



ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН



Вестник НЯЦ РК

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВЫПУСК 3(91), СЕНТЯБРЬ 2022

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., д.т.н. ВИЕЛЕБА В. (Польша), к.ф.-м.н. ВИТЮК В.А., к.ф.-м.н. ВУРИМ А.Д., д.т.н. ГРАДОБОЕВ А.В. (Россия), д.ф.-м.н. КОПНИЧЕВ Ю.Ф. (Россия), 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., Prof. Dr. Yoichi FUJII-Е (Япония), PhD Takahiro HAYASHI (Япония)

ҚР ҰЯО Жаршысы

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰЛТТЫҚ ЯДРОЛЫҚ ОРТАЛЫҒЫНЫҢ МЕРЗІМДІК ҒЫЛЫМИ-ТЕХНИКАЛЫҚ ЖУРНАЛЫ

3(91) ШЫҒАРЫМ, ҚЫРҚҮЙЕК, 2022 ЖЫЛ

NNC RK Bulletin

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

ISSUE 3(91), SEPTEMBER 2022

Журнал «Вестник НЯЦ РК» входит в перечень научных изданий, рекомендуемых Комитетом по обеспечению качества в сфере образования Министерства просвещения Республики Казахстан для публикации основных результатов научной деятельности.

«ҚР ҰЯО жаршысы» журналы ғылыми қызметтің негізгі нәтижелерін жариялау үшін Қазақстан Республикасы Ағарту министрлігінің Білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған ғылыми басылымдар тізбесіне кіреді.

The Journal "NNC RK Bulletin" is included in the list of scientific publications recommended by Committee for Quality Assurance in the Sphere of Education of the Ministry of Education of the Republic of Kazakhstan for the publication of the main results of scientific activities.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОРАЗВЕДКИ ПРИ МОНИТОРИНГЕ ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ И СЛАБО ПРОЯВЛЕННЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РАЙОНАХ РАСПОЛОЖЕНИЯ ОБЪЕКТОВ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ В.Н. Шайторов, А.К. Жолдыбаев, М.В. Шульга, Н.Н. Кушербаева
МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ РЕПЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ ДЛЯ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО РФА-АНАЛИЗА В.В. Колбин
АНАЛИЗ ТЕПЛОВОГО СОСТОЯНИЯ ТВЭЛА ВОТК-НОУ РЕАКТОРА ИВГ.1М ПРИ ОТСЛОЕНИИ ТОПЛИВНОГО СЕРДЕЧНИКА ОТ ОБОЛОЧКИ С.М. Хасенова, О.А. Степанова, А.С. Акаев, Е.А. Мартыненко, А.С. Сураев
НАКОПЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ CS-137 И SR-90 РАСТЕНИЯМИ НА УЧАСТКЕ РАДИОАКТИВНЫХ ВЫПАДЕНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА Н.В. Ларионова, П.Е. Кривицкий, А.В. Топорова, Е.Н. Поливкина, А.О. Айдарханов
VERTICAL DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES IN SOILS OF SEMIPALATINSK TEST SITE A.V. Panitskiy, A.E. Kunduzbayeva, S.A. Baygazy
ПРИМЕНЕНИЕ ГАРАНТИЙ МАГАТЭ В ГОСУДАРСТВЕ С ИМПОРТИРОВАННЫМ БЫСТРЫМ РЕАКТОРОМ И ЗАМКНУТЫМ ЯДЕРНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЦИКЛОМ Н.В. Горин, Е.В. Кузнецов, Н.П. Волошин, В.П. Кучинов, А.Н. Чебесков, А.П. Васильев, А.В. Моисеев, В.В. Шидловский
SYNTHESIS, PROPERTIES AND PRACTICAL APPLICATIONS OF DOPED AND UNDOPED, ZINC-CONTAINING LAYERED DOUBLE HYDROXIDES – A BRIEF REVIEW O.O. Balayeva
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕКСТОВОГО ИНТЕРФЕЙСА ПРОГРАММЫ ANSYS FLUENT ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ТИПОВОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО УСТРОЙСТВА Е.А. Қабдылқақов, А.С. Сураев, Р.А. Иркимбеков
МОНИТОРИНГ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ГОРОДА НУР-СУЛТАН (РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН) НА ПРИМЕРЕ РЕКИ ЕСИЛЬ А. Сатаева, А. Камал, Т. Керим, Ж. Исаев, Ж. Тауанов, Д. Ким, В. Инглезакис, Е. Архангельски
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ РТУТИ ИЗ ВОДЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ФЬЮЖН А. Сатаева, Ж. Тауанов, У. Жантикеев, А. Байменов, С. Азат, И. Аллан
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЕЙ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЙ УСТАНОВКЕ ТОКАМАК КТМ А.Г. Коровиков, В.В. Яковлев, А.Т. Избасханова75
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ИНЕРТНЫХ МАТРИЦАХ ПО ТИПУ CER-CER НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И.Е. Кенжина, А.А. Шаймерденов, А.У. Толенова, С.К. Аскербеков, А.Л. Козловский
COMPUTATIONAL STUDY OF RADIATION CHARACTERISTICS IN THE NICHE OF THE EXPERIMENTAL DEVICES OF THE WWR-K REACTOR N.K. Romanova, Sh.Kh. Gizatulin, D.S. Sairanbayev, K.S. Kisselyov, A.M. Akhanov, A.A. Shaimerdenov, A.B. Massalina

SYNTHESIS OF COMPOSITE MEMBRANE BASED ON GRAPHENE OXIDE AND NANOSTARCH T. Kuanyshbekov, Zh. Sagdollin, E. Zhasasynov, N. Kaiyrbekov, K. Akatan, S. Kabdrakhmanova, N. Kantay, Zh. Tolepov, M. Tulegenova, M. Beisebekov	94
Исправление к статье «ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И СЕЙСМОТЕКТОНИКА РАЙОНА СИП	
ПО ДАННЫМ ДИСТАНЦИОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ ЗЕМЛИ»	
А.Е. Великанов	100
Исправление к статье	
«КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЙСМИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ ГРУНТА	
ПО ЗАПИСЯМ ПРИБОРОВ СИЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ ВОСТОЧНОГО	
КАЗАХСТАНА»	
Н.Н. Михайлова, А.Н. Соколов, И.Н. Соколова	101
СПИСОК АВТОРОВ	102

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-5-10</u> УДК 550.34.06, 550.8.056

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОРАЗВЕДКИ ПРИ МОНИТОРИНГЕ ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ И СЛАБО ПРОЯВЛЕННЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РАЙОНАХ РАСПОЛОЖЕНИЯ ОБЪЕКТОВ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ

В.Н. Шайторов, А.К. Жолдыбаев, М.В. Шульга, Н.Н. Кушербаева

Филиал «Институт геофизических исследований» РГП Н ЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

E-mail для контактов: shaitorov@kndc.kz

В работе приведены результаты полевых наблюдений электроразведочной съёмки методом дипольного электрического зондирования (ДЭЗ-ВП) за период 2018–2020 гг. Для оценки пространственно-временной связи изменений геоэлектрических параметров разреза с проявлениями активной геодинамики были использованы данные по землетрясению, зафиксированному сейсмостанцией «Каскелен» (KASK). Приведены результаты совместного мониторинга геоэлектрических параметров и естественного сейсмического поля.

Ключевые слова: электроразведка, электрическое сопротивление, поляризуемость, дисперсия, обводнённость, деформационные процессы.

Введение

Неотъемлемой составляющей обеспечения безопасности эксплуатации объектов атомной отрасли является мониторинг инженерно-геологических условий их размещения [1]. В Казахстане целесообразность решения подобных задач определена в [2], где предусмотрен контроль за медленными геологическими и инженерно-геологическими процессами, в том числе сейсмическими.

Для выявления и отслеживания структурно-вещественных изменений в грунтах, вследствие изменения их напряженно-деформированного состояния и обводнённости, рекомендуется привлечение геофизических методов, в том числе электроразведки методом сопротивлений. При этом, как показано в [3], электрическое сопротивление является очень чувствительным детектором изменения напряженного состояния породы. При динамических нагрузках изменения скорости продольных волн не превышают 5– 7%, тогда как изменения электрического сопротивления доходят до 100–200%.

Для некоторых объектов атомной отрасли Казахстана проведены с положительным результатом исследования по оценке информационных возможностей электроразведки в параметрах электрического сопротивления и поляризуемости для выявления и мониторинга изменений обводнённости грунтов во времени [4, 5]. Однако, при всей ценности полученных данных, их недостаточно для количественных оценок техногенных и природных изменений геологической среды, которые необходимы для диагностики и прогноза состояния породных массивов и грунтов в районах размещения объектов атомной отрасли.

Целевым назначением исследований ставилось повышение достоверности выявления и мониторинга изменений обводнённости грунтов и слабо проявленных геодинамических процессов в них в геоэлектрических параметрах на примере площадки КИР «Байкал-1» и геофизического полигона «Каскелен». Результаты этих исследований являются предметом рассмотрения в настоящей статье.

1 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Информационную основу для выполнения целевого задания составили результаты мониторинговых наблюдений геоэлектрических параметров, выполненных на территории, прилегающей к площадке КИР «Байкал-1» по одним и тем же профилям. Взаимосвязь электрического сопротивления геологической среды и слабо проявленных геодинамических процессов в ней оценивалась на геофизическом полигоне «Каскелен» по реакции электрического сопротивления геологической среды на слабо проявленные геодинамические процессы в ней, вызванные контролируемым источником упругих колебаний и землетрясением.

1.1 Повышение достоверности выявления и мониторинга изменений обводненности грунтов в геоэлектрических параметрах на примере площадки КИР «Байкал-1»

Полевые наблюдения включали электроразведочные съёмки методом дипольного электрического зондирования (ДЭЗ-ВП) на площадке, прилегающей к площадке КИР «Байкал-1» (рисунок 1), выполненные в период 2018–2020 гг. Измерения электрического сопротивления и поляризуемости проведены с использованием генератора ГЭР-65W-500V и измерителя ВПФ-210-8к (РГП ИГИ-2015) с шагом 10 м, погрешность измерений электрического сопротивления была не хуже ±0,1%, поляризуемости – ±0,02°. Обработка данных включала расчёт значений кажущегося электрического сопротивления ($\rho_{\rm K}$) и фазового параметра поляризуемости ($\phi_{\rm Bn}$) по всем точкам измерения.

Повышение достоверности оценки обводнённости разрезов обеспечивалось расчётом параметра относительной поляризуемости [6] путём нормирования измеренного фазового параметра на электрическое сопротивление. Эта процедура позволяла исключить влияние изменения электропроводности среды на измеряемую кажущуюся поляризуемость. По данным измерений построены геоэлектрические разрезы в параметрах электрического сопротивления ρ_{κ} и относительной поляризуемости η^* . Относительная погрешность съемки, оцененная по результатам контрольных измерений, составила не хуже ±5%, что соответствует требованиям инструкции по электроразведке [7].



1 пр1ПК0 2

ориентировочный контур территории реактора;
– линии геофизических профилей

Рисунок 1. Площадка КИР «Байкал-1». Система полевых наблюдений

На рисунке 2 приведены результаты мониторинга электрического сопротивления по линии профиля 1.

В разрезах ρ_{κ} аномально повышенной электропроводностью характеризуется интервал ПК25-100–120. Очевидно, что в этом же интервале следует ожидать максимальных изменений электропроводности во времени.

Для повышения достоверности оценок пространственно-временной динамики электрического сопротивления привлечены методы математической статистики, в частности – расчет дисперсии этого параметра согласно [8]:

$$\sigma^2 \mathbf{x} = \frac{\sum (\mathbf{x} - \overline{\mathbf{x}})^2}{(n-1)},$$

где x – выборочное среднее, n – размер выборки.

В соответствии с рисунком 2-г, видно, что максимальной динамикой электрического сопротивления во времени характеризуются интервалы разреза ПК50-150 и 350-380 и охватывают преимущественно верхнюю часть разреза не глубже 20 метров.



1 – изолинии кажущегося электрического сопротивления ρ_κ; 2 – изолинии дисперсии σ²ρ_κ по данным наблюдений за три года и области значений этого параметра: а – фоновых, с изменениями, не превышающими стандартного отклонения от среднего, б – повышенных, с изменениями до удвоенного стандартного отклонения, в – аномально повышенных, с изменениями боле удвоенного стандартного отклонения



В параметре относительной поляризуемости, как показано на рисунке 3, аномально повышенные ее значения установлены в интервале ПК50-125.





Рисунок 3. Площадка Байкал-1, профиль 1. Результаты мониторинга инженерно-геологических условий в относительной поляризуемости η* по данным ДЭЗ-ВП 2018 (а), 2019 (б), 2020 (в) годов и в параметре дисперсии относительной поляризуемости σ²η* (г) за этот период При этом в зависимости от времени съемок, визуально наблюдается изменение размеров аномальной зоны как по латерали, так и на глубину. Более объективные данные по динамике относительной поляризуемости получены в параметре дисперсии $\sigma^2\eta^*$.

Из рисунка 3-г видно, что в отличие от электрического сопротивления, области максимальной проявленности динамики относительной поляризуемости (ПК50-125) относятся к более глубинной части разреза. При этом в параметре дисперсии имеет место фактически две вертикально вытянутые аномальные зоны. В целом полученные данные свидетельствуют, что максимальной динамикой геоэлектрических параметров характеризуется интервал разреза ПК50-125. При этом в совокупности они охватывают практически весь диапазон исследованных глубин (10–45 метров).

В рассмотренном примере имели место аномальные эффекты, связанные с изменением обводнённости разреза, представленного песчаниками, кремнистыми и углисто-кремнистыми алевролитами, в том числе и продуктами корообразования по ним. Полагается, что наиболее вероятной причиной этих эффектов послужили проявления активной гидродинамики и деформационных процессов, следствием которых стало перераспределение поровой влаги по геодинамически активным зонам, что, вполне вероятно, должно сопровождаться снижением нагрузочной способности грунтов.

1.2 Оценка реакции электрического сопротивления геологической среды на слабо проявленные геодинамические процессы в ней

Исследования выполнены с использованием мониторинговой сети геофизического полигона «Каскелен» (рисунок 4).

Однозначный ответ на взаимосвязь деформационных процессов и электрического сопротивления получен в экспериментах, проведенных с контролируемым источником деформационных процессов. В качестве такого источника использован «падающий груз» массой 40 кг с высоты 4 метра. Всего было сделано 5 ударов таким грузом. Результаты этого эксперимента приведены на рисунке 5.

Как видно из рисунка, после первого удара произошло повышение электрического сопротивления на 0,03%, после второго – на 0,02%, после третьего – всего лишь на 0,003%. Последующие удары к значимым изменениям в сопротивлении не приводили.

Полагается, что при первых двух ударах происходило уплотнение грунта, вследствие чего наблюдалось повышение его электрического сопротивления, а при последующих – возрастала доля энергии на упругое воздействие и уплотнения (деформации) практически не наблюдалось.



1 – контур территории «Каскелен»; 2 – сейсмостанция; 3 – фрагмент электроразведочного профиля (а) и элемент приёмной линии (б) дипольной установки электрического зондирования; 4 – точка вертикального электрического зондирования; 5 – профили и пикеты атмогеохимической съёмки CO₂; 6 – пункты мониторинга метана; 7 – положение скважины

Рисунок 4. Геофизический полигон «Каскелен». Экспериментальная сеть мониторинга



1 – трасса акселерограммы (а) и запись в ней ударов (б); 2 – график изменения электрического сопротивления (а) на глубине 20 метров и линии средних значений этого параметра (б) до и после деформационного воздействия на песчано-глинистую среду; 1–5 – номера ударов грузом 40 кг с высоты 4 метра через 1–2 минуты

Рисунок 5. Геофизический полигон «Каскелен». Оценка реакции электрического сопротивления на деформационное воздействие контролируемым поверхностным источником упругих колебаний Таким образом, показана однозначная связь электрического сопротивления с деформационными процессами в песчано-глинистых грунтах. При этом аномальные эффекты в параметре электрического сопротивления могут использоваться в качестве диагностического признака деформационных процессов в таких грунтах.

Для оценки пространственно-временной связи изменений геоэлектрических параметров разреза с проявлениями активной геодинамики использованы данные по землетрясениям, зафиксированным сейсмостанцией «Каскелен» (KASK). В нашем случае проанализированы данные по проявленности в геоэлектрических параметрах землетрясения 20 февраля 2020 года, эпицентр которого находился на удалении 71 км от сейсмостанции (рисунок 6).



1 – эпицентр землетрясения; 2 – акселерограмма (а) с записью землетрясения (б) и времени регистрации (в) сейсмостанцией KASK; 3, 4 – графики вариаций кажущегося электрического сопротивления (3) и поляризуемости (4); 5 – время запаздывания реакции геоэлектрических параметров на землетрясения, принятые сейсмостанцией KASK



По этому сейсмическому событию, согласно с рисунками 6-б, в, следует отметить, что примерно через 7 минут после его регистрации акселерометром отметилось локальное, в течение 15 минут, понижение электрического сопротивления на 0,1%. Через 30 минут имело место резкое возрастание амплитуды знакопеременных колебаний значений этого параметра, составившее величину порядка ±0.1% при погрешности измерений ±0,01%. В поляризуемости в этом интервале времени значимых изменений не установлено.

В целом, приведенные данные практически подтвердили выводы по экспериментам с контролируемым источником упругих колебаний в части взаимосвязи электрического сопротивления с деформационными процессами в грунтах. Кроме того, показана достаточность чувствительности применённой измерительной системы для регистрации сигналов от слабо проявленных деформационных процессов в песчано-глинистых грунтах.

В то же время, учитывая высокий уровень помех сейсмического происхождения, проявленных и в геоэлектрических параметрах, для повышения достоверности оценок пространственно-временной связи аномальных изменений этих параметров с сейсмическими событиями необходимо привлекать и данные по особенностям структуры их волновых полей.

Заключение

Выполнены исследования по повышению достоверности выявления и мониторинга изменений обводнённости грунтов в геоэлектрических параметрах на примере площадки КИР «Байкал-1» и оценки реакции электрического сопротивления геологической среды на слабо проявленные геодинамические процессы в ней.

Для решения первой задачи при интерпретации данных ДЭЗ-ВП были привлечены элементы математической статистики (дисперсия), что позволило более обоснованно оконтурить области разреза с максимальным изменением электрического сопротивления и поляризуемости во времени. В этих областях, предположительно вызванных проявлениями активной гидродинамики и деформационных процессов, вполне вероятно ухудшение несущих свойств грунтов.

Результаты совместного мониторинга геоэлектрических параметров и естественного сейсмического поля показали пространственно-временную связь аномальных эффектов в электрическом сопротивлении с деформационными процессами искусственного и естественного происхождения.

Последующие исследования должны быть направлены на получение количественных характеристик деформационных процессов по геоэлектрическим параметрам.

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).

