОСТ – органически связанный тритий) листьев *Helianthus Annuus* на протяжении эксперимента показано на рисунке 2.



–⊠ -вода для полива

Рисунок 1. Изменение удельной активности ³Н в воде для полива



Рисунок 2. Удельная активность TCB и OCT в листьях Helianthus Annuus

Согласно представленным данным, в листьях *Helianthus Annuus* в течение вегетации значения активности ОСТ ($n \cdot 10^4$) на порядок меньше по сравнению со значениями TCB ($n \cdot 10^5$).

На основе полученных количественных параметров ТСВ и ОСТ рассчитана скорость образования ОСТ в листьях Helianthus Annuus (рисунок 3). В ходе вегетации значения скорости изменялись в пределах от 0,080 до 0,044% ч⁻¹. Максимальная скорость образования ОСТ установлена в фазе активного роста Helianthus Annuus, а в конце вегетации (стадия роста семян) показатель скорости образования ОСТ снизился почти в 2 раза. Аналогичная закономерность установлена при исследовании количественных параметров аэрального поглощения ³Н в естественных условиях [16]. Высокая скорость образования ОСТ на ранних этапах развития растений, очевидно, обусловлена интенсивным биосинтезом [17], а значит и фотосинтезом, в процессе которого ассимилируется большая часть ³Н [5]. Спад скорости включения ³Н в органические структуры растений в конце вегетации, вероятно, обусловлен старением листовых пластин и, соответственно, хлоропластов, в которых осуществляется фотосинтез [17].

Полученная зависимость для скорости образования ОСТ указывает на то, что процесс инкорпорирования радионуклида ³Н в большей степени обусловлен спецификой целого комплекса внутренних физиологических процессов в ходе вегетативного развития растения.



Рисунок 3. Скорость образования ОСТ в листьях Helianthus Annuus

Для анализа экспериментально полученных количественных параметров поглощения ³Н культурой *Helianthus Annuus* использовали метод непараметрической статистики – ранговый корреляционный анализ (таблица 1).

Таблица	1. Результаты	рангового	корреляционного
	ан	ализа	

Количественны поглоще	Значения коэффици- ента корреляции Спирмена (при р<0,05)	
Удельная активность ³ Н в воде для полива	ТСВ	0,89
	OCT	—
	скорость образования ОСТ	_
ТСВ	скорость образования ОСТ	—

Примечание: «—» – отсутствует достоверная корреляционная зависимость.

Согласно данным таблицы 1, значимая достоверная корреляционная зависимость выявлена только между значениями удельной активности ³Н в источнике поступления радионуклида (вода, которую использовали для полива), и в свободной воде тканей экспериментальных растений.

На основе экспериментальных данных получены значения R для культуры *Helianthus Annuus* при корневом поступлении (таблица 2), которые можно использовать как маркеры тритиевого загрязнения.

Время, сутки	Фаза вегетации	R
13		0,14
27	интенсивный рост	0,27
35		0,18
41	бутонизация	0,11
52	цветение	0,16
60	начало созревания (рост семян)	0,41

Таблица 2. Значения R для Helianthus Annuus при корневом поглощении HTO

Среднее значение *R* за период вегетации для *Helianthus Annuus* составило 0,21.

Характер распределения ³Н по органам *Helianthus Аппииs* при корневом поступлении в конце вегетационного периода представлен на рисунке 4.



Рисунок 4. Распределение ³H по органам Helianthus Annuus

Как видно из рисунка 4, при корневом поступлении радионуклида ³Н распределение ТСВ и ОСТ в органах *Helianthus Annuus* имеет различный характер. Так, активность ТСВ уменьшается в ряду «корни > соцветия > стебли > листья», а ОСТ – «соцветия > стебли > листья > корни». Согласно ранее проведенным исследованиям [16], при аэральном поглощении НТО распределение ³Н носит противоположный характер, и максимальная удельная активность ТСВ и ОСТ отмечается в надземных органах растений. Данный факт указывает на то, что на распределение ³Н в растении оказывает влияние путь поступления радионуклида.

Индекс транслокации *TLI* при корневом поглощении ³Н составил 65%, что почти в 2 раза выше по сравнению с аналогичным значением при аэральном поступлении радионуклида [16].

Заключение

Полученные экспериментальным путем количественные параметры поглощения и инкорпорирования радионуклида ³Н на примере *Helianthus Annuus* показали, что активность TCB зависит от уровня активности радионуклида ³Н в источнике, тогда как активность ОСТ является величиной, зависимой от вегетативного развития растений.

Практическая ценность результатов исследования заключается в том, установленные закономерности распределения ³Н по органам *Helianthus Annuus* и значения *R* можно использовать при биомониторинге тритиевого загрязнения, в частности для выявления источника поступления радионуклида в окружающую среду. Также полученные значения индекса транслокации ОСТ в урожай могут использоваться при оценке дозовых нагрузок для населения, проживающего на импактных территориях ЯТЦ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках научного гранта AP08956713 «Исследование радиационно-гигиенической опасности техногенного трития при его накоплении растениеводческой продукцией для оценки дозовой нагрузки на население».

Автор для корреспонденции – Ляхова О.Н. (E-mail: lyahova@nnc.kz).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Weinberg A. M. The future of nuclear energy / Weinberg A.M. // Phys. Today, 1981. No. 3. V. 34. P. 48–56.
- Николин О.А. Тритий в водных экосистемах Уральского региона: Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Екатеринбург, 2008. – 25 с.
- Merphy C.E., Sweet C.W., Fallon R.D. Tritium transport around nuclear facilities. Nucl. Saf. – 1999. – 23(6). – P. 677–684.
- Synzynys B. I., Momot O.A., Mirzeabasov O.A., Zemnova A.V., Lyapunova E.R., Glushkov Yu.M., Oudalova A.A. Radiological Problems of Tritium. / XIII International Youth Scientific and Practical Conference «Future of atomic energy – AtomFuture 2017» Obninsk, 2018. – P. 249–260. https://doi.org/10.18502/keg. v3i3.1624.
- Boyer C., Vichot L., Fromm M., Losset Y., Tatin-Froux F., Guetat P., Badot P.M. Tritium in plants: a review of current knowledge // Environ. Exp. Bot., 2009. – V. 67. – No. 1. – P. 34–51. https://doi.org/10.1016/j.envexbot. 2009. 06.008.
- Garland J. A., Ameen M. Incorporation of tritium in grain plants // Health Phys., 1979. – No. 36. – P. 35–38.
- Diabate S., Strack S. Organically bound tritium // Health Phys., 1993. – V. 65. – No. 6. – P. 698–712.
- UNSCEAR 2016 Report. Annex C. Biological effects of selected internal emitters – Tritium. New York, USA: United Nations, 2017. – P. 241–359.
- Методы исследований в агрохимии: краткий курс лекций для аспирантов направления подготовки / сост.: Е.А. Нарушева // Сельское хозяйство. – Саратов: ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2014. – С. 16–23.
- Лукашенко С. Н., Ларионова Н. В., Зарембо В. П. Инновационный патент РК. № 29721. Установка для извлечения воды из образцов // Электронный бюллетень. Астана, 2015. – бюл. № 4. [Электронный ресурс] URL: http://kzpatents.com/4-ip29721-ustrojjstvo-dlyaizvlecheniya-vody-iz-obrazcov.html (дата обращения 25.12.2019).

- Качество воды. Определение объёмной активности трития. Метод подсчёта сцинтилляций в жидкой среде. Международный стандарт ISO 9698:2010. Астана: «КазИнСт», 2010. – 32 с.
- Shem Hui-fang, Yao Ren-tai. Study of ratio of tritium concentration in plants water to tritium concentration in air moisture for chronic atmospheric release of tritium //Energy Procedia, 2011. – No. 5. – P. 2421–2425. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.03.416.
- Sang-Bong Kim, Myung-Ho Lee, Gun-Sik Choi Investigation into tritium behavior in Chinese cabbage and Rice after a short-term exposure of HTO // J. Korean Asso. Radiat. Prot., 1998. – V. 23. – No. 2. – P. 75–82.
- Atarashi-Andoh M., Amano H., Ichimasa M., Ichimasa Y. Conversion rate of HTO to OBT in plants // Fusion Sci. Techn., 2002. – V. 41. – No. 3. – P. 427–431.
- Strack S., Diabat S., Muller J., Raskob W. Organically bound tritium formation and translocation in crop plants, modelling and experimental results // Fusion Techn., 1995. – No. 28. – P. 951–956.
- 16. Поливкина Е.Н. Оценка аэрального поглощения НТО культурой Helianthus Annuus в условиях Семипалатинского испытательного полигона / Поливкина Е.Н., Ларионова Н.В., Ляхова О.Н. // Радиация и риск, 2020. – № 1 – С. 79–89
- 17. Якушкина Н.И., Бахтина Е.Ю. Физиология растений: Учебник. М.: ВЛАДОС, 2004. 484 с.

REFERENCES

- Weinberg A. M. The future of nuclear energy / Weinberg A.M. // Phys. Today, 1981. – No. 3. – V. 34. – P. 48–56.
- Nikolin O.A. Tritiy v vodnykh ekosistemakh Ural'skogo regiona: Avtoref. diss. ... kand. biol. nauk. Ekaterinburg, 2008. – 25 p.
- Merphy C.E., Sweet C.W., Fallon R.D. Tritium transport around nuclear fasilities. Nucl. Saf. – 1999. – 23(6). – P. 677–684.
- Synzynys B. I., Momot O.A., Mirzeabasov O.A., Zemnova A.V., Lyapunova E.R., Glushkov Yu.M., Oudalova A.A. Radiological Problems of Tritium. / XIII International Youth Scientific and Practical Conference «FUTURE OF ATOMIC ENERGY – AtomFuture 2017» Obninsk, 2018. – P. 249–260. https://doi.org/10.18502/keg.v3i3. 1624.
- Boyer C., Vichot L., Fromm M., Losset Y., Tatin-Froux F., Guetat P., Badot P.M. Tritium in plants: a review of current knowledge // Environ. Exp. Bot., 2009. – V. 67. –

No. 1. – P. 34–51. https://doi.org/10.1016/j.envexbot. 2009.06.008.

- Garland J. A., Ameen M. Incorporation of tritium in grain plants // Health Phys., 1979. – No. 36. – P. 35–38.
- Diabate S., Strack S. Organically bound tritium // Health Phys., 1993. – V. 65. – No. 6. – P. 698–712.
- UNSCEAR 2016 Report. Annex C. Biological effects of selected internal emitters – Tritium. New York, USA: United Nations, 2017. – P. 241–359.
- Metody issledovaniy v agrokhimii: kratkiy kurs lektsiy dlya aspirantov napravleniya podgotovki / sost.: E.A. Narusheva // Sel'skoe khozyaystvo. – Saratov: FGBOU VPO «Saratovskiy GAU», 2014. – P. 16–23.
- Lukashenko S. N., Larionova N. V., Zarembo V. P. Innovatsionnyy patent RK. № 29721. Ustanovka dlya izvlecheniya vody iz obraztsov // Elektronnyy byulleten'. Astana, 2015. – byul. No. 4. [Elektronnyy resurs] URL: http://kzpatents.com/4-ip29721-ustrojjstvo-dlyaizvlecheniya-vody-iz-obrazcov.html (data obrashcheniya 25.12.2019).
- Kachestvo vody. Opredelenie ob"emnoy aktivnosti tritiya. Metod podscheta stsintillyatsiy v zhidkoy srede. Mezhdunarodnyy standart ISO 9698:2010. Astana: «KazInSt», 2010. – 32 p.
- Shem Hui-fang, Yao Ren-tai. Study of ratio of tritium concentration in plants water to tritium concentration in air moisture for chronic atmospheric release of tritium //Energy Procedia, 2011. – No. 5. – P. 2421–2425. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.03.416.
- Sang-Bong Kim, Myung-Ho Lee, Gun-Sik Choi Investigation into tritium behavior in Chinese cabbage and Rice after a short-term exposure of HTO // J. Korean Asso. Radiat. Prot., 1998. – V. 23. – No. 2. – R. 75–82.
- Atarashi-Andoh M., Amano H., Ichimasa M., Ichimasa Y. Conversion rate of HTO to OBT in plants // Fusion Sci. Techn., 2002. – V. 41. – No. 3. – P. 427–431.
- Strack S., Diabat S., Muller J., Raskob W. Organically bound tritium formation and translocation in crop plants, modelling and experimental results // Fusion Techn., 1995. – No. 28. – P. 951–956.
- 16. Polivkina E.N. Otsenka aeral'nogo pogloshcheniya NTO kul'turoy Helianthus Annuus v usloviyakh Semipalatinskogo ispytatel'nogo poligona / Polivkina E.N., Larionova N.V., Lyakhova O.N. // Radiatsiya i risk, 2020. – No. 1 – P. 79–89
- 17. Yakushkina N.I., Bakhtina E.Yu. Fiziologiya rasteniy: Uchebnik. M.: VLADOS, 2004. – 484 p.

HELIANTHUS ANNUS ДАҚЫЛЫМЕН ТАМЫРЛЫҚ ТҮСУІ КЕЗІНДЕ ТРИТИЙДІ ӨЗІНЕ ҚОСЫП АЛУЫ

Е.Н. Поливкина, О.Н. Ляхова, Н.В. Ларионова, Л.Ф. Субботина

КР ҰЯО РМК «Радиациялық қауіпсіздік және экология институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

Helianthus Annuus дақылымен тамырлық түсуі кезінде ³Н өзіне қосып алу процесін зертханалық жағдайларда сандық бағалау берілді. *Helianthus Annuus* тамырлық жүйесімен ³Н созылмалы сіңіру кезінде *R* факторының мәндері өсіп-жетілу барысында 0,11-ден бастап 0,27 дейін құбылатыны анықталды. Тритийленген органикалық заттектің қалыптасу жылдамдығы жапырақтану фазасында жоғарылап, 0,08-ден бастап 0,044% ч⁻¹ дейінгі шектерінде өзгеріп отырды. Транслокация индексі (*translocation index – TLI*) *Helianthus Annuus* дақылы үшін ³Н тамырлық сіңірілуі кезінде 65% құрады, бұл радионуклидтің аэралды сіңірілуі кезіне қарағанда 2,5 есеге жоғары.

Helianthus Annuus мүшелері бойынша ³Н таралу сипаты ³Н ұзақ уақыт тамырлық түсуі кезінде еркін су тритийі (ЕСТ) үшін «тамырлар > гүлшоғырлар > сабақтар > жапырақтар», органикалық байланысқан тритий (ОБТ) үшін – «гүлшоғырлар > сабақтар > жапырақтар > тамырлар» қатарында азаяды. *Helianthus Annuus* дақылымен ³Н тамырлық сіңірілуі кезінде ЕСТ белсенділік мәндері тамырмен сіңірілген судағы радионуклидтің белсенділігімен өзара тығыз байланыстырылады (r = 0,89). *Helianthus Annuus* мүшелері бойынша ³Н белгіленген таралу заңдылықтары мен *R* мәндерінің қоршаған ортаның тритийлік ластану биомониторингі үшін практикалық маңызы бар.

Түйін сөздер: Helianthus Annuus, тритий, органикалық заттарға қосу, еркін су тритийі, органикалық байланысқан тритий.

INCORPORATION OF TRITIUM BY *HELIANTHUS ANNUS* WHEN ENTERING THROUGH THE ROOTS

Ye.N. Polivkina, O.N. Lyakhova, N.V. Larionova, L.F. Subbotina

Branch "Institute of Radiation Safety and Ecology" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

The paper provides results of quantitative assessment of ³H incorporation by *Helianthus Annuus* in case of intake through the roots in vitro. It was found, that in case of chronic ³H intake through the roots, *R* factor value for *Helianthus Annuus* during vegetation period ranges between 0.11 and 0.27 with the average of 0.21. The rate of generation of triturated organic matter ranges between 0.08 and 0.044% per hour, with the maximum value reached at the leaf formation stage. Translocation index for *Helianthus Annuus* in case of intake of ³H through the roots is 65%, that is almost 2.5 times higher than for aerial uptake of the radionuclide. Values of ³H distribution among the organs of *Helianthus Annuus* when continuously received through the roots decreases for tissue free water tritium (TFWT) in the range "roots > flowers > stalks > leafs", while for organically bound tritium (OBT) these decrease in the range "flowers > stalks > leafs > roots".

When *Helianthus Annuus* absorbs ³H through the roots TFWT activity values correlate well with activity of the radionuclide in water, absorbed by the roots (r = 0.89). Regularities found in distribution of ³H among the organs of *Helianthus Annuus* and *R* values are of practical importance for biomonitoring of contamination of environmental objects with tritium.

Keywords: Helianthus Annuus, tritium, incorporation, tissue free water tritium, organically bound tritium.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-54-60</u> УДК 621.039.58:658.511.3

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ КОРИУМА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА В ВИДЕ ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Семенина А.В., Бакланова Ю.Ю., Вурим А.Д.

Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

В филиале «Институт атомной энергии» Республиканского государственного предприятия «Национальный ядерный центр Республики Казахстан» (далее ИАЭ НЯЦ РК) исследования в области безопасности атомной энергетики проводятся с конца 1982 года. На сегодняшний день в результате этих исследований накоплен большой объем экспериментальных данных, которые уже нашли применение при создании, верификации и валидации расчетных кодов, предназначенных для анализа поведения ядерных реакторов в переходных и аварийных режимах эксплуатации, включая анализ состояния реактора в процессе развития тяжелой аварии с плавлением топлива. Вместе с тем, положительный эффект применения этих данных существенно снижается отсутствием системного подхода к решению как задач сбора, обработки и хранения экспериментальных результатов, так и задач планирования и проведения экспериментов для получения данных, недостающих для создания законченной картины процесса развития тяжелой аварии. В этой связи очевидным является тот факт, что обобщение данных по основным критериям в виде информационно-аналитической системы (ИАС) позволит создать многофункциональный инструмент для их хранения, обработки и анализа и повысить эффективность их полезного применения. *Ключевые слова: информационно-аналитическая система данных, тяжелая авария, экспериментальное моделирование, ядерный реактор, кориум.*

Введение

Изучение процессов, лежащих в основе принципов действия и конструктивного оформления пассивных систем безопасности водоохлаждаемого реактора, осуществляется на экспериментальных установках стендов «АНГАРА» и «ВЧГ-135» ИАЭ НЯЦ РК. Данные стенды позволяют проводить физическое моделирование процессов, характерных для конечной стадии аварии с потерей теплоносителя (авария типа LOCA), в частности процессов, связанных с взаимодействием расплава активной зоны реактора (кориума) с:

- теплоносителем (вода);

 бетонной ловушкой (модель бетонных конструкций реактора);

 кандидатными материалами для защиты ловушки;

моделью днища силового корпуса реактора.

При этом варьируются такие параметры как состав расплава, остаточное энерговыделение расплава в процессе удержания, способ охлаждения ловушки расплава и т.д.

Экспериментальные работы по физическому моделированию тяжелых аварий проводятся во многих исследовательских центрах мира. В качестве примера можно привести такие крупные проекты по исследованию ранней фазы аварии по программам PHEBUS (Франция), CORA (Германия), CODEX (Венгрия), а также исследования поздней фазы в экспериментах FARO, KROTOS, «РАСПЛАВ» (Россия), MACE, WETCOR и SWISS (совместные международные проекты) [1]. Анализ результатов, полученных в известных проектах [2–14], показал, что данные, полученные на экспериментальной установке ЛАВА-Б (стенд «АНГАРА)» в ИАЭ НЯЦ РК, не уступают по своему диапазону данным, полученным на любой отдельно взятой установке других стран [1]. Выполнение работ в НЯЦ РК в рамках международных проектов по исследованию процессов тяжелой аварии с плавлением активной зоны ядерного реактора и удержанием расплава в корпусе реактора позволило получить уникальные экспериментальные данные, качество которых было высоко оценено участниками проектов и зарубежными экспертами, занимающимися вопросами безопасности ядерных реакторов.

Широкий спектр конкретных экспериментальных задач, которые были решены с использованием возможностей стендов «АНГАРА» и «ВЧГ-135», предопределил многообразие полученной в экспериментах информации. Но бесспорным является тот факт, что эта информация имеет множественные общие признаки, являющиеся проявлением общности основной цели – исследования процессов, сопровождающих развитие тяжелой аварии водоохлаждаемого ядерного реактора, которая может быть достигнута только в результате комплексного анализа всех полученных данных в их совокупности. Наиболее предпочтительным методом проведения такого анализа данных экспериментов является обобщение данных по основным критериям в виде ИАС.