Литература

- Постановление Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 23 ноября 2006 г. № 5. Об утверждении и введении в действие руководства по безопасности «Мониторинг инженерно-геологических условий размещения объектов ядерного топливного цикла». Утверждено и введено в действие с 1 марта 2007 г. Руководство по безопасности «Мониторинг инженерно-геологических условий размещения объектов ядерного топливного цикла» (РБ 036-06).
- Технический регламент «Ядерная и радиационная безопасность». Утвержден приказом Министра энергетики Республики Казахстан от 20 февраля 2017 г. – № 58.
- Кузьмин Ю.О., Жуков В.С. Современная геодинамика и вариации физических свойств горных пород. – 2-е изд., стер. – М.: Издательство «Горная книга», 2012. – 264 с.
- Шайторов, В.Н., Ефремов М.В., Мариненко В.А., Жолдыбаев А.К., Кушербаева Н.Н., Шульга М.В., Утегенова М.А., Алдабергенова Г.Н. Изучение техногенных изменений геологических сред в геофизических параметрах для мониторинга безопасности объектов атомной отрасли // Вестник НЯЦ РК, 2018. – Вып. 2 (74). – С. 92–99.
- Шайторов В.Н., Ефремов М.В., Жолдыбаев А.К., Кушербаева Н.Н, Шульга М.В., Утегенова М.А. Оценка возможности выявления и мониторинга слабо проявленных геодинамических процессов и обводнённости грунтов в упругих, геоэлектрических параметрах и газопроницаемости на примере площадки КИР «Байкал-1» // Вестник НЯЦ РК, 2020. – Вып. 3. – С. 38–43.
- Комаров В.А. О природе электрических полей вызванной поляризации и возможностях их использования при поисках рудных месторождений // Вестник Ленинградского государственного университета. Сер. геол. и геогр. 1957, №16. – С. 37–46 с ил.
- Инструкция по электроразведке. Ленинград. Недра, 1984.
- 8. Microsoft Office Excel 2003.

REFERENCES

- Postanovlenie Federal'noy sluzhby po ekologicheskomu, tekhnologicheskomu i atomnomu nadzoru ot 23 noyabrya 2006 g. No. 5. Ob utverzhdenii i vvedenii v deystvie rukovodstva po bezopasnosti «Monitoring inzhenernogeologicheskikh usloviy razmeshcheniya ob"ektov yadernogo toplivnogo tsikla». Utverzhdeno i vvedeno v deystvie s 1 marta 2007 g. Rukovodstvo po bezopasnosti «Monitoring inzhenerno-geologicheskikh usloviy razmeshcheniya ob"ektov yadernogo toplivnogo tsikla» (RB 036-06).
- Tekhnicheskiy reglament «Yadernaya i radiatsionnaya bezopasnost'». Utverzhden prikazom Ministra energetiki Respubliki Kazakhstan ot 20 fevralya 2017 g. – No. 58.
- Kuz'min Yu.O., Zhukov V.S. Sovremennaya geodinamika i variatsii fizicheskikh svoystv gornykh porod. – 2-e izd., ster. – Moscow: Izdatel'stvo «Gornaya kniga», 2012. – 264 p.
- Shaytorov, V.N., Efremov M.V., Marinenko V.A., Zholdybaev A.K., Kusherbaeva N.N., Shul'ga M.V., Utegenova M.A., Aldabergenova G.N. Izuchenie tekhnogennykh izmeneniy geologicheskikh sred v geofizicheskikh parametrakh dlya monitoringa bezopasnosti ob"ektov atomnoy otrasli // Vestnik NYaTs RK, 2018. – Issue 2 (74). – P. 92–99.
- Shaytorov V.N., Efremov M.V., Zholdybaev A.K., Kusherbaeva N.N, Shul'ga M.V., Utegenova M.A. Otsenka vozmozhnosti vyyavleniya i monitoringa slabo proyavlennykh geodinamicheskikh protsessov i obvodnennosti gruntov v uprugikh, geoelektricheskikh parametrakh i gazopronitsaemosti na primere ploshchadki KIR «Baykal 1» // Vestnik NYaTs RK, 2020. – Issue 3. – P. 38–43.
- Komarov V.A. O prirode elektricheskikh poley vyzvannoy polyarizatsii i vozmozhnostyakh ikh ispol'zovaniya pri poiskakh rudnykh mestorozhdeniy // Vestnik Leningradskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. geol. i geogr. 1957, No. 16. – P. 37–46 s il.
- 7. Instruktsiya po elektrorazvedke. Leningrad. Nedra, 1984.
- 8. Microsoft Office Excel 2003.

ИНЖЕНЕРЛІК-ГЕОЛОГИЯЛЫҚ МОНИТОРИНГ КЕЗІНДЕ ЭЛЕКТРБАРЛАУДЫ ҚОЛДАНУ ЖАҒДАЙЛАРЫ МЕН НАШАР КӨРСЕТІЛГЕН ГЕОДИНАМИКАЛЫҚ ПРОЦЕСТЕР АТОМ САЛАСЫ ОБЪЕКТІЛЕРІ ОРНАЛАСҚАН АУДАНДАРДА

В.Н. Шайторов, А.К. Жолдыбаев, М.В. Шульга, Н.Н. Кушербаева

ҚР ҰЯО РМК «Геофизикалық зерттеулер институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

Жұмыста 2018–2020 жылдар кезеңінде дипольді электрлік зондтау (ДЭЗ-ВП) әдісімен электрбарлау түсірілімінің далалық бақылауларының нәтижелері келтірілген. Қиманың геоэлектрлік параметрлері өзгерістерінің белсенді геодинамика көріністерімен кеңістіктік-уақыттық байланысын бағалау үшін «Қаскелең» сейсмостанциясы (KASK) тіркеген жерсілкінулері бойынша деректер пайдаланылды. Геоэлектрлік параметрлер мен табиғи сейсмикалық өрістің бірлескен мониторингінің нәтижелері келтірілген.

Түйін сөздер: электрбарлау, электр кедергісі, поляризациялануы, дисперсия, сулану, деформациялық үдерістер.

APPLICATION OF ELECTRICAL EXPLORATION FOR THE MONITORING OF ENGINEERING-GEOLOGICAL CONDITIONS AND POORLY DEVELOPED GEODYNAMIC PROCESSES AT THE REGIONS OF NUCLEAR INDUSTRY FACILITIES LOCATION

V.N. Shaitorov, A.K. Zholdybaev, M.V. Shulga, N.N. Kusherbaeva

Branch "Institute of Geophysical Research" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

The paper presents the results of field observations of electrical survey conducted using the method of dipole electrical sounding induced polarization (DES-IP) for the period 2018–2020. Earthquake data recorded by the Kaskelen seismic station (KASK) were used to assess the spatio-temporal relationship of changes in the geoelectric parameters of the section showing active geodynamics. The results of joint monitoring of geoelectric parameters and natural seismic field are presented.

Keywords: electrical exploration, electrical resistance, polarizability, dispersion, waterlogging, deformation processes

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-11-20</u> УДК 543.2:543.427.4 (045)

МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ РЕПЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ ДЛЯ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО РФА-АНАЛИЗА

В.В. Колбин

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

E-mail для контактов: kolbin@nnc.kz

Проведены экспериментальные исследования по выбору оптимальных условий гомогенизации, пробоподготовки и параметров прессования образцов. Осуществлён подбор реперных образцов с аттестованными значениями содержания элементов и оксидов. В целях расширения определяемых диапазонов концентраций дополнительно произведён подбор 8 фоновых образцов, имеющих наиболее типичный химический состав для территории Семипалатинского испытательного полигона (СИП). Определено содержание элементов в образцах методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии (ИСП-МС и ИСП-АЭС). Приготовлены прессованные таблетки, проведён полуколичественный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) 8 образцов с известным содержанием в режиме «best detection» для выявления систематических расхождений в определении состава образцов с использованием разрушающего и неразрушающего методов анализа и пробоподготовки.

Ключевые слова: стандартный образец, РФА, неразрушающий анализ, прессование, гомогенизация.

Введение

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью определения его элементного состава. Позволяет проводить количественный анализ элементов от бериллия (Ве) до урана (U), с использованием стандартных образцов (СО), а также полуколичественное измерение бесстандартным способом. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением [1]. Принцип метода основан на измерении фотонов со строго определёнными энергиями, испускаемыми атомами разных элементов. Регистрируемая интенсивность излучения с определённой энергией позволяет определять количественное содержание элемента.

РФА-анализ является одним из наиболее практичных методов анализа, не требующим сложной пробоподготовки, токсичных реагентов, а также минерализации матрицы, в отличие от ИСП-МС, ИСП-АЭС и атомно-абсорбционного методов, широко использовавшихся для анализа следовых элементов до конца XX века [2]. Дополнительное преимущество в том, что РФА-анализ не нуждается в высококвалифицированном персонале для проведения пробоподготовки и измерений.

Благодаря простоте, возможности экспресс-анализа, точности и отсутствию сложной пробоподготовки сфера применения методики количественного неразрушающего анализа силикатных образцов имеет большую значимость в реализации научно-исследовательских и договорных работ по массовому анализу образцов почв, грунтов и донных отложений. РФА-анализ является более быстрым и дешёвым в сравнении с высокоточными методами анализа ИСП-МС и ИСП-АЭС.

Практическая значимость количественного РФАанализа определяется сферой его применения в научно-исследовательской практике, в стационарных лабораториях, в промышленности и различных областях науки и техники вкупе с экономической эффективностью пробоподготовки и измерений. Аналитические возможности рентгенофлуоресцентного оборудования позволяют расширить определяемые диапазоны концентраций с миллиграмм и микрограмм до десятков грамм на килограмм, вплоть до 100% массы, что при наличии ИСП-МС и ИСП-АЭС перекрывает всю возможную линейку определяемых концентраций. Определение перечня оксидов, а также элементов, которые технически невозможно измерить с помощью методов ИСП-МС и ИСП-АЭС имеет большую значимость и востребованность в научном и коммерческом плане.

Неразрушающий метод анализа даёт возможность получения данных о составе сложного материала без его разрушения, с сохранением полного комплекса его физико-химических свойств. Анализ с использованием калибровочных образцов известного состава является перспективным способом массового определения большинства элементов в пробе при силикатном анализе горных пород и минералов [3].

Главным же недостатком РФА-анализа являются пределы обнаружения, не превышающие нескольких миллиграмм на килограмм [4] для большинства следовых элементов. Спектральные интерференции характеристического излучения и матричные эффекты также создают трудности для полностью автоматического количественного определения следовых элементов в различных матрицах, однако математические алгоритмы программного обеспечения спектрометра позволяют корректировать получаемые результаты и применять РФА-анализ для различных матриц и в широком диапазоне концентраций [2]. При всех преимуществах неразрушающего РФАанализа дополнительной проблемой количественного определения элементов и оксидов в твёрдых образцах является необходимость в большом количестве реперных образцов с известным составом для построения опорных точек шкалы измерений, заложенных в метод. Необходимо не менее 5–7 опорных (реперных) точек по каждому искомому элементу [4, 5], наиболее предпочтительным вариантом является использование многоэлементных стандартных образцов с аттестованными содержаниями.

Специфика РФА-анализа заключается в создании разных методов для разных матриц. Прикладная универсальность создаваемой методики обеспечивается расширенным перечнем определяемых компонентов, широким диапазоном их содержания, подходящим для большинства образцов, поступающих на анализ. Приобретение же сертифицированных СО (эталонов) является затратной задачей в связи с необходимостью закупа сразу нескольких образцов. В случае создания моноэлементной методики, «заточенной» под конкретные нужды, таких затрат не требуется.

Градуировочные (реперные) образцы являются обязательным элементом методического обеспечения РФА-анализа. Они позволяют обрабатывать результаты анализа с использованием регрессионных уравнений связи с учётом поправочных коэффициентов и получать достоверные данные о количественном составе искомых элементов и оксидов в исследуемых образцах. Соответственно градуировочные образцы должны быть близки по составу к анализируемым материалам (иметь схожую матрицу). Данные образцы должны быть аттестованы с помощью других, независимых методов и/или иметь сертификат заранее известного состава. Число таких градуировочных образцов должно быть достаточно большим (20-30 проб), чтобы уменьшить влияние на поправочные коэффициенты случайных погрешностей химического анализа и погрешностей, допускаемых при измерении интенсивностей аналитических линий (аппаратурная погрешность) [5].

Целью исследований являлось применение различных методов анализа (ИСП-МС, ИСП-АЭС и бесстандартный РФА) для подготовки и измерения образцов с неизвестным содержанием, которые затем можно использовать в качестве реперных при создании методики количественного РФА-анализа.

1 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

С целью разработки подхода к массовому определению элементов и оксидов в образцах грунта методом РФА проведены работы по выбору, подготовке и аттестации калибровочных образцов с использованием альтернативных методов анализа, таких как ИСП-МС и ИСП-АЭС. Анализ содержания элементов проводили с помощью таких современных приборов как квадрупольный масс-спектрометр Agilent 7700x (Agilent Technologies), а также атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo фирмы Thermo Scientific. Экспериментальные исследования проводились с применением неразрушающего метода РФА-анализа на волнодисперсионном спектрометре S8 TIGER 4K (режим измерения «best detection»).

Воздействие на аналитический сигнал органической компоненты матрицы в рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) ведет к ослаблению всех регистрируемых линий в разной степени и увеличению рассеяния первичного излучения, что приводит к повышению фона. [6]. В процессе количественного анализа проб грунта производили предварительное измерение всех реперных образцов, обработка спектров по каждому определяемому элементу и отсечение фона, включающего в себя в том числе вклад от влияния органических компонентов матрицы. Значения оптимальных параметров, полученных в ходе экспериментов, должны закладываться в программное обеспечение непосредственно при создании методики измерений.

Проведённые эксперименты состояли из нескольких последовательных шагов: обеспечение единообразия пробоподготовки, подбор параметров измельчения и прессования, выбор реперных образцов, включая образцы с неизвестным содержанием, сравнительный анализ валового состава образцов, измеренных разными методами.

Образцы фоновых проб с неизвестным составом весом не менее 1 кг сушились в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 3–6 часов. Воздушно - сухие пробы просеивались через сито (полиамидное) с диаметром отверстий 1 мм. Аттестованные стандартные образцы не нуждались в просушивании и просеивании, так как материал аттестованных СО не требует дополнительной подготовки, кроме предусмотренных методикой измерений.

С целью подбора наиболее оптимальной гомогенизации измеряемых образцов была проведена серия экспериментов по измельчению предварительно просеянного материала пробы грунта (изначальные фракции – тонкий, крупный, средний песок [7] с размерами частиц от 0,05 до 1 мм). Устанавливаемые параметры – масса пробы, длительность измельчения, частота оборотов в минуту.

В ходе экспериментов по подбору гомогенизации методом квартования отбиралась навеска массой 50–150 г и истиралась на дисковой мельнице «Pulverisette 9» («Fritsch GmbH», Германия; гарнитура – закаленная сталь) в течение 1–5 минут со скоростью вращения 850–1000 об/мин.

Полное разложение и пересчёт на оксиды фоновых образцов и аттестованных СО для анализа методами ИСП-МС и ИСП-АЭС проводилось согласно методическим указаниям МВИ № 499-АЭС/МС МКХА «Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомноэмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами». Методом ИСП-АЭС проводилось измерение преимущественно макрокомпонентов (Na, Mg, K, Ca) с концентрациями более 0,01 масс.%. Определение содержания микрокомпонентов проводилось методом ИСП-МС путём разбавления анализируемых растворов с последующим пересчётом на сухую массу и на оксиды согласно используемой методике № 499-АЭС/МС МКХА.

Из перемолотого гомогенного образца отбиралась навеска для анализа массой 0,1 г. Для отбора навески использовались весы аналитические RAD WAG AS220-R2, погрешность измерений – 0,0001 г. Измерение аттестованного СО ООКО-151 проводилось в 10 повторностях (n=10).

Для выбора оптимального режима пробоподготовки для РФА было проведён экспериментальный подбор пропорций спрессованных образцов (таблеток). Одним из значимых параметров получения точного количественного содержания исследуемого образца при РФА-анализе прессованных таблеток является соблюдение приемлемого уровня гомогенизации образца, в пределах 40 микрон, измельчённого до состояния пудры [4] (проверяется тактильно), а также обеспечения единообразия пробоподготовки всех реперных и измеряемых образцов. Основными факторами оценки служила допустимая толщина анализируемого слоя образца (1,5-3,5 мм) [12], эффективность связующего агента относительно массы образца, общая толщина, прочность и целостность получаемой таблетки.

Малая толщина слоя, в зависимости от порядкового номера анализируемого элемента, может приводить к ошибкам в измерении. Прессованные таблетки, изготовленные без связующих добавок, склонны к отслаиванию и шелушению. Под действием рентгеновского излучения и вакуума из них выделяются пузырьки воздуха. Данное явление способно заметно изменить поверхностную структуру образца. Образцы, приготовленные методом прессования с соблюдением параметров единообразия, отличаются высокой прочностью и качеством анализируемой поверхности, однородностью и устойчивостью к длительному воздействию рентгеновского излучения. Данный способ приготовления образцов характеризуется простотой, экспрессностью и экологической чистотой пробоподготовки [5].

2 ПОДБОР СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

И ОБРАЗЦОВ С ИЗВЕСТНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ

В процессе разработки процедуры пробоподготовки и измерений для определения химических элементов в почве методом РФА были выбраны:

 стандартный образец с известным содержанием ООКО-151;

- 8 фоновых образцов с типичным химическим составом почв СИП.

Все выбранные образцы имеют общую силикатную матрицу и сходный состав с различными диапазонами содержания элементов и оксидов. В данной статье в дальнейшем приведены результаты экспериментов со стандартным образцом ООКО-151 (почва светло-каштановая прикаспийская) как наиболее подходящим материалом по общему перечню элементов и оксидов и набору имеющихся статистических данных измерений методами ИСП-МС, ИСП-АЭС и РФА. Подбор фоновых образцов производился с учётом географических и геоморфологических критериев для выбора проб с наиболее характерным химическим составом и подходящими диапазонами содержания элементов и оксидов для данной местности. Выбор образцов с территории СИП обусловлен необходимостью наилучшего соответствия нуждам разрабатываемой методики измерений, так как интенсивности аналитических линий реперных образцов должны быть близки к интенсивностям соответствующих линий измеряемых образцов с неизвестным составом [5].

Использование сертифицированных стандартных образцов даёт возможность внести в создаваемую методику точные калибровочные параметры. Также можно применять их в качестве реперных для контроля повторяемости, проводить косвенную оценку точности анализа фоновых образцов с неизвестным составом, что позволит расширить анализируемые диапазоны определяемых компонентов.

3 Результаты исследований и обсуждение

3.1 Подбор гомогенизации

Основанием для подбора схемы определения единообразия гомогенизации и параметров пробоподготовки являлись рекомендации по разработке методики РФА-анализа [8]. Один и тот же образец грунта измельчался при разных условиях опыта. В качестве опытного образца использовалась проба грунта с территории СИП, предварительно проанализированная методами ИСП-МС и ИСП-АЭС для подтверждения сходного химического состава с другими реперными образцами и пробами, поступающими в лабораторию на анализ, в связи с тем, что интенсивности аналитических линий реперных и определяемых образцов с неизвестным составом должны быть близки к интенсивностям соответствующих линий измеряемых образцов [5]. Результат оценивался тактильно и визуально в соответствии с рекомендациями по состоянию гомогенизированной пробы, что ослабляет влияние матричных эффектов [9] (таблица 1).

Полная методика оценки гомогенности образца с полуколичественными градациями не проводилась в связи с тем, что соблюдение единообразия пробоподготовки само по себе является необходимой предпосылкой хорошей воспроизводимости спектра частиц [10]. Оптимальным результатом являлся такой подбор параметров, при котором не происходило перегрева или спекания пробы, при этом тактильная проверка не должна обнаруживать отдельных крупиц.

Опыт	Масса пробы, г	Время измельче- ния, мин	Частота, оборотов в минуту	Результат
Nº 1	100	5	1000	Гарнитура нагревается. Спекание пробы.
Nº 2	150	3	850	Гарнитура не нагревается. Ощущаются отдельные крупицы.
Nº 3	50	1	850	Гарнитура не нагревается. Ощущаются отдельные крупицы.
Nº 4	50	1,5 + 1,5	1000	Гарнитура не нагревается. Приемлемый размер частиц.

Таблица 1. Поиск оптимальных условий гомогенизации почвенных образцов

Крупность частиц [11] оказывает влияние на интенсивность аналитических линий определяемых элементов. При использовании перемолотых образцов, не соответствующих рекомендациям по состоянию гомогенизированной пробы, повышается разброс значений интенсивностей по отдельным линиям, в результате чего воспроизводимость результатов измерения выходит за рамки допустимой погрешности и расширенной неопределённости в 20%.

Путём последовательных опытов было подобрано соотношение массы навески, времени измельчения и частоты оборотов для достижения приемлемых показателей. Экспериментальным путём были определены следующие наиболее оптимальные параметры измельчения:

- масса пробы 50 грамм;
- время измельчения 1,5 + 1,5 минуты;
- частота 1000 оборотов в минуту.

Данные параметры применялись в последующем для подготовки калибровочных образцов для создания методики измерений.

3.2 Единообразие параметров прессования

Для прессования таблеток использовался лабораторный полуавтоматический гидравлический пресс «LPME-40T». Осуществлён подбор оптимальной массы материала пробы (1, 3, 5, 10 г). Проведено определение отношения связующего агента – амидного воска, к массе навески образца (1:1, 3:1, 5:1, 10:1), также проведён подбор толщины подложки из борной кислоты марки хч (1, 3, 5, 10 г) и параметры усилия прессования (10/20/30/40 т) (таблица 2).

Оптимальная навеска образца	Навеска связующего воска, соотношение	Формирование подложки (борная кислота)	Усилие прессования
1, 3, 5, 10 г	1:1, 3:1, 5:1, 10:1	1, 3, 5, 10 г	10/20/30/40 т
толщина анализируемого слоя – 1,5–3,5 мм	перемешивание до однородной смеси	соотношение «проба:подложка» ~ 1:1	прочность готового образца

Установлено, что масса материала пробы для приготовления таблетки диаметром 40 мм необходимой и достаточной толщины, в рамках анализа являющейся условно «бесконечной» [1, 12] для выхода характеристического излучения, составила 5 г. Проба считается бесконечно толстой для компонента излучения, если толщина пробы достаточна для того, чтобы практически полностью поглотить излучение обратной стороны пробы [13]. Соотношение навески образца и связующего воска 5:1 (согласно литературным данным [14] для минимизации разбавления пробы и увеличения интенсивности аналитического сигнала предпочтительный объём связующих добавок по отношению к массе образца – 15%, при этом соотношение 1:10 оказывает менее качественный связующий эффект, осыпаются края таблетки). Необходимая толщина подложки для обеспечения удобства работы с образцами и длительности их хранения соответствует 5 г добавки борной кислоты. Для придания прочности и целостности таблетки наилучший результат наблюдается при максимальном усилии прессования в 40 т. При уменьшении количества связующего воска или снижении усилия прессования при извлечении таблеток возможно появление трещин, расслоений и прочих дефектов. От качества формования таблетки зависит пригодность образцов для РФА анализа (толщина, прочность и целостность, необходимая для долговременного хранения, повторного применения, стабильности получаемых результатов анализа). При 10 масс.% объёма связующих добавок по отношению к массе образца таблетки прессуются плохо, при извлечении возникают трещины и расслоения. Согласно [14] для минимизации разбавления пробы и увеличения интенсивности аналитического сигнала предпочтительно вводить добавку в количестве 15 масс.% При 20 масс.% таблетки запрессовываются без дефектов, а соотношение 1:5 упрощает процедуру пробоподготовки.

Таким образом были определены следующие универсальные параметры прессования образцов:

- оптимальная масса образца 5 г;
 - навеска связующего воска 1 г;
- масса подложки 5 г;
- прессование с усилием 40 т.

3.3 Анализ образцов и аттестация методами ИСП-МС и ИСП-АЭС. Полуколичественный анализ на РФА. Сличение результатов, выявление систематических расхождений

С целью возможности использования дополнительных образцов с известным составом, расширения калибровочных линий и аналитических диапазонов были проведены исследования по сравнительному перекрёстному анализу выбранных образцов неизвестного состава различными методами. Сравнение со стандартными образцами и оценка возникающих отклонений от паспортных содержаний – аналитической погрешности. По результатам аттестации образцов методами ИСП-МС и ИСП-АЭС проведён полуколичественный анализ 8 образцов с известным содержанием на РФА методом «best detection» для выявления систематических расхождений в определении состава образцов с использованием разрушающего и неразрушающего методов анализа и пробоподготовки. Также проведён полуколичественный анализ стандартных образцов состава. На рисунке 1 представлены результаты анализа стандартного образца ООКО-151 методами РФА и ИСП-МС в сравнении с аттестованными содержаниями.

Как видно из рисунка, точность измерений большинства исследуемых элементов методами ИСП-МС и РФА отлично согласуется с их аттестованными содержаниями, даже с учётом полуколичественного метода анализа на РФА и различных подходов к процедуре пробоподготовки (химическое разложение и разрушающий анализ ИСП-МС и неразрушающий метод РФА). Наиболее точные определяемые значения при полуколичественном анализе на РФА наблюдаются при определении оксидов с высокими концентрациями, от 0,09 до 60 масс.%. Процент отклонения от аттестованного содержания для полного разложения методом ИСП-МС составил в среднем -16,12%, для полуколичественного РФА-анализа +11,12%. На рисунке 2 представлено отклонение результатов измерений стандартного образца ООКО-151 от его аттестованных содержаний методами ИСП-МС, ИСП-АЭС и РФА анализа на примере модели Z-индекса [15]. Пунктирной линией ограничен доверительный интервал, равный значению расширенной неопределённости 20%, в котором результаты анализов признаны удовлетворительными.



Рисунок 1. Сравнительные результаты анализа стандартного образца ООКО-151 методами РФА и ИСП-МС



Рисунок 2. Отклонение результатов измерений методами ИСП-МС, ИСП-АЭС и РФА относительно аттестованных содержаний стандартного образца ООКО-151

Инструментальная погрешность измерений (процент среднеквадратичного отклонения) методами ИСП-МС и ИСП-АЭС составила в среднем 0,75% и являлась индивидуальной для каждого определяемого элемента. Для метода РФА этот показатель составляет 1,8%. Расширенная неопределенность измерений составила 20%. Она вычислена с коэффициентом охвата, равным двум, что дает уровень достоверности приблизительно 95% (доверительная вероятность Р=0,95). Для большинства определяемых элементов наблюдается отклонение полученных результатов от аттестованного значения в сторону завышения методом РФА, в сторону занижения – методами ИСП-МС и ИСП-АЭС. Разрушающий метод анализа приводит к потерям материала образца в процессе пробоподготовки, соответственно полученные значения преимущественно ниже паспортных. Дополнительным критерием занижения полученных значений при пересчёте на оксиды может являться гигроскопичность почвы и неточность учёта содержания азота, водорода и углерода в составе исследуемых образцов с использованием коэффициентов пересчёта согласно методике № 499-АЭС/МС МКХА. Отклонение от аттестованного содержания составило от -66,67% по Zr и до +11,76% по Pb. Отклонение содержания Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, MgO, K₂O, Ba, Zn, Pb, Sr, Rb, Ga не превышает 20%.

Для полуколичественного анализа, напротив, наблюдаются преимущественно завышенные значения, что объясняется неучтёнными матричными эффектами, систематическими погрешностями, избирательным поглощением и возможными наложениями аналитических сигналов от взаимного влияния элементов [3]. Отклонения от паспортного содержания составляют от -15% по Sr до +46,15% по Ga. Такие элементы и оксиды, как SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, Cu, Zn, Pb, Ni, Sr, Rb, Zr Haxoдятся в пределах 20% отклонения от паспортных значений, что соответствует доверительному интервалу расширенной неопределённости измерений. Завышенные значения содержания Mg, Ba, Ga, La могут объясняться тем, что матричные эффекты и спектральные наложения сильно влияют на данные и не могут в нужной мере корректироваться алгоритмами калибровки. Особенно это касается спектральных линий в области низких энергий, где существует очень много интерференций пиков элементов для К- и Lлиний [16]. Также следует отметить, что возможность РФА-анализа таких следовых элементов, как Ga, Cs, Ba, La, Ce в горных породах и редкоземельных рудах является нетривиальной задачей и требует углубленной оценки точности анализа с коррекцией получаемых результатов способами стандарта-фона и множественной регрессии [16].

Если же отдельно рассматривать результаты полуколичественного РФА-анализа относительно ИСП-МС, без учёта элементов и оксидов, вышедших за пределы 20%, среднее отклонение составляет +19,61%. Используя данное соотношение, можно косвенно оценить точность измерения фоновых образцов, не имеющих изначально известных паспортных значений состава.

Сравнительное содержание элементов и оксидов показывает относительно высокую сходимость результатов измерений, за исключением Zr и Ba. При косвенной оценке проб с неизвестным содержанием для сравнения результатов измерений, проведённых двумя данными методами, следует принимать в расчёт статистику отклонений параллельно измеряемых стандартных образцов. Согласно ранее проведённым исследованиям методами ИСП-МС и ИСП-АЭС такие элементы, как Ti, Na, Cu, Ni демонстрируют занижение полученных значений на 30-40% относительно их аттестованных содержаний в СО ООКО-151. Однако при полуколичественном анализе методом РФА отклонение не превышает 20%, соответственно для данных элементов за истинные значения следует брать именно результаты измерения на РФА. Результаты сравнительных измерений Cu, Ba, Zn, Ni, Cr и Sr 8 фоновых образцов с территории СИП представлены на рисунке 3.

Сопоставляя данные элементного анализа, как правило, отмечаются более высокие значения при использовании метода РФА. Данное завышение демонстрирует систематический характер для большинства исследуемых образцов и элементов. При этом разница на примере содержания Сг и Sr, в частности для первого и седьмого образцов, в 3 раза ниже (точка 7, Сг) и в 2 раза выше (точка 7, Sr) медианы результатов измерений методом РФА объясняется, скорее, случайными отклонениями. В остальном достаточно хорошо прослеживается точность определения разброса концентраций в разных образцах практически для каждого определяемого элемента.

Таким образом, по результатам сравнительного анализа неизвестных образцов, в качестве аттестованных значений следует принимать результаты ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа с полным разложением для оксидов Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, MgO, K₂O и элементов Ba, Zn, Pb, Sr, Rb, Ga. Для таких оксидов, как SiO₂, TiO₂, Na₂O, P₂O₅ и элементов Cr, Cu, Ni за истину следует принимать результаты измерений методом РФА.

Следует отметить, что в режиме полуколичественного анализа определение элементов в образцах методом РФА возможно при концентрациях не ниже 10 ppm (0,001 масс.%) [4]. При этом диапазоны определения и пределы обнаружения следовых элементов методом ИСП-МС на 3–4 порядка выше, с точностью до 0,0000001 масс.%, однако в случае валового определения высоких концентраций РФА-анализ даёт более точные результаты. Дополнительным преимуществом РФА-анализа перед ИСП-МС является возможность определения Si, P и прямого анализа оксидов, тогда как для методик ИСП-МС и ИСП-АЭС применим только расчётный метод.



Рисунок 3. Результаты сравнительных измерений содержания Си (а), Ва (б), Zn (в), Ni (г), Cr (д) и Sr (е)

в фоновых образцах с территории СИП

Показатели предела обнаружения элементов для почвенных матриц по данным РФА составили 0,04 масс.% для оксидов (оксиды Si, Ti, Al, Fe, Mn, Na, K, P) и 0,0004 масс.% для следовых элементов, концентрация которых в исследуемом образце не превышает 0,01 масс.%.

Подбор определяемых компонентов ориентирован на максимальный охват элементов и оксидов, доступных для определения и сравнения перекрёстными методами анализа ИСП-МС, ИСП-АЭС и РФА, с достаточным количеством создаваемых калибровочных образцов. Допустимые диапазоны определяемых концентраций в целом составили:

- для оксидов 0,03–65% массы образца;
- для элементов 0,0001–0,7% массы образца.

Заключение

В процессе исследований по определению количественного содержания химического состава (содержания элементов и оксидов в масс.%) в силикатных образцах грунта, почв и донных отложений методом РФА проведён комплекс экспериментов по подбору наиболее оптимальных параметров пробоподготовки и гомогенизации, подбор стандартных образцов и определение состава фоновых образцов с территории СИП с наиболее типичным соотношением исследуемых элементов. Определены особенности сравнительного анализа образцов перекрёстными методами ИСП-МС и ИСП-АЭС (разрушающий количественный анализ) и РФА (неразрушающий полуколичественный анализ), выявлена специфика отклонений результатов измерений от паспортных значений стандартного образца и реализован практический подход косвенной оценки точности измерения образцов с неизвестным составом по каждому искомому элементу/оксиду.

Экспериментальным путём подобраны оптимальные параметры измельчения и гомогенизации, при которых не происходит перегрева или спекания пробы, отсутствуют отдельные крупицы. Масса пробы при этом должна составлять 50 грамм; время измельчения – 1,5 + 1,5 минуты; частота – 1000 оборотов в минуту. Были определены следующие универсальные параметры прессования образцов: оптимальная масса образца – 5 г, прессование с усилием 40 т. В процессе разработки процедуры пробоподготовки и измерений для определения химических элементов в почве методом РФА было выбрано 9 реперных образцов (1 СО, 8 фоновых образцов).

Результаты проведённых исследований показали применимость межметодного сравнения данных для определения состава реперных образцов с целью создания методики количественного РФА-анализа. На примере анализа СО ООКО-151 методами ИСП-МС, ИСП-АЭС и бесстандартным РФА выявлена хорошая сходимость массового содержания элементов и оксидов с их аттестованными значениями. Процент отклонения от аттестованного содержания для полного разложения методом ИСП-МС составил в среднем -16,12%, для полуколичественного РФА-анализа 11,12%. В качестве причин занижения полученных значений разрушающими методами анализа можно назвать потери материала образца в процессе пробоподготовки, гигроскопичность пробы и неточность учёта содержания азота, водорода и углерода при использовании коэффициентов пересчёта элементов на оксиды. Завышенные концентрации ряда элементов при неразрушающем анализе могут объясняться матричными эффектами, спектральными наложениями и интерференциями, не в полной мере компенсируемыми алгоритмами калибровки, а также необходимостью коррекции способами стандарта-фона и множественной регрессии.

По результатам сравнительного анализа определены перечни элементов для разрушающего и неразрушающего методов, результаты измерений которых лучше согласуются с аттестованными значениями СО ООКО-151. Для ИСП-МС и ИСП-АЭС это оксиды Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, MgO, K₂O и элементы Ba, Zn, Pb, Sr, Rb, Ga. Для полуколичественного РФА-анализа - SiO₂, TiO₂, Na₂O, P₂O₅ и элементов Cr, Cu, Ni. Допустимые диапазоны определяемых концентраций в целом составили: для оксидов – 0,03–65% массы образца, для элементов – 0,0001–0,7% массы образца. Показана эффективность комбинированного подхода в подготовке к определению состава образцов с неизвестным содержанием для использования их в качестве реперных стандартов в РФА ана-

лизе для расширения диапазонов определяемых концентраций элементов и оксидов.

Помимо экономии на приобретении стандартных образцов данных подход позволяет расширить диапазоны определяемых элементов и оксидов. В ходе работ был произведён подбор образцов, соответствующих характерному составу почв фоновых территорий СИП, проведено определение оптимального способа пробоподготовки на РФА, анализ элементного состава, сравнение результатов и получение аттестованных значений концентраций элементов и оксидов.

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).

ЛИТЕРАТУРА

- Дитц А.А., Хабас Т.А., Ревва И.Б. Определение элементного состава вещества методом рентгенофлуоресценции. Изд-во Томского политехнического университета, 2013.
- Yiannis Fiamegos, Maria Beatriz de la Calle Guntiñas. Validation strategy for an ED-XRF method to determine trace elements in a wide range of organic and inorganic matrices based on fulfilment of performance criteria. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. Volume 150, December 2018, P. 59–66. https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.10.009
- Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2012.
- Ширкин Л.А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды: учебное пособие. – Владимир: Изд-во Владимирского государственного университета, 2009. – 65 с.
- Титаренко А.В., Цветянский А.Л., Еритенко А.Н. Изготовление реперных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа. Аналитика и контроль. 2008. – Т. 12. – № 1–2.
- Муханова А. А. Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в водно-органических средах: дис. ... канд. техн. наук : 02.00.02 Москва, 2006 160 с. РГБ ОД, 61:07-5/1692.
- Качинский Н.А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. – Москва: Изд-во АН СССР, 1958. – С. 25. – 191 с.
- Ревенко А.Г. Применение стандартных образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном анализе геологических проб. // Эталоны. Стандартные образцы. 2013.
- Абрамов А. В. Пробоподготовка красного шлама для рентгенофлуоресцентного анализа методом сплавления с литий-боратными флюсами / А. В. Абрамов, А. В. Сухоруков, А. Ю. Жиляков // Физика. Технологии. Инновации: сборник научных трудов. – Екатеринбург: [УрФУ], 2015. – Вып. 1. – С. 9–14.
- Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сб. научных трудов: Пер. с

нем./Под ред. Эрхардта Х. – М.: Металлургия, 1985. 253 с.

- Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава пылей и измельченных материалов. – Л.:Химия,1987. – 264 с.
- Учебное пособие. Северо-кавказский федеральный университет, Ставрополь, 2017.
- Косьянов, П. М. Рентгенофизический анализ неорганических веществ сложного химического состава: монография / П. М. Косьянов. – Тюмень: ТИУ, 2016. – 195 с.
- Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 206 с.
- 15. Ожогина Е.Г., Лебедева М.И., Горбатова Е.А. Межлабораторные сравнительные испытания в минералогических работах. Эталоны. Стандартные образцы. 2017;13(2):37-47. https://doi.org/10.20915/2077-1177-2017-13-2-37-47
- 16. Суворова Д.С. Выбор оптимальных условий и разработка методик рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний редких элементов в горных породах. Диссертация. Институт земной коры Сибирского отделения российской академии наук. Иркутск, 2017. 127 с.

REFERENCES

- Ditcz A.A., Khabas T.A., Revva I.B. Opredelenie elementnogo sostava veshhestva metodom rentgenofluoresczenczii. Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2013.
- Yiannis Fiamegos, Maria Beatriz de la Calle Guntiñas. Validation strategy for an ED-XRF method to determine trace elements in a wide range of organic and inorganic matrices based on fulfilment of performance criteria. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. Volume 150, December 2018, P. 59–66. https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.10.009
- Chernorukov N.G., Nipruk O.V. Teoriya i praktika rentgenofluorestsentnogo analiza. Nizhegorodskiy gosudarstvennyy universitet im. N.I. Lobachevskogo, 2012.
- Shirkin L.A. Rentgenofluorestsentnyy analiz ob"ektov okruzhayushchey sredy: uchebnoe posobie. Vladim. gos. un-t. – Vladimir: Izd-vo Vladimirskogo gosudarstvennogo universiteta, 2009. – 65 p.