1 Функции информационно-аналитической системы

В первую очередь, ИАС создается как внутренний ресурс использования результатов экспериментальных работ, выполняемых на протяжении последних нескольких десятилетий. С ее помощью будут решаться следующие задачи:

 архивация оцифрованной проектной и научнотехнической документации, что позволит сохранить научные знания и обеспечить их преемственность для следующего поколения и их развития;

 обеспечение быстрого доступа к необходимым данным без рутинного поиска в массиве отчетной документации;

 сравнение данных, схожих по концепциям экспериментов, но имеющим отличающиеся исходные условия;

 валидация расчетных методик, алгоритмов и расчетных кодов, что повысит их достоверность при последующем анализе;

осуществление комплексного анализа и обобщение результатов по основным критериям с дальнейшей возможностью разработки рекомендаций по условиям проведения последующих экспериментов с целью восполнения существующих пробелов и др.

Моделирование развития тяжелой аварии является сложной задачей, которая может быть сформулирована как задача нестационарного тепло-массообмена с химическими реакциями в неравновесной системе с тремя агрегатными состояниями вещества и изменяющейся топологией. Систематизация экспериментальных данных и комплексный анализ информации являются составляющими элементами решения таких проблем разработчиков кодов улучшенной оценки для моделирования тяжелых аварий и проектировщиков АЭС, как:

 описание высокотемпературных теплофизических и физико-химических процессов в широком диапазоне изменения параметров (прежде всего, температуры и состава сред);

 выявление эффектов, которые являются ключевыми для адекватного прогноза развития аварии;

 получение данных по физико-химическим свойствам высокотемпературных расплавов;

 оценка неопределенностей расчетных моделей, верификация и валидация расчетных программ.

2 ОБЩАЯ СТРУКТУРА ДАННЫХ В РАМКАХ

ОДНОГО ПРОЕКТА

Первым уровнем систематизации данных экспериментального моделирования процессов тяжелой аварии на ядерном реакторе является категория исследуемых аварий: внутрикорпусная и внекорпусная. Согласно данным категориям, выполняется распределение проектов, ориентированных на изучение систем пассивной безопасности АЭС.

Вторым уровнем деления каждой из категорий является Проект (например, внекорпусная авария -COTELS, IVR-AM, CORMIT). Вся проектная документация, технические сопроводительные материалы, отчетные документы, а также информация, непосредственно связанной с экспериментами, распределяются согласно структурной подчиненности. Предварительный анализ документов по каждому проекту, направленному на изучение определенного спектра параметров системы безопасности энергетических реакторов, показал, что их можно условно разделить на четыре группы.

Первая группа документов включает вводную информацию для проведения экспериментов: цели и задачи серии экспериментов, а также конструкторские материалы по отдельным фрагментам экспериментальных установок и вспомогательным работам (рисунок 1). К особенностям этой группы относятся документы, подготовка которых, большей частью, происходит на бумажных носителях. Создание и использование оригиналов осуществляется ограниченным числом участников проекта, зачастую территориально разобщенных и, нередко, не имеющих доступа в корпоративную сеть предприятия. Данная группа наиболее подвержена риску потери информации и характеризуется слабой структуризацией, отсутствием поясняющих и обобщающих материалов. В то же время, эти документы способствуют успешному выполнению проекта, и их электронные копии необходимы и должны присутствовать в архиве, что обеспечит возможность восстановления общей картины проводимых работ.

К наиболее полным и регулярно получаемым данным относятся данные регистрации с информационно-измерительных систем и, соответственно, результаты их обработки. Это связано с четко установленными правилами обращения с измеряемыми параметрами в рамках экспериментальных исследований. Алгоритм обработки зарегистрированных данных должен предполагать создание, в первую очередь, исходного материала для теплофизических расчетов. Если учесть, что эксперименты подразделяются на серии с похожими характеристиками их проведения, то это предполагает однотипность процедуры обработки данных внутри серии.

К третьей группе документов относятся данные материаловедческих исследований. Основной отличительной особенностью этих документов является то, что их подготовка осуществляется большой и разнородной группой участников проекта, имеющих различную степень подготовки в работе с программным обеспечением. Это обуславливает разбросанность части данных по разным файлам, различные форматы оформления, возможное отсутствие части информации, отличие электронных копий от бумажных документов. При создании итоговых материалов архива такие документы требуют значительной подготовки и приведения их в надлежащий вид, что обусловлено существенным объемом работы, выполняемой вручную, и сверки с имеющимися данными на бумажных носителях. Данные, занесенные в базу, должны способствовать проведению экспресс-анализа результатов материаловедческих исследований экспериментов разных серий и созданию на его основе математических моделей.



Рисунок 1. Структура общей информации по проекту: а – краткая информация по проекту, б – конструктивная схема установки ЛАВА-Б

Четвертая группа включает итоговые отчетные документы за различные интервалы времени.

Третьим уровнем систематизации данных принята отдельная серия экспериментов, объединенных общей целью экспериментальных исследований. Данный уровень предполагает наличие более четкой структуры, содержащей детали каждого эксперимента и позволяющей проводить комплексный анализ внутри серии.

3 Структура данных в рамках серии экспериментов

Отдельная серия экспериментов, как правило, имеет ряд общих признаков: состав кориума, сценарий высокотемпературного взаимодействия конструкционных материалов с кориумом, условия нагрева и охлаждения системы, набором материаловедческих исследований результатов моделирования процесса запроектной аварии и прочие. Описание отдельного эксперимента каждой серии осуществляется в информационном блоке ИАС по таким категориям как:

- входные данные;

 регистрируемые данные в процессе эксперимента;

 данные постэкспериментальных (материаловедческих) исследований (рисунок 2).

Для наделения ИАС аналитическими функциями разрабатывается набор параметров, которые необходимо будет определить или сравнить. Их условно можно разделить на две группы (рисунок 3):

данные для подготовки эксперимента;

 обработка полученных экспериментальных данных.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ КОРИУМА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА В ВИДЕ ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



Рисунок 2. Информационный блок данных ИАС



Рисунок 3. Аналитический блок данных ИАС

Чтобы осуществлять какие-либо операции средствами ИАС, необходимо создать более четкие требования к ним. В качестве метода классификации информации будут использоваться кластерный и факторный анализы.

Кластерный анализ, который предполагает сбор данных и упорядочивание объектов в сравнительно однородные группы, позволит определить операционные блоки (кластеры), в которых данные будут как можно более схожи между собой внутри блока и как можно более отличаться в разных блоках. Для каждого кластера данных определяется их формат для занесения в ИАС.

Факторный анализ, применяемый для определения взаимосвязей между значениями переменных, позволит:

определить константы в каждой серии экспериментов;

 обозначить необходимый минимум переменных во входных параметрах;

 выполнять анализ характеристик согласно общим признакам (рисунок 4).

Наряду с созданием ИАС данных предполагается разработка программных приложений, которые смогут работать либо в конкретной имеющейся среде (с заданной конфигурацией аппаратных средств, топологией сети, используемой архитектурой и т. д.), либо в среде, специально создаваемой для конкретной информационной системы.



Рисунок 4. Схема передачи данных между блоками ИАС для выполнения анализа

При этом система будет считаться успешной, если на момент ее запуска и в течение всего времени ее эксплуатации можно обеспечить [15]:

 требуемую функциональность и степень адаптации к изменяющимся условиям функционирования;

- требуемую пропускную способность;
- требуемое время реакции системы;
- безотказную работу системы;
- простоту эксплуатации и поддержки системы;
- необходимую безопасность.

В связи с вышесказанным, при проектировании ИАС предусматривается, во-первых, определенная гибкость реализуемой системы: последняя должна обладать способностью не просто давать ответы на запросы, которые пользователь задает сегодня, но также в ней должна быть заложена возможность предвидения той информаций, которую он захочет получить завтра. Во-вторых, обеспечивается требуемая пропускная способность и время реакции системы. И, в-третьих, при разработке среды функционирования информационной системы. должна быть гарантирована безотказность и безопасность работы системы, а также простота ее эксплуатации и техническая поддержка в процессе эксплуатации.

Заключение

Предлагаемая структура экспериментальных данных по высокотемпературному взаимодействию коконструкционными материалами риума с энергетического реактора позволит создать функциональную ИАС, которая будет способствовать дальнейшему развитию научно-технических работ в области исследований систем безопасности атомной энергетики. Благодаря быстрому доступу к необходимым данным и результатам исследований, возможности проводить расчеты входных параметров с использованием единого математического аппарата и комплексного анализа выходных параметров, повысится скорость и объем обрабатываемых данных, достоверность сравниваемых параметров, снизится количество ошибок при планировании экспериментов, увеличится повторяемость результатов, необходимых для анализа.

Сохранение научных данных обеспечит их доступность в будущем и откроет возможность оценки изменений свойств материалов с течением времени (например, структурно-фазовые характеристики активной зоны реактора, заключенной в бетонную ловушку после 20 лет выдержки).

Работы по ИАС нацелены на создание эффективного инструмента для архивации данных, математических методов определения входных параметров эксперимента и алгоритмов извлечения полезной информации для принятия решений по физическому моделированию процессов взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с теплоносителем, конструкционными материалами устройства приема расплава и днища реактора.

Работа проводится в рамках Договора на грантовое финансирование с МОН РК по теме проекта AP09260704 «Информационно-аналитическая система данных, полученных при экспериментальном моделировании процессов тяжелой аварии на ядерном реакторе».

Литература

- Бакланов, В.В. Взаимодействие кориума с корпусом водо-водяного энергетического реактора при тяжелой аварии: дис. ... канд. тех. наук: 01.04.07 / Бакланов Виктор Владимирович. – Томск, 2017. – 154 с.
- Nuclear Safety Research in OECD Countries/Support Facilities for Existing and Advanced Reactors / Nuclear Safety NEA/CSNI/R(2007)6 ISBN 978-92-64-99005-0 // OECD PUBLICATIONS, 2 rue André-Pascal, 75775 PARIS CEDEX 16 \ Printed in France. – P. 107.
- Гордон, Б.Г. Проблемы исследований на крупномасшабных экспериментальных установках / Б.Г. Гордон // Теплоэнергетика. – 1992. – № 10. – С. 8–12.
- Haste T.J., K. Trambauer, Degraded Core Quench: Summary of Progress, 1996-1999, NEA/CSNI/R(99)23, February 2000.
- OECD/CSNI Workshop "In-vessel core debris retention and coolability". Summary and conclusions. Garching, Germany, March 3–6, 1998, NEA/CSNI/R(98)21. – Garching, 1998. – 31 p.
- 6. Hofmann, P. Chemical-physical behavior of light water reactor core components tested under severe reactor accident conditions in the CORA facility / P. Hofmann, S.

Hagen, V. Noack, G. Schanz, L. Sepold // Nuclear Technology. – 1997. – V. 118. – P. 200–224.

- In-vessel core degradation in LWR severe accident: A state of the art report, EUR 16695 EN / T.J. Haste [et al.] // Luxembourg: European Commission, 1996. – 246 p.
- WWER-specific features regarding core degradation: status report / Z. Hozer, K. Trambauer, J. Duspiva // NEA/CSNI/R (98)20, 1998. – 36 p.
- Andersona, M.H. Experimental analysis of heat transfer within the AP600 containment under postulated accident conditions / M.H. Andersona, L.E. Herranzb, M.L. Corradini // Nuclear Engineering and Design. – 1998. – V. 185. – Iss. 2–3. – P. 153–172.
- Афров, А.М. Методические особенности обоснования пассивных систем безопасности АЭС с ВВЭР-640 / А.М. Афров, М.Ф. Рогов, В.Г. Федоров, И.В. Кухтевич, В.В. Безлепкин, Ю.А. Мигров, В.Б. Хабенский // Теплоэнергетика. – 1996. – № 11. – С. 16–21.
- Meyer, L. Experiments to investigate the low pressure corium dispersion in EPR geometry / L. Meyer // Proceeding of OECD Workshop on ex-vessel, debris coolability, Karlsruhe, November 15–18, 1999. – Karlsruhe, 2000. – P. 36–44.
- Rouge, S. SULTAN test facility for large-scale vessel coolability in natural convection at low pressure / S. Rouge // Nuclear Engineering and Design. – 1997. – V. 169. – P. 185–195.
- Скалозубов, В.И. Вопросы моделирования тяжелых аварий в корпусных реакторах / В.И. Скалозубов,
 В.Ю. Кочнева, В.Н. Колыханов, Г.Г. Габлая // Ядерная и радиационная безопасность. – 2010. – Т. 4. – № 48. – С. 26–34.
- Journeau, C. Two-dimensional interaction of oxidic corium with concretes: The VULCANO VB test series / C. Journeau, P. Piluso, J.F. Haquet, E. Boccaccio, V. Saldo, J.M. Bonnet, S. Malaval, L. Carénini, L. Brissonneau // Annals of Nuclear Energy. – 2009. – V. 36. – P. 1597– 1613.
- Есин, В.И. Методы разработки баз данных для информационных систем // Вісник Харківського національного університету. – No 1037. – 2012. – С. 64–72.

REFERENCES

- Baklanov, V.V. Vzaimodeystvie koriuma s korpusom vodo-vodyanogo energeticheskogo reaktora pri tyazheloy avarii: dis... kand. tekh. nauk: 01.04.07 / Baklanov Viktor Vladimirovich. – Tomsk, 2017. – 154 p.
- Nuclear Safety Research in OECD Countries/Support Facilities for Existing and Advanced Reactors / Nuclear Safety NEA/CSNI/R(2007)6 ISBN 978-92-64-99005-0 // OECD PUBLICATIONS, 2 rue André-Pascal, 75775 PARIS CEDEX 16 \ Printed in France. – P. 107.

- Gordon, B.G. Problemy issledovaniy na krupnomasshtabnykh eksperimental'nykh ustanovkakh / B.G. Gordon // Teploenergetika. – 1992. – No. 10. – P. 8–12.
- Haste T.J., K. Trambauer, Degraded Core Quench: Summary of Progress, 1996-1999, NEA/CSNI/R(99)23, February 2000.
- OECD/CSNI Workshop "In-vessel core debris retention and coolability". Summary and conclusions. Garching, Germany, March 3–6, 1998, NEA/CSNI/R(98)21. – Garching, 1998. – 31 p.
- Hofmann, P. Chemical-physical behavior of light water reactor core components tested under severe reactor accident conditions in the CORA facility / P. Hofmann, S. Hagen, V. Noack, G. Schanz, L. Sepold // Nuclear Technology. – 1997. – V. 118. – P. 200–224.
- In-vessel core degradation in LWR severe accident: A state of the art report, EUR 16695 EN / T.J. Haste [et al.] // Luxembourg: European Commission, 1996. – 246 p.
- WWER-specific features regarding core degradation: status report / Z. Hozer, K. Trambauer, J. Duspiva // NEA/CSNI/R (98)20, 1998. – 36 p.
- Andersona, M.H. Experimental analysis of heat transfer within the AP600 containment under postulated accident conditions / M.H. Andersona, L.E. Herranzb, M.L. Corradini // Nuclear Engineering and Design. – 1998. – V. 185. – Iss. 2–3. – P. 153–172.
- Afrov, A.M. Metodicheskie osobennosti obosnovaniya passivnykh sistem bezopasnosti AES s VVER 640 / A.M. Afrov, M.F. Rogov, V.G. Fedorov, I.V. Kukhtevich, V.V. Bezlepkin, Yu.A. Migrov, V.B. Khabenskiy // Teploenergetika. – 1996. – No. 11. – P. 16–21.
- Meyer, L. Experiments to investigate the low pressure corium dispersion in EPR geometry / L. Meyer // Proceeding of OECD Workshop on ex-vessel, debris coolability, Karlsruhe, November 15–18, 1999. – Karlsruhe, 2000. – P. 36–44.
- Rouge, S. SULTAN test facility for large-scale vessel coolability in natural convection at low pressure / S. Rouge // Nuclear Engineering and Design. – 1997. – V. 169. – P. 185–195.
- Skalozubov, V.I. Voprosy modelirovaniya tyazhelykh avariy v korpusnykh reaktorakh / V.I. Skalozubov, V.Yu. Kochneva, V.N. Kolykhanov, G.G. Gablaya // Yadernaya i radiatsionnaya bezopasnost'. – 2010. – Vol. 4. – No. 48. – P. 26–34.
- Journeau, C. Two-dimensional interaction of oxidic corium with concretes: The VULCANO VB test series / C. Journeau, P. Piluso, J.F. Haquet, E. Boccaccio, V. Saldo, J.M. Bonnet, S. Malaval, L. Carénini, L. Brissonneau // Annals of Nuclear Energy. – 2009. – V. 36. – P. 1597– 1613.
- Esin, V.I. Metody razrabotki baz dannykh dlya informatsionnykh sistem // Visnik Kharkivs'kogo natsional'nogo universitetu. – No. 1037. – 2012. – P. 64–72.

АҚПАРАТТЫҚ-ТАЛДАУ ЖҮЙЕСІ ТҮРІНДЕГІ ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ РЕАКТОРДЫҢ КОНСТРУКЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРЫМЕН КОРИУМНЫҢ ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ ӨЗАРА ІС-ҚИМЫЛЫ БОЙЫНША ЭКСПЕРИМЕНТТІК ДЕРЕКТЕРДІ ҚҰРЫЛЫМДАУ

А.В. Семенина, Ю.Ю. Бакланова, А.Д. Вурим

ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

КР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалында атом энергетикасының қауіпсіздігі саласындағы зерттеулер 1982 жылдың соңынан жүргізіледі. Бүгінгі таңда осы зерттеулердің нәтижесінде эксперименттік деректердің үлкен көлемі жинақталған, олар ядролық реакторлардың өтпелі және апаттық пайдалану режимдеріндегі бет алысын талдауға арналған есептеу кодтарын құру, тексеру және валидация кезінде, соның ішінде отынның балқуымен ауыр апаттың дамуы кезіндегі реактордың жағдайын талдауға арналған. Сонымен бірге, бұл деректерді қолданудың оң әсері эксперименттік нәтижелерді жинау, өңдеу және сақтау мәселелерін, сондай-ақ ауыр апаттың даму процесінің толық көрінісін жасау үшін жетіспейтін деректерді алу үшін эксперименттерді жоспарлау және жүргізу міндеттерін шешуге жүйелі тәсілдің болмауымен айтарлықтай төмендейді. Осыған байланысты ақпараттық-талдау жүйесі (АТЖ) түрінде негізгі критерийлер бойынша деректерді қорыту оларды сақтау, өңдеу және талдау үшін көп функциялы құрал жасауға және олардың пайдалы қолданылу тиімділігін арттыруға мүмкіндік беретіні айқын болып табылады.

Түйін сөздер: деректердің ақпараттық-талдамалы жүйесі, ауыр апат, эксперименттік модельдеу, ядролық реактор, кориум.

STRUCTURING EXPERIMENTAL DATA ON HIGH-TEMPERATURE INTERACTION BETWEEN CORIUM AND STRUCTURAL MATERIALS OF POWER REACTOR AS INFORMATION-ANALYTICAL SYSTEM

A.V. Semenina, Yu.Yu. Baklanova, A.D. Vurim

RSE NNC RK Branch "Institute of Atomic Energy", Kurchatov, Kazakhstan

The RSE NNC RK branch "Institute of Atomic Energy" has been conducted investigations in the field of nuclear power safety since the late 1982. These investigations have recently resulted in accumulation of a vast amount of experimental data widely applied in creation, verification and validation of calculation codes intended to analyze behavior of nuclear reactors under transient and emergency modes including analysis of reactor conditions in the course of propagation of severe accident with fuel melting. However, a positive effect of application these data has drastically dropped because there is no systematic approach for solution such problems like collection, processing and storing of experimental results along with planning and conducting of the experiments to receive the data that are missed but required for complete understanding of severe accident propagation. In this connection it is obviously that data integration as information-analytical system (IAS) will make it possible to create multifunctional tool for data storing, processing and analysis as well as to get the data much more applicable useful.

Keywords: information and analytical data system, severe accident, experimental modeling, nuclear reactor, corium.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-61-67</u> УДК 004.415.2

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА ДОЗ ВНУТРЕННЕГО ОБЛУЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОКИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Харченко А.А., Шатров А.Н., Жамалдинов Ф.Ф., Айдарханов А.О.

Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

В данной работе представлен обзор возможностей разработанного программного обеспечения (далее ПО) Bioscheme, а также методика расчета дозы внутреннего облучения на примере биокинетической модели из публикации МКРЗ № 78. По сравнению с существующим на сегодняшний день и применяемым в филиале «ИРБЭ» РГП НЯЦ РК программным обеспечением, ПО Bioscheme позволяет решать не только задачи в рамках существующих биокинетических моделей, но также моделировать и автоматически выводить функции поступления, накопления и выведения радионуклидов для случаев нестандартных.

Ключевые слова: доза внутреннего облучения, биокинетические модели, система дифференциальных уравнений, константа скорости перехода, программное обеспечение.

Введение

Одним из важных видов деятельности филиала «Институт радиационной безопасности и экологии» Национального ядерного центра Республики Казахстан (далее «ИРБЭ» РГП НЯЦ РК) является контроль доз внутреннего облучения персонала и населения.

Контроль доз внутреннего облучения у обследуемых лиц сводится к измерениям на счетчике излучения человека, а также к определению активности радионуклидов в биосубстратах человека для дальнейшего расчета дозы внутреннего облучения.

В основе подобных расчетов лежат биокинетические модели радионуклидов и модели пищеварительного и респираторного трактов, разработанные Международной Комиссией по Радиологической Защите (далее МКРЗ). На основе табулированных значений скоростей перехода между отдельными камерами биокинетических моделей строится система дифференциальных уравнений, решения которой представляют собой функции изменения активности радионуклида во времени в отдельных органах или тканях, и функции выведения с мочой или калом.

Ввиду сложности калькуляций, современные методы расчета дозы внутреннего облучения с использованием биокинетических моделей предполагают применение специализированного ПО. Программное обеспечение, применяемое на сегодняшний день в филиале «ИРБЭ» РГП НЯЦ РК, такое как MONDAL3 (National Institute of Radiological Sciences, Япония) или CalcDose 1.1 (филиал «ИРБЭ» РГП НЯЦ РК), имеет в своём наборе заранее выведенные функции поступления, накопления и выведения для ограниченного числа радионуклидов, что не позволяет вносить изменения в структуру биокинетической модели. Наряду с изменением структуры биокинетической модели может возникать необходимость использовать и собственные константы для скоростей переходов, отличные от констант опубликованных МКРЗ, что также невозможно сделать с помощью вышеописанного ПО.

Кроме того, биокинетические модели, разработанные МКРЗ, имеют тенденцию изменяться (актуализироваться) от публикации к публикации. Так, например, различия между моделями пищеварительных трактов, изложенных в публикациях МКРЗ №30 и №100, заключаются в следующем [1]:

 в первой модели пищеварительного тракта поступление рассматривается, начиная с желудка, в последней модели поступление рассматривается, начиная с ротовой полости и пищевода;

 в первой модели толстый кишечник состоит из двух отделов, в последней модели из трех;

 первая модель учитывает поглощение только в тонком кишечнике, последняя на всех участках ЖКТ, на которые имеется информация о поглощении.

Данные различия являются ключевыми, помимо них существует ряд других различий.

На рисунке 1 представлены различия дозовых коэффициентов для ⁹⁰Sr и ²³⁹Pu в рамках моделей МКРЗ № 30 и № 100 при пероральном поступлении [2].

Подобные изменения в биокинетических моделях могут вносить погрешность в результаты, полученные с использованием ПО, расчеты в котором основаны на неактуальной версии модели.

Для решения вышеописанной проблематики необходимо иметь возможность вносить изменения в биокинетическую модель. Это позволило бы как моделировать ситуации вне рамок существующих биокинетических моделей, так и самостоятельно актуализировать данные модели.

Один из вариантов для удовлетворения таких потребностей заключается в приобретении лицензии на специализированное ПО, такое как IMBA Pro Plus (National Radiological Protection Board, Великобритания). Однако, зачастую, специализированное ПО «перегружено» дополнительными функциями и модулями, которые пользователю попросту не нужны. В то же время, необходимые пользователю модули и методики в дорогостоящем ПО могут вовсе отсутствовать.



Рисунок 1. Дозовые коэффициенты для ⁹⁰Sr (a) и ²³⁹Pu (б), полученные в рамках моделей МКРЗ № 30 и № 100. Путь поступления – пероральный

Другим, более бюджетным вариантом является составление биокинетической модели «вручную» и решение полученной системы дифференциальных уравнений для выведения функций изменения активности радионуклида во времени в отдельных органах или тканях уникальных для особого случая. Тем не менее, ввиду большого обилия констант и переменных, данный вариант крайне трудоемок и весьма подвержен человеческому фактору.

Альтернативным вариантом явилась разработка собственного ПО под названием Bioscheme. Преимущество данного варианта заключается не только в том, что отпадает необходимость весьма громоздкой и трудоемкой «ручной» обработки биокинетических моделей, но также и в том, что в собственное ПО можно встроить только тот функционал, который необходим, а в дальнейшем есть возможность добавления новых модулей и методик. Разработка ПО Bioscheme проводилась в рамках стипендии Генерального директора РГП НЯЦ РК.

В рамках данной статьи будет представлена методика расчета доз внутреннего облучения применяемая в филиале «ИРБЭ» РГП НЯЦ РК на примере биокинетической модели из публикации МКРЗ № 78, а также обзор возможностей разработанного ПО Віоscheme в сравнении с ПО, которое ранее применялось для расчета доз внутреннего облучения в филиале «ИРБЭ» РГП НЯЦ РК.

1 МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ДОЗЫ ВНУТРЕННЕГО ОБЛУЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОКИНЕТИ-ЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ [3]

До настоящего времени расчет доз внутреннего облучения вне рамок функционала ПО, используемого в филиале «ИРБЭ», велся следующим образом. На основе значений констант для скоростей перехода между отдельными камерами биокинетической модели строится система дифференциальных уравнений, решения которой являются функциями изменения активности радионуклида во времени в отдельных органах или тканях. Зная, например, активность радионуклида в урине, с помощью выведенной ранее функции можно рассчитать сколько радионуклида поступило в ЖКТ при проглатывании или в лёгкие при вдыхании. Имея таким образом функцию для выведения и данные о поступлении радионуклида, можно рассчитать какое количество радионуклида находилось в организме в течении заданного промежутка времени. Рассчитать дозу внутреннего облучения, имея все вышеуказанные данные, не составит труда.

Рассмотрим методику расчета дозы внутреннего облучения подробнее, на примере биокинетической модели из публикации МКРЗ № 78. На рисунке 2 представлена биокинетическая модель урана, сочлененная с биокинетической моделью ЖКТ.

Каждой камере биокинетической модели присваивается имя функции, которая будет описывать изменение активности во времени. В таблице представлены камеры, входящие в биокинетические модели урана и ЖКТ, а также имена функций, присвоенные им.

Таблица. Камеры и имена функций, описывающие изменения активности во времени

Название камеры	Имя функции
Желудок	<i>x(t)</i>
Тонкий кишечник	<i>y(t)</i>
Верхний толстый кишечник	z(t)
Нижний толстый кишечник	k(t)
Быстрый взаимообмен	a(t)
Промежуточный взаимообмен	b(t)
Устойчивое содержание	<i>c(t)</i>
Печень 1	La(t)
Печень 2	Lb(t)
Плазма	n(t)
Кортикальная поверхность	r(t)
Обменный кортикальный объем	p(t)
Необменный кортикальный объем	<i>o(t)</i>
Трабекулярная поверхность	v(t)
Обменный трабекулярный объем	w(t)
Необменный трабекулярный объем	<i>q(t)</i>
Другие почечные ткани	<i>g(t)</i>
Мочевые пути	Up(t)
Содержимое мочевого пузыря	Ub(t)
Красные кровяные тельца	RBC(t)
Урина	u(t)



Рисунок 2. Биокинетическая модель урана, сочлененная с биокинетической моделью ЖКТ

Далее, на основе скоростей перехода между камерами, составляется система дифференциальных уравнений.

Для удобства расчетов предполагается, что в момент времени t = 0 произошло пероральное поступление урана с активностью 1 Бк. Коэффициент всасывания равен 0,02. Изотоп урана не уточняется. Начальное условие: x(0) = 1, т.е. активность в желудке человека в начальный момент времени равна 1 Бк. Все остальные функции в начальный момент времени равны нулю.

Ниже приведена система дифференциальных уравнений первого порядка, которая описывает изменение активности урана в различных органах и тканях с течением времени. В данном примере все расчеты проводятся относительно взрослого человека.

```
DSolve[\{x'/t\} = -24 \cdot x[t],
y'[t] = 24 \cdot x[t] - 6 \cdot y[t] - 0.122 \cdot y[t],
z'[t] = = 6 \times y[t] - 1, 8 \cdot z[t] + 0,122 \cdot n[t],
k'[t] = = 1.8 \cdot z[t] - 1 \cdot k[t],
 n'[t] = = 0,122 \cdot y[t] - 0,122 \cdot n[t] + 8,32 \cdot a[t] - 10,5 \cdot n[t] +
                          +0,0347 \cdot b[t] - 1,63 \cdot n[t] + 0,000019 \cdot c[t] - 0,0735 \cdot n[t] +
                          +0,092 \cdot La[t] - 0,367 \cdot n[t] + 0,00019 \cdot Lb[t] + 0,00038 \cdot g[t] - 0,000
                           -0,0122 \cdot n[t] - 2,94 \cdot n[t] - 15,43 \cdot n[t] + 0,0693 \cdot r[t] - 0,0122 \cdot n[t] 
                           -1,63 \cdot n[t]+0,0000821 \cdot o[t]+0,0693 \cdot v[t]-2,04 \cdot n[t]+
                          +0,000493 \cdot q[t]+0,347 \cdot RBC[t]-0,245 \cdot n[t],
 La'[t] = = 0.367 \cdot n[t] - 0.092 \cdot La[t] - 0.00693 \cdot La[t],
Lb'[t] = = 0,00693 \cdot La[t] - 0,00019 \cdot Lb[t],
                                                              g'[t] = = 0.0122 \cdot n[t] - 0.00038 \cdot g[t],
a'[t] = = 10,5 \cdot n[t] - 8,32 \cdot a[t],
b'[t] = = 1,63 \cdot n[t] - 0,0347 \cdot b[t],
c'[t] = = 0,0735 \cdot n[t] - 0,000019 \cdot c[t],
 Up'[t] = 2,94 \cdot n[t] - 0,099 \cdot Up[t],
 Ub'[t] = 15.43 \cdot n[t] + 0.099 \cdot Up[t] - 12 \cdot Ub[t],
r'[t] = =1,63 \cdot n[t] - 0,0693 \cdot r[t] - 0,0693 \cdot r[t] + 0,0173 \cdot p[t],
p'[t] = 0.0693 \cdot r[t] - 0.0173 \cdot p[t] - 0.00578 \cdot p[t],
o'[t] = 0.00578 \cdot p[t] - 0.0000821 \cdot o[t].
v'[t] = 2,04 \cdot n[t] - 0,0693 \cdot v[t] - 0,0693 \cdot v[t] + 0,0173 \cdot w[t],
w'/t = 0,0693 · v[t]-0,0173 · w/t]-0,00578 · w[t],
```

 $\begin{aligned} q'[t] &= 0,00578 \cdot w[t] - 0,000493 \cdot q[t], \\ RBC'[t] &= 0,245 \cdot n[t] - 0,347 \cdot RBC[t], \\ u'[t] &= 12 \cdot Ub[t], \\ x[0] &= 1, y[0] &= 0, z[0] &= 0, k[0] &= 0, a[0] &= 0, \\ b[0] &= 0, c[0] &= 0, n[0] &= 0, La[0] &= 0, \\ Lb[0] &= 0, g[0] &= 0, Up[0] &= 0, Ub[0] &= 0, \end{aligned}$

r[0] = 0, p[0] = 0, o[0] = 0, v[0] = 0, w[0] = 0, q[0] = 0, RBC[0] = 0, u[0] = 0,

{*x*[*t*], *y*[*t*], *z*[*t*], *k*[*t*], *La*[*t*], *Lb*[*t*], *c*[*t*], *n*[*t*], *a*[*t*], *b*[*t*], *g*[*t*], *Up*[*t*], *Ub*[*t*], *r*[*t*], *p*[*t*], *o*[*t*], *v*[*t*], *w*[*t*], *q*[*t*], *RBC*[*t*], *u*[*t*]}, *t*]

Коэффициенты перед функциями в правых частях уравнений представляют собой скорости перехода между соответствующими камерами биокинетической модели. Знак минус в правой части уравнения означает, что активность убывает из камеры. Знак плюс – активность поступает в камеру. Всего система включает 21 уравнение. Система уравнений составлена в программе Wolfram Mathematica 9.0.

Результатом решения данной системы уравнений являются функции, которые описывают изменения активности в определенных органах и тканях.

Для примера, ниже представлена функция u(t), описывающая выведение активности с мочой. Функция u(t) имеет следующий вид:

$u(t) = 0,00112691 \cdot e^{-38t} - 0,00634602 \cdot e^{-24t} + $
$+0,0136746 \cdot e^{-12t} + 0,0777452 \cdot e^{-6t} - 0,0985556 \cdot e^{-5,4t} - $
$-0,000121418 \cdot e^{-0.34t} - 0,000443065 \cdot e^{-0.14t} - $
$-0,000119996 \cdot e^{-0,099t} - 0,00311896 \cdot e^{-0,097t} - $
$-0,00136117 \cdot e^{-0.03t} - 0,0013873 \cdot e^{-0.013t} - $ (1)
$-0,000422883 \cdot e^{-0,0005t} - 0,0000144957 \cdot e^{-0,0004t} -$
$0,0000265272 \cdot e^{_{-0,0002t}} - 0,000346504 \cdot e^{_{-0,0001t}} -$
$-0,0000794166 \cdot e^{-0,0001t} + 0,0197967,$
где <i>t</i> – время после поступления, сутки.

Функция u(t) описывает интегральное выведение активности урана с мочой. Т.е. если бы все суточные объемы мочи собирались в одном сосуде, изменение активности в этом сосуде происходило бы согласно функции u(t). На рисунке 3 представлен график функции u(t) [4].



Рисунок 3. График функции u(t)

Как видно функция u(t) асимптотически стремится к величине равной 0,02, т.е. к величине активности, перешедшей из ЖКТ в кровь (поступление 1 Бк, коэффициент всасывания 0,02).

На практике используется не интегральное выведение активности (1), а величина активности в суточной моче на определенный момент времени. Величина активности в суточной пробе мочи на момент времени *t* может быть рассчитана согласно выражению:

$$A_{U}(t) = u(t) - u(t-1)$$

В дальнейшем, для удобства, разница функций u(t) - u(t-1) обозначается как m(t). Т.к. расчеты проводились на поступление с активностью 1 Бк, функция m(t) представляет собой долю активности от начального поступления, которая содержится в суточной моче в различные моменты времени. Функция m(t) для рассматриваемого случая имеет следующий вид:

$$\begin{split} m(t) &= -0,00634602 \cdot e^{-24t} \left(1 - e^{24} \right) + 0,0136746 \cdot \\ \cdot e^{-12t} \left(1 - e^{12} \right) + 0,0777452 \cdot e^{-6t} \left(1 - e^{6} \right) - \\ -0,0985556 \cdot e^{-5,4t} \left(1 - e^{5,4} \right) - 0,000121418 \cdot \\ \cdot e^{-0,34t} \left(1 - e^{0,34} \right) - 0,000443068 \cdot e^{-0,14t} \left(1 - e^{0,14} \right) - \\ -0,000119996 \cdot e^{-0,099t} \left(1 - e^{0,099} \right) - 0,00311896 \cdot \\ \cdot e^{-0,097t} \left(1 - e^{0,097} \right) - 0,00136117 \cdot e^{-0,03t} \left(1 - e^{0,03} \right) - \\ -0,0013873 \cdot e^{-0.013t} \left(1 - e^{0,013} \right) - 0,000422883 \cdot \\ \cdot e^{0,0005t} \left(1 - e^{0,0005} \right) - 0,0000144957 \cdot e^{-0,0004t} \left(1 - e^{0,0004} \right) - \\ -0,0000265272 \cdot e^{-0,0002t} \left(1 - e^{0,0002} \right) - 0,000346504 \cdot \\ \cdot e^{-0,0001t} \left(1 - e^{0,0001} \right) - 0,0000794166 \cdot e^{-0,0001t} \left(1 - e^{0,0001} \right). \end{split}$$

На рисунке 4 представлено изменение активности урана в суточной моче в линейном и логарифмическом масштабе.



Рисунок 4. Изменение содержания урана в суточной моче в зависимости от времени после однократного перорального поступления. Линейный и логарифмический масштабы. Коэффициент всасывания 0,02

Для того, чтобы вывести функцию m(t) для коэффициента всасывания 0.002, необходимо все коэффициенты в функции u(t) разделить на десять. Дальнейшие рассуждения остаются без изменений.

Аналогично рассчитывается функция в любом органе или ткани (легкие, печень, скелет) для любого радионуклида. Сумма функций, описывающих изменение активности в каждом органе или ткани, представляет собой функцию удержания во всем теле.

Эффективная доза внутреннего облучения в случае однократного поступления урана рассчитывается согласно выражению:

$$D=\frac{A_{urina}}{m(t)}\cdot d,$$

где A_{urina} – абсолютная активность в суточной моче на момент времени t; m(t) – функция выведения урана с мочой для того или иного пути поступления (при соответствующих параметрах поступления: коэффициент всасывания, класс растворимости и др.); d – дозовый коэффициент для соответствующего пути поступления.

Величина A_{urina} – определяется экспериментально (независимо каким методом), функция *m*(*t*) рассчитывается с помощью биокинетических моделей, дозовый коэффициент может быть заимствован из библиотеки дозовых коэффициентов МКРЗ.

Время, на которое была рассчитана доза внутреннего облучения, отсчитывается от момента поступления.

При расчете дозы от хронического поступления радионуклида, кроме информации о параметрах поступления (путь поступления, класс растворимости и др.), необходимо знать продолжительность поступления (*T*, сутки) и временной промежуток между окончанием поступления и моментом сдачи суточной пробы мочи в анализ (*b*, сутки).

При расчете дозы внутреннего облучения при хроническом поступлении предполагается, что поступление происходит равномерно. В этом случае хроническое поступление можно представить как суперпозицию однократных поступлений.

Функцию m(t) для хронического поступления можно представить в виде суммы:

$$m_{cron}(T) = \sum_{i=1}^{T} (T+b-i),$$

где T – продолжительность хронического поступления, b – время прошедшее после окончания хронического поступления и момента сдачи суточной пробы мочи. Здесь под знаком суммы стоит функция m(t) для однократного поступления. Для расчета эффективной дозы в случае хронического поступления необходимо иметь непосредственно функциональную зависимость m(t) подобную выражению (2).

Расчет эффективной дозы внутреннего облучения в случае хронического поступления проводится согласно выражению:

$$D = \frac{T \cdot A_{urina}}{\sum_{i=1}^{T} m (T + b - i)} \cdot d$$

где T – период хронического поступления (сутки), A_{u-rina} – активность урана в суточной моче (Бк), b – время, прошедшее после окончания хронического поступления и момента сдачи суточной пробы мочи, d – дозовый коэффициент, соответствующий данному пути поступления (Зв/Бк).

Значение дозового коэффициента, как и в случае однократного поступления, берется из библиотеки дозовых коэффициентов МКРЗ. Важно отметь, что интервал времени, для которого выбирается дозовый коэффициент, не может быть меньше периода хронического поступления. Так, если продолжительность хронического поступления равна 1 году, нельзя использовать дозовые коэффициенты для 1 дня или 1 месяца. Время, на которое рассчитывается доза внутреннего облучения, начинает отсчитываться от начала хронического поступления.

Вышеизложенная методика дает представление о сложности подобных расчетов. Системы дифференциальных уравнений, построенные на основании сочленения нескольких биокинетических моделей (например, респираторный тракт и ЖКТ) могут насчитывать не один десяток уравнений, а количество констант растет пропорционально количеству камер биокинетических моделей. Вывести функцию из уже имеющейся системы дифференциальных уравнений, используя специализированное ПО, такое как Wolfram Mathematica 9.0, не составляет труда. Однако, само составление подобных систем является процессом весьма трудозатратным и сопряжено с ошибками под воздействием человеческого фактора. Разработанное ПО Bioscheme призвано избавить пользователя от трудоемкого процесса компиляции систем дифференциальных уравнений, автоматизируя этот процесс.