- Titarenko A.V., Tsvetyanskiy A.L., Eritenko A.N. Izgotovlenie repernykh obraztsov dlya rentgenofluorestsentnogo analiza. Analitika i kontrol'. 2008. – Vol. 12. – No. 1–2.
- Mukhanova A. A. X-ray fluorescence determination of heavy metals in water-organic media: thesis. ... PhD in tekh. sci : 02.00.02 Moscow, 2006 160 p. RGB OD, 61:07-5/1692.
- Kachinskij N.A. Mekhanicheskij i mikroagregatny`j sostav pochvy`, metody` ego izucheniya. – Moscow: Izdvo AN USSR, 1958. – P. 25. – 191 p.
- Revenko A.G. Use of standard reference materials in XRF analysis of geological samples. // Reference. Standard samples. 2013.
- Abramov A. V. Probopodgotovka krasnogo shlama dlya rentgenofluorestsentnogo analiza metodom splavleniya s litiy-boratnymi flyusami / A. V. Abramov, A. V. Sukhorukov, A. Yu. Zhilyakov // Fizika. Tekhnologii. Innovatsii: sbornik nauchnykh trudov. – Ekaterinburg: [UrFU], 2015. – Issue 1. – P. 9–14.
- Rentgenofluoresczentny`j analiz. Primenenie v zavodskikh laboratoriyakh. Sb. nauchny`kh trudov: Per. s nem./Pod red. E`rkhardta Kh. – Moscow: Metallurgiya, 1985. 253 p.
- Kouzov P.A. Osnovy analiza dispersnogo sostava pylej i izmel'chennyh materialov. – Leningrad.:Khimiya,1987.– 264 p.
- Tutorial. North Caucasus Federal University, Stavropol, 2017.
- Kos'yanov, P. M. Rentgenofizicheskiy analiz neorganicheskikh veshchestv slozhnogo khimicheskogo sostava: monografiya / P. M. Kos'yanov. – Tyumen': TIU, 2016. – 195 p.
- Losev N.F., Smagunova A.N. Osnovy rentgenospektral'nogo fluorestsentnogo analiza. Moscow: Khimiya, 1982. 206 p.
- Ozhogina E.G., Lebedeva M.I., Gorbatova E.A. Interlaboratory comparison tests in mineralogical works. Benchmarks. Standard samples. 2017;13(2):37-47. https://doi.org/10.20915/2077-1177-2017-13-2-37-47
- 16. Suvorova D.S. Vybor optimal'nykh usloviy i razrabotka metodik rentgenofluorestsentnogo opredeleniya malykh soderzhaniy redkikh elementov v gornykh porodakh. Dissertatsiya. Institut zemnoy kory Sibirskogo otdeleniya rossiyskoy akademii nauk. Irkutsk, 2017. 127 p.

ЭТЕЛІК ТОПЫРАҚ ҮЛГІЛЕРІН ДАЙЫНДАУ ӘДІСТЕРІ БҰЗЫЛМАЙТЫН РФА ТАЛДАУ ҮШІН

В.В. Колбин

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

Ең оңтайлы гомогенизациянын, сынамаларды дайындауды және үлгілерді престеу параметрлерін таңдау бойынша эксперименттік зерттеулер жүргізілді. Элементтер мен оксидтер құрамының аттестатталған мәндері бар стандартты үлгіні реперлік үлгілерді іріктеу жүзеге асырылды. Шоғырланудың анықталатын диапазондарын кеңейту мақсатында ССП аумақтары үшін неғұрлым типтік химиялық құрамы бар 8 фондық үлгілер қосымша іріктелді. Масс-спектрометрия және атом-эмиссиялық спектрометрия (ИСП-МС және ИСП-АЭС) әдістерімен үлгілердегі элементтердің құрамына аттестаттау жүргізілді. Престелген таблеткалар дайындалды, талдаудың және сынама дайындаудың бұзушы және бұзбайтын әдістерін пайдалана отырып, үлгілер құрамын айқындауда жүйелі сәйкессіздіктерді анықтау үшін белгілі құрамы «best detection» әдісімен 8 үлгіге жартылай мөлшерлік рентгенфлуоресценттік талдау (РФТ) жүргізілді.

Түйін сөздер: стандартты үлгі, РФТ, бұзбайтын талдау, престеу, гомогенизация.

METHODS OF PREPARING REFERENCE SOIL SAMPLES FOR NON-DESTRUCTIVE XRF-ANALYSIS

V.V. Kolbin

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

Experimental studies of the selection of the most optimal homogenization, sample preparation procedure, and sample pressing parameters have been conducted. Reference samples were selected including efference standards with certified values of the content of elements and oxides. For enhancement of concentration ranges determined, 8 background samples with the most typical chemical composition in the STS territory were additionally selected. The content of elements in samples was certified by mass- and atomic emission spectrometry (ICP-MS and ICP-AES). Pressed pellets were prepared, a semi-quantitative X-ray fluorescent analysis (XRF analysis) of 8 samples with the known content was carried out by the 'best detection' to identify systematic discrepancies in determining compositions of samples using a destructive and non-destructive analytical technique and sample preparation.

Keywords: reference standard, XRF analysis, non-destructive analysis, pressing, particle-size composition.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-21-25</u> УДК 621.039.5

АНАЛИЗ ТЕПЛОВОГО СОСТОЯНИЯ ТВЭЛА ВОТК-НОУ РЕАКТОРА ИВГ.1М ПРИ ОТСЛОЕНИИ ТОПЛИВНОГО СЕРДЕЧНИКА ОТ ОБОЛОЧКИ

<u>С.М. Хасенова^{1,2)}</u>, О.А. Степанова²⁾, А.С. Акаев¹⁾, Е.А. Мартыненко¹⁾, А.С. Сураев¹⁾

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

E-mail для контактов: khasenova@nnc.kz

В настоящей статье представлен анализ теплового состояния твэла ВОТК-НОУ реактора ИВГ.1М, выполненный для случая отслоения топливной матрицы от оболочки твэла по короткой стороне лопасти. Технология изготовления твэлов для модернизированной активной зоны предполагает наличие неоднородностей в микроструктуре. Для оценки влияния отслоений характерного размера на тепловой режим работы твэла проведены расчеты температурных полей в поперечном сечении твэла. Теплофизические расчеты были проведены методом конечных элементов с использованием программного комплекса ANSYS. В результате проведения вариантных расчетов получены данные о влиянии отслоений на распределение температурного поля твэла во время работы реактора ИВГ.1М при проектной и номинальной мощности.

Ключевые слова: ИР ИВГ.1М, твэл, температурное поле, низкое обогащение, ТВС, теплофизический расчет.

Введение

ИВГ.1М – исследовательский водо-водяной гетерогенный корпусной ядерный реактор на тепловых нейтронах с легководяными теплоносителем и замедлителем, и бериллиевым отражателем нейтронов [1].



Рисунок 1. Реактор ИВГ.1М

Исследовательский реактор ИВГ.1М является модернизацией реактора ИВГ.1, использовавшегося для испытаний тепловыделяющих сборок (ТВС) и активных зон высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов [2]. Реактор ИВГ.1 был разработан и изготовлен в конце 60-х – начале 70-х годов и введен в эксплуатацию в Казахстане в 1975 г. Возможность замены активной зоны реактора позволила использовать различные типы технологических каналов, отличающиеся по назначению, размерам, загрузке по U-235, максимальной мощности, виду, значениям теплогидравлических параметров - температуры, давления и расхода теплоносителя [3]. В конце 80-х реактор был модернизирован путем замены газоохлаждаемых технологических каналов на водоохлаждаемые технологические каналы (далее ВОТК) и в 1990 г., с обновленным названием ИВГ.1М, повторно введен в эксплуатацию. Вид снизу на ректор ИВГ.1М приведен на рисунке 1 [4].

Реактор с ВОТК успешно и безотказно эксплуатировался по настоящее время включительно. Твэлы ВОТК изготавливались из сплава U-Zr с содержанием урана 2–4% масс. при обогащении 90% по изотопу U-235.

В настоящее время в рамках международной программы по снижению обогащения топлива исследовательских реакторов [5] Национальный ядерный центр РК успешно реализует проект по конверсии исследовательского реактора ИВГ.1М. Конверсия ректора необходима для уменьшения оборота высокообогащенного уранового топлива в мире, так как оно может быть использовано для создания ядерного оружия. Главная цель конверсии заключается в замене действующих ТВС с топливом высокого обогащения на ТВС с низкообогащенным топливом (НОУ), содержащим (до 20 % масс.) уран. Для реализации этой задачи было принято решение об изготовлении комплекта ВОТК-НОУ взамен действующих ВОТК.

Сложность конверсии заключалась в необходимости изготовления уникальных твэлов, которые не применимы для других установок. Изготовление таких твэлов в серийном производстве не целесообразно. Перед учеными стояла задача снизить обогащение урана в топливе до допустимого уровня, при этом для сохранения исходных характеристик активной зоны топливо должно было содержать большее количество урана. Для изготовления твэлов ВОТК использовался метод холодной деформации, который оказался не эффективен при повышении количества урана, поэтому при изготовлении новых твэлов была выбрана волоконная технология [6].

Топливо для модернизированной активной зоны основано на композиции, представляющей собой ма-

трицу из циркония с размещенными в ней изолированными друг от друга волокнами металлического урана, распложенными параллельно оси твэла (твэл-НОУ). Технология изготовления твэлов для ВОТК-НОУ основывается на экструзии, волочении и прокатке, что предполагает возможное наличие неоднородностей в макро- и микроструктуре твэла. Металлографический анализ сотен шлифов в процессе изготовления твэлов показывает, что в 10% потока твэла-НОУ встречаются расслоения характерных форм и размеров [7].

В связи с этим, для анализа безопасности реактора ИВГ.1М необходимо провести оценку влияния отслоения топливного сердечника от оболочки на термомеханический режим твэла. Одним из способов оценки влияния отслоения топливного сердечника является метод компьютерного моделирования. Для этого необходимо провести вариантные расчеты полей температур в поперечном сечении твэла, что и является целью данной работы.

Таким образом, в настоящей статье, методом компьютерного моделирования рассмотрено влияние частичного неравномерного отслоения топливного сердечника от оболочки на разные толщины при мощности реактора ИВГ.1М равной 60 и 10 МВт. Размеры отслоений были выбраны исходя из площади дефекта, зафиксированного в результате материаловедческих исследований твэлов-НОУ. В результате исследований определены температурные поля поперечного сечения твэла при отслоении сердечника от оболочки твэла по короткой стороне лопасти.

Объект исследования

Объектом исследования является твэл-НОУ реактора ИВГ.1М.

Твэл-НОУ представляет собой монолитный стержень «сверлообразной» формы с оболочкой толщиной 0,25 мм, металлургически сваренной с топливным сердечником. Материал матрицы и оболочки твэла – сплав Э110.

Поперечное сечение твэла-НОУ приведено на рисунке 2 [7].



Рисунок 2. Поперечное сечение твэла-НОУ

Эскиз твэла с основными размерами приведен на рисунке 3.





Рисунок 3. Эскиз твэла-НОУ

Методика проведения исследования

Расчетные исследования проведены с применением программного комплекса ANSYS Fluent [8] методом конечных элементов.

В силу симметрии для проведения расчета построена двумерная осесимметричная модель, приведенная на рисунке 4.



Рисунок 4. Расчетная модель

Моделирование теплового состояния твэла рассматривалось при нормальном режиме эксплуатации реактора ИВГ.1М при 60 и 10 МВт мощности. Ширина зазора между топливом и оболочкой принималась равной 30, 20 и 10 мкм. При проведении расчетов зазор принимался заполненным воздухом при атмосферном давлении.

Конечно-элементная сетка модели содержит 39820 узлов и 39214 элементов.

Для проведения расчетов использовано максимальное значение энерговыделения по высоте для ВОТК-НОУ первого ряда.

На внешней поверхности оболочки твэла задано условие конвективного теплообмена, коэффициент теплоотдачи рассчитывался по приведенным ниже формулам. Коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности оболочки твэла в воду определяется по формуле [9]

$$\alpha = Nu \cdot \frac{\lambda_{g}}{d_{g}},$$

где d_g – гидравлический диаметр тракта охлаждения, м; λ_g – коэффициент теплопроводности воды при средней температуре, Вт/(м· °С); *Nu* – число Нуссельта для тракта охлаждения.

Число Нуссельта зависит от режима течения жидкости. Режим течения воды определялся по величине числа Рейнольдса

$$Re = G \cdot \frac{d_g}{S \cdot \mu}$$

где G – расход воды, кг/с; S – площадь проходного сечения охлаждающего тракта, м²; μ – динамический коэффициент вязкости воды при средней температуре, Па·с.

В расчете число Рейнольдса принимает численные значения больше 2000, что означает турбулентный режим течения, при котором число Нуссельта вычисляется по формуле

$$Nu = 0,021 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.43}$$
.

где *Pr* – число Прандтля для воды при средней температуре.

Коэффициент теплоотдачи вычислялся по максимальному расходу воды 12,0 кг/с, протекающему через одиночный ВОТК-НОУ при работе реактора ИВГ.1М на проектной мощности 60 МВт и по расходу воды 2,0 кг/с для мощности 10 МВт. Значение коэффициента теплоотдачи для расхода воды 12 и 2 кг/с составило соответственно 56151 и 13392 Вт/(м^{2.} °C).

Для проведения расчета свойства материалов были взяты из справочной литературы [10–12] и заданы в виде функциональной зависимости от температуры.

Температура охлаждающей воды принята равной средней по высоте тепловыделяющей сборки при максимально консервативных условиях 75 °C (из расчета 55 °C на входе в ТВС и 95 °C на выходе).

Программный комплекс производит расчет итеративным методом, критерий сходимости по энергии для полученного решения установлен на уровне $1 \cdot 10^{-7}$ BT.

Результаты моделирования

Для верификации выбранной методики проведения расчетов было проведено моделирование теплового состояния твэла без наличия дефектов. На рисунке 5, а приведено расчетное температурное поле для модели при мощности работы реактора 60 МВт при расходе охлаждающей воды 12 кг/с, на рисунке 5, б приведено температурное поле твэла при мощности реактора 10 МВт при расходе охлаждающей воды 2 кг/с. Шкала температур на рисунках представлена в градусах Цельсия. Для расчета каждого из приведенных случаев было использовано максимальное значение энерговыделения по высоте твэла.



Рисунок 5. Температурное поле модели твэла без дефектов при различной мощности реактора и расходе охлаждающей воды

Как видно из рисунков, температурное поле распределено равномерно, максимальные расчетные значения температуры сердечника и оболочки не превышают допустимых пределов эксплуатации, которые составляют 146 и 110 °C соответственно [10].

На рисунках 6 и 7 приведены температурные поля модели при мощности работы реактора 60 и 10 МВт соответственно и различной ширине зазора между сердечником и оболочкой твэла.



Рисунок 6. Температурные поля модели твэла при мощности работы реактора 60 МВт и ширине зазора между сердечником и оболочкой твэла 30 мкм (а), 20 мкм (б), 10 мкм (в)



Рисунок 7. Температурное поле модели твэла при мощности работы реактора 10 МВт и ширине зазора между сердечником и оболочкой твэла 30 мкм (а), 20 мкм (б), 10 мкм (в)

Максимальные расчетные значения температурных значений топлива и внешней поверхности твэла-НОУ при наличии отслоений по короткой стороне лопасти при номинальной мощности реактора 60 и 10 МВт представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Расчетные значения максимальной температуры топлива и внешней поверхности оболочки для твэла-НОУ при мощности ректора 60 MBm

Ширина зазора,	Максимальная температура, °С			
МКМ	оболочка	сердечник		
30	105,8	157,6		
20	105,3	156,1		
10	104,8	151,6		

Таблица 2. Расчетные значения максимальной температуры топлива и внешней поверхности оболочки для твэла-НОУ при мощности ректора 10 MBm

Ширина зазора,	Максимальная температура, °С			
МКМ	оболочка	сердечник		
30	92,4	99,7		
20	92,4	99,5		
10	92,1	98,7		

Заключение

В результате расчетных исследований определены температурные поля поперечного сечения твэла при отслоении сердечника от оболочки твэла по короткой стороне лопасти на толщину 30, 20 и 10 мкм.

Результаты расчетов показывают, что газовый зазор между оболочкой и сердечником твэла играет роль теплоизоляции и затрудняет отток тепла конвекцией от внешней поверхности оболочки твэла, поэтому чем больше величина газового зазора, тем выше значения температуры сердечника. При этом, на номинальном уровне мощности работы реактора 10 МВт расчетные температурные значения топлива и сердечника не превышают эксплуатационных пределов, а именно 146 °С для топлива и 110 °С для оболочки твэла [10].

При проектной мощности реактора 60 МВт максимальная температура сердечника и внешней поверхности оболочки твэла составят соответственно 157,6 и 105,8 °С. При приведенных температурных значениях обеспечивается целостность оболочки. Кипения в тракте охлаждения не возникнет, поскольку давление в тракте при проведении испытаний поддерживается на уровне ~1 МПа.

Таким образом, в ходе исследований установлено, что данный вид отслоения топлива твэла-НОУ не может повлиять на безопасность проведения экспериментов при эксплуатации реактора.

Стоит отметить, что расчетная модель является консервативной и не учитывает теплопередачи вдоль твэла.

ЛИТЕРАТУРА

- Водоохлаждаемый технологический канал (ВОТК): пояснительная записка к техническому проекту. – НИИ НПО Луч, 1987. – 124 с. – Р837ПЗ. – инв. №1612.
- Комплекс исследовательских реакторов «Байкал-1». Исследовательский реактор ИВГ.1М: отчет по анализу безопасности. (АК.65000.01.966Д) / ДГП ИАЭ РГП НЯЦ РК. – Курчатов, 2013.
- Прозорова, И.В. Пути модернизации канального исследовательского реактора ИВГ.1М / И.В. Прозорова // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 2. – С. 42–47
- Реактор ИВГ.1М: *официальный сайт* РГП НЯЦ РК. http://www.nnc.kz/facilities/ivg1m.html
- 5 Laura Gil. Countries Move Towards Low Enriched Uranium to Fuel Their Research Reactors // IAEA Bulletin. – November, 2019. – Vol. 60-4, pp. 26–27.
- 6 Ганжур О., «133 урановые нити НПО «Луч» создало инновационное топливо» : отраслевое издание госкорпорации «Росатом». – 2020. http://strana-rosatom.ru/ 2020/01/20/133-uranovye-niti-npo-luch-sozdalo-inn/
- 7 Канал водоохлаждаемый технологический с низкообогащенным топливом (ВОТК-НОУ) ВШКЛ.506413. 002ПЗ: пояснительная записка к техническому проекту. – ФГУП «НИИ НПО ЛУЧ». – Подольск, 2021.
- ANSYS release 2021 R2. Documentation for ANSYS WORKBENCH: ANSYS Inc. – 2021.
- Александров А.А., Теплотехника: учебник для ВУЗов / А.А. Александров, А.М. Архаров, И.А. Архаров и др. – 5-е изд., М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017.
- Канал водоохлаждаемый технологический с низкообогащенным топливом (ВОТК-НОУ) ВШКЛ.506413. 002РЭ: руководство по эксплуатации. – ФГУП «НИИ НПО ЛУЧ». – Подольск, 2020.
- 11 Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data / INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. – Vienna, 2008.

12 Ривкин, С.Л. Термодинамические свойства воды и водяного пара / С.Л. Ривкин, А.А. Александров. – М.: Энергоатомиздат, 1984.

REFERENCES

- Vodookhlazhdaemyy tekhnologicheskiy kanal (VOTK): poyasnitel'naya zapiska k tekhnicheskomu proektu. – NII NPO Luch, 1987. – 124 p. – R837PZ. – inv. No. 1612.
- Kompleks issledovatel'skikh reaktorov "Baykal-1". Issledovatel'skiy reaktor IVG.1M: otchet po analizu bezopasnosti. (AK.65000.01.966D) / DGP IAE RGP NYaTs RK. – Kurchatov, 2013.
- Prozorova, I.V. Puti modernizacii kanal'nogo issledovatel'skogo reaktora IVG.1M / I.V. Prozorova // Izvestiya Tomskogo Politekhnicheskogo Universiteta. – 2012. – T. 321. – № 2. – pp. 42–47.
- 4. Reaktor IVG.1M: oficial'nyj sajt RGP NYaC RK. http://www.nnc.kz/facilities/ivg1m.html
- Laura Gil. Countries Move Towards Low Enriched Uranium to Fuel Their Research Reactors // IAEA Bulletin. – November, 2019. – Vol. 60-4, pp. 26–27.
- 6. Ganzhur O., «133 uranovye niti NPO «Luch» sozdalo innovacionnoe toplivo» : otraslevoe izdanie goskorporacii

"Rosatom". – 2020. http://strana-rosatom.ru/2020/01/20/ 133-uranovye-niti-npo-luch-sozdalo-inn/

- Kanal vodoohlazhdaemyj tekhnologicheskij s nizkoobogashchennym toplivom (VOTK-NOU) VShKL.506413.
 002PZ: poyasnitel'naya zapiska k tekhnicheskomu proektu. – FGUP «NII NPO LUCH». – Podol'sk, 2021
- ANSYS release 2021 R2. Documentation for ANSYS WORKBENCH: ANSYS Inc. – 2021.
- Aleksandrov A.A., Teplotekhnika: uchebnik dlya VUZov / A.A. Aleksandrov, A.M. Arharov, I.A. Arharov i dr. – 5-e izd., Moscow: Izdatel'stvo MGTU im. N.E. Baumana, 2017.
- Kanal vodookhlazhdaemyy tekhnologicheskiy s nizkoobogashchennym toplivom (VOTK-NOU) VShKL. 506413.002RE: rukovodstvo po ekspluatatsii. – FGUP "NII NPO LUCH". – Podol'sk, 2020.
- Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data / INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. – Vienna, 2008.
- 12 Rivkin, S.L. Termodinamicheskie svoystva vody i vodyanogo para / S.L. Rivkin, A.A. Aleksandrov. – Moscow: Energoatomizdat, 1984.

ИВГ.1М РЕАКТОРЫНЫҢ ССТК-ТБУ ТВЭЛІНІҢ ОТЫН ӨЗЕГІНІҢ ҚАБЫҚШАДАН ҚАБЫРШАҚТАНА БӨЛІНУІ КЕЗІНДЕГІ ЖЫЛУЛЫҚ КҮЙІН ТАЛДАУ

С.М. Хасенова^{1,2)}, О.А. Степанова²⁾, А.С. Акаев¹⁾, Е.А. Мартыненко¹⁾, А.С. Сураев¹⁾

1) ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазахстан ²⁾ «Семей қаласының Шәкәрім атындағы университеті» КеАҚ, Семей, Қазақстан

Осы мақалада ИВГ.1М реакторының ССТК-ТБУ твэлінің жылулық күйінің талдауы ұсынылған, қалақтың қысқа жағымен твэл қабықшасынан отын матрицасының қабыршақтана бөлінуі жағдайы үшін орындалған. Жаңғыртылған активті аймақ үшін твэлдерді дайындау технологиясы микроқұрылымда әртектіліктің болуын болжайды. Твэлдің жылулық жұмыс режиміне тән өлшемде қабыршақтана бөлінудің әсерін бағалау үшін твэлдің көлденең кимасындағы температуралық өрістердің есебі жүргізілді. Жылу физикалық есептеулер ANSYS бағдарламалық кешенін пайдалана отырып, соңғы элементтер әдісімен жүргізілді. Нұсқаулық есептеулер жүргізу нәтижесінде ИВГ.1М реакторының жобалық және номиналдық қуатпен жұмыс істеуі барысында твэлдің температуралық өрісінің таралуына қабыршақтана бөлінудің әсері туралы деректер алынды.

Түйін сөздер: ИВГ.1М 3Р, твэл, температуралық өріс, төмен байытылған, ЖШЖ, жылу физикалық есеп.

ANALYSIS OF THERMAL STATE OF A WCTC-LEU FUEL ELEMENT OF THE IVG.1M REACTOR WHEN FUEL KERNEL SEPARATING FROM THE CLADDING

S.M. Khasenova^{1,2)}, O.A. Stepanova²⁾, A.S. Akaev¹⁾, Ye.A. Martynenko¹⁾, A.S. Suraev¹⁾

¹⁾ Branch "Institute of Atomic Energy" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan ²⁾ "Shakarim University of Semey" NP JSC, Semey, Kazakhstan

This article presents an analysis of thermal state of a fuel element of the WCTC-LEU of the IVG.1M reactor implemented for a case when a fuel matrix is separated from the fuel cladding along a short side of the blade. Technology of a fuel element manufacture for the modernized core considers presence of non-uniformity in microstructure. To evaluate how separations of a typical size affects the thermal mode of fuel element operation, temperature fields in cross-sections of the fuel element have been calculated. Thermophysical calculations were conducted using the finite element method with ANSYS program complex. Based on the variants calculation, it was obtained data on the effect of the separation on temperature field distribution of the fuel element during the IVG.1M reactor running at design and nominal power.

Keywords: IVG.1M RR, fuel element, temperature field, low enrichment, FA, thermophysical calculation.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-26-30</u> УДК 631.438:546.36:564.42:581.5:539.16 (574.41)

НАКОПЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ CS-137 И SR-90 РАСТЕНИЯМИ НА УЧАСТКЕ РАДИОАКТИВНЫХ ВЫПАДЕНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА

Н.В. Ларионова, П.Е. Кривицкий, А.В. Топорова, Е.Н. Поливкина, А.О. Айдарханов

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

E-mail для контактов: larionova@nnc.kz

В статье представлены данные по содержанию и оценке параметров накопления искусственных радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr степным разнотравьем на участке радиоактивных выпадений от взрыва в скважине 101 на бывшей испытательной площадке «Сары-Узень» Семипалатинского испытательного полигона (СИП). Определено, что удельная активность ¹³⁷Cs в почвенно-растительном покрове исследуемой территории достигает 2700 Бк/кг, ⁹⁰Sr – до 3370 Бк/кг. Диапазоны значений Кн ¹³⁷Cs (0,0030–0,021) и ⁹⁰Sr (0,064–0,36) составляют по одному порядку. Наибольшим накоплением в растениях характеризуется ⁹⁰Sr, максимальные значения Кн которого отмечаются в зоне навала воронки от взрыва. Зависимостей изменения Кн с расстоянием от эпицентра ни для одного из радионуклидов не установлено. При этом все значения Кн на порядок выше полученных ранее Кн для эпицентров наземных ядерных испытаний и на порядок ниже, чем значения Кн этих радионуклидов, полученных в целом для пастбищ по данным МАГАТЭ.

Ключевые слова: искусственные радионуклиды, цезий (¹³⁷Cs), стронций (⁹⁰Sr), растения, коэффициент накопления (Кн).

Введение

Исследование закономерностей поступления радиоактивных веществ в растения является одной из основных задач в области радиоэкологии [1–5] и представляет значительный интерес в общей проблеме охраны окружающей среды. Широкое развитие исследования, посвященные изучению накопления радионуклидов растениями, получили с началом использования ядерной энергии, когда на разных этапах ядерно-топливного цикла, как вследствие нормальной, так и нештатной работы атомно-энергетических объектов (радиационных аварий и инцидентов) в окружающую среду стали поступать ⁶⁰Co, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ³H, изотопы Pu и др.

Существенный вклад в радиоактивное загрязнение природных экосистем внесли продукты глобальных выпадений, связанные с многолетними испытаниями ядерного оружия в середине прошлого века. Около 70% всех ядерных испытаний бывшего СССР проводилось на территории Казахстана, при этом большая часть из них на Семипалатинском испытательном полигоне (СИП) [6].

С момента закрытия СИП получен большой объем информации относительно текущей радиационной обстановки на его территории, в том числе целостная картина параметров накопления искусственных радионуклидов из почвы растениями для территорий с различным характером радиоактивного загрязнения [7]. Однако, несмотря на многочисленность проведенных исследований, до настоящего времени существуют участки, представляющие научный интерес с точки зрения вариаций в накоплении радионуклидов растениями в силу особенностей радиоактивного загрязнения. Безусловно, к таким территориям относятся зоны проведения ядерных испытаний, одной из которых зон является бывшая испытательная площадка «Сары-Узень» – одна из 4-х наиболее крупных площадок, на которой в период с 1965 по 1980 гг. в основном проводились подземные ядерные испытания в вертикальных скважинах (рисунок 1, а).

Известно, что радиоактивное загрязнение площадки «Сары-Узень» обусловлено 2 типами: загрязнение, образовавшееся за счет переноса и выпадения радионуклидов вследствие проведения эксперимента на площадке «Опытное поле» 24.09.1951 года, и загрязнение от экспериментов на самой площадке. В первом случае радиоактивное загрязнение представляет собой след выпадений, протянувшийся от северо-западной части площадки до самого юга, во втором – выпадение радиоизотопов вследствие проведения подземных ядерных испытаний с радиоактивным выбросом на территории самой площадки [8].

Объектом исследования в настоящей работе стала территория радиоактивного загрязнения, образовавшегося в результате испытания, проведенного в боевой скважине 101 на площадке «Сары-Узень». Подземный ядерный взрыв был произведен на глубине 225 м 18.12.1966 года мощностью менее 150 кт. В результате взрыва произошел прорыв в атмосферу через толщу и купол раздробленной породы радиоактивных газов и аэрозолей. Основная доля радиоактивных продуктов выпала в районе образовавшейся воронки (диаметром около 400 м и глубиной 20 м) и на ближнем «следе» протяженностью несколько десятков километров [6]. Целью данного исследования стало изучение особенностей накопления искусственных радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr из почвы в растениях на участке радиоактивных выпадений от взрыва в скважине 101, включая участок пересечения со «следом» от взрыва 1951 года на площадке «Опытное поле» (рисунок 1, а, б).



Рисунок 1. Расположение площадки «Сары-Узень» на территории СИП (а); расположение точек отбора (б)

Материалы и методы исследования

Исследовательские площадки (точки отбора проб) заложены в границах «следа» от взрыва в скважине 101 (рисунок 1, б). Участки для проведения исследований выбраны на основании данных о площадном распределении ¹³⁷Cs и результатов измерений радиационных параметров (плотности потока β-частиц и мощности эквивалентной дозы (МЭД)) во время проведения экспедиционных работ. На каждой площадке произведен отбор смешанной пробы почвы (методом «конверта» на глубину 5 см) и надземной части растений (площадь отбора ~1-2 м²). Проба растений также представляла собой смешанный образец степного разнотравья с приблизительно одинаковым доминированием ковыля (Stipa capillata, S. sareptana, S. lessingiana), типчака (Festuca valesiaca) и полыни (Artemisia gracileccens, A. frigida).

Подготовка проб и анализ по измерению удельной активности радионуклидов в пробах почвы и растений проводили в соответствии со стандартизованными методическими указаниями [9, 10] на поверенном оборудовании. Определение удельной активности радионуклидов ¹³⁷Cs проводили на гамма-спектрометре Canberra GX-2020, ⁹⁰Sr – радиохимическим выделением с последующим измерением на бетаспектрометре TRI-CARB 2900 TR. Концентрацию радионуклидов в растениях определяли в золе, с последующим пересчетом на сухое вещество. Предел обнаружения по ¹³⁷Cs составлял 1 Бк/кг (для проб растений) и 4 Бк/кг (для проб почвы), 90 Sr – 1 Бк/кг и 5 Бк/кг, соответственно. Погрешность измерений для 137 Cs не превышала 10–20%, 90 Sr – 15–25%.

Результаты и обсуждение

Полученные значения удельной активности радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в пробах почв и растений представлены в таблице 1.

Таблица І	1. Значения удельной активности радионук	лидов
	¹³⁷ Cs и ⁹⁰ Sr в пробах почв и растений	

	Удельная активность радионуклидов, Бк/кг				
№ точки	¹³⁷ Cs		⁹⁰ Sr		
	растение	почва	растение	почва	
1	28±6	2700±500	390±60	3370±30	
2	15±3	2200±400	750±110	2090±20	
3	29±6	2200±400	190±30	2460±30	
4	8,1±1,6	2500±500	300±45	2560±30	
5	3,1±0,6	400±80	36±5	510±80	
6	1,1±0,2	370±70	53±8	310±50	
7	2,9±0,6	140±30	21±3	150±20	
8	1,8±0,4	150±30	12±2	140±20	
9	2,3±0,5	260±50	19±3	220±30	
10	0,5±0,1	110±20	4,6±0,7	72±10	
11	<0,4	175±35	12±2	116±20	
12	1±0,2	80±16	8,6±1,3	75±10	

На основании полученных данных установлено, что исследуемая территория относительно в равной степени загрязнена обоими радионуклидами, содержание которых в почвенно-растительном покрове по ^{137}Cs достигает 2700 Бк/кг, по $^{90}Sr-$ до 3370 Бк/кг.

Для оценки параметров накопления радионуклидов в растениях из почвы рассчитаны Кн (отношение удельной активности в растениях к удельной активности в почве), которые представлены в виде диаграмм (рисунок 2).



Рисунок 2. Распределение Кн¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr no «следу» радиоактивных выпадений от испытания в скважине 101

На основании проведенных расчетов установлено, что диапазоны значений Кн 137 Cs (0,0030–0,021) и 90 Sr (0,064–0,36) составляют по одному порядку. Наименьшим накоплением в растениях характеризуется 137 Cs, более высоким – 90 Sr. Максимальные значения Кн 90 Sr отмечаются в зоне навала воронки от взрыва. Однако, зависимостей изменения Кн с расстоянием от эпицентра ни для одного из радионуклидов не установлено. В данном случае, отсутствие закономерностей распределения значений Кн радионуклидов может быть связано с наличием дополнительного загрязнения исследуемой территории радиоактивными осадками от взрыва 1951 г. (изолиния 0,25 Ки/км² для 137 Cs показана на карте (рисунок 1, а)).

Для общей оценки полученных значений Кн¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в таблице 2 приведены Кн для пастбищных растений по обобщенным данным МАГАТЭ [11], а также Кн, полученные ранее для других участков СИП [7, 12], характеризующихся аналогичными почвенноклиматическими условиями и типом радиоактивного загрязнения:

 участки проведения экскавационных взрывов на площадке «Телькем»;

 – эпицентры надземных испытаний на «Опытном поле»;

 «следы» радиоактивных выпадений (ближних на «Опытном поле» и дальнего от взрыва 1953 года);
условно «фоновые» участки СИП.

Таблица 2. Среднегеометрические значения Кн ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr на исследованных территориях СИП [7, 12] и международные обобщенные данные МАГАТЭ [11]

Исследуемые	Средние значения Кн радионуклидов (в скобках – число случаев)		
территории	¹³⁷ Cs	90Sr	
исследуемая территория (скважина 101)	0,010 (11)	0,11 (12)	
исследованные р	ранее территории С	СИП [7, 10]	
территория площадки «Телькем»	0,026 (63)	0,096 (50)	
эпицентры наземных испытаний	0,0028 (72)	0,023 (67)	
«следы» радиоактивных выпадений	0,020 (30)	0,026 (24)	
условно «фоновые» территории	0,030 (40)	0,25 (18)	
данные МАГАТЭ [11]			
пастбища	0,4 (124)	1,2 (58)	

Исходя из данных, полученных ранее на территории СИП, средние значения Кн¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, установленные для исследуемого района скважины 101, значительно (в среднем на порядок) выше значений, определенных ранее для эпицентров наземных ядерных испытаний на «Опытном поле». При этом данные значения близки к таковым для условно «фоновых» территорий СИП и для участков проведения экскавационных взрывов на площадке «Телькем», а Кн¹³⁷Cs также – для «следов» радиоактивных выпадений.

В случае сравнительного анализа с данными МАГАТЭ, Кн¹³⁷Сs и ⁹⁰Sr, полученные для исследуемой территории, на порядок ниже, чем значения Кн этих радионуклидов, полученных в целом для пастбищ [11]. Установленные различия, прежде всего, могут быть связаны с особенностями радиоактивного загрязнения районов проведения ядерных испытаний, в большинстве случаев характеризующихся содержанием радионуклидов в почвах в сравнительно менее доступном состоянии.

Заключение

По результатам проведенного исследования определено, что удельная активность ¹³⁷Cs в почвеннорастительном покрове на участке радиоактивных выпадений от взрыва в скважине 101 на бывшей испытательной площадке «Сары-Узень» достигает 2700 Бк/кг, ⁹⁰Sr – до 3370 Бк/кг. Диапазоны значений Кн ¹³⁷Cs (0,0030–0,021) и ⁹⁰Sr (0,064–0,36) составляют по одному порядку. Наименьшим накоплением в растениях характеризуется ¹³⁷Cs, более высоким – ⁹⁰Sr. Максимальные значения Кн ⁹⁰Sr отмечаются в зоне навала воронки от взрыва, однако, зависимостей изменения Кн с расстоянием от эпицентра ни для одного из радионуклидов не установлено. При этом все значения Кн на порядок выше полученных ранее Кн для эпицентров наземных ядерных испытаний и на порядок ниже, чем значения Кн этих радионуклидов, полученных в целом для пастбищ по данным МАГАТЭ, при этом наиболее близки к значения для условно «фоновых» территорий СИП и для участков проведения экскавационных взрывов на площадке «Телькем».

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках научного гранта AP08856481 «Оценка радиационного состояния растительного покрова с точки зрения его сельскохозяйственного назначения».

ЛИТЕРАТУРА

- Вернадский, В. И. Избранные сочинения: в 5 т. / отв. ред. акад. А. П. Виноградов; Акад. наук СССР. – Москва: Изд-во АН СССР, 1960. – Т. 5.: Биосфера I-II: Статьи по биогеохимии; Почвы; Газы; Метеориты и космическая пыль. – 1960. – 422 с.
- Тимофеев-Ресовский, Н. В. Избранные труды / Н. В. Тимофеев-Ресовский; под ред. О. Г. Газенко и В. И. Иванова. – М.: Медицина, 1996. – 480 с. – ISBN 5-225-00773-2.
- Алексахин, Р. М. Сельскохозяйственная радиоэкология: В кн. Агроэкология. – М.: Колос, 2000. – С. 300– 322.
- Санжарова, Н.И. Пересмотр параметров миграции радионуклидов в агроэкосистемах / Н. И. Санжарова, С. В. Фесенко, А. О. Шубина // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2009. – № 3. – С. 268–276.
- Natalia Semioshkina, Gabriele Margarete Voigt Soil -Plant transfer of radionuclides in arid environments // Journal of Environmental Radioactivity. – 2021. – Vol. 237, 106692.
- Ядерные испытания СССР. Семипалатинский полигон: обеспечение общей и радиационной безопасности ядерных испытаний / Кол. авторов под рук. В. А. Логачева. – М.: 2-я тип. ФУ «'Медбиоэкстрем» при Минздраве России, 1997. – 347 с. – ISBN 5-88918-008-8.
- Larionova, N.V. Transfer of radionuclides to plants of natural ecosystems at the Semipalatinsk Test Site / N. V. Larionova, S. N. Lukashenko, A. M. Kabdyrakova [at al.] // Journal of Environmental Radioactivity. – 2018. – № 186. – P. 163–170.
- Krivitskiy, P.Ye. Characterization of area radioactive contamination of near-surface soil at the Sary-Uzen site in the Semipalatinsk test site / P. Ye. Krivitskiy, N. V. Larionova, Yu. V. Baklanova, A. O. Aidarkhanov, S. N. Lukashenko // Journal of Environmental Radioactivity. – 2022. – № 249 – 106893.
- Активность радионуклидов в объемных образцах. Методика выполнения измерений на гамма-спектрометре: МИ 2143-91: МИ 5.06.001.98 РК. – Алматы, 1998. – 18 с.