2 ОБЗОР РАЗРАБОТАННОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Для обзора особенностей ПО Bioscheme в качестве опорной точки было выбрано ПО MONDAL3. Как уже говорилось ранее, встроенная база данных (далее БД) MONDAL3 содержит уже выведенные функции изменения активности в органах или тканях для ограниченного числа радионуклидов [5], тогда как в ПО Bioscheme на смену готовым функциям пришли константы скоростей переходов между органами и тканями. Функции же изменения активности в органах и тканях выводятся в разработанном ПО автоматически, на основании структуры биокинетической модели, заданной пользователем. Сравнение структуры двух вышеописанных ПО схематично показано на рисунке 5. Для наглядности некоторые блоки схемы были выделены цветом: желтым – блоки схожие по функционалу, но претерпевшие изменения в структуре; зеленым – новые аутентичные блоки.



Рисунок 5. Сравнение структуры ПО MONDAL3 (а) и ПО Bioscheme (б)

Программное обеспечение было создано в интегрированной среде разработки Embarcadero RAD Studio 10.4 и состоит из БД и пользовательского интерфейса для ввода/вывод данных и расчета дозы.

За основу пользовательского интерфейса был взят таковой от ПО MONDAL3, так как он является весьма удобным. В дальнейшем интерфейс будет улучшаться и впоследствии приобретет аутентичность. Так, например, первым улучшением в интерфейсе главного окна программы явилась панель прогресса, а также строка состояния, отображающая статус обработки данных. Главное окно пользовательского интерфейса представлено на рисунке 6.

БД ПО Bioscheme содержит константы для скоростей переходов по данным МКРЗ. Пользовательский интерфейс позволяет выбрать начальные параметры, такие как путь поступления, скорость всасывания и т.д., от которых будет зависеть массив констант, передаваемых из БД на этап обработки данных.

Перед этапом обработки данных пользователь имеет возможность вызвать модальное окно «Биокинетика» (рисунок 7), которое представляет собой графический редактор, позволяющий вносить изменения в структуру биокинетической модели, т.е. удалять/добавлять элементы блок-схемы, описывающей выбранную биокинетическую модель. Данное модальное окно также предоставляет пользователю возможность изменить константы скоростей переходов по своему усмотрению. Первоначальные значения для констант берутся из встроенной БД на основании параметров поступления, заданных пользователем.

Bioschema	- 🗆 X
Файл Настройки Инструменты Помощь	
Радионуклид / Путь поступления и Субъект	
Радионуклид: Сs-137 💌 30.0 лет Г	амма-излучение от Ba-137m (0,661 МэB) 85,1%
Назальный путь поступления	Субъектом является Рабочий
С Пероральный путь поступления С	Субъектом является Население
АМАД или Возраст / Скорость всасывания или Значение f1	Режим поступления
АМАD: 1 микрон	 О Разовое поступление
Скорость всасывания: Тип F - Fast (быстрое)	• Эроническое поступление
Любые виды химических соеднений	С Неравномерное хроническое
Измерение	0-4
Измерение: Урины 💌 График	Разоние часы Редактор ойокинетической модели
Период поступления: 100 дней	Скорость выведения 7,885-04,7,935-1 Бк/д/Бк
Измерено на: 10 день после поступления	Активность при 9,0Е+02 Бк
Активность: 1 Бк/д	Эффекивная доза: 4,3Е-06 Зв
Рассчитать Результаты на печать Сохранить	Эквивалентная доза в тканях
Обработка 35%	

Рисунок 6. Главное окно пользовательского интерфейса ПО Bioscheme

После ввода всех параметров и нажатия кнопки «Рассчитать» на главном окне, программа автоматически составит систему дифференциальных уравнений на основании блок-схемы биокинетической модели и значений констант, полученных из БД или введенных пользователем. Как уже упоминалось ранее, вывод функций изменения активности радионуклида в органах и тканях осуществляется автоматически. На основании выведенных функций программа рассчитывает эквивалентные дозы для каждого органа, вошедшего в биокинетическую модель, а также эффективную дозу и активность в момент поступления.



Рисунок 7. Модальное окно редактора биокинетических моделей

Полученные результаты для выбранных органов или тканей могут быть представлены как в виде таблицы с данными об активности радионуклида на каждый день с момента поступления, так и в виде графиков для функций выведения/удержания. Все результирующие данные, ровно, как и форма с исходными данными могут быть отправлены на печать.

Заключение

Программное обеспечение Bioscheme, разработанное в рамках стипендии Генерального директора РГП НЯЦ РК, представляет собой не столько полезный инструмент для дозиметристов, занимающихся радиационной защитой, сколько базовый и универсальный «конструктор» биокинетических моделей, который позволяет не только вносить изменения в существующие модели МКРЗ, но и моделировать собственные. Подобное ПО может быть полезно, например, в научных изысканиях в области биокинетики.

Разработанное ПО не перестанет быть актуальным ввиду возможности его кастомизации путем изменения биокинетических моделей. Измененные модели могут быть в последствии сохранены в отдельном файле и, при необходимости, загружены в ПО повторно.

Перспективами развития данного ПО будет добавление новых расчетных модулей и методик, таких как метод максимального правдоподобия и других методов математической статистики. Интерфейс будет так же улучшаться и дорабатываться. В качестве ближайшего улучшения следует рассматривать добавление «режима эксперта» в меню настроек главного меню программы, который позволит пользователю просматривать построенную систему дифференциальных уравнений перед выведением функций. Кроме того, ввиду сложности процесса выведения функций изменения активности радионуклидов из систем дифференциальных уравнений, данный процесс весьма ресурсоемок и занимает довольно продолжительный период времени, и его необходимо будет оптимизировать.

Литература / References

- 1. ICRP report No. 100. 2005. p 75.
- R. W. Leggett. Reliability of Current Biokinetic and Dosimetric Models for Radionuclides: A Pilot Study. 2008.
- Individual Monitoring for Internal Exposure of Workers: Replacement of ICRP 54. ICRP 78. Ann ICRP Vol. 27 No. 3–4. 1997.
- 4. David P. Hickman. Technical basis document for internal dosimetry.1991. p 7.
- 5. N. Ishigure. Development of Software for Supporting Internal Dose Estimation. 2004. p 2.

БИОКИНЕТИКАЛЫҚ МОДЕЛДЕРДІ ПАЙДАЛАНУМЕН ІШКІ СӘУЛЕЛЕНУ ДОЗАЛАРЫН ЕСЕПТЕУГЕ АРНАЛҒАН БАҒДАРЛАМАЛЫҚ ҚАМСЫЗДАНДЫРУДЫ ӘЗІРЛЕУ

А.А. Харченко, А.Н. Шатров, Ф.Ф. Жамалдинов, А.О. Айдарханов

ҚР ҰЯО РМК «Радиациялық қауіпсіздік және экология институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

Аталған жұмыста әзірленген бағдарламалық қамсыздандырудың (ары қарай Bioscheme ПҚ) мүмкіндіктеріне шолу, сондай-ақ РҚХК №78 жарияланымынан биокинетикалық модел мысалында ішкі сәулелену дозасын есептеу әдістемесі ұсынылған. ҚР ҰЯО РМК РҚЭИ филиалында қазір қолданыстағы және қолданылатын бағдарламалық қамсыздандырумен салыстырғанда Bioscheme БҚ тек дәстүрлі міндеттерді ғана шешуге мүмкіндік беріп қоймай, сол сияқты стандартты емес жағдайлар үшін радионуклидтердің түсу, жинақталу және шығарылу функцияларын моделдеу және автоматты шығаруға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: ішкі сәулелену дозасы, биокинетикалық моделдер, дифференциалды теңдеулер жүйесі, өту жылдамдығының константасы, бағдарламалық қамсыздандыру.

DEVELOPEMNT OF SOFTWARE TO CALCUALTE INTERNAL EXPOSURE DOSES USING BIOKINETIC MODELS

A.A. Kharchenko, A.N. Shatrov, F.F. Zhamaldinov, A.O. Aidarkhanov

Branch "Institute of Radiation Safety and Ecology" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

This paper provides a review of developed software capabilities (hereinafter Bioscheme software) as well as a calculation procedure for the internal exposure dose the case of the biokinetic model from an ICRP publication No. 78. Compared to the available software applied by the branch IRSE NNC RK, Bioscheme software allows solution to not only conventional tasks but also simulation and automatic derivation of a function of the intake, accumulation, and decorporation of radionuclides in non-ordinary cases.

Keywords: internal exposure dose, biokinetic models, system of differential equations, constant of transfer rate, software.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-68-72</u> УДК 621.039.743

ОБЗОР ЗАРУБЕЖНЫХ ПРАКТИК ПО ОБРАЩЕНИЮ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

^{1,2)} Дикова Л.А., ¹⁾ Минжанова Г.М., ²⁾ Макарова В.А.

¹⁾ Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
²⁾ РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

E-mail: rabotadikova@mail.ru

В статье рассмотрен опыт зарубежных стран по обращению с радиоактивными отходами низкой и средней степени активности. Основной акцент сделан на конструкцию и технические решения эксплуатируемых приповерхностных пунктов хранения/захоронения. По результатам анализа сделан вывод о том, что оптимальным местом расположения хранилищ приповерхностного типа являются действующие радиационно-опасные объекты. *Ключевые слова: радиоактивные отходы, приповерхностные пункты хранения, обращение с радиоактивными отходами.*

Введение

На протяжении долгих лет человечество использует ядерные технологии в мирных целях, это: стерилизация медицинских инструментов и продуктов питания, диагностика и лечения пациентов, разработка улучшенных сельскохозяйственных культур, создание энергии и многое другое.

Эксплуатация ядерных установок и использование радиоизотопов в различных отраслях, привело, в свою очередь, к образованию радиоактивных отходов (PAO), обращение с которыми необходимо производить крайне осторожно. Это связано в первую очередь с их повышенной опасностью для здоровья человека и окружающей среды. При хранении и транспортировке PAO, всегда присутствует опасность попадания радионуклидов в транспортный контейнер, контейнер хранения, в хранилище или окружающую среду. Вместе с тем, при правильном соблюдении условий гарантирующих отсутствие утечки радионуклидов, PAO можно безопасно изолировать и обеспечить их нераспространение.

В настоящее время Казахстан, как и другие страны, обладающие ядерными технологиями, сталкивается с проблемой обращения с радиоактивными отходами, в частности – с твердыми РАО, обладающими низкой и средней степенью активности. Это обусловлено отсутствием установок для окончательной изоляции РАО, а также ограниченной вместимостью существующих пунктов временного хранения. Данный факт придает актуальность вопросам создания новых пунктов хранения РАО, которые отвечали бы международным требованиям безопасности [1–3].

Однако, на сегодняшний день, решение вопросов создания новых хранилищ РАО в Казахстане остается открытым. Основной проблемой здесь является отсутствие опыта промышленного внедрения данных установок. В связи с чем, представляется интересным рассмотреть опыт других стран в вопросах создания и эксплуатации хранилищ для отходов с низким и средним уровнем радиоактивности (OHCVP) разного типа. Что и является целью написания данной работы.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Первое время обращение с РАО было подобным бытовым отходам, не задумываясь о последствиях небрежного обращения их просто захоранивали в землю. Так, в 1944 году в США (Ок-Ридж, штат Теннесси), было проведено первое в мире захоронение РАО. Для этого была выкопана траншея, в которую без какой-либо предварительной обработки были сброшены отходы. Впоследствии, такой метод захоранивания практиковали и другие страны. Только спустя годы, технологии хранения и захоронения РАО перешли на новый уровень. Радиоактивные отходы стали захоранивать в специально оборудованных местах – инженерные хранилища с биологической защитой, которые отвечают за изоляцию радионуклидов и безопасное хранение [4, 5]. Рассматриваемые в данной работе хранилища отходов с низкой (НАО) и средней (САО) радиоактивностью, отвечающие международным требованиям безопасности, представлены в таблице.

Из таблицы видно, что основным типом хранения РАО с низкой и средней степенью активности является приповерхностное хранение. В ряде стран, эти хранилища принимают отходы только установленного типа. Например, Швеция и Франция размещают в своих хранилищах только РАО с короткоживущими радионуклидами. Тогда как Россия, Литва, Венгрия, Великобритания, Финляндия, Чехия и Бельгия размещают в хранилищах отходы, которые также содержат ограниченное количество долгоживущих радионуклидов. Перед размещением в пункты хранения все отходы проходят несколько этапов: сортировка, обработка, кондиционирование, упаковка, далее проводится контроль целостности упаковок, и только после этого они направляются в пункты хранения.

В Российской Федерации по данным на 1 января 2017 года имеются 897 пунктов хранения РАО различного типа [4]. Например, хранилище для твердых РАО, расположенное на промплощадке ФГУП «Радон», Московская область, предназначено для долгосрочной изоляции отходов. Его конструкция состоит из монолитного железобетона высших марок по морозостойкости, прочности и водонепроницаемости. Установка имеет 3 дренажные системы, это дождевая канализация, пристенно-пластовый дренаж и отвод фильтрата. Размер хранилища 170×190 метров, с высотой 6 метров, состоит из 20 типовых автономных хранилищ-модулей, расположенных в виде четырех параллельных рядов по 5 модулей в ряду. Каждый модуль имеет по 6 отсеков. Радиоактивные отходы размещаются в металлические контейнеры, которые в свою очередь помещают в матричный материал – железобетонные контейнеры, а затем при помощи вилочного погрузчика загружаются в модули через боковые проемы. Отходы при этом размещаются в бетонном здании на поверхности земли [5].

Таблица. Установки хранения/захоронения ОНСУР [1–3, 10–21].

	Категория РАО			
Страна	по степени активно- сти	по периоду полу- распада	Тип хранения	Место хранения
Россия		_		Московская область
Франция		коротко- живущие		Об
Испания				Кордоба
Литва	HAO, CAO	_	приповерх-	Стабатишке
Велико- британия		—		Дригг
Финляндия		_	ностное	Ловииса Олкилуото
Швеция		коротко- живущие		Форсмарк
Венгрия		_		Батаапати Пюспёксиладжи
Бельгия		_		Дессель
Чехия		—		Дукованны

Также на промплощадке ФГУП «Радон» имеется временное хранилище колодезного типа. Здесь размещают РАО – отработавшие свой срок закрытые радионуклидные источники и твердые радиоактивные отходы. Конструкция имеет железобетонные отсеки, в которые размещаются отходы. После загрузки отходов в колодцы, они закрываются плитами перекрытия. В зависимости от классификации отходов по удельной активности и периоду полураспада, упаковывают отходы несколькими способами. Отходы низкого и среднего уровня активности хранятся в 200-литровых бочках. Радионуклидные источники, содержащие короткоживущие радионуклиды иммобилизуются в металлические матричные материалы непосредственно в подземных резервуарах, а отходы, содержащие долгоживущие радионуклиды размещают в стальные контейнеры и опускают в колодцы глубиной до 1 метра и перекрываются сверху железобетонными плитами толщиной 0,4 метра [6-8].

Такие страны как Франция, Испания, Литва используют приповерхностные пункты захоронения РАО. Которые состоят из железобетонной конструкции прямоугольной либо квадратной формы с высотой около 8 метров, оснащены передвижным укрытием от атмосферных осадков и подъемно-транспортным оборудованием. Кондиционированные РАО размещают в стальные 200-литровые бочки. Заполнение сооружения происходит ярусно, перед заполнением нового яруса происходит заливка цементным раствором предыдущего слоя. По завершению заполнения, сверху размещается бетонное перекрытие, далее укладывается несколько слоев защиты от попадания влаги [2, 9–11].

Великобритания до 1993 года практиковала захоронение РАО в глубинах океана вдоль береговой линии и в Северной Атлантике. Начиная с 1959 года, в стране эксплуатируется приповерхностный пункт захоронения НАО. Хранилища расположены вблизи населенного пункта Дригг, и используются как для захоронения отходов образующихся на установках атомно-энергетического комплекса, так и образующихся в результате работы медицинского оборудования и исследовательских установок.

В период с 1959 по 1995 гг. в Дригге отходы размещались в нескольких открытых траншеях, облицованных глиной, которые затем были засыпаны слоем почвы. С 1988 года на смену траншейному захоронению пришла система инженерно-оборудованных камер. Данный метод захоронения используется в Дригге и в настоящее время. Основание хранилища имеет естественный биологический барьер из уплотненной глины, покрытый бетонными плитами. В хранилище так же предусмотрена дренажная система, которая позволяет улавливать и отводить воду, не давая ей просочиться в установку. Перед размещением отходов в установку они подвергаются прессованию, затем помещаются в специализированный защитный контейнер. Крупногабаритные отходы заливают раствором цемента непосредственно в камерах захоронения. На этапе закрытия установки, пустоты в камерах захоронения заполняют цементным раствором, а сверху устанавливают 12 слоев различных барьеров безопасности [2-3, 12].

В Финляндии в ходе эксплуатации АЭС Ловииса и Олкилуото образуются РАО, которые хранятся в приповерхностных хранилищах на площадках при атомных станциях [1, 13]. Перед захоронением отходы подвергаются кондиционированию на территории АЭС. Далее ОНСУР транспортируют в пункты захоронения на средней глубине при этих же атомных станциях. В Ловиисе пункт захоронения состоит из двух тоннелей глубиной 110 метров во вмещающих породах из гранита. В Олкилуоте пункт захоронения состоит из двух цилиндрических камер во вмещающих породах из тоналита. Первая камера облицована торкретбетоном и используется для захоронения твердых РАО. Вторая камера выполнена из толстого слоя бетона и используется для захоронения битуминизированных среднеактивных отходов. Обе камеры вместимостью до 16 канистр. Отходы захоранивают в бетонных контейнерах, расположенных на глубине 60-95 метров [2, 13].

Швеция так же, как и Финляндия, хранит РАО в приповерхностных хранилищах на площадках при атомных станциях. Короткоживущие низкоактивные отходы предварительно спрессовывают и упаковывают в бочки, кипы, короба, а так же в контейнеры хранения. Захоронение же производится в пункте окончательной изоляции, состоящий из двух комплексов: наземного и подземного. В наземном пункте производят работы по обработке и кондиционированию РАО, в подземном происходит их размещение в зависимости от типа. Хранилище разделено на 4 камеры, это камеры для захоронения НАО и САО, а так же две камеры для размещения бетонных смесей и ионно-обменных смол. Камера для НАО имеет размеры 160×15×12,5 метров с бетонным основанием, на которой размещают отходы упакованные в бочки или тюки, в два ряда по три штуки друг на друга. Для защиты отходов от попадания воды, камера НАО оснащена подвесным потолком. Камера для САО – бетонкоторая ная конструкция, имеет размеры 160×19,5×16,5 метров и разделена на 15 отсеков. Отходы упаковывают в бетонную конструкцию цилиндрической формы либо в бочки и размещают в отсеки. Единственное отличие между этими камерами в том, что размещение САО производят дистанционно, тогда как НАО размещают при помощи погрузчика с вилочным захватом [4, 15].

В Венгрии. начиная с 1960 года, так же проводились работы по хранению/захоронению РАО. Первоначально местом хранения отходов было недалеко от Будапешта в Солимаре, где находилось временное хранилище РАО. В данной установке НАО хранились в колодцах, которые были из сборных бетонных колец без засыпки. После заполнения колодцев, они заливались бетоном. Но в начале 80-х годов данное хранилище было закрыто, из-за непригодности для долгосрочного хранения РАО, так как при гидрогеологических исследованиях выяснилось, что почвы имеют хорошую водопроницаемость, а подземные воды находятся близко к площадке захоронения.

В 1976 году было построено и введено в эксплуатацию хранилище для ОНСУР, установка располагается в Püspökszilágy (Пюспёксиладжи). Концепция данного приповерхностного захоронения предусматривает окончательную изоляцию РАО. Хранилище имеет несколько раздельных зон – зона хранения и зона утилизации различного типа отходов. В зависимости от типа, отходы размещают в бетонированных траншеях либо в неглубоких скважинах. Зона «А» служит для захоронения РАО. Еще три зоны «В, С, D» используются для временного хранения. Зоны хранения имеют неглубокие скважины-колодцы, глубиной до 6 метров, с диаметром от 40 до 200 мм. Колодцы в зоне «В», изготовлены из нержавеющей стали и расположены внутри монолитной бетонной конструкции. Тогда как, в зоне «D» колодцы изготовлены из углеродистой стали и закрываются защитной крышкой. Радиоактивные отходы упаковываются в металлические бочки, имеющие внутреннее покрытие из пластика [1, 2, 16].