- Методика определения содержания искусственных радионуклидов плутония-(239+240), стронция-90 в объектах окружающей среды (почвах, грунтах, донных отложениях и растениях). – Алматы, 2010. – 25 с.
- Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments for radiological assessments: IAEA TECDOC-1616/ IAEA. – Vienna, 2009. – 163 p. – ISBN 978–92–0–104509–6.
- Larionova, N.V. Transfer parameters of radionuclides from soil to plants at the area of craters produced by underground nuclear explosions at the Semipalatinsk test site areas / Larionova, N.V., S.N. Lukashenko, O.N. Lyakhova [at al.] // Journal of Environmental Radioactivity. – 2021. – No. 237. https://doi.org/10.1016/j. jenvrad.2021.106684

REFERENCES

- Vernadsky, V. I. Selected works: in 5 vol. / ed-in-chief, academician. A. P. Vinogradov; USSR Academy of Sciences. – Moscow: Publishing House of AS USSR, 1960. – Vol. 5: Biosphere I-II: Biogeochemistry articles; Sols; Gases; Meteorites and cosmic dust. – 1960. – 422 p.
- Timofeev-Resovsky, N. V. Selecta / N. V. Timofeev-Resovsky; edited by O. G. Gazenko and V. I. Ivanov. Moscow: Medicine, 1996. 480 p. ISBN 5-225-00773-2.
- Aleksakhin, R. M. Agricultural radioecology: In the book on Agroecology. – Moscow: Kolos, 2000. – P. 300–322.
- Sanzharova, N.I. Revision of parameters of radionuclide migration in agroecosystems / N. I. Sanzharova, S. V. Fesenko, A. O. Shubin // Radiation biology. Radioecology. – 2009. – No. 3. – P. 268–276.
- Natalia Semioshkina, Gabriele Margarete Voigt Soil -Plant transfer of radionuclides in arid environments // Journal of Environmental Radioactivity. – 2021. – Vol. 237, 106692.
- Nuclear tests of the USSR. The Semipalatinsk Test Site: general and radiation safety assurance during nuclear tests / contributed authors supervised by V. A. Logachev. – Moscow: 2nd printing house FA "Medbioekstrem" under the Russia Ministry of Healthcare, 1997. – 347 p. – ISBN 5-88918-008-8.
- Larionova, N.V. Transfer of radionuclides to plants of natural ecosystems at the Semipalatinsk Test Site / N. V. Larionova, S. N. Lukashenko, A. M. Kabdyrakova [at al.] // Journal of Environmental Radioactivity. – 2018. – No. 186. – P. 163–170.
- Krivitskiy, P.Ye. Characterization of area radioactive contamination of near-surface soil at the Sary-Uzen site in the Semipalatinsk test site / P. Ye. Krivitskiy, N. V. Larionova, Yu. V. Baklanova, A. O. Aidarkhanov, S. N. Lukashenko // Journal of Environmental Radioactivity. – 2022. – No. 249 – 106893.
- Activities of radionuclides in bulk samples. Measurement procedure with a gamma spectrometer: MP 2143-91: MP 5.06.001.98 RK. – Almaty, 1998. – 18 p.
- Determination procedure of the content of artificial radionuclides plutonium-(239+240), strontium-90 in environmental compartments (soils, bottom sediments and plants).
 Almaty, 2010. – 25 p.
- Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments for radiological assessments: IAEA TECDOC-1616/ IAEA. – Vienna, 2009. – 163 p. – ISBN 978–92–0–104509–6.

12. Larionova, N.V. Transfer parameters of radionuclides from soil to plants at the area of craters produced by underground nuclear explosions at the Semipalatinsk test site areas / Larionova, N.V., S.N. Lukashenko, O.N. Lyakhova [at al.] // Journal of Environmental Radioactivity. – 2021. – No. 237. https://doi.org/ 10.1016/j.jenvrad.2021.106684

СЕМЕЙ СЫНАҚ ПОЛИГОНЫ АУМАҒЫНДАҒЫ РАДИОАКТИВТІ ТҮСУЛЕР УЧАСКЕСІНДЕ ӨСІМДІКТЕРДЕ CS-137 ЖӘНЕ SR-90 РАДИОНУКЛИДТЕРІНІҢ ЖИНАҚТАЛУ

Н.В. Ларионова, П.Е. Кривицкий, А.В. Топорова, Е.Н. Поливкина, А.О. Айдарханов

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

Мақалада Семей сынақ полигонының (ССП) бұрынғы «Сары-Өзен» сынақ алаңындағы №101 ұңғымасындағы жарылыстан радиоактивті түсу учаскесіндегі дала шөптерімен ¹³⁷Сѕ және ⁹⁰Sr жасанды радионуклидтердің жинақталу параметрлерінің құрамы және бағалауы бойынша деректер ұсынылған. Зерттелетін аумақтың топырақ-өсімдік жамылғысындағы ¹³⁷Сѕ меншіктік белсенділігі 2700 Бк/кг-ға, ⁹⁰Sr – 3370 Бк/кг-ға дейін жететіні анықталды, ¹³⁷Сѕ (0,0030-0,021) және ⁹⁰Sr (0,064-0,36) Жк мәндерінің диапазоны бір рет бойынша құрайды. Өсімдіктердегі ең үлкен жинақталу ⁹⁰Sr-мен сипатталады, оның максималды мәні жарылыс қазаншұңқырының үйіндісі аймағында белгіленеді. Эпицентрден арақашықтықтағы Жк өзгерісінде радионуклидтердің ешбіріне деген тәуелділігі анықталған жоқ. Бұл ретте Жк-ның барлық мәндері жер бетіндегі ядролық сынақтардың эпицентрлері үшін бұрын алынған Жк-дан біршама жоғары және АТЭХАГ деректері бойынша жайылымдар үшін тұтастай алынған осы радионуклидтердің Жк-нің мәндерінен біршама төмен.

Түйін сөздер: жасанды радионуклидтер, цезий (¹³⁷Cs), стронций (⁹⁰Sr), өсімдіктер, жинақтау коэффициенті (Жк).

ACCUMULATION OF CS-137 AND SR-90 BY PLANTS IN THE FALLOUT AREA AT THE SEMIPALATINSK TEST SITE

N.V. Larionova, P.Ye. Krivitskiy, A.V. Toporova, Ye.N. Polivkina, A.O. Aidarkhanov

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

The article presents data on the content and assessment of parameters of artificial ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr accumulation by steppe motley grasses in the fallout area in borehole 101 of the former 'Sary-Uzen' testing site of the Semipalatinsk Test Site (STS). ¹³⁷Cs activity concentration in land cover of the study area was found to reach 2,700 Bq/kg, ⁹⁰Sr – up to 3,370 Bq/kg. The ranges of Tf values for ¹³⁷Cs (0.0030-0.021) and ⁹⁰Sr (0.064-0.36) are one order of magnitude each. ⁹⁰Sr is most accumulated in plants. Its Tf maxima are noted in the dump zone of the explosion crater. No Tf variation dependences on the distance from ground zero were found for either radionuclide. At the same time, Tf values are one order of magnitude higher than the ones previously obtained for ground zeros of aboveground nuclear tests and one order of magnitude lower than Tf values for these radionuclides obtained as a whole for pastures as reported by IAEA.

Keywords: artificial radionuclides, cesium (¹³⁷Cs), strontium (⁹⁰Sr), plants, transfer factor (Tf).

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-31-38</u> УДК 502.05; 502.2

VERTICAL DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES IN SOILS OF SEMIPALATINSK TEST SITE

A.V. Panitskiy, A.E. Kunduzbayeva, S.A. Baygazy

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

E-mail for contacts: panitskiy@nnc.kz

The article addresses the pattern of vertical distribution of the major long-lived man-made radionuclides ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in soils of the Semipalatinsk Test Site. Areas of different contamination with radionuclides are discussed – places of aboveground nuclear and fusion tests conducted at the 'Experimental Field' site, the fallout in the form of plumes within the Semipalatinsk Test Site, areas of radiological warfare agent tests at the '4A' site, areas of meadow ecosystems associated with radioactively contaminated water streams from test adits of the 'Degelen' testing site, conventionally 'background' areas of the test site, in which no nuclear or fusion tests were conducted. In the course of research, differences were revealed in the vertical distribution of radionuclides is formed and to abiotic and biotic factors such as physical and chemical soil properties, moistening conditions, human activity and others. Based upon findings, recommendations were developed, aimed at the optimization of research into the vertical distribution of radionuclides in the soil cover of the former Semipalatinsk test Site. In particular, it was found that when undertaking such research, it was sufficient to confine oneself to dividing a territory by the soil type and restrict the research depth to 30 cm.

Keywords: Semipalatinsk Test Site (STS), nuclear weapon tests, man-made radionuclides, migration of radionuclides, ecosystem contamination.

INTRODUCTION

As we know, during nuclear tests, soil is the major ecosystem component exposed to contamination. It retains all substances that entered the ecosystem including man-made radionuclides for a long time due to contamination. Therefore, research into the content and distribution of radionuclides in the soil cover of the Semipalatinsk Test Site (STS) allows the obtainment of predictive values to characterize migration features of radionuclides in soils. The pattern of the vertical distribution of radionuclides at the test site has to be taken into account in developing rehabilitation techniques for radioactively contaminated areas.

Over years of research undertaken in the STS territory (between 1949 and 1989), 456 nuclear weapons tests were conducted. Of these, 116 tests were conducted in the atmosphere at the 'Experimental Field' site. 86 tests were conducted in the air, and 30 - above the ground (aboveground tests) [1, 2, 3]. Tests resulted in the contamination of soil cover with man-made radionuclides. Both test places within the Experimental Field' site and areas of passing radioactive plumes became contaminated. At the same time, fallout plumes went beyond the testing site, and, in certain cases, beyond STS [4, 5, 6]. In areas themselves, in which no nuclear tests were conducted and through which no fallout plumes were passing, the fallout background was formed, which differs from that of the global fallout in the northern hemisphere [7]. The next type of tests conducted at STS are underground nuclear tests. These tests were conducted in two ways. In boreholes at the 'Balapan' and 'Sary-Uzen' sites and in horizontal mine workings - adits at the 'Degelen' site. In the first case, the soil cover in the test place was not radioactively contaminated, except for individual abnormal situations. In the latter case, soil contamination with radionuclides currently continues due to the carry-away of radionuclides from adit cavities via ground waters [8].

The soil cover in the STS territory became contaminated not only due to nuclear weapon tests but also due to damage effects of radiological warfare agents tested (RWA). Such tests in the STS territory were conducted within the '4' and '4A' sites [9]. The pattern of radioactive contamination at these sites is 'spotty' with the spot size from hundreds of meters to several kilometers.

The global scientific literature has available many materials that characterize features of the vertical migration of radionuclides. In particular, the migration of radionuclides in soils contaminated due to radiological accidents at nucelar fuel cycle enterprises (the radiological accidents in the Southern Urals in 1957, and in Pripyat town in 1986 (the Chernobyl NPP) has benn sufficiently studied [10, 11]. Most of the data on the recent fallout were obtained within the short period of time following the accidents. Whereas after testing in individual STS areas, more than 70 years have now passed. Some authors provide research findings on the relationship between features of the vertical migration of radionuclides in soil and its physical and chemical properties or source species of radionuclides in soils [12-15], as well as depending on landscape conditions [16– 18] and the existing external natural factors [19]. Certain researchers cite data on the distribution of radionuclides in soils of forest ecosystems located within the territory adjacent to STS [20] and in the soil of STS areas that are beyond test site areas [21].

The objective of this article was to address the pattern of the vertical distirbution of radionuclides in the undisturbed soil of various STS areas long after nuclear weapons and nuclear effects of radiological warfare agents were tested to shape the concept of the migration of radionuclides in vertical profiles of STS soils.

Thus, because of a variety of existing areas that differ in soil contamination, the STS territory is of interest to research into the vertical migration of radionuclides in the soil. The soil of steppe landscapes at the 'Experimental Field', '4A' sites and areas of the passing fallout in the form of plumes are of the greatest interest because, when undertaking research, most of contaminated areas were not destructed. Thus, it is possible to observe the natural vertical distribution of radionuclides in the soil. Of special interest are radioactively contaminated meadow soils of the 'Degelen' site because of many farm enterprises surrounding it, engaged in farm animal grazing and procurement of vegetative forage around this testing site.

The paper was prepared under the Grant Funding Project AP08856225 'Development of a technology to remediate radioactively contaminated areas of the Semipalatinsk Test Site'.

1 MATERIALS AND TECHNIQUES

1.1 Sampling

In terms of soil and geography, the test site territory is included in the steppe zone and is mostly represented by the chestnut soil type.

To research into the vertical distribution of man-made radionuclides, soil was sampled layerwsie to be analyzed for radionuclides. The sampling area of each layer was 200 cm². A trowel (preset geometry) was used for sampling $(5 \times 10 \times 10 \text{ cm})$. Samples were collected layerwise from the following areas:

– in the soil cover of steppe ecosystems from places of aboveground and air nuclear tests at the 'Experimental Field' site (8 sampling points). The sampling interval – 3 cm as deep as 60 cm. Soil was sampled layerwsie next to ground zeroes of aboveground explosions with maxima of γ - and β – indicators, from areas with no visible manmade disturbance of the soil cover.

in the fallout plumes that resulted from passing radioactive clouds of explosions conducted on August 12, 1953, May 20, 1960 and July 1, 1961 (8 sampling points).

– in RWA test places at the '4A' testing site (5 sampling points). Soil was sampled layerwise in places of maxima of β -indicators determined as a result of the previous radiometric survey.

- in meadow ecosystems of the 'Degelen' testing site associated with radioactively contaminated water streams from adits No. 176 and 177 (2 sampling points).

- in conventionally background STS areas (47 sampling points). The sampling interval -3 cm as deep as 30 cm and further at 5 cm intervals from 30 to 50 cm

deep. Stratified soil sampling points were selected on chestnut soils including the main types, subtypes and geni. This is attributed to the fact that the STS territory is represented by chestnut soils. Individual stratified sampling points were selected on saline soils.

1.2 Radionuclide analysis

Activity concentrations of man-made isotopes studied were determined as per guidelines [22, 23, 24] with a calibrated equipment that was entered in the State Register of Measuring Instruments of the Republic of Kazakhstan. Activity concentrations of ¹³⁷Cs and ²⁴¹Am were determined using a Canberra GX-2020 y-spectrometer. The activity concentration of ⁹⁰Sr was determined following the radiochemical separation with a β-spectrometer, model TRI-CARB 2900 TR. The content of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu was determined following the radiochemical separation with an α -spectrometer by Canberra. The detection limits were as follows: for ¹³⁷Cs - 4 Bq/kg, 241 Am - 1 Bq/kg, 90 Sr - 5 Bq/kg, $^{239+240}$ Pu - 1 Bq/kg. The measurement uncertainty did not exceed the following precentage values: for ¹³⁷Cs and ²⁴¹Am - 20%, ⁹⁰Sr -25%, $^{239+240}$ Pu - 30 %.

1.3 Expression of results

Activity concentrations of radionuclides in the soil are not provided. The paper presents processed figures as a percentage of the total activity of radionuclides in the soil profile. This presentation makes it possible to address the vertical distribution of radionuclides in the soil as aimed by this paper.

2 RESULTS AND DISCUSSION

2.1 Vertical distribution of radionuclides

in the soil of the 'Experimental Field' testing site

The figure (Figure 1) shows the vertical distribution of radionuclides typical of the 'Experimental Field' site, at which aboveground tests of nuclear weapons were conducted. One can see that the highest content of radionuclides is noted as deep as 5 cm followed by a sharp decrease. (Figure 1, a). The content of radionuclides in soil layers deeper than 15 cm is observed to jump. For instance, in one area, the maximum content of all radionuclides is at about 20 cm (Figure 1, b). The assumption was made that, at this point, the soil cover was disturbed due to anthropogenic activities. Analyses of physical and chemical soil properties showed that the humus content in lower layers is higher than in the first from the surface. The content of carbonates and soil density for all soil layers were also at the same level. These facts prove that the soil cover integrity has been disturbed.

Thus, in areas of aboveground nuclear tests at the 'Experimental Field' site, if there are no signs of disturbed soil cover, the vertical distribution of radionuclides in the soil is classical when maxima are noted for topsoil followed by a decrease. The low migration ability of radionuclides is explained by the fact that they are mainly in a tightly bound form [25].



Figure 1. Distribution of radionuclides at the 'Experimental Field' testing site: a) average distribution based upon data from 8 areas, b) an area of disturbed soil cover



Figure 2. Vertical distribution of radionuclides in the soil of fallout plumes: a) average distribution of radionuclides based upon data from 8 stratified sampling points; b) distribution of radionuclides characteristic of light-chestnut crushed stony soils in bald peak slopes; c) distribution of radionuclides in solonetzic-saline soils

2.2 Vertical distribution of radionuclides in the soil of fallout plumes

The vertical distribution of radionuclides in the soil cover of fallout plumes is depicted in the figure (Figure 2). Similarly to previous types of radioactive contamination, maximum activity concentrations of radionuclides are registered as deep as 10 cm. (Figure 2, a). At the same time, the maximum content of radioactive isotopes is noted as deep as 5 cm in bald peak slopes, represented by light-chestnut crushed stony soils (Figure 2, b). And in depressions between bald peaks, represented by friable solonetzic-saline soils, radionuclides are observed to transfer more to lower soil layers (Figure 2, c).

2.3 Vertical distribution of radionuclides in soils of the '4A' site

The vertical distribution of radionuclides in soils of the '4A' site is depicted in the figure (Figure 3). One can see that the distribution of radionuclides is different from the previous contamination types under discussion. ⁹⁰Sr is observed to be more mobile in the vertical soil profile. which is attributed to the mobility of this isotope as a whole and to soils with a light particle-size composition at the '4A' site [26]. The vertical distribution of ¹³⁷Cs and ²⁴¹Am in soils of the '4A' site differs greatly from their distribution in previous areas. For example, in area No. 2, maxima of activity concentrations of man-made radionuclides ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am and ⁹⁰Sr are observed 22 cm deep (Figure 3, b), and in area No. 24 – in the 17 cm layer (Figure 3, c). In either case, a classical decrease in activity concentrations of radionuclides with depth is noted after activity concentration peaks. Thus, with this type of tests, one can assume two migration mechanisms of radionuclides. The first mechanism is traced from the topsoil to the layer with maxima of activity concentrations of radionuclides. At the same time, this soil layer acts as a geochemical barrier to the radioactive solution that is spilled at the time of testing and penetrating as far as the barrier layer by gravity and precipitation. The example is depicted in area 2 (Figure 3, b, c).

The second mechanism can be observed from the layer acting as a geochemical barrier, from which a classical distribution of radionuclides is noted (Figure 3, b).

2.4 Vertical distribution of radionuclides in soils of the 'Degelen' site

The figure (Figure 4) illustrates the distribution of radionuclides in the vertical soil profile of areas linked to water streams from adits. These areas are additionally moistened by water streams from test adits. A high mobility of radionuclides is attributed to the existing additional moistening. For example, maxima of the activity concentration of ²⁴¹Am are noted at a depth of 100 cm. A sufficiently high fate of ⁹⁰Sr and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu is also noted at this depth. With no additional moistening, the vertical distribution of isotopes in the soil can be defined as classical.

The deep penetration of radionuclides is attributed not only to the presence of additional moistening in the form of creeks but also to the ongoing carry-away of radionuclides via adit waters [27]. Water monitoring carried out in adits of the 'Degelen' testing site in 2003 showed that the annual average concentration of ¹³⁷Cs in the water exceeded the intervention level (11 Bq/kg) by 7 to 47 times. Research undertaken by authors earlier demonstrated that in the water stream from adit 176, the activity concentration of ¹³⁷Cs reached 68 Bq/kg and that of ⁹⁰Sr – 155 Bq/kg. Maxima of the activity concentration of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu were registered in the water stream from adit No. 503, where the concentration exceeded level of intervention equal to 0.56 Bq/kg by 12 times [28].



Figure 3. Vertical distribution of radionuclides in soils of the '4A' site: a) average vertical distribution of radionuclides based upon data from 5 sampling points; b) vertical distribution of radionuclides in area 2; c) vertical distribution of radionuclides in area 24



Figure 4. Vertical distribution of radionuclides in water-saturated meadow soils



Figure 5. Vertical distribution of radionuclides in the soil of conventionally 'background' areas

Table. Functions describing vertical distribution curves of radionuclides in the soil

Subtype, type of soil	¹³⁷ Cs	90Sr	²⁴¹ Am	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu
Light-chestnut subtype	y=(102±11)e ^{-(0.3±0.03)}	$y=(47\pm10)e^{-(0.2\pm0.05)x}$	y=(76±16)e ^{-(0.3±0.04)x}	$y=(90\pm 16)e^{-(0.4\pm 0.05)x}$
Chestnut subtype	y=(85±22)e ^{-(0.4±0.08)x}	y=(51±16)e ^{-(0.2±0.08)x}	y=(106±14)e ^{-(0.4±0.04)x}	y=(128±28)e ^{-(0.4±0.07)}
Meadow-chestnut subtype	y=(85±12)e ^{-(0.3±0.03)x}	$y=(49\pm11)e^{-(0.2\pm0.09)x}$	y=108e ^{-0.3x}	y=34e ^{-0.2x}
Chestnut subtype	y=(125±13)e ^{-(0.4±0.04)x}	y=(79±7)e ^{-(0.3±0.04)x}	y=(85±12)e ^{-(0.3±0.03)x}	y=(126±17)e ^{-(0.4±0.04)x}
Saline type	$y=(107\pm19)e^{-(0,4\pm0,05)x}$	y=(24±5)e ^{-(0.07±0.06)x}	n/a	$y=(87\pm 16)e^{-(0.4\pm 0.008)x}$

2.5 Vertical distribution of radionuclides in the soil of the conventionally 'background' STS territory

The vertical distribution of radionuclides in the soil of the conventionally 'background' STS territory is depicted in the figure (Figure 5). Our paper [21] illustrates that in the conventionally 'background' territory, that is the one in which no nuclear tests were conducted, radioactive isotopes are concentrated in the topsoil as deep as 5 cm in various subtypes and variants of chestnut soils under arid conditions with no additional moistening.

Being formed under conditions of intense hydrothermal regime and high shortage of moisture that is only received by precipitation, zonal chestnut and lightchestnut soils largely differ in shallow wetting from the surface. Therefore, the vertical distribution of radionuclides in different soil variants and subtypes does not differ much. Functions that describe the pattern of the vertical distribution of radionuclides in subtypes of chestnut soils are very similar to one another (see Table) [13].

Exceptions can be meadow-chestnut soils. Differences between functions derived for the chestnut soil type and the ones derived for saline soils can be noted. These are the same for radioactive isotopes ¹³⁷Cs and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, whereas for ⁹⁰Sr these functions are greatly different.

Thus, taking into account the poor differentiation of the distribution pattern of radionuclides, possibly related to the measurement uncertainty, methodological uncertainties in the field work and factors ignored that cannot be identified at the time of sampling (mixing of layers by burrowers or farm animals etc.), one can state that it is sufficient to classify the soil cover by the soil type for assessing the distribution of radionuclides in the vertical soil profile of the STS territory.

Besides, radionuclides in soils of 'background' areas not referring to testing sites, are concentrated in the topsoil and are mostly detectable as deep as 15–20 cm. Thus, this fact allows the optimization of the survey of STS areas by restricting the research depth to 30 cm (provided there is no additional moistening by water streams or signs of disturbed soil cover).

CONCLUSION

Under arid conditions, without additional moistening of soils, the maximum concentration of artificial radionuclides is only in the 0–5, 5–10 cm topsoil.

In places of radiological warfare agent tests at '4A' site, two zones with different mechanisms of the vertical distribution of ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu artificial radionuclides were identified. The first zone spreads to the depth at which radionuclides were initially distributed with the one-time spill of a radioactive liquid at local
points, immediately at the moment of tests and further penetration of the recent fallout with precipitation deep down the soil to some definite soil (buffer) layer. The second zone is the zone of classically distributed radionuclides from a soil (buffer) layer to its lower layers.

Artificial disturbances of the soil cover that took place during the nuclear tests and preparatory activities, can disturb the common pattern of radionuclides distribution in the soil profile.

In case soils receive additional moistening, due to either surface flow or ground water, an intensive migration of artificial radionuclides, first of all, that of 90 Sr, as the best soluble and the most mobile radionuclide, is noticed.

Research findings show that to assess the distribution of radionuclides in vertical profiles of STS soils, it is sufficient to classify the soil cover by the soil type.

REFERENCES

- Nazarbayev, N. A., Shkolnik, V. S., Batyrbekov, E. G., Berezin, S. A., Lukashenko, S. N., Skakov, M. K., Vyaznikovtsev, V., & Hollingsworth, S. (2017). Scientific, technical and engineering work to ensure the safety of the former Semipalatinsk Test Site. Worldwide Promedia.
- Matuschenko, A. M., Tsyrkov, G. A., Chernyshov, A. K., Dubasov, Y. V., Krasilov, G. A., Logachev, V. A., Smagulov, S. G., Tsaturov, Y. S., & Zelentsov, S. A. (1998). Chronological list of nuclear tests at the Semipalatinsk Test Site and their radiation effects. Nuclear Tests, 89–97. https://doi.org/10.1007/978-3-642-58776-4_3
- Lukashenko, S., Kabdyrakova, A., Lind, O. C., Gorlachev, I., Kunduzbayeva, A., Kvochkina, T., Janssens, K., De Nolf, W., Yakovenko, Y., & Salbu, B. (2020). Radioactive particles released from different sources at the Semipalatinsk Test Site. Journal of Environmental Radioactivity, 216, 106160. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020. 106160
- Kabdyrakova, A. M., Lukashenko, S. N., Mendubaev, A. T., Kunduzbayeva, A. Y., Panitskiy, A. V., & Larionova, N. V. (2018). The distribution of artificial radionuclides in particle-size fractions of soil in fallout plumes of nuclear explosions. Journal of Environmental Radioactivity, 186, 45–53. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.09.022
- Baklanova, Y. V., Umarov, M. A., Dyuisembaeva, M. T., & Lukashenko, S. N. (2020). ⁹⁰Sr/¹³⁷Cs ratios in soil of epicentral zones of the 'Experimental Field' testing site of the Semipalatinsk Test Site. Journal of Environmental Radioactivity, 213, 106103. https://doi.org/10.1016/j. jenvrad.2019. 106103
- Kashirsky, V., Shatrov, A., Zvereva, I., & Lukashenko, S. (2020). The development of a technique for studying ²⁴¹Pu/²⁴¹Am activity ratio in the soil of the main Semipalatinsk Test Site areas. Journal of Environmental Radioactivity, 216, 106181. https://doi.org/10.1016/j. jenvrad.2020.106181
- Subbotin, S. B., Aidarkhanov, A. O., Romanenko, V. V., Krivitskiy, P. Y., Umarov, M. A., Monaenko, V. N., Lyakhova, O. N., Shatrov, A. N., Suprunov, V. I., & Kitamura, A. (2020). The development of measures for limiting negative impacts of the 'Atomic Lake' on the public and environment. Journal of Environmental

Radioactivity, 223–224, 106389. https://doi.org/10.1016/j. jenvrad.2020.106389

- Panitskiy, A. V., & Lukashenko, S. N. (2015). Nature of radioactive contamination of components of ecosystems of streamflows from tunnels of Degelen Massif. Journal of Environmental Radioactivity, 144, 32–40. https://doi.org/ 10.1016/j.jenvrad.2015.02.021
- Minkenova, K. S., Baigazinov, Z. A., Geras'kin, S. A., & Perevolotsky, A. N. (2020). Cytogenetic effects in crested hairgrass from a site where tests of military radioactive substances were conducted at the Semipalatinsk Test Site. Biology Bulletin, 47(12), 1637–1650. https://doi.org/ 10.1134/s1062359020120067
- Ivanov Yu.A., Levchuk S.E., Kireev S.I. et al. Mobility of radionuclides of Chernobyl nuclear power plant emissions in soils of alienated territories // Nuclear Physics and Power Engineering 2011. Vol. 12. No. 4. pp. 375–384. (in Ukrainian)
- Silantyev A.N., Shkuratova I.G., Bobovnikova Ts.I. Vertical migration in the soil of radionuclides that fell out as a result of the Chernobyl accident // Atomic Energy. 1989. vol. 66. No. 3. pp. 194–197.
- Ramzaev V.P., Barkovsky A.N., Varfolomeeva K.V. Vertical distribution of ¹³⁷Cs in sod-podzolic sandy soil in meadows and forests of the Bryansk region in 2015-2016. // Radiation hygiene. 2019. Vol. 12. No. 3. pp. 27-41. (in Russian)
- Arastovich T.V. Influence of soil properties on the process of vertical migration of radionuclides // Izv. The National Academy of Sciences of Belarus. Series of agricultural sciences. 2004. No. 2. pp. 23–25. (in Russian)
- 14. Anisimov V.S. Influence of the form of emergency fallout and physico-chemical properties of soils on the mobility of 137Cs in the "soil-plant" system in the 30-kilometer zone of the Chernobyl NPP: Dissertation Candidate of Biological Sciences. Obninsk, 1995. 140 p. (in Russian)
- Anisimov V.S., Sanzharova N.I., Aleksakhin R.M. On the forms of finding and vertical distribution of ¹³⁷Cs in soils in the Chernobyl accident zone // Soil Science. 1991. No. 9. pp. 31–40. (in Russian)
- Sanzharova N.I., Kotik V.A., Arkhipov A.N. et al. Quantitative parameters of vertical migration of radionuclides in soils on meadows of various types // Radiation Biology. Radioecology. 1996. Vol. 36. No. 4. pp. 488– 497. (in Russian)
- Kuznetsov V.K. et al. Horizontal and vertical migration of ¹³⁷Cs in slope landscapes // Radiation Biology. Radioecology. 2009. No. 3. pp. 282–290. (in Russian)
- Kuznetsov V.K., Spiridonov S.I., Ivanov V.V., etc. Dynamics of ¹³⁷Cs distribution in the soil profile of virgin chernozems // Agrochemical Bulletin 2020. No. 4. pp. 12– 15. (in Russian)
- Anisimov V.S., Sanzharova N.I., Aleksakhin R.M. Migration of ¹³⁷Cs in soils with gravitational moisture flow // Report of the Russian Academy of Agricultural Sciences. 1994. No. 1. pp. 24–26. (in Russian)
- 20. Larionova NV, Panitskiy AV, Kunduzbayeva AYe, Kabdyrakova AM, Ivanova AR, Aidarkhanov AO. Nature of radioactive contamination in soils of the pine forest in the territory adjacent to Semipalatinsk test site. Internatuinal Journal of Radiation Research. 2021 Jan 1;19(1):113–20. https://doi.org/10.29252/IJRR.19.1.113
- 21. Panitskiy A, Lukashenko S, Magasheva R (2016) Peculiarities of Vertical Distribution of Radionuclides in

Soils of Conventially-Background Territories of the Former Semipalatinsk Test Site. Radiation Biology. Radioecology, 56: 623–638. (in Russian)

- 22. Measurement technique on a gamma spectrometer. The activity of radionuclides in bulk samples. *MI2143–91: MI 5.06.001.98 RK*. Almaty; 1998. p.18/ (in Russian)
- 23. STP 17.66-92. Plutonium-238,239,240. A radiochemical method of extraction from soil samples and specimen preparation for α-spectrometric measurements. Standard of the enterprise. The complex system of developing quality management. Introduction. 1993-01-02. St. Petersburg: SPA 'V.G. Khlopin Radium Institute', 1993. p. 10.
- 24. The methodology for determining the content of artificial radionuclides of plutonium (239 + 240), strontium 90 in the objects of the fumigating medium (soils, ground, bottom sediments and plants) KZ.07.00.01239-2010
- 25. Kunduzbayeva, A.Ye. Speciation of ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²⁴¹Am, and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu artificial radionuclides in soils at the

Semipalatinsk test site / A.Ye. Kunduzbayeva, S.N. Lukashenko, A.M. Kabdyrakova, N.V. Larionova, R.Yu. Magasheva, G.A. Bakirova // Journal of Environmental Radioactivity. – 2022. - Vol. 249(1–2): 106867. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106867 (ISSN 0265-931X)

- 26. Kunduzbayeva A.E. Speciation of ⁹⁰Sr in the soils of the test site of combat radioactive substances at the Semipalatinsk test site. / A.E. Kunduzbayeva, A.M. Kabdyrakova, S.N. Lukashenko, N.V. Larionova // Modern problems of science and education. 2016. № 4; URL: http://www.science-education.ru/article/view?id=25081. (in Russian)
- Subbotin, S.B., Dubasov, Y.V. Radioactive contamination of water of the Degelen mountain massif. Radiochemistry 55, 647–654 (2013).
- Panitsky A.V. Features of agricultural production at the Degelen site Semipalatinsk test site // dissertation for the degree of candidate of biological Sciences. – Obninsk, 2013, 146 p.

СЕМЕЙ СЫНАҚ ПОЛИГОНЫ ТОПЫРАҚТАРЫНДА РАДИОНУКЛИДТЕРДІҢ ТІГІНЕН ТАРАЛУЫ

А.В. Паницкий, А.Е. Құндызбаева, С.А. Байғазы

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

Мақалада Семей сынақ полигоны топырағындағы негізгі ұзақ өмір сүретін ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr және ²³⁹⁺²⁴⁰Pu техногендік радионуклидтерінің вертикалды таралу сипаты қарастырылған. Радионуклидтік ластанудың әр түрлі сипаты бар учаскелер қаралды – «Тәжірибе даласы» сынақ алаңында ядролық және термоядролық қаруға жер үсті сынақтарын жүргізу орындары, Семей сынақ полигоны аумағының шегінде іздер түріндегі радиоактивті түсулер, «4а» сынақ алаңында орналасқан әскери радиоактивті заттектерді сынау учаскелері, «Дегелең» сынақ алаңының сынақ штольняларынан радиоактивті-ластанған су ағындарымен жанасқан шалғынды экожүйелер учаскелері, тікелей ядролық және термоядролық қаруға сынақтар жүргізілмеген полигонның шартты «фондық» аумақтары. Зерттеу барысында зерттелетін радионуклидтердің көрсетілген учаскелердің топырақтарындағы тереңдігі бойынша таралу сипатындағы айырмашылықтар анықталды. Айырмашылықтар радионуклидтік ластанудың пайда болу сипатына және топырақтың физика-химиялық қасиеттері, ылғалдандыру режимі, адам іс-әрекеті және т.б. сияқты абиотикалық және биотикалық факторлардың болуына байланысты. Алынған деректер негізінде бұрынғы Семей сынақ полигонының топырақ жамылғысында радионуклидтердің вертикалды таралуын зерттеуді оңтайландыруға бағытталған ұсыныстар әзірленді. Атап айтқанда, мұндай зерттеулер жүргізу кезінде топырақты топырақ түріне жіктеп, зерттеуді 30 см тереңдікке дейін шектеу жеткілікті екендігі анықталды.

Түйін сөздер: Семей сынақ полигоны (ССП), ядролық қаруды сынау, техногендік радионуклидтер, радионуклидтердің жылыстауы, экожүйелердің ластануы.

ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА

А.В. Паницкий, А.Е. Кундузбаева, С.А. Байгазы

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

В статье рассмотрен характер вертикального распределения основных долгоживущих техногенных радионуклидов ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr и ²³⁹⁺²⁴⁰Pu в почвах Семипалатинского испытательного полигона. Рассмотрены участки с различным характером радионуклидного загрязнения – места проведения наземных испытаний ядерного и термоядерного оружия на испытательной площадке «Опытное поле», радиоактивные выпадения в виде следов в пределах территории Семипалатинского испытательного полигона, участки испытания боевых радиоактивных веществ, расположенные на испытательной площадке «4А», участки луговых экосистем, сопряженных с радиоактивно-загрязненными водотоками из испытательных штолен испытательной площадки «Дегелен», условно «фоновые» территории полигона, непосредственно на которых испытаний ядерного и

термоядерного оружия не проводилось. В ходе исследований выявлены различия в характере распределения исследуемых радионуклидов по глубине в почвах указанных участков. Различия обусловлены характером образования радионуклидного загрязнения и наличием абиотических и биотических факторов, таких, как, физико-химические свойства почв, режим увлажнения, деятельность человека, и др.. На основании полученных данных разработаны рекомендации, направленные на оптимизацию исследований вертикального распределения радионуклидов в почвенном покрове бывшего Семипалатинского испытательного полигона. В частности, установлено, что при проведении таких исследований достаточно классифицировать почву до типа почвы и ограничить исследования до глубины 30 см.

Ключевые слова: Семипалатинский испытательный полигон (СИП), испытания ядерного оружия, техногенные радионуклиды, миграция радионуклидов, загрязнение экосистемы.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-39-44</u> УДК 621.039.51

ПРИМЕНЕНИЕ ГАРАНТИЙ МАГАТЭ В ГОСУДАРСТВЕ С ИМПОРТИРОВАННЫМ БЫСТРЫМ РЕАКТОРОМ И ЗАМКНУТЫМ ЯДЕРНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЦИКЛОМ

<u>Н.В. Горин¹</u>, Е.В. Кузнецов¹, Н.П. Волошин¹, В.П. Кучинов², А.Н. Чебесков³, А.П. Васильев⁴, А.В. Моисеев⁴, В.В. Шидловский⁵

ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академика Е.И. Забабахина», Снежинск, Россия
 ²⁾ НИЯУ МИФИ, Москва, Россия
 ³⁾ АО «ГНЦ РФ – ФЭИ», Обнинск, Россия
 ⁴⁾ АО НИКИЭТ, Москва, Россия
 ⁵⁾ АО «Прорыв», Москва, Россия

E-mail для контактов: nvgorin@mail.ru

Рассмотрено применение гарантий МАГАТЭ в государстве-участнике Договора о нераспространении ядерного оружия, не обладающем ядерным оружием и импортировавшим быстрый реактор с установками замкнутого ядерного топливного цикла. Отмечены особенности быстрых реакторов, которые необходимо учитывать при их подготовке к экспорту совместно с технологиями замкнутого ЯТЦ с учетом применения гарантий МАГАТЭ в государстве-импортере. К ним отнесены высокая массовая доля плутония в свежих топливных загрузках и обращение с большим количеством делящихся материалов в технологических циклах переработки отработавшего ядерного топлива. Сделан вывод, что возможно применение эффективных гарантий МАГАТЭ в государстве, импортирующем такой реактор и установки ядерного топливного цикла, с учетом их физических и конструктивных особенностей и инновационных технологий, в том числе в области осуществления гарантий МАГАТЭ.