В Бельгии пункты хранения отходов со средним и низким уровнем радиоактивности расположены в Десселе [2]. Площадка имеет ряд зданий для хранения отходов разного типа. Низкоактивные отходы хранятся в зданиях № 150 и 151 [17].

Здание 150, предназначено для хранения остеклованных отходов и имеет железобетонную конструкцию с толщиной стен 25 см. Пол и стены выполнены из гладкого бетона. Внешние размеры здания составляют 60,5×19,7 метров с высотой 7,9 метра и вместимостью 2000 м³. Отходы размещают при помощи вертикальных погрузчиков в упаковках объемом от 400 до 2200 литров и укладываются друг на друга штабелями вертикально, таким образом, что бы верхняя упаковка стояла на двух упаковках нижестоящего слоя. Между штабелями предусмотрено пространство для удобства мониторинга за ними.

Здание 151 используется для хранения битумированных и цементированных отходов и имеет аналогичную конструкцию вместимостью 14 000 м³. Упаковки для отходов используют того же объема, что и в здании 150. Размещение проводят при помощи экранированного вилочного погрузчика, либо с помощью роликового моста с автоматическим управлением для упаковок объемом 400 литров и с ручным управлением для всех остальных видов упаковок.

Все отходы, производимые в Бельгии, подвергаются кондиционированию, и находятся на временном хранении на территории объектов Белгопроцесс, до передачи их в пункт окончательного захоронения, строительство которого в настоящее время ведется [17–18].

Радиоактивные отходы, образующиеся на территории Чехии, хранятся в местах образования или транспортируются в специальные хранилища. Большая часть образующихся отходов относится к короткоживущим с низким и средним уровням радиоактивности. Отходы со средней удельной радиоактивностью хранятся на территории АЭС, а НАО упаковываются в 200 литровые бочки из оцинкованной стали и перемещаются на площадки хранения в г. Дукованны [1, 2].

Комплекс Дукованны введен в эксплуатацию с 1995 года, состоит из 112 хранилищ, 13 из которых используют для НАО. Конструкция хранилищ состоит из бетона, и разделена на помещения для временного складирования и длительного хранения. Для размещения РАО в хранилищах используется мостовой кран. Сами хранилища подразделяются по типу хранения. В помещении первого типа РАО хранятся в колодцах, размером 6×9×11 метров, которые закрывают монолитными плитами из бетона. В помещениях второго типа, хранение РАО производится в бочках на ящичных поддонах. Помещения третьего типа, предназначены для хранения нестандартных РАО, которые сложно кондиционировать [19–21].

Заключение

Как видно из обзора, основным способом хранения ОНСУР, в большинстве из представленных стран, является приповерхностное хранение. Исходя из экологических и экономических аспектов каждая из рассмотренных стран, выбрала подходящие для себя характеристики и типы хранилища. При этом большая часть площадок «временного хранения» по завершению эксплуатационного срока перейдут в статус «захоронения». Для решения проблемы с РАО в Казахстане, необходимо перенять опыт лучших зарубежных практик при создании приповерхностного хранилища. Но сначала, необходимо принять решение о месте расположения будущего хранилища. При этом, в зависимости от характера отходов, при выборе места и проектировании хранилища следует учитывать тектоническую активность, типы почв, глубину залегания подземных вод, прилегающую территорию и т.д. то есть участок хранилища должен, прежде всего, гарантировать безопасность хранения РАО. Опираясь на опыт таких стран как, Чехия, Швеция и Финляндия, следует, что оптимальным местом создания хранилищ являются действующие радиационноопасные объекты, поскольку для строительства хранилищ на их площадках не требуется отчуждение дополнительных территорий. К тому же, инфраструктура для обеспечения физической безопасности хранилища на их территории достаточно развита, что в свою очередь минимизирует затраты на реализацию мероприятий по обращению с РАО.

ЛИТЕРАТУРА

- Нойман В. Утилизация Ядерных отходов в Европейском союзе: Рост объемов и никакого решения / Вольфганг Нойман. – Воронеж. – 2011. – 68 с.
- Цебаковская Н.С. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО / Н. С. Цебаковская, С. С. Уткин, И. В. Капырин и др. – М.: Изд-во «Комтехпринт». – 2015. – 208 с.
- Кьён Вон Хан, Йорма Хейнонен и Арнольд Бонн Ликвидация радиоактивных отходов: мировой опыт и проблемы, бюллетень МАГАТЭ, Т. 39 (№ 1). – 1997, – С. 33–41.
- Пятый национальный доклад Российской Федерации о выполнении обязательств, вытекающих из Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами. – М. – 2017.
- Оценка воздействия на окружающую среду при осуществлении деятельности в области использования атомной энергии «Эксплуатация пунктов хранения радиоактивных отходов и радиационных источников ФГУП «Радон»». – 2020.
- Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами МАГАТЭ, Вена, 2005. – 221 с.
- Сорокин В. Т., Павлов Д. И. Технические аспекты создания регионального пункта захоронения радиоактивных отходов на территории Ленинградской области // Радиоактивные отходы. – 2018. – № 1 (2). – С. 15–20.

- Суханов И. А., Литвиненко А. Г., Сорокин В. Т. Создание пункта захоронения низко- и среднеактивных РАО в Ленинградской области // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. – 2011. – № 1. – С. 53–63.
- Sixth French National Report for the Joint Convention on the safety of the management of spent fuel and on the safety of the management of radioactive waste, October 2017.
- Fifth Spanish National Report Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, October 2014.
- Fifth Lithuanian National Report under the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, VILNIUS, September 2017.
- 12. The United Kingdom's fifth national report on compliance with the obligations of the Joint Convention on the safety of spent fuel management and the safety of radioactive waste management, October 2014.
- 13. Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management. Sixth Finnish National Report as referred to in Article 32 of the Convention. STUK-B 218. Helsinki 2017. 119 pp.
- Sneve M.K., Snihs J.O. Seminar on Waste Treatment and Disposal, Oskarshamn, Sweden. — 1998.
- 15. Sweden's sixth national report under the Joint Convention on the safety of spent fuel management and on the safety of radioactive waste management 2017.
- 16. Sixth National Report of the Hungarian Republic prepared within the framework of the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, 2017.
- 17. National Report of the Kingdom of Belgium for the Sixth meeting of the Contracting Parties to the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, October 2017.
- National Report of the Kingdom of Belgium for the Second meeting of the Contracting Parties to the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, May 2006.
- The Czech Republic National Report under the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, Praha, April 2017.
- OECD/NEA, Radioactive Waste Management Programmes in OECD/NEA Member Countries, Czech Republic, Profile, Organization for Economic Cooperation and Development / Nuclear Energy Agency. — 2013.
- 21. Country Report Czech Republic, National Report on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, October 2014.

REFERENCES

- Noyman V. Utilizatsiya Yadernykh otkhodov v Evropeyskom soyuze: Rost ob"emov i nikakogo resheniya / Vol'fgang Noyman. – Voronezh. – 2011. – 68 p.
- Tsebakovskaya N.S. Obzor zarubezhnykh praktik zakhoroneniya OYaT i RAO / N. S. Tsebakovskaya, S. S. Utkin, I. V. Kapyrin i dr. — Moscow.: Izd-vo «Komtekhprint». – 2015. – 208 p.
- 3. K'en Von Khan, Yorma Kheynonen i Arnol'd Bonn Likvidatsiya radioaktivnykh otkhodov: mirovoy opyt i proble-
my, byulleten' MAGATE, Vol. 39 (No. 1). – 1997. – P. 33–41.

- Pyatyy natsional'nyy doklad Rossiyskoy Federatsii o vypolnenii obyazatel'stv, vytekayushchikh iz Ob"edinennoy konventsii o bezopasnosti obrashcheniya s otrabotavshim toplivom i o bezopasnosti obrashcheniya s radioaktivnymi otkhodami. – Moscow. – 2017.
- Otsenka voždeystviya na okruzhayushchuyu sredu pri osushchestvlenii deyatel'nosti v oblasti ispol'zovaniya atomnoy energii "Ekspluatatsiya punktov khraneniya radioaktivnykh otkhodov i radiatsionnykh istochnikov FGUP "Radon"". – 2020.
- Tekhnologicheskie i organizatsionnye aspekty obrashcheniya s radioaktivnymi otkhodami MAGATE. – Vena. – 2005. – 221 p.
- Sorokin V. T., Pavlov D. I. Tekhnicheskie aspekty sozdaniya regional'nogo punkta zakhoroneniya radioaktivnykh otkhodov na territorii Leningradskoy oblasti // Radioaktivnye otkhody. – 2018. – No. 1 (2). – P. 15–20.
- Sukhanov I. A., Litvinenko A. G., Sorokin V. T. Sozdanie punkta zakhoroneniya nizko- i sredneaktivnykh RAO v Leningradskoy oblasti // Bezopasnost' yadernykh tekhnologiy i okruzhayushchey sredy. – 2011. – No. 1. – P. 53– 63.
- 9. Sixth French National Report for the Joint Convention on the safety of the management of spent fuel and on the safety of the management of radioactive waste, October 2017.
- 10. Fifth Spanish National Report Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, October 2014.
- 11. Fifth Lithuanian National Report under the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, VILNIUS, September 2017.

- 12. The United Kingdom's fifth national report on compliance with the obligations of the Joint Convention on the safety of spent fuel management and the safety of radioactive waste management, October 2014.
- 13. Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management. Sixth Finnish National Report as referred to in Article 32 of the Convention. STUK-B 218. Helsinki 2017. – 119 pp.
- Sneve M.K., Snihs J.O. Seminar on Waste Treatment and Disposal, Oskarshamn, Sweden. – 1998.
- 15. Sweden's sixth national report under the Joint Convention on the safety of spent fuel management and on the safety of radioactive waste management 2017.
- 16. Sixth National Report of the Hungarian Republic prepared within the framework of the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, 2017.
- 17. National Report of the Kingdom of Belgium for the Sixth meeting of the Contracting Parties to the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, October 2017.
- 18. National Report of the Kingdom of Belgium for the Second meeting of the Contracting Parties to the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, May 2006.
- The Czech Republic National Report under the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, Praha, April 2017.
- OECD/NEA, Radioactive Waste Management Programmes in OECD/NEA Member Countries, Czech Republic, Profile, Organization for Economic Cooperation and Development / Nuclear Energy Agency. – 2013.
- 21. Country Report Czech Republic, National Report on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management, October 2014.

РАДИОАКТИВТІ ҚАЛДЫҚТАРМЕН ЖҰМЫС ІСТЕУ ЖӨНІНДЕГІ ШЕТЕЛДІК ТӘЖІРИБЕГЕ ШОЛУ

^{1,2)} Л.А. Дикова, ¹⁾ Г.М. Минжанова, ²⁾ В.А. Макарова

Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық институты, Алматы, Қазақстан РМК «Ядролық физика институты» ҚР ЭМ, Алматы, Қазақстан

Мақалада төменгі және орташа белсенділіктің радиоактивті қалдықтармен жұмыс істеу бойынша шет елдердің тәжірибесі талқыланады. Пайдаланылатын жер үсті сақтау/жою пункттерінің конструкциясы мен техникалық шешімдеріне басты назар аударылды. Талдау нәтижелері бойынша жер үсті түріндегі қойманың оңтайлы орналасуы жұмыс істеп тұрған радиациялық қауіпті объектілер болып табылады деген қорытынды жасалды. *Түйін сөздер: радиоактивті қалдықтар, жер үсті сақтау пункттері, радиоактивті қалдықтармен жұмыс істеу*.

REVIEW OF FOREIGN PRACTICES FOR RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT

1,2) L.A. Dikova, ¹⁾ G.M. Minzhanova, ²⁾ V.A. Makarova

¹⁾ Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan ²⁾ RSE "Institute of Nuclear Physics" ME RK, Almaty, Kazakhstan

The article discusses the experience of foreign countries in the management of radioactive waste of low and medium activity. The main emphasis is placed on the construction and technical solutions of operated near-surface storage / disposal sites. Based on the results of the analysis, it was concluded that the optimal location for near-surface storage facilities are operating radiation hazardous facilities.

Keywords: radioactive waste, near-surface storage facilities, radioactive waste management.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-73-81</u> УДК 534.222.2

THE SYNTHESIS METHODS OF NICKEL OXIDE NANOSTRUCTURES – A BRIEF REVIEW

S.J. Mammadyarova

Baku State University, Baku, Azerbaijan

E-mail: sevinc.memmedyarova@inbox.ru

Supercapacitors, Li-ion batteries, gas sensors, and electrochromic devices are expected to play a major role in the development of sustainable technologies. Recent progress has demonstrated that nanostructured nickel oxides are very promising candidates for efficient energy conversion and storage systems. Recently, there is a growing interest in nickel oxide nanoparticles due to their unique physical and chemical properties. In this work, the synthesis of nickel oxide nanoparticles is primarily categorized with the preparation method. This review also provides a comparative overview of the influence of technological conditions on the properties of nickel oxide nanoparticles.

Keywords: nickel oxide, nanoparticle, crystallite size.

1 INTRODUCTION

In recent years, among transition metal oxides nickel oxide (NiO) nanostructures have attracted much attention owing to their unique optical, electrical, catalytic, and magnetic properties. It is a promising candidate for a wide range of applications like gas sensors, supercapacitor, anode material for Li-ion batteries, catalyst, dye-sensitized photocathodes, optoelectronic devices etc. [1-6]. Moreover, hierarchical porous NiO architectures were found to be effective adsorbents for the removal of congo red (CR) pollutant from wastewater by Zeng et al. [7], which is an important issue to decontaminate the organic dye-containing water from an environmental viewpoint. Flower-like NiO microspheres exhibited maximum adsorption capacity (535 mg g^{-1}) in comparison to other adsorbents for CR [8]. NiO is also considered a potential candidate for application in smart windows, drug delivery and MRI agent [9-10]. Bulk NiO adopts a rock salt structure and it is a p-type semiconductor with a wide band gap in the range of 3.6-4.0 eV [11]. Nanostructured NiO exhibits electronic, dielectric behavior and high reversible capability because of quantum size confinement and high surface energy. NiO with a variety of morphologies such as nanosheets, nanorods, nanowires, hollow microspheres, nanoflowers, nanotubes, nanoplatelets, nanofibers has been reported in the literature [2, 8, 12-17]. Properties change with altering the size, shape and morphology of nanoparticles. So that bulk NiO is antiferromagnetic with a Neel temperature of 523 K, while a reduction in particle size to nanometer-scale results in superparamagnetic, ferromagnetic behavior due to the defects in the crystal lattice. Extensive studies have been carried out to synthesize NiO nanostructures. The preparation methods of NiO nanoparticles include sol-gel, hydrothermal, precipitation, combustion, electrochemical, pulsed laser ablation, electrospinning techniques [16–20] etc. By this review paper, we could get more information about nanostructured nickel oxide, its basic synthesis techniques and applications in many fields.

2 SYNTHESIS METHODS OF NIO NANOPARTICLES

The preparation of NiO nanostructures with control-

led size, shape and morphology have always been the focus of researchers' attention for various applications. Up to date, many attempts have been made to synthesize nanostructured NiO. In this review, we will selectively summarize the main and general synthesis methods of NiO nanoparticles.

2.1 Precipitation method

The precipitation method is simple and inexpensive so that it has the potential for the synthesis of nickel oxide and other transition metal oxides. Particle size can be easily controlled by changing the parameters like concentration of reagent, pH of the solution using this method. This method is based on precipitating the nickel salts with different precipitating agents such as NaOH, NH₃, (NH₄)₂CO₃, NH₄HCO₃, urea, LiOH and ethanolamine [21-27]. The stabilizing agent was not used in most experiments. Xiang Yi Deng [26] synthesized NiO nanoparticles with an average size of 9 nm using NiCl₂·6H₂O and NH₃·H₂O as the raw materials and H₂O as a solvent. It was determined reaction conditions for synthesis in this research work. In another work [27], NiO nanoparticles were synthesized using nickel nitrate hexahydrate and sodium hydroxide as a nickel source and precipitating agent in the presence of various surfactants (polyvinylpyrrolidone, polyethylene glycol and cetyltrimethylammonium bromide). To learn the effect of calcination temperature on particle size, the powders were calcined at 300 °C, 450 °C and 600 °C for 2 h. Particle size increased with increasing calcination temperature. Different surfactants do not affect the morphology of the particles, sphere-like morphology was observed in all cases. The results indicated that CTAB is weaker than the other two stabilizers. Conducting nanocomposite of NiO with polyaniline was obtained in the aqueous medium using polyvinyl alcohol and hydroxypropyl cellulose as a surfactant by Aleahmad et al. [28] They investigated the electrical conductivity and thermal stability of nanocomposite as a function of the NiO concentration in the reaction solution. NiO nanotubes were obtained using dimethylglyoxime as a precipitant. The obtained nanotubes display good antibacterial properties and electrochemical capacitance [29]. Flowerlike NiO nanostructure was synthesized using Ni(NO₃)₂·6H₂O and ammonia as starting materials. The nanostructure was then applied as the modifier of a carbon paste electrode to study electrocatalytic oxidation of choline [30]. Albert Irudayaraj et al. [31] obtained undoped and Fe-doping NiO nanoparticles by this method. For synthesis, 0.5M nickel nitrate and 1M aqueous sodium hydroxide solution were used. The effect of the dopant on the structural, optical and magnetic properties of synthesized nanoparticles had been investigated. According to Vibrational Sample Magnetometer (VSM) results, NiO nanoparticles without Fe doping exhibit superparamagnetic behavior, while Fe-doped NiO nanoparticles exhibit ferromagnetic behavior at room temperature. NiO nanoparticles were prepared using nickel acetate tetrahydrate [Ni (CH₃COO)₂.4H₂O] and NH₃ solutions following calcination at 400 °C for 2 h. Structural and dielectric properties were investigated depending on compositional variability. To vary the composition of NiO, the experiment was also carried out in the presence of 1% H₂O₂. Non-stoichiometric samples (Ni₄₀O₆₀) with cubic structure and near stoichiometric samples (Ni₄₈O₅₂) with amorphous nature were obtained without and with 1% H₂O₂, respectively. The dielectric constant was estimated as 35 and 40 for Ni₄₀O₆₀ and Ni₄₈O₅₂ nanoparticles [32]. Ethylene glycol was used as a solvent and dispersing agent for the synthesis of NiO nanoparticles and the reaction mechanism of the chemical process was proposed [33]. NiO nanoparticles with different sizes were synthesized in the presence of various nickel salts and the impact of anions on the magnetic properties was investigated [22]. It had been determined that using nickel sulfate and nickel acetate lead to smaller crystallite size (~2 nm) and these nanoparticles show higher saturation magnetization ($\sim 1.2-1.8 \text{ emu/g}$), while the use of nickel nitrate or nickel chloride leads to relatively bigger crystallite size (~4-6 nm) showing lower saturation magnetization values ($\sim 0.1-0.4$ emu/g).

2.2 Thermal decomposition method

Thermal decomposition is one of the most known methods to synthesize different metal oxide nanoparticles. El-Kemary et al. [34] successfully synthesized NiO nanoparticles by the reaction of nickel chloride with hydrazine at room temperature and thermal decomposition of the nickel hydroxide (Ni(OH)₂) at ~400 °C. They mainly studied the interactions between NiO nanoparticles and glucose to improve the biomedical applications of NiO. It was revealed that optical properties and stability of glucose changes with NiO nanoparticles. NiO nanoparticles were obtained utilizing only nickel nitrate and polyvinyl pyrrolidone as a precursor and capping agent [35]. The influence of thermal treatment temperature on the particle size, morphology, optical and magnetic properties was investigated. Particle size increased from 15 nm to 35 nm with increasing temperature from 500 to 800 °C. Optical band gaps of nanoparticles were estimated as 3.60, 3.57, 3.55, and 3.51 eV for samples calcined at 500, 600, 700 and 800 °C. Porous cubic nickel oxide nanostructures having excellent electrochemical properties were obtained thermal treatment of nickel oxalate at 350 °C for 10 min [36]. A new precursor nickel octanoate Ni(octa)₂ was proposed by Fereshteh et al. [37] for the synthesis of NiO nanoparticles. Using this method, nanoparticles with a crystallite size of 25 nm were obtained in the presence of oleylamine (C18H37N) and triphenylphosphine ($C_{18}H_{15}P$) as surfactants. Oleylamine acts as both the medium and stabilizing agent. As one type of thermal decomposition, solid-state decomposition was also used for the synthesis of NiO nanostructures. Salavati-Niasari and co-workers [38] reported the synthesis of NiO nanoparticles from nickel-o-phthalate complexes [Ni(pht)(H₂O)₂] and [Ni(pht)₂]. They learned the influence of calcination temperature and metal-to-ligand ratio on the particle size and morphology. The smallest particle size (15 nm) was observed in the condition of Ni/pht = 1:2 precursor at 500 °C calcination temperature, while nanoparticle size increased (29 nm) at 700 °C due to the agglomeration of particles. When the metal to ligand ratio was Ni/pht = 1:1, nanoparticle size was estimated as 24 nm. In this process, O-phthalic acid was used as a chelating ligand. For this reason, in the condition of metal to ligand ratio 1:2 since the number of phthalate

#	Chemical compos.	Structure	Morphology	Particle size (nm)	Remarks (t, pH, C)	Ref.
1	NiO	cubic	nanocrystal	9 NiCl ₂ ·6H ₂ O/NH ₃ ·H ₂ O=1:1.15–1.30, pH=6.5–9.5 (by XRD and TEM) at room temperature, stirring time=20–30 min		[26]
			sphere like	<55 (by SEM)	NiNO ₃ ·6H ₂ O as a source, NaOH (as a precipitator), PVP (as surfactant)	
2	NiO	_		35–45	PEG	[27]
				>45	СТАВ	

Table 1. Synthesis of nickel oxide nanoparticles by precipitation method

Table 2. Synthesis o	of nickel oxide	nanoparticles b	y thermal	decomposition	method
	J	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		···· r · · · · ·	

#	Chemical compos.	Structure	Morphology	Particle size (nm)	Remarks (t, pH, C)	Ref
1	NiO	cubic	plate-like	10–40 (by SEM and TEM)	Ni(II) Schiff base complex as a precursor, T=450 °C for 3 h in air atmosphere	[40]
2	NiO	hexagonal	nanoplate	d=300 thickness=20	T=300 °C for 3 h in air	[41]

molecules is relatively high, metal ions were capped completely. Thus, aggregation of particles was prevented. Spherical NiO nanoparticles in the range of 10-20 nm were prepared by thermal decomposition of NiCl₂(2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline)·H₂O complex at 400 °C [39]. Plate-like shape NiO nanoparticles were synthesized from the nickel (II) Schiff base complex as a new precursor by Khalaji [40].

2.3 Chemical bath deposition (CBD)

CBD is a simple and cost-effective method, which is possible to control the nanoparticle size and film thickness by varying the reagent concentration, pH of the solution, bath temperature and deposition time. In this method, thin films were deposited immersing the substrates vertically in the solution containing precursors. NiO thin films with different morphologies were successfully synthesized on various substrates such as glass, silicon wafer, carbon cloth [42-45]. Generally, for the synthesis of NiO thin films, nickel salt and urea were used as starting materials. On the other hand, reports of NiO films by CBD employing complexing agents such as ammonium and triethanolamine are studied [43]. This method is also convenient for large area deposition with well-specified nano-porosities, which make NiO attractive for applications including dye-sensitized solar cells, electrochemical supercapacitor [44]. For the first time, ternary oxide thin films composed of Ni and Co oxides were deposited on glass and steel substrates by Ezema et al. [45]. For the synthesis, 0.1M of CoSO₄ and NiSO₄ were used as the cobalt and nickel ion sources. The pH of the solution was adjusted to ~12 by ammonia solution. NiO thin films were deposited on a microscopic glass slide at various deposition times using nickel nitrate solution [Ni(NO₃)₂·6H₂O)] as a cationic precursor and urea $[CO(NH_2)_2]$ as a complexing agent by Mitra et al.. The film thickness increased from ~120 nm to ~307 nm with increasing deposition time from 30 min. to 120 min. Particle size and optical band gap energy decreased with increasing deposition time. This is attributed to an enhanced degree of crystallinity and additional energy levels due to the incorporation of more oxygen atoms in the films [46]. Highly porous nickel oxide thin films were successfully synthesized on indium tin oxide (ITO) glass by Xia et al. [47] and electrochromic properties were mainly discussed in this work. It was found that the film annealed at 300 °C showed the high coloration efficiency (CE) of 42 cm² °C⁻¹ at 550 nm, with a variation of transmittance up to 82%. The porous structure plays an important role for the enhancement of electrochromic properties. Using the same precursors, only decreasing their concentration Yang et al. [48] synthesized porous

NiO thin films and it exhibited a high CE value of 99.51 $\mbox{cm}^{2/o}\mbox{C}^{-1}.$

2.4 Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)

Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) is a simple, environmentally friendly and reproducible technique for the deposition of metal oxides in the form of thin films on different substrates. This method is a modified chemical bath deposition (CBD) process and the difference between these methods is that thin films are synthesized by dipping a substrate into separately placed cationic and anionic precursor solutions. Particle size, morphology and film thickness can be easily controlled by varying the precursor concentration, pH of the solution, number of deposition cycles, adsorption, reaction and rinsing time durations. NiO thin films were grown on a glass substrate at room temperature using this method [49]. In this experiment, alkaline solution of nickel chloride (NiCl₂) with ammonia (25-28%) and hot water (90 °C) were used as cationic and anionic precursors, respectively. It has been determined that the film thickness influences structural, optical, electric and surface properties. The porous nanoflake-like structure of NiO thin films was synthesized on stainless steel substrate for supercapacitor applications [50]. To optimize the reaction parameters, the experiment was carried out at various reaction temperatures (318K, 333K, 348K) and time periods (20, 30, 40 seconds). The strongly adherent and uniform thin films were obtained at 333K temperature and time period of 30 seconds. NiO thin films with platelet-type morphology were synthesized on glass substrate using nickel (II) chloride and ammonia as precursors for gas sensor application [51]. K. S. Klepikova et al. deposited NiO and Li-doped NiO thin films with activation energy $E_a = 0.1 \text{ eV}$ and $E_a = 0.25-0.31 \text{ eV}$ on glass substrate using the same precursors. In order to obtain NiO:Li films, the glass substrates covered by NiO films were immersed into lithium hydroxide (LiOH) aqueous solution at room temperature for 20 min following annealed at 550 °C. [52] Sachindranath Das and co-workers used 0.1M nickel nitrate [Ni(NO₃)₂] in ammonium hydroxide (NH₄OH) (pH~9.0) as a cationic precursor and 1% hydrogen peroxide (H₂O₂) maintained at a temperature of 90 °C-100 °C as an anionic precursor for the deposition of NiO thin films [53]. They investigated the influence of the dipping cycle on the structure, morphology and electrochemical performance of NiO films. It has been concluded that thin films deposited at 40 cycles show the highest specific capacitance of 1341 $F \cdot g^{-1}$ as compared to previous results.

Table 3. Synthesis of nickel oxide nanoparticles by a chemical bath deposition method

#	Chemical compos.	Structure	Morphology	Remarks (t, pH, C)	Ref
1	NiO	cubic	porous structure with flakes	0.25M Ni(NO ₃) ₂ and 0.25M urea, pH=5, T=350 $^{\circ}$ C for 2 h in air	[44]
2	NiO	rhombohedral	porous nanoflake	0.37M NiSO ₄ 6H ₂ O, 0.06M K ₂ S ₂ O ₈ and ammonia (20–30%), T=400 °C for 3 h	[48]

#	Chemical compos.	Structure	Morphology	Particle size (nm)	Band gap	Remarks (t, pH, C)	Ref.
1	NiO	cubic	thin film	D = 8.8–9.3 (by XRD) thickness = 125–312 (depending on deposition cycle)	3.7 eV	at room temperature	[49]
2	NiO	cubic	thin film	—	-	0.1M NiCl ₂ ·6H ₂ O was used as a source of Ni, pH=12, onto glass slides	[51]

Table 4. Synthesis of nickel oxide nanoparticles by SILAR method

Table 5. Synthesis of nickel oxide nanoparticles by sonochemical method

#	Chemical compos.	Structure	Morphology	Particle size (nm)	Remarks (t, pH, C)	Ref.
1	NiO	cubic	spherical	D = 20–150 nm (by XRD)	0.1 and 0.2M of Ni(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O, 0.1M NaOH and PEG as surfactant, T=500 °C for 30 min.	[59]
2	NiO	face-centered cubic	spherical	D = 6 nm (250 °C), 21 nm (450 °C), 41 nm (650 °C) [by XRD]	1M NiCl ₂ ·6H ₂ O and 2M NaOH, T=250 °C (450 °C, 650 °C) for 3 h	[60]

2.5 Sonochemical method

The basic principle of sonochemistry is related to the acoustic cavitation phenomenon, which occurs in several steps including nucleation, growth and finally the implosive collapse of bubbles in a liquid medium. This causes local hot spots with a temperature of around 5000 °C under pressures of 500 atm, heating and cooling rates of more than 10¹⁰ K/s and as a result of these extreme conditions high-energy chemical reactions occur. The main advantage of this method is that the nanoparticle size, shape and morphology can be controlled by changing the parameters like ultrasonic power, current density, sonication time, pH and reaction temperature. Ghobadifard et al. synthesized NiO nanoparticles by this method using nickel acetate [Ni(CH₃COO)₂·2H₂O], sodium hydroxide (NaOH) as precursors and polyethylene glycol (PEG) as surfactant [54]. Particle size was influenced by varying the precursor concentration, sonication time and ultrasound power. The smallest size (20 nm) was obtained at 0.1 M solution of nickel salt, 12-18 W ultrasound power and 3 h sonication time. Gas sensing activity of synthesized nanoparticles towards NO2 and CO gases was investigated. NiO nanoparticles were synthesized using nickel sulfate (NiSO₄·6H₂O) and NaOH in the presence of CTAB as stabilizing agent followed by calcination at 600 °C for 2 h. The particle size between 35 nm and 117 nm was reported [55]. Ultrasonic irradiation of mixed aqueous solution of nickel sulfate hexahydrate and urea and then calcination of the NiO_{2.45}C_{0.74}N_{0.25}H_{2.90} precursor at 500 °C for 3 h leads to the formation of porous NiO microsphere [56]. Ultrasound-assisted synthesis of PVA/NiO nanocomposite film was reported by Anbarasan et al. [57] Cubic shape NiO nanoparticles with average crystallite size of ~20 nm were synthesized using 0.1 M nickel nitrate Ni(NO₃)₂ and 0.1 M NaOH followed by calcination of Ni(OH)2 precipitation at 320 °C for 1 h [58].

2.6 Sol-gel method

The sol-gel method is a simple, inexpensive, low-cost technique and this route has been widely used for the

Ni(NO₃)₂·6H₂O, isopropanol alcohol and polyethylene glycol. Triton X-100 $[C_{14}H_{22}O (C_2H_4O)_n]$ was used as a stabilizer to prevent aggregation of particles. The optimum calcination temperature was identified as 450 °C by thermal analysis [18]. Jahromi and co-workers [61] obtained NiO nanoparticles by this method using nickel nitrate and gelatin as precursor and polymerization agent, respectively. They investigated the influence of annealing ambient, including air, O₂ and annealing temperature on structural, morphological and magnetic properties of synthesized nanoparticles. It was concluded that the samples annealed in O₂ atmosphere were more crystalline than the air annealed due to the reduction O-vacancy and strain in the lattice. For this reason, the magnetization of the air-annealed NiO nanoparticles has been found to be higher than the O₂-annealed nanoparticles. Bose et al. [62] reported the synthesis of mesoporous NiO nanosheets by this method using Aerosol-OT, Bis(2-ethyl hexyl) sulfosuccinate sodium salt (AOT) as anionic surfactant. The effect of different amounts of surfactant on the morphology and catalytic activity towards CO oxidation was investigated. 1mmol solution of surfactant was selected as an optimum concentration due to the higher surface area of NiO nanosheet for catalytic oxidation. In another experiment [63] poly(alkylene oxide) block copolymer was used as a surfactant. NiO nanoparticles with a crystallite size of 10.2 nm were synthesized by this method in a gelatin medium. With increasing calcination temperature from 400° C to 700° C, agglomeration was occurred because of the high surface energy of particles and particle size increased to 48.6 nm [64]. Saleh et al. [65] investigated the effect of annealing temperature on the size and electrocatalytic activity of NiO nanoparticles prepared using nickel nitrate and citric acid. The enhancement in electrocatalytic properties was observed for NiO nanoparticles annealed at 200 °C due to the smallest size. Using the same precursors Ying Wu and co-workers

synthesis of NiO nanoparticles due to these characteris-

tics. Spherical NiO nanoparticles with an average diam-

eter of about 32.9 nm were synthesized in the presence of

[66] learned the influence of the ratio of the precursors, pH of the solution, heating rate, calcination temperature and time on physical properties of synthesized NiO nanoparticles. The smallest size (8.1 nm) with the highest surface area (105 m² g⁻¹) was obtained at 400 °C calcination temperature for 4 h in 1 ratio of citric acid to nitrate. NiO thin films were deposited on a glass substrate by a sol-gel spin coating method using nickel acetate [Ni(CH₃COO)₂·4H₂O] and methanol as precursors following sintered between 400 °C and 700 °C [67].

2.7 Hydrothermal/solvothermal method

The hydrothermal method has been widely used for the synthesis of NiO nanostructures with different sizes and morphology. NiO nanowires were successfully synthesized by a hydrothermal reaction of NiCl₂.6H₂O and sodium oxalate (Na₂C₂O₄) at ethylene glycol (EG) media at 200 °C for 24 h [68]. Shah [69] prepared NiO nanoparticles by a soft reaction of nickel powder and water at 100 °C. Organic dispersant or capping agent wasn't used in this experiment and water acted both as a solvent and a source of oxygen. The formation of oxide nanostructure occurred by the evolution of hydrogen gas. It was shown that the reaction time has a significant effect on the particle size and morphology. Nanoparticle size increased with increasing reaction time from 12 h to 24 h. In 36 h of reaction time, changes in morphology were observed from spherical to flower-like. Porous NiO nanoslices, nanoplates and nanocolumns were prepared at three different pH conditions (pH~12, 13, and 14) in an autoclave maintained at 160 °C for 8 h and subsequent calcination of β-Ni(OH)₂ [70]. Morphology and size control of NiO nanoparticles was achieved by hydrothermal route using various precipitating agents such as NH₃ and NaOH [71]. The choice of surfactant plays a critical role according to a report by Zeng et al. [72]. Nanocrystalline NiO nanoplates were formed in an autoclave using nickel sulphate and triethylamine (TEA) [73]. Using urea as a hydrolysis-controlling agent, coralloid nanostructured nickel hydroxide hydrate formed within just 3 minutes by employing microwave-assisted hydrothermal route, which after calcination at 400 °C for 3 h resulted in NiO [74]. V. Rajendran and K. Anandan discussed the optical properties of NiO nanocrystals with different morphologies like spherical, rod and hexagonal obtained using various ionic surfactants like CTAB, sodium dodecyl sulfate (SDS) and PEG by solvothermal method at 180 °C [75]. Selfassembled 3D rose-like NiO nanostructure was prepared by Lai and colleagues utilizing nickel chloride and sodium acetate under solvothermal conditions in the presence of PEG as surfactant [76]. They found that nanoparticle size and morphology were strongly influenced by altering the reaction time and molecular weight of surfactant. Lamellar morphology was observed in the absence of PEG while using surfactant flower-like architecture formed. Small size particles with rod-like morphology were obtained at 100 °C because of the strong adsorption of PEG on the nanoparticle surface and strong coordination between EG and Ni2+ ions. As the temperature was raised to 190 °C, nanoplatelets aggregate into self-assembled rose-like microstructure due to the weak adsorption of surfactant on the crystal surface.

3. CONCLUSION

This review article focuses on the various synthesis techniques of the nickel oxide nanostructures. Seven kinds of typical and most used methods for nickel oxide with different nanostructures are systematically summarized. The precipitation method is very often used to obtain NiO nanostructures because it is a facile and cheap approach. Comparatively, NiO nanoparticles with different morphologies were obtained by the hydrothermal/solvothermal method. The physical and chemical properties of nanoparticles also depend on morphology. However, the disadvantage of this method is that needs high temperature, pressure, and it requires a long reaction time. The main reaction parameters that influence the size, structure, composition, shape and morphology are described above. Temperature and pH play an important role in obtaining nanoparticles.

#	Chemical compos.	Structure	Morphology	Particle size (nm)	Band gap	Remarks (t, pH, C)	Ref.
1	NiO	face-centered cubic	nanoparticle	10±0.2 (by TEM)	—	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O as a source, gelatine, water bath T=80 °C for 12 h	[64]
	2 NiO cubio	iO cubic thin film		cryst. size = 11.02 (400 °C)	3.86 eV		
2			thin film	27.80 (500 °C)	3.69 eV	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O as a source of Ni,	1071
2			DIC THIN TIIM	37.80 (600 °C)	3.60 eV	40 ml methanol, 60 °C for 1 h	
				38.14 (700 °C)	3.47 eV		

Table 6. Synthesis of nickel oxide nanoparticles by sol-gel method

Table 7. Synthesis of	of nickel oxide	nanoparticles by	y hydrothermal/	solvothermal method
-----------------------	-----------------	------------------	-----------------	---------------------

#	Chemical compos.	Structure	Morphology	Particle size (nm)	Remarks (t, pH, C)	Ref.
1	NiO	cubic	nanoplate	96 (by FE-SEM, HR-TEM)	NiSO₄ as a source, 0.01M TEA solution, stirring time=2 h, T=600 °C for 6 h	[73]
2	NiO	cubic	nanowire	d=60 (by SEM)	T=200 °C for 24 h	[68]
3	NiO	_	nanorod	d=2565	Ni foam act both as a substrate and Ni source, T=140 °C for 24 h	[77]

We should pay special attention to the specific surface area, size, and phase purity of the nickel oxide nanostructures. As the size decreases, the specific surface area of the particles increases and it causes more surface reactive sites, which is the main requirement for gas sensor applications. Depending on the application area, the choice of an appropriate synthesis method for NiO nanoparticles with desirable properties is an essential factor.

REFERENCES

- I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, et al. Sensing characteristics of NiO thin films as NO2 gas sensor. Thin Solid Films. 418, 2002, 9–15. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00579-5
- H. Xiao, S. Yao, H. Liu et al. NiO nanosheet assembles for supercapacitor electrode materials. Progress in Natural Science: Materials International. 26, 2016, 271–275. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.05.007
- X. Wang, L. Sun, X. Sun et al. Size-controllable porous NiO electrodes for high-performance lithium ion battery anodes. Materials Research Bulletin. 96, 4, 2017, 533– 537.
- F. Liu, Y. Sang, H. Ma. Nickel oxide as an effective catalyst for catalytic combustion of methane. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 41, 2017, 1–6. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.02.025
- A. Nattestad, M. Ferguson, R. Kerr et al. Dye-sensitized nickel(II)oxide photocathodes for tandem solar cell applications. Nanotechnology 19 (2008). https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/29/295304
- Y. Zhang, Z. Li. Low-temperature fabrication of sol-gel NiO film for optoelectronic devices based on the 'fuel' of urea. Ceramics International. 42, 2016, 6360–6368. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.030
- L. Ai, Y. Zeng. Hierarchical porous NiO architectures as highly recyclable adsorbents for effective removal of organic dye from aqueous solution. Chemical Engineering Journal 215–216 (2013) 269–278. https://doi.org/10.1016/ j.cej.2012.10.059
- Y. Zheng, B. Zhu, H. Chen et al. Hierarchical flower-like nickel(II) oxide microspheres with high adsorption capacity of Congo red in water. Journal of Colloid and Interface Science 504 (2017) 688–696. https://doi.org/ 10.1016/j.jcis.2017.06.014
- G. Bodurov, P. Stefchev, T. Ivanova et al. Investigation of electrodeposited NiO films as electrochromic material for counter electrodes in "Smart Windows". Materials Letters 117 (2014) 270–272. https://doi.org/10.1016/j.matlet. 2013.11.118
- J. F. K. Cooper, A. Ionescu, R. M. Langford et al. Core/shell magnetism in NiO nanoparticles. Journal of Applied Physics 114, 083906 (2013). https://doi.org/10. 1063/ 1.4819807
- O. Seo, A. Tayal, J. Kim et al. Tuning of structural, optical band gap, and electrical properties of room-temperaturegrown epitaxial thin films through the Fe₂O₃:NiO ratio. Scientific Reports. (2019) 9:4304. https://doi.org/10.1038/ s41598-019-41049-9
- K. Kaviyarasu, E. Manikandan, J. Kennedy et al. Synthesis and characterization studies of NiO nanorods for enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials. Ceramics International. 42, 7, 2016, 8385–8394. https://doi.org/10.1016/ j.ceramint. 2016.02.054

- Z. Y. Wu, C. M. Liu, L. Guo. Structural Characterization of Nickel Oxide Nanowires by X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 2512–2515.
- 14. H. Yang, J. Zou. Controllable preparation of hierarchical NiO hollow microspheres with high pseudo-capacitance. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 28, 2018, 1808–1818. https://doi.org/10.1016/S1003-6326 (18)64825-3
- S. A. Needham, G. X. Wang, H. K. Liu. Synthesis of NiO nanotubes for use as negative electrodes in lithium ion batteries. Journal of Power Sources. 159, Issue 1, 13 2006, 254–257. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.025
- 16. V. Sudha, S. M. Senthil Kumar, R. Thangamuthu et al. Synthesis and characterization of NiO nanoplatelet and its application in electrochemical sensing of sulphite. Journal of Alloys and Compounds. 744, 2018, 621–628. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.098
- S. R. Hosseini, S. Ghasemi, M. Kamali-Rousta. Preparation of NiO nanofibers by electrospinning and their application for electro-catalytic oxidation of ethylene glycol. International journal of hydrogen energy 42 (2017) 906–913. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.116
- N. N. Mohd Zorkipli, N. H. Mohd Kaus, A. A. Mohamad. Synthesis of NiO Nanoparticles through Sol-gel Method. Procedia Chemistry 19 (2016) 626–631. https://doi.org/ 10.1016/j.proche.2016.03.062
- 19. S. V. Ganachari, R. Bhat, R. Deshpande et al. Synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticles by selfpropagating low temperature combustion method. Recent Research in Science and Technology 2012, 4(4): 50–53.
- 20. K. S. Khashan, G. M. Sulaiman, A. H. Hamad et al. Generation of NiO nanoparticles via pulsed laser ablation in deionised water and their antibacterial activity. Appl. Phys. A (2017) 123:190 DOI 10.1007/s00339-017-0826-4
- 21. P. A. Sheena, K. P. Priyanka, N. Aloysius Sabu. Effect of calcination temperature on the structural and optical properties of nickel oxide nanoparticles. nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2014, 5 (3), P. 441–449.
- 22. V. Ranga Rao Pulimi, P. Jeevanandam. The effect of anion on the magnetic properties of nanocrystalline NiO synthesized by homogeneous precipitation. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 2556– 2562. https://doi.org/10.1016/j.jmmm. 2009.03.039
- L. Xiang, X. Y. Deng, Y. Jin. Experimental study on synthesis of NiO nanoparticles. Scripta Materialia 47(2002) 219–224.
- 24. J. Zhao, Y. Tan, K. Su et al. A facile homogeneous precipitation synthesis of NiO nanosheets and their applications in water treatment. Applied Surface Science (2015), 337, 111–117. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015. 02.071
- 25. M. Arif, A. Sanger, M. Shkir. Influence of interparticle interaction on the structural, optical and magnetic properties of NiO nanoparticles. Physica B: Condensed Matter 552 (2019) 88–95. https://doi.org/10.1016/ j.physb.2018.09.023
- 26. Xiang Yi Deng. Reaction in solution and Competitive balance of nano-NiO by ammonia precipitation. Solid State Phenomena Vols. 121–123 (2007) 359–362. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.121-123.359
- 27. Y. Bahari Molla Mahaleh, S. K. Sadrnezhaad, and D. Hosseini. NiO Nanoparticles Synthesis by Chemical

Precipitation and Effect of Applied Surfactant on Distribution of Particle Size. Journal of Nanomaterials, 2008, 1–4. https://doi.org/10.1155/2008/470595

- M. Aleahmad, H. G. Taleghania, H. Eisazadeh. Preparation and characterization of PAn/NiO nanocomposite using various surfactants. Synthetic Metals 161 (2011) 990–995. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.03.005
- H. Pang, Q. Lu, Y. Li. Facile synthesis of nickel oxide nanotubes and their antibacterial, electrochemical and magnetic properties. Chem. Commun., 2009, 7542–7544. https://doi.org/10.1039/b914898a
- N. Sattarahmady, H. Heli, R. Dehdari Vais. A flower-like nickel oxide nanostructure:Synthesis and application for choline sensing. Talanta119(2014)207–213. https://doi. org/10.1016/j.talanta.2013.11.002
- R. Krishnakanth, G. Jayakumar, A. Albert Irudayaraj. Structural and Magnetic Properties of NiO and Fe-doped NiO Nanoparticles Synthesized by Chemical Co-precipitation Method. Materials Today: Proceedings 3 (2016) 1370–1377.
- B. Gokul, P. Matheswaran, K. M. Abhirami. Structural and dielectric properties of NiO nanoparticles. Journal of Non-Crystalline Solids 363 (2013) 161–166. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.007
- D. Ai, Xiaming Dai, Qingfeng Li et al. Synthesis of NiO nanoparticles in ethylene glycol. China Particuology 2 (2004) 157–159.
- M. El-Kemary, N. Nagy, I. El-Mehasseb. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose. Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 1747–1752. https://doi.org/10.1016/ j.mssp.2013.05.018
- 35. M. Hashem, E. Saion, N. M. Al-Hada. Fabrication and characterization of semiconductor nickel oxide (NiO) nanoparticles manufactured using a facile thermal treatment. Results in Physics 6 (2016) 1024–1030. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.031
- 36. S. Wang, H. Pang, Hang Zhang. Synthesis of porous cubic nickel oxide nanostructures and their electrochemical property. Advanced Materials Research Vols. 557–559 (2012) 628–631. https://doi.org/10.4028/www.scientific. net/ AMR.557-559.628
- 37. Z. Fereshteh, M. Salavati-Niasari, K. Saberyan. Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles from Thermal Decomposition of a New Precursor. J Clust Sci (2012) 23:577–583. https://doi.org/10.1007/s10876-012-0477-8
- M. Salavati-Niasari, F. Mohandes, F. Davar. Preparation of NiO nanoparticles from metal-organic frameworks via a solid-state decomposition route. Inorganica Chimica Acta 362 (2009) 3691–3697. https://doi.org/10.1016/j.ica.2009. 04.025
- 39. A. Barakat, M. Al-Noaimi, M. Suleiman. One Step Synthesis of NiO Nanoparticles via Solid-State Thermal Decomposition at Low-Temperature of Novel Aqua (2,9dimethyl-1,10-phenanthroline)NiCl₂ Complex. Int. J. Mol. Sci. 2013, 14, 23941–23954. https://doi.org/10.3390/ijms 141223941
- 40. A. D. Khalaji. Nickel Oxide (NiO) nanoparticles prepared by solid-state thermal decomposition of Nickel (II) schiff base precursor. Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, 48 (2015) 1–4.
- 41. Z. Zhu, J. Ping, X. Huang et al. Hexagonal nickel oxide nanoplate-based electrochemical supercapacitor. J Mater

Sci (2012) 47:503–507. https://doi.org/10.1007/s10853-011-5826-8

- 42. R. Zhang, J. Liu, H. Guo et al. Hierarchically porous nickel oxide nanoflake arrays grown on carbon cloth by chemical bath deposition as superior flexible electrode for supercapacitors. Materials Letters, 136, 2014, 198-201. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.037
- 43. M. Martínez-Gil, M.I. Pintor-Monroy, M. Cota-Leal. Influence of annealing temperature on nickel oxide thin films grown by chemical bath deposition. Materials Science in Semiconductor Processing 72 (2017) 37–45. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.021
- 44. A. I. Inamdar, Y. Kim, S. M. Pawar. Chemically grown, porous, nickel oxide thin-film for electrochemical supercapacitors. Journal of Power Sources 196 (2011) 2393– 2397.
- 45. S. U. Offiah, A. C. Nwanya, S. C. Ezugwu. Chemical Bath Synthesis and physico-chemical Characterizations of NiO-CoO Composite Thin Films for Supercapacitor applications. Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 5837–5848.
- 46. M. R. Das, A. Mukherjee and P. Mitra, Structural, Optical and ac electrical characterization of CBD synthesized NiO thin films: Influence of thickness, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 93, 2017, 243–251. https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.06.018
- X. H. Xia, J. P. Tua, J. Zhang et al. Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition. Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 628–633. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008. 01.009
- 48. H. Yang, J-H. Yu, H. Jin Seo et al. Improved electrochromic properties of nanoporous NiO film by NiO flake with thickness controlled by aluminum, Applied Surface Science 461(2018), 88–92.
- Y. Akaltun, T. Çayır. Fabrication and characterization of NiO thin films prepared by SILAR method. Journal of Alloys and Compounds 625 (2015) 144–148. https://doi. org/10.1016/j.jallcom.2014.10.194
- 50. G. S. Gund, C. D. Lokhande, H. S. Park, Controlled synthesis of hierarchical nanoflake structure of NiO thin film for supercapacitor application, Journal of Alloys and Compounds, 741(2018), 549–556. https://doi.org/10.1016/j. jallcom.2018. 01.166.
- 51. S. U. Mutkule, S. T. Navale, V. V. Jadhav et al. Solutionprocessed nickel oxide films and their liquefied petroleum gas sensing activity. Journal of Alloys and Compounds 695 (2017) 2008–2015. https://doi.org/10.1016/j.jallcom. 2016.11.037
- 52. N. P. Klochko, K. S. Klepikova, D. O. Zhadan et al. Structure, optical, electrical and thermoelectric properties of solution processed Li-doped NiO films grown by SILAR. Materials Science in Semiconductor Processing 83 (2018) 42–49. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018. 04.010
- 53. M. R. Das, A. Roy, S. Mpelane et al. Influence of dipping cycle on SILAR synthesized NiO thin film for improved electrochemical performance. Electrochimica Acta, 273 (2018), 105–114. https://doi.org/10.1016/j.electacta. 2018.04.024
- 54. M. Ghobadifard, M. Mahmoudi, M. Khelghati. Sonochemical Synthesis, Characterization and Gas Sensing Properties of NiO Nanoparticles. J. Nano. Adv. Mat. 3 (2015) 107–114. https://doi.org/10.12785/jnam/030204

- 55. S. Ata, A. Tabassum, M. I. Din. Novel sonochemical single step fabrication of NiO nanoparticles. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 11 (2016) 65–80.
- 56. W. Zhu, A. Shui, L. Xu. Template-free sonochemical synthesis of hierarchically porous NiO microsphere. Ultrasonics Sonochemistry 21 (2014) 1707–1713. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.026
- 57. S. Gandhi, N. Nagalakshmi, I. Baskaran. Synthesis and Characterization of Nano-Sized NiO and Its Surface Catalytic Effect on Polyvinyl alcohol. Journal of Applied Polymer Science 118 (2010) 1666–1674. https://doi.org/ 10.1002/ app.32570
- S. M. Meybodi, S.A. Hosseini, M. Rezaee. Synthesis of wide band gap nanocrystalline NiO powder via a sonochemical method. Ultrasonics Sonochemistry 19 (2012) 841–845. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.11.017
- A. Aslani, V. Oroojpour, M. Fallahi. Sonochemical synthesis, size controlling and gas sensing properties of NiO nanoparticles. Applied Surface Science 257 (2011) 4056–4061. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.174
- 60. N. Duraisamy, A. Numan, S.O. Fatin et al. Facile sonochemical synthesis of nanostructured NiO with different particle sizes and its electrochemical properties for supercapacitor application, Journal of Colloid and Interface Science, 471 (2016), 136–144. https://doi.org/10.1016/ j.jcis.2016.03.013
- A. Jafari, S. P. Jahromi, K. Boustani. Evolution of structural and magnetic properties of nickel oxide nanoparticles: Influence of annealing ambient and temperature. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 469 (2019) 383–390. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.005
- P. Bose, S. Ghosh, S. Basak et al. A facile synthesis of mesoporous NiO nanosheets and their application in CO oxidation. Journal of Asian Ceramic Societies 4 (2016) 1– 5. https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.01.006
- 63. L. Gaik Teoh and Kun-Dar Li. Synthesis and Characterization of NiO Nanoparticles by Sol Gel Method. Materials Transactions 53 (2012) 2135–2140. https://doi.org/10. 2320/matertrans.M2012244
- 64. S. P. Jahromi, N. M. Huang, M. R. Muhamad et al. Green gelatine-assisted sol–gel synthesis of ultrasmall nickel oxide nanoparticles. Ceramics International 39 (2013) 3909–3914. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012. 10.237
- 65. A. S. Danial, M. M. Saleh b, S. A. Salih. On the synthesis of nickel oxide nanoparticles by sol-gel technique and its electrocatalytic oxidation of glucose. Journal of Power Sources 293 (2015) 101–108. https://doi.org/10.1016/ j.jpowsour.2015.05.024
- 66. Y. Wu, Y. He, T. Wu et al. Influence of some parameters on the synthesis of nanosized NiO material by modified

sol-gel method. Materials Letters 61 (2007) 3174–3178. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.018

- 67. S. R. Nalage, M. A. Chougule, S. Sen et al. Sol-gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization. Thin Solid Films 520 (2012) 4835–4840. https://doi.org/ 10.1016/ j.tsf.2012.02.072
- T. T. Le Dang, M. Tonezzer, Polycrystalline NiO nanowires: scalable growth and ethanol sensing, Procedia Engineering 120 (2015) 427–434. https://doi.org/10.1016/ j.proeng. 2015.08.658
- 69. M. A. Shah. A Versatile Route for the Synthesis of Nickel Oxide Nanostructures Without Organics at Low Temperature. Nanoscale Res Lett (2008) 3:255–259. https://doi. org/10.1007/ s11671-008-9147-z
- X. Zhang, W. Shi, J. Zhu et al. Synthesis of Porous NiO Nanocrystals with Controllable Surface Area and Their Application as Supercapacitor Electrodes. Nano Res. 2010, 3(9): 643–652. https://doi.org/10.1007/s12274-010-0024-6
- M. Carbone, E. M. Bauer, L. Micheli. NiO morphology dependent optical and electrochemical properties, Colloids and Surfaces A 532 (2017) 178–182. https://doi.org/ 10.1016/j.colsurfa.2017.05.046
- S. Liu, W. Zeng, T. Chen. Synthesis of hierarchical flower-like NiO and the influence of surfactant. Physica E, 85 (2017) 13–18. https://doi.org/10.1016/j.physe.2016. 08.016
- A. Santhoshkumar, H. P. Kavitha, R. Suresh, Hydrothermal Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of NiO Nanoparticles, Journal of Advanced Chemical Sciences 2(2) (2016) 230–232.
- 74. T. Lai, Y. Lai, J. Yu et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of coralloid nanostructured nickel hydroxide hydrate and thermal conversion to nickel oxide. Materials Research Bulletin 44 (2009) 2040–2044. https://doi.org/ 10.1016/ j.materresbull.2009.04.017
- V. Rajendran, K. Anandan. Different ionic surfactants assisted solvothermal synthesis of zero-, three and onedimensional nickel oxide nanostructures and their optical properties, Materials Science in Semiconductor Processing 38 (2015) 203–208. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015. 03.058
- 76. L. Wang, Y. Zhao, Q. Lai et al. Preparation of 3D roselike NiO complex structure and its electrochemical property, Journal of Alloys and Compounds 495 (2010) 82–87. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.091
- 77. Y. Jiang, Z. Jia, W. Zhang et al. In Situ Hydrothermal Synthesis of Nickel Oxide Nanostructures by Thermal Decomposition and its Electrochemical Property. J. Inorg. Organomet Polym. (2013) 23:1043–1047. https://doi.org/ 10.1007/s10904-013-9877-y

НИКЕЛЬ ОКСИДІНІҢ НАНОҚҰРЫЛЫМДАРЫН СИНТЕЗДЕУ ӘДІСТЕРІ – ҚЫСҚАША ШОЛУ

С.Дж. Мамадьярова

Баку мемлекеттік университеті, Баку, Әзірбайжан

Суперконденсаторлар, литий-ионды батареялар, газ қадағалары және электрохроматикалық құрылғылар тұрақты технологияны дамытуда маңызды рөл атқарады деп күтілуде. Кейінгі кезде қол жеткізілген прогресс наноқұрылымды никель оксидтерінің энергияны конверсиялау мен сақтаудың тиімді жүйелері үшін келешегі бар кандидат екенін көрсетті. Соңғы уақытта никель оксидінің нанобөлшектеріне олардың ерекше физикалық және химиялық қасиеттеріне байланысты қызығушылық артып келеді. Бұл жұмыста никель оксидінің нанобөлшектерінің синтезі ең алдымен өндіріс әдісімен жіктеледі. Сондай-ақ бұл жұмыста технологиялық жағдайлардың никель оксиді нанобөлшектеріне әсері туралы салыстырмалы шолу жасалған. *Түйін сөздер:* никель оксиді, нанобөлшектер, кристалл көлемі.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР ОКСИДА НИКЕЛЯ – КРАТКИЙ ОБЗОР

Маммадьярова С.Дж.

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Предполагается, что суперконденсаторы, ионно-литиевые батареи, газовые датчики и электрохроматические устройства будут играть важную роль в разработке устойчивых технологий. Достигнутый в последнее время прогресс показал, что наноструктурированные оксиды никеля являются весьма перспективными кандидатами для эффективных систем преобразования и хранения энергии. В последнее время интерес растет к наночастицам оксида никеля ввиду их уникальных физических и химических свойств. В данной работе синтез наночастиц оксида никеля в первую очередь классифицируется методом получения. В данном обзоре также дается сравнительный обзор влияния технологических условий на свойства наночастиц оксида никеля. *Ключевые слова:* оксид никеля, наночастицы, кристаллический размер.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-1-82-84</u> УДК 533.9.082

EXPERIMENTAL STUDY OF THE MECHANISM EROSION MATERIALS EXPOSED TO LOW PLASMA POWER FLOWS

¹⁾ Zh.M. Moldabekov, ¹⁾ A.M. Zhukeshov, ²⁾ V.Ya. Nikullin, ²⁾ A.A. Ereskin, ¹⁾ A.T. Gabdullina, ¹⁾ A.U. Amrenova

¹⁾ al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan ²⁾ P.N. Lebedev Physical Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

In this paper, a low activation of ferritic-austentic steel was studied when it was exposed with plasma. The experiment was carried out on a plasma focus device with energy of 1.9 kJ, with a pressure of 2.5 torr of deuterium. AFM analysis shows that cracks up to 2 microns and holes from 81 to 281 nm are found on steel surfaces. The mechanism of the occurrence of erosion of low-activation ferritic-austentic steel is also indicated. It is established that the mechanism of erosion depends on the momentum.

Keywords: plasma surface, cracks, droplet ejection, erosion, irradiation materials.

INTRODUCTION

One of the most important tasks of plasma physics [1] is to study the resistance of materials of the first wall, the divertor and other nodes of the thermonuclear reactor to stationary plasma-thermal effects with a capacity of up to 20 mW/m² and intense pulsed duration of 0.1–10 ms and a power of 1–10 GW/m² [1–3]. Many of the basic problems investigated and solved but one of the main problems still not enough investigated is connected with material science and radiation nuclear physics [1–12]. They are long lasting irradiation and heat loads that are generated in the fusion devices affect the construction materials and appearance different of defects on the surface materials. After long lasting radiations it leads to erosion of the protective coatings of the divertor and the first wall of the thermonuclear reactor [5].

In [3, 8] work showed that stainless steels were developed to reduce the ability to be activated by neutrons and plasma. Also, the important note of the work is connected with the fact that tungsten is plasma-facing material in ITER, whereas ferritic-martensitic steels are used as plasma-facing materials in thermonuclear devices and intended for structural components of ITER. Furthermore, these steels may be more perspective for use in the following modern generation of nuclear fusion devices of both types – with inertial and magnetic plasma confinement. Austenitic steels are utilized in working chambers of these devices.

Macroscopic erosion, characterized by lower specific energy values, is more dangerous than evaporation and sputtering [4–6]. In the case of all metals, including austenitic steels resulting from plasma exposure lead to the formation of cracks, deterioration of thermal conductivity, and the release of particles of matter into the vacuum chamber [7]. In [6–7] were shown that the main factor leading to damage to materials under the influence of plasma is thermal loads that lead to melting of the irradiated surface layers, erosion of materials (loss of mass during evaporation), the formation of various types of surface defects and micro cracks. To clarify the physical process of the interaction of intense plasma flows with protective materials and obtain vital experimental data, it is impossible to construct and verify computational and theoretical models of the phenomena occurring. It is necessary to conduct model experiments. This paper will consider the formation of different types of damage to the surface of materials when irradiated with pulsed plasma flows of high power and shows that this can cause deep erosion of the material, the most dangerous at relatively low power flows.

EXPERIMENTAL SETUP AND METHOD OF INVESTIGATION

Dense Plasma Focus device may be suitable for fusion first wall studies and its related material researches. As is well-known plasma focus devices are sources of high energy ions [6], electrons, x-rays and neutrons [7-8] and intense bursts of fast plasma streams. The experimental work irradiation of specimens was carried out using PF-4 device which cylindrical coaxial electrodes: anode and cathode (length of anode and cathode 33 mm and 38 mm respectively) [2, 4]. The insulator used is a 31 mm long ceramic. The energy storage system of the PF-4 includes a capacitor bank of capacitance 20 μ F with a working voltage of 10-20 kV and 2.6-280 nH. High voltage is switched using a controllable discharger (airfilled). The results in this work were obtained by charging the capacitor bank at 14-18 kV. Deuterium was used as the working gas at a pressure of about 1-3 torr.

As specimens were used flat square plates of 10×10 mm size made of 10Cr12Mn20W stainless steel. To eliminate edge effects, sample sizes were chosen so that they completely blocked the plasma flow. The thermal load Q in each sample was gradually increased from 50 to 230 J/cm². Irradiation of targets was carried out with a normal fall of the plasma flow to the surface. To adjust the experiment after each impact the sample target was removed from the working chamber setup for measurement of mass loss and analysis by atomic force microscopy (AFM), x-ray analysis (RSA) and scanning electron microscopy (SEM).



b)





e)

Figure. The microscope investigation result of 10Cr12Mn20W stainless steel irradiated in the PF-4 device by deuterium plasma: specimen of appearance after 10-pulse plasma exposed (a); scanning electron microscopy: 10 pulses (b), 20 pulses (c), 30 pulses (d); atom force microscopy: 20 pulses (e)

RESULTS AND DISCUSSION

Erosion studies of materials in middle-power pulsed discharges have been completed. In figure present electron photos of irradiated surfaces of the steels obtained using the scanning electron and atom force microscope. They contain the following defects: mainly melting, pores, droplets and spots of copper redeposited from the DPF anode (b, c). After irradiation surface of the specimens formed wave-like relief, resulting in process remelting, evaporation and sputtering etc. [10, 12, 13]. Analysis of the surface materials shows that erosion of the melt layer occurs mainly due to two erosion mechanisms: due to the ejection of metal drops from the target surface and due to the movement of the melt along the target surface.

The macroscopic mechanism of erosion materials which occur droplet ejection might be determined by weighting and reducing the specimen thickness of the targets before and after the plasma exposure. The results of weighing the steel specimens and a calculation of the layer thickness d evaporated before and after plasma irradiations presents in table. Melt motion leads to displacement of the material along the surface and this mechanism might be analyzed through the measurement of the surface specimens by SEM. As shown in figure (d, e) formed 5 µm to 10 µm micro-cracks and from 81 nm to 281 nm holes. Analysis showed that the different kind of damaged material surface depending on the number of plasma impulse, the power flux density of the radiation and thermal properties of the target material.

Table. Results of mass weighing of specimens under irradiation

Target sam- ple	Target distance from ano- de, nm	Target distance Total mass from ano- de, nm of shots loss ∆m mg		Mass loss per pulse, mg	Thickness of evaporated layer per one pulse <i>d</i> , µm
1	60	10	≈ 0.53	0.052	0.56
2	60	20	≈ 1.1064	0.055	0.67
3	60	30	≈ 1.83	0.061	0.78

CONCLUSION

The analysis shows that at specific parameters, the plasma action leads to the destruction of materials. The dominant mechanism of destruction of materials is a macroscopic mechanism that causes the entrainment of matter by fragments and drops, the accumulation of cracks in the material, changes in the surface relief and an increase in the rate of evaporation and melting. Information on the macroscopic erosion of materials will be used in the future to build computational models that allow predicting the erosion rate, as well as the amount and composition of erosion products in a tokamak with reactor parameters.

REFERENCES

- 1. ITER Physics Basis. Nuclear Fusion. 1999. Vol. 39. P. 2137.
- S.N. Polukhin, A.E. Gurei, V.Ya. Nikulin, E.N. Peregedova, P.V. Silin. Issledovanie mechanisma generaciy plasmenniyh struiy v plasmennom fokuse // Plasma physics. – 2020. – Vol. 46, No. 2, – P. 99–109. (in Russian)
- Pimenov, V.N. et al. Damage and modification of materials produced by pulsed ion and plasma streams in Dense Plasma Focus device. Nukleonika. – 2008. Vol. 53 (3). P. 111–121.
- Mayorov A.N., Nikulin V.Y., Oginov A.V., Zhukeshov A.M. Study of axial plasma flows in the PF-4 plasma focustype setup // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2015. – Vol. 42, No. 7. – P. 193–200.
- Van der Laan J.G., Akiba M., Hassanein A. et al. Fusion Engineering and Design, 1991. – Vol. 18. – P. 135.
- S.H. Saw, V. Damideh, Jalil Ali, R.S. Rawat, P. Lee, S. Lee, Damage Study of Irradiated Tungsten using fast focus mode of a 2.2 kJ plasma focus. Vacuum. – 2017. – Vol. 144. P. 14–20.
- S. Lee, S.H. Saw. Plasma focus ion beam fluence and flux for various gases. – Phys. Plasmas. – 2013. Vol. 20 (062702).
- Baluc, N., Schäublin, R., Spätig, P., Victoria, M. On the potentiality of using ferritic/martensitic steels as structural materials for fusion reactors. Nucl. Fusion. – 2004. – Vol. 44. – P. 56–61.

- Zhukeshov A.M., Moldabekov Zh., Gabdullina A.T., Amrenova A.U., Serik K. Experiments in the plasma focus "PF-30"-energy absorption and damage evolution on plasma facing // 20th International Conference on Radiation Effects in Insulators, Nur-Sultan (Kazakhstan), 2019. – P. 147.
- Zhukeshov A., Nikulin V., Gabdullina A., Amrenova A., Mukhamedryskyzy M., Moldabekov Z. The pulse plasma flows application in material science and nanotechnology //Abstract book of Advanced application on plasma physic, Saint-Petersburg (Russia). – 2019. – P. 93.
- Ivanov L.I., Pimenov V.N., Maslyaev S.A. *et al.* Influence of dense deuterium plasma pulses on materials in Plasma Focus device. Nukleonika. –2000. – Vol. 45, No. 3. – P. 203–207.
- O.V Ogorodnikova. Fundamental aspects of deuterium retention in tungsten at high flux plasma exposure. Journal of Applied Physics. –2015. – Vol. 118 (074902). https://doi.org/10.1063/1.4928407
- 13. Xiaolong Jiang, Ying Liu, Bilali Muhutijiang, Zhengkun Liu, Keqiang Qiu, Xiangdong Xu, Yilin Hong, Shaojun Fu, Investigation on morphology and evolution process of plasma induced pitting damage during the ICP etching of fused silica, Vacuum, 2016. Vol. 12. P. 121–125.

ПЛАЗМА АҒЫНДАРЫМЕН ӘСЕРЛЕСКЕН КЕЗДЕГІ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ЭРОЗИЯСЫНЫҢ МЕХАНИЗМІН ЭКСПЕРИМЕНТТІ ЗЕРТТЕУ

¹⁾ Ж.М. Молдабеков, ¹⁾ А.М. Жукешов, ²⁾ В.Я. Никуллин, ²⁾ А.А. Ерескин, ¹⁾ А.Т. Габдуллина, ¹⁾ А.У. Амренова

¹⁾ әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан ²⁾ Ресей ғылым академиясының П.Н. Лебедев атындағы физика институты, Мәскеу, Ресей

Аталған жұмыста төмен белсендірілген феррит-мартенситті болаттың плазма ағындарымен әсерлесуі зерттелді. Эксперимент энергетикасы 1,9 кДж болатын плазмалық қондырғысында 2,5 торр дейтерии газ қысымында жүргізілді. Атомдық күштік микроскоптық талдау нәтижелері болаттың бетінде 2 мкм дейінгі сызаттар және 81-280 мкм дейінгі тесіктер пайда болғанын көрсетті. Сонымен қатар төмен белсендірілген феррит-мартенситті болат бетіндегі эрозияның пайда болу механизмі көрсетілді. Пайда болған эрозиялық механизм плазма ағындарының импульсына тәуелділігі көрсетілді.

Түйін сөздер: плазмалық фокус, сызаттар, тамшылық лақтырулар, эрозия, материалдардың сәулеленуі.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭРОЗИИ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОТОКОВ ПЛАЗМЫ

¹⁾ Молдабеков Ж.М., ¹⁾ Жукешов А.М., ²⁾ Никуллин В.Я., ²⁾ Ерескин А.А., ¹⁾ Габдуллина А.Т., ¹⁾ Амренова А.У.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

В данной работе исследовано воздействие плазмы на образцы ферритно-мартенситной стали с низкой активацией. Эксперимент был проведен на установке «Плазменный фокус» при следующих параметрах плазменной обработки: Q = 1,9 кДж, при давлении P = 2,5 торр дейтерия. Анализ АСМ показывает, что после воздействия плазмы на стальных поверхностях обнаружены трещины длиной до 2 мкм и поры от 80 до 280 мкм. Также был исследован механизм развития эрозии в образцах ферритно-мартенситной стали с низкой активацией в зависимости от количества импульсов.

Ключевые слова: плазменный фокус, трещины, выброс капель, эрозия, облучение материалов.

СПИСОК АВТОРОВ

Amrenova A.U., 82 Ereskin A.A., 82 Gabdullina A.T., 82 Mammadyarova S.J., 73 Moldabekov Zh.M., 82 Nikullin V.Ya., 82 Zhukeshov A.M., 82 Айдарханов А.О., 61 Айманова Н.А., 15 Акаев А.С., 9 Алтынбаева Л.Ш., 15 Амренова А.У., 25 Бакланова Ю.Ю., 54 Бочков В.С., 40 Вурим А.Д., 54 Габдуллина А.Т., 25 Гордиенко Ю.Н., 40 Джакупова Ж.Е., 15

Дикова Л.А., 68 Есжанов А.Б., 4 Жамалдинов Ф.Ф., 61 Жукешов А.М., 25 Жуманазар Н.Н., 4 Здоровец М.В., 4 Кабдыракова А.М., 30 Карамбаева И.С., 40 Корольков И.В., 4 Кундузбаева А.Е., 30 Ларионова Н.В., 30, 48 Ляхова О.Н., 48 Макарова В.А., 68 Машенцева А.А., 15 Мендибаева А.Ж., 15 Минжанова Г.М., 68 Молдабеков Ж.М., 25 Нурмахан А.Е., 15

Паницкий А.В., 30 Поливкина Е.Н., 48 Понкратов Ю.В., 40 Самарханов К.К., 40 Семенина А.В., 54 Слуянов А.Н., 40 Субботина Л.Ф., 48 Султанова Б.М., 30 Ташенов А.К., 4 Толеубеков К.О., 9 Толмачев С.В., 40 Тулебаева Т.Н., 30 Тулеуов Б.И., 15 Тулубаев Е.Ю., 40 Хажидинов А.С., 9 Харченко А.А., 61 Шакаева А.Х., 4 Шатров А.Н., 61

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Статьи для публикации в журнале отправляются авторами после регистрации на веб-сайте журнала в электронном виде в формате MS WORD (.docx), а после принятия решения о публикации статьи редакцией (по окончании процесса проверки и рецензирования) – и в виде печатной копии окончательной редакции статьи с согласием авторов на публикацию и их подписями (по почте, курьером и пр. в адрес редакции).

Текст печатается на листах формата A4 (210×297 мм) с полями: сверху 30 мм; снизу 30 мм; слева 20 мм; справа 20 мм, на принтере с высоким разрешением (600–2400 dpi). Горизонтальное расположение листов не допускается.

Используйте шрифт Times New Roman высотой 10 пунктов. Пожалуйста, используйте встроенные стили заголовков (Заголовок 1, 2...) только для названия статьи и заголовков подразделов, и не используйте их для обычного текста, таблиц и подрисуночных подписей.

В левом верхнем углу первой страницы должен быть указан индекс УДК. Название статьи печатается ниже заглавными буквами, в одном абзаце. После этого печатается текст краткой аннотации на языке статьи (100–250 слов), и отдельной строкой (после фразы *Ключевые слова:*) – ключевые слова (5–10). Далее, со следующего абзаца – основной текст, содержащий разделы: Введение, основную часть и результаты (возможно, с подразделами) и Заключение. После текста статьи приводится список литературы (на языках оригиналов) и блоки «название статьи, аннотация, ключевые слова) на двух оставшихся языках.

Обратите внимание, что ФИО авторов и представляемые организации в статье указывать не нужно, т.к. статьи проходят двойное «слепое» рецензирование. Эту информацию необходимо предоставить дополнительно в виде отдельного файла (см. п.4 далее, в конце требований).

Для текста статьи используйте одинарный межстрочный интервал, между абзацами не нужно вставлять пустые абзацы и строки.

Не используйте таблицы для расположения иллюстраций и подрисуночных подписей, а также средства рисования MS Word поверх иллюстраций.

Максимально допустимый объем статьи – 10 страниц.

При написании статей необходимо придерживаться следующих требований:

- Окончательная редакция статьи, прошедшая рецензирование и допущенная к публикации, должна содержать блоки на трех языках – казахском, английском и русском, с указанием названия статьи, фамилий, имен, отчеств авторов, полного названия организаций, городов и стран местонахождения, которые они представляют, аннотации объемом 100–250 слов (600 печатных знаков), и ключевых слов (5–10).
- Ссылки на литературные источники даются в тексте статьи цифрами в квадратных [1] скобках по мере упоминания. Список литературы приводится по ГОСТ 7.1-2003.
- Пожалуйста, не используйте механизм автоматической нумерации (поля) MS Word для нумерации ссылок на литературу, списков, рисунков и таблиц – используйте обычный текст;
- Иллюстрации (графики, схемы, диаграммы) должны быть выполнены на компьютере (ширина рисунка 8 или 14 см). Особое внимание обратите на надписи на рисунке они должны быть различимы при уменьшении до указанных выше размеров. Файлы рисунков должны быть представлены отдельно в одном из растровых .tif, .png (для схем и рисунков с надписями), .jpg (для фото) с разрешением 300 dpi (~1000 px для рисунков шириной 8 см и ~1800 px для рисунков шириной 14 см) или векторных .svg, .wmf, .emf форматах. Для надписей на рисунках предпочтительно использовать шрифт Arial Narrow или аналогичный (узкий шрифт без засечек).
- Математические формулы в тексте должны быть набраны как уравнения MS Word или формулы MathType. Следует нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки в тексте.
- Текст должен быть тщательным образом выверен и отредактирован. Бумажная версии статья должна быть в конце подписана авторами.

К статье прилагаются следующие документы (их необходимо упаковать в один архив формата .zip с названием documents.zip):

- Выписка из протокола заседания кафедры или методического совета с рекомендацией к печати (в формате .pdf, .jpg, .png или .tif – сканы оригиналов документов разумного размера – не более 1 Мегабайта на страницу) с названием protocol.pdf (protocol.jpg, protocol.png, protocol.tif соответственно), несколько файлов (страниц) – с добавлением номера страницы (protocol-1, protocol-2 и т.д.);
- Акт экспертизы (экспертное заключение) о возможности публикации статьи в открытой печати (в формате .pdf, .jpg, .png или .tif) с названием expert.pdf (expert.jpg, expert.png, expert.tif соответственно). Несколько файлов (страниц) – с добавлением номера страницы (expert-1, expert-2 и т.д.);
- 3) Файлы рисунков (названия файлов должны соответствовать положению в статье (напр. Рисунок 1-a.tiff).);
- 4) Сведения обо всех авторах статьи на 3-х языках (русском, казахском, английском) в виде одного файла в формате MS WORD (.docx) с названием autors.docx (см. ОБРАЗЕЦ на следующей странице) эта информация понадобится вам при подаче статьи через веб-сайт журнала.

Статьи, оформление которых не соответствует указанным требованиям, к публикации не допускаются.

ОБРАЗЕЦ

Название статьи (на русском языке)

Таблица	Таблица 1. Авторы (на русском языке)							
Порядко- вый номер автора статьи	Фамилия	Имя полностью	Отчество полностью (если имеется)	Должность	Ученая степень	Телефон (без скобок, пробелов и дефисов)	Электронная почта	Номера органи- заций, которые представляет автор (из таблицы 2)
1	Иванов	Иван	Иванович	доцент	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Петров	Петр	Петрович	зав. лаб.	к.фм.н.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на русском языке)

Порядковый	Наименование	Полный почтовый адрес	Официальный веб-
номер		(индекс, страна, город, улица, дом)	сайт (если имеется)
организации			
1	Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева	010008, Республика Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева, 2	www.enu.kz
2	Астанинский филиал Института ядерной физики МЭ РК	010008, Республика Казахстан, г. Нур-Султан, пр. Абылай хана, 2/1	www.inp.kz

Название статьи (на казахском языке)

Таблица 1. Авторы (на казахском языке)								
Мақала ав- торының реттік нө- мірі	Teri	Толық аты	Әкесінің то- лық аты (болса)	Лауазымы	Ғылыми дәрежесі	Телефоны (жақшасыз, бос орынсыз және дефиссіз)	Электрондық пош- тасы	Автор ұйымда- рының нөмірлері (2-кестеден)
1	Иванов	Иван	Иванович	доцент	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Петров	Петр	Петрович	зертхана меңгеру- шісі	фм.ғ.к.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на казахском языке)

Ұйымның реттік нөмірі	Атауы	Толық пошталық мекенжайы (индекс, ел, қала, көше, үй)	Ресми веб-сайт (болса)
1	Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті	010008, Қазақстан Республикасы, Нұр-Сұлтан қ., Сәтпаев көшесі, 2	www.enu.kz
2	ҚР ЭМ Ядролық физика институтының Астана филиалы	010008, Қазақстан Республикасы, Нұр-Сұлтан қ., Абылай хан даңғылы, 2/1	www.inp.kz

Название статьи (на английском языке)

Таблица 1. Авторы (на английском языке)								
Order number of author's article	Surname	Full Name	Full Middle Name (if any)	Position	Academic degree	Telephone (free of brackets, gaps and hyphens)	E-mail	Numbers of organi- zations represent- ing by author (from Table 2)
1	Ivanov	Ivan	Ivanovich	Associate professor	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Petrov	Peter	Petrovich	Chief of la- boratory	Cand. of Phys. and Math. Sc.	+69992223366	my_mail@google.com	1
Таблица 2. Организации (на английском языке)								

Order number of organization	Title	Full post address (zip code, country, city, street, house)	Official web-site (if any)
1	L.N. Eurasian National University	010008, Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, Satpa- yev st. 2	www.enu.kz
2	Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics ME RK	010008, Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, ave. Abylai Khan, 2/1	www.inp.kz

Примечание: если информация отсутствует – оставляйте соответствующие ячейки таблицы пустыми.

Ответственный секретарь к.ф.-м.н. В.А. Витюк тел. +7 (722-51) 3-33-35, E-mail: VITYUK@NNC.KZ

Технический редактор И.Г. Перепелкин тел. +7 (722-51) 3-33-33, E-mail: IGOR@NNC.KZ

Адрес редакции: 071100, Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 2Б https://journals.nnc.kz/jour

© Редакция журнала «Вестник НЯЦ РК», 2021

Свидетельство о постановке на учет №17039-Ж от 13.04.2018 г. Выдано Комитетом информации Министерства информации и коммуникаций Республики Казахстан

Тираж 300 экз.

Выпуск набран и отпечатан в типографии Национального ядерного центра Республики Казахстан 071100, Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 2Б