Ключевые слова: Реакторы на быстрых нейтронах, замкнутый ядерный топливный цикл, экспорт, режим нераспространения.

Введение

Развитие мировой ядерной энергетики невозможно без экологически чистых энергоисточников на основе быстрых реакторов и замкнутого ЯТЦ [1, 2]. Такие реакторы будут не только обеспечены ядерным топливом на значимый промежуток времени – сотни и, возможно, тысячи лет, но и обладать внутренне присущими свойствами безопасности, исключающими тяжелые аварии с выходом радиоактивных веществ за территорию предприятия и требующие эвакуацию населения.

В научной среде в настоящее время формируется понимание, что следует заменить сжигание углеводородных энергоносителей экологически чистой атомной энергетикой. В обществе такого понимания еще нет, значительная часть населения живет иллюзиями решения экологических проблем за счет солнечной и ветровой энергетики, однако их неспособность обеспечить европейские страны энергией в 2021...2022 гг. и работы по формированию востребованного отношения к атомной энергетике это отношение изменят [3].

На международной конференции МАГАТЭ FR22 «Быстрые реакторы и связанные с ними топливные циклы: устойчивая чистая энергия будущего» обсуждались особенности конструкции перспективных реакторов, их экономика, топливные циклы, расчетные коды, конструкционные материалы и пр. Обзор проводимых работ в разных странах представлен в [4]. Генеральным директором МАГАТЭ Р. Гросси по итогам конференции отмечено, что развитие быстрых реакторов – путь к устойчивости ядерной энергетики. Эти технологии развивают Россия, Китай, Индия, Франция, США, Япония, Южная Корея.

Будущее развитие российской энергетики также связано с реакторами на быстрых нейтронах (РБН) и планируется, что они станут основой энергетической и экологической безопасности России. При переходе на их использование неизбежен период совместной эксплуатации быстрых и тепловых реакторов, которые в настоящее время составляют базу атомной энергетики России и экспортного портфеля Госкорпорации «Росатом». В принятой Госкорпорацией «Росатом» «Стратегии-2018»¹, предусматривается, что в течение нескольких десятилетий быстрые реакторы заменят тепловые ВВЭР и станут новым экспортным продуктом России. Вместе с тем, их экспорт, особенно совместно с установками замыкания ЯТЦ, может вызвать озабоченность политиков и мировой общественности в связи с риском распространения ядерного оружия [1, 2]. Озабоченности снимаются эффективным применением гарантий МАГАТЭ в государстве-импортере быстрого реактора, как это осуществляется в настоящее время в случае импорта тепловых реакторов неядерными государствами-участниками Договора о нераспространении ядерного оружия (ДНЯО). Дополнительно следует отметить, что МАГАТЭ накопило достаточно большой опыт

¹ План на 100 лет – «Росатом» принял долгосрочную стратегию развития ядерной энергетики // Страна Росатом [Электронный

pecypc]. URL: https://strana-rosatom.ru/2019/02/05/den-nauki-kruglyj-god (дата обращения 23.05.2022).

применения гарантий к быстрому реактору и установкам замкнутого ЯТЦ, например, в Японии.

Дополнительными мерами снижения озабоченности и повышения эффективности гарантий МАГАТЭ могут стать технологические барьеры, предусмотренные в конструкциях РБН и установках по переработке отработавшего ядерного топлива и производству нового смешанного уран-плутониевого топлива, технически поддерживающих режим ядерного нераспространения и гарантий МАГАТЭ [5]. Немаловажным обстоятельством при использовании РБН, снимающим одну из наибольших озабоченностей в проблемах ядерного нераспространения, мог бы стать в будущем отказ от обогащения урана и использование накопленного в России за прошедшие полвека обедненного гексафторида урана, содержание энергии в котором на два порядка превышает годовые энергетические потребности мира [6]. Именно в этой химической форме в настоящее время хранится основная часть накопленного урана.

Кроме того, в настоящее время развиваются работы по обнаружению признаков нарушений обязательств по ядерному нераспространению государством-импортёром РБН с установками замкнутого ЯТЦ [7].

Важной особенностью быстрых реакторов и технологий замкнутого ЯТЦ с точки зрения ядерного нераспространения является большее количество плутония на всех этапах ЯТЦ и возможность наработки плутония оружейного качества в зоне воспроизводства быстрого реактора, при ее наличии. Эта особенность требует анализа возможностей МАГАТЭ в ходе применения им гарантий в связи с ДНЯО своевременно обнаруживать переключения ядерных материалов и установок на производство ядерного оружия или ядерных взрывных устройств.

Современный подход к применению гарантий МАГАТЭ

В настоящее время МАГАТЭ применяет подход к осуществлению гарантий на уровне государства [8, 9], рассматривая его ядерную деятельность в целом, а не на отдельной установке с ядерным материалом, подлежащей постановке под гарантии. Такой подход предполагает анализ возможных путей получения государством ядерных материалов, пригодных для создания ядерного взрывного устройства с использованием как заявленных, так и не заявленных установок. С учетом этого установлены следующие общие цели проверок осуществления гарантий МАГАТЭ:

 обнаружение незаявленных ядерных материалов и видов деятельности в государстве;

 обнаружение незаявленного производства или переработки ядерного материала на заявленных объектах;

 обнаружение переключения заявленного ядерного материала. Переключение понимается здесь как незаявленное удаление заявленного ядерного материала с заявленных установок; устранение аномалий, вопросов и несоответствий.

Исходя из этих целей и на основании проводимого Агентством анализа путей получения ядерного материала, пригодного для создания ядерного оружия или ядерного взрывного устройства, определяются технические цели осуществления гарантий и планирование проверочной деятельности. Анализируя пути приобретения, МАГАТЭ проводит в каждом государстве анализ заявленной и незаявленной ядерной деятельности, которую оно могло бы предпринять для переключения или получения ядерного материала, пригодного для использования в оружии, принимая во внимание технические возможности, опыт и компетенцию специалистов неядерного государства.

Поскольку экспорт РБН с установками замыкания ЯТЦ будет осуществляться только в те неядерные государства, которые имеют соглашение о гарантиях с МАГАТЭ в связи с ДНЯО с действующим дополнительным протоколом, и достаточную историю их применения, то вопросы достижения первой цели обнаружения незаявленного ядерного материала и ядерной деятельности в данной статье обсуждаться не будут. В этой связи предполагается, что вывод об отсутствии незаявленных ядерных материалов и установок в государстве-импортёре уже сделан и обсуждение будет сосредоточено на оставшихся трёх целях. В этой связи конструкции и эксплуатация быстрого реактора и установок замыкания ЯТЦ рассматриваются с точки зрения проверочных мероприятий МАГАТЭ, гарантирующих их использование по заявленному назначению и отсутствию переключения ядерных материалов, находящихся под гарантиями МАГАТЭ, на цели производства ядерного оружия или ядерного взрывного устройства.

Опыт гарантий МАГАТЭ на быстром реакторе «Мондзёё» (Япония) показал, что основные элементы проверочных мероприятий МАГАТЭ совпадают с проводимыми на тепловых реакторах [10]. Так, проверка ядерного материала основана на его учете по дискретным единицам – тепловыделяющим сборкам (ТВС), содержащим ядерный материал и имеющим уникальный идентификатор в виде заводского номера. Содержание ядерного материала, его химический и изотопный состав в свежих сборках определяются на основе данных завода-изготовителя, а после завершения кампании в реакторе – на основе расчетов выгорания делящихся изотопов и накопления новых.

Одновременно опыт показал, что еще одной особенностью быстрого реактора, наряду с повышенным содержанием плутония в топливе, существенной с точки зрения применения гарантий МАГАТЭ, является непрозрачность теплоносителя (натрий, свинец). Данная сложность преодолевается путём применения мер сохранения и наблюдения. При этом воспроизводящие сборки бланкета учитываются аналогично основным ТВС. Временные параметры инспекционных мероприятий, проводившихся МАГАТЭ на быстром реакторе «Мондзёё», определялись исходя из времени, необходимого для того, чтобы преобразовать материал, переключённый с этой установки, в материал, пригодный для использования в оружии. Для выделенного плутония этот параметр составлял 1 месяц, а для ОЯТ – 3 месяца [8].

Возможные подходы по осуществлению гарантий МАГАТЭ

Если экспорт РБН с установками замыкания ЯТЦ осуществляется в неядерное государство, то как указывалось выше, можно полагать, что МАГАТЭ к данному моменту пришло к заключению об отсутствии у этого государства незаявленной ядерной деятельности. В этом случае усилия Агентства в рамках осуществления гарантий в государстве-импортёре могли бы быть сосредоточенны на обнаружении переключения ядерных материалов в свежих или облученных ТВС на импортированном РБН с установками замыкания ЯТЦ. Это во многом будет соответствовать использовавшейся Агентством практике проверок на уровне установки в рамках осуществления гарантий МАГАТЭ на экспортируемых Россией АЭС с ВВЭР. Однако непрозрачность жидкометаллического теплоносителя и невозможность визуального контроля ТВС в быстром реакторе во время перегрузки существенно затруднит осуществление таких проверочных мероприятий МАГАТЭ. ТВС быстрых реакторов не доступны для их физического счета и идентификации после помещения в барабан загрузки активной зоны и до их появления в пристанционном бассейне отработавшего топлива. Вместе с тем доступ к ТВС, находящихся в полностью герметизированном реакторном пространстве, физически невозможен, что может в определенной мере компенсировать отсутствие возможности их идентификации и пересчета.

Пути переключения ТВС связаны, как правило, с подменой их муляжами, а также и с незаявленными остановами реактора для совершения такой подмены. Дополнительно следует рассматривать возможность установки незаявленной сборки с обедненным или природным ураном в активную зону для наработки плутония или ТВС, в которой несколько твэлов заменяются на стержни с воспроизводящим материалом. Соответствующие проверочные меры для обнаружения таких действий могут быть следующими:

 проверка учетных документов и сопоставление с отчетами, предоставляемыми в МАГАТЭ, с контролем внутренней согласованности;

– сопоставление учетной и эксплуатационной документации. Например, запись мощности, которая показывает, что реактор работал непрерывно между инспекциями, подтверждает учетные документы, указывающие на отсутствие изменений в инвентарном количестве ядерных материалов в активной зоне. Изменение количества ядерных материалов и их состава определяется расчетным методом после останова реактора на перегрузку для выгружаемой партии ядерного топлива;

 указание ТВС как учетных единиц и сверка их серийных номеров с паспортными данными, а также выборочная проверка неразрушаемыми методами измерений на содержание в них заявленного ядерного материала;

 проверка отработавшего ядерного топлива в бассейне выдержки с использованием оптических средств наблюдения для учета ТВС и идентификации их номеров.

При этом важно учитывать следующие особенности быстрого реактора:

 концентрация делящихся изотопов как в свежем, так и облученном ядерном топливе в несколько раз выше, чем в топливе тепловых реакторов;

 наличие плутония в топливе в качестве основного ного делящегося материала переводит такое ядерное топливо в материал прямого использования для изготовления ядерного взрывного устройства;

наличие боковой и/или внутренней зоны воспроизводства в активной зоне, например, в виде воспроизводящей аксиальной прослойки, где может нарабатываться плутоний;

 наличие дополнительных устройств очистки выгружаемых сборок от жидкометаллического теплоносителя;

 возможность конструктивно варьировать коэффициент воспроизводства в зависимости от потребностей в плутонии.

Вместе с тем, при условии возврата отработавшего топлива быстрых реакторов в Россию на переработку часть из перечисленных особенностей может оказаться не существенной с точки зрения применения гарантий МАГАТЭ.

При рассмотрении подходов по осуществлению гарантий МАГАТЭ в государстве-импортере быстрого реактора с замкнутым ЯТЦ следует учитывать установки по переработке отработавшего топлива, изготовлению смешанного уран-плутониевого и обращению с радиоактивными отходами разного уровня активности.

Размещение установок замкнутого ЯТЦ будет существенно влиять на подходы МАГАТЭ к осуществлению гарантий, поскольку возможные пути переключения ядерного материала, пригодного для оружия, будут различны. Например, в случае пристанционного ЯТЦ будет отсутствовать дальняя транспортировка отработавшего и свежего уран-плутониевого топлива, что сокращает возможности для переключения. Также единое функционирование быстрого реактора и пристанционного ЯТЦ в качестве энергетического комплекса создаст дополнительные трудности переключения ядерного материала в связи с нарушением баланса потока ядерного материала и необходимостью пересечения границ энергокомплекса. Тем не менее, возможными путями переключения ядерного материала, находящегося под гарантиями МАГАТЭ, в установках замкнутого ЯТЦ могут быть:

 разовое переключение – максимально возможное однократное изъятие значимого или близкого к нему количества ядерного материал в технологических цепочках, сопровождаемое фальсификацией учетных документов в целях сокрытия;

 распределенное переключение – последовательное изъятие небольшого количества ядерного материала в технологических цепочках, рассредоточенного во времени, как правило, в течение одного периода баланса ядерного материала с сопутствующей фальсификацией учетных документов.

Соответствующие проверочные меры для обнаружения таких действий могут состоять из следующих мероприятий:

 проверка материально-балансовых учетных документов и их сравнение с отчетами, направленными в МАГАТЭ;

 проверка фактического наличия заявленного количества ядерного материала в ходе физической инвентаризации, проводимой оператором установки;

 определение потока ядерного материала на входе установок и через нее, а также на выходе из установки.

Средства сохранения и наблюдения являются существенным дополнительным инструментом, позволяющим не утратить знания о ранее измеренном количестве ядерного материала и для обеспечения целостности образцов, взятых для анализа в лаборатории МАГАТЭ. При реализации этих действий следует иметь в виду, что установки с содержанием плутония требуют применения дополнительных проверочных мер с учетом малого времени обнаружения переключения плутония, поскольку он является материалом прямого использования. Вместе с тем, при наличии у МАГАТЭ достаточной уверенности в отсутствии в государстве-импортёре незаявленной ядерной деятельности указанные выше временные параметры инспекционной деятельности могут быть пересмотрены в сторону их увеличения.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ С УЧЕТОМ ПРИМЕНЕНИЯ ГАРАНТИЙ МАГАТЭ

Исходя из описанного, быстрые реакторы и установки замкнутого ЯТЦ должны проектироваться с учетом предстоящего применения гарантий МАГАТЭ. За основу этого целесообразно принять опыт экспортируемых тепловых реакторов. Проекты установок, как и для тепловых реакторов, должны предусматривать возможность создания зон баланса ядерных материалов таким образом, чтобы они имели физические границы и барьеры, обеспечивающие сохранение, поступление и отгрузку только через соответствующие ключевые точки измерения. Также необходимо предусматривать возможность выбора ключевых точек в зоне баланса материалов, которые обеспечивают определение фактического количества

ядерных материалов с точностью измерений, соответствующей международным стандартам [11]. Для размещения и использования средств сохранения и наблюдения в виде устройств индикации вмешательства, дистанционного мониторинга и наблюдения с постоянным и резервируемым энергоснабжением должны быть предусмотрены специальные места.

Принимая во внимание, что МАГАТЭ проверяет информацию о конструкции установки в ходе ее строительства и на последующих этапах жизненного цикла целесообразно предусмотреть возможности такой проверки. Особое внимание следует направить на конструктивные особенности, которые будут недоступны при эксплуатации энергокомплекса. Рекомендации по учету гарантий МАГАТЭ в проектах и конструкции ядерных установок приведены в [12].

В настоящее время имеются технические решения, которые могут содействовать применению гарантий МАГАТЭ. Так, в России на предприятиях-изготовителях ядерного топлива внедрены компьютеризированные системы, позволяющие накапливать информацию о конструкторской документации каждой ТВС, ее учетном номере, скрытых, индивидуальных и уникальных индикаторах, нанесенных на поверхность, изотопном составе, примесях, легирующих добавках и др. При обеспечении быстрого реактора ядерным топливом из России и обратным возвратом отработавшего, перед экспортной отправкой ТВС можно достаточно точно прогнозировать регламент их эксплуатации и накопления в них плутония. Всегда известны срок поступления на склад хранения свежего топлива заказчика, ожидаемая дата постановки в активную зону, даты перегрузок и завершения кампании, продолжительность хранения и дата отправки отработавшего топлива в Россию. Компьютерная система учета полученного отработавшего топлива проверяет соответствие учетных номеров, измеряет и сличает с хранящимися в памяти индивидуальными индикаторами, делает вывод о соблюдении регламента и отсутствии несанкционированных действий с ТВС. Такими же системами могут быть снабжены поставляемые на экспорт и установки замкнутого ЯТЦ.

Заключение

Таким образом, возможный в будущем экспорт из России в неядерные государства-участники ДНЯО реакторов на быстрых нейтронах с установками замыкания ЯТЦ не должен вызывать озабоченность с точки зрения ядерного нераспространения. Этому будет способствовать применение эффективных гарантий МАГАТЭ в государстве, импортирующем быстрые реакторы и установки ядерного топливного цикла, с учетом их физических и конструктивных особенностей и инновационных технологий замкнутого ядерного топливного цикла.

Литература

- Горин Н.В., Волошин Н.П., Чуриков Ю.И., Чебесков А.Н., Кучинов В.П., Васильев А.П., Моисеев А.В., Шепелев С.Ф., Скворцов Д.А., Журин С.И., Шидловский В.В., Кривцов А.В. Обеспечение режима ядерного нераспространения при экспорте реакторов на быстрых нейтронах с замкнутым топливным циклом // Атомная энергия. 2021, Т.130, вып. 1, С. 48–51. https://doi.org/10.1007/s10512-021-00773-0
- Гулевич А.В., Декусар В.М., Чебесков А.Н., Кучинов В.П., Волошин Н.П. Возможность экспорта быстрых реакторов в условиях международного режима ядерного нераспространения. – Атомная энергия, 2019, Т. 127, вып. 3, С. 171–175.
- Горин Н.В., Абрамова Н.Л., Нечаева С.В., Головихина О.С. Воспитание у населения востребованного отношения к атомной энергетике // Государственное управление. Электронный вестник. 2021. № 87, С. 7–18. https://doi.org/10.24412/2070-1381-2021-87-7-18
- Фетисова Н. Ревизия быстрых. // Атомный эксперт. 2022. № 4–5. С. 36–43.
- Горин Н.В., Кузнецов Е.В., Кучинов В.П., Чебесков А.Н., Моисеев А.В., Шидловский В.В., Кривцов А.В. Барьеры на путях ядерного распространения при экспорте российских быстрых реакторов с замкнутым ЯТЦ (на примере БРЕСТ ОД-300) // Вестник НЯЦ РК, 2021, вып. 4(88), С. 16–21.
- 6. Горин Н.В., Екидин А.А., Головихина О.С. Атомная энергетика в национальных проектах России // Известия ВУЗов. Ядерная энергетика. 2021, № 1, С. 5–15. https://doi.org/10.26583/npe.2021.1.01
- Горин Н.В., Карманов А.Л., Первиненко В.Н., Власов В.В., Теплых Н.А., Кучинов В.П., Чебесков А.Н., Шидловский В.В. Обнаружение признаков нарушений обязательств по ядерному нераспространению государством-импортёром быстрого реактора с установками замкнутого ЯТЦ // Атомная энергия, 2021, Т. 131, вып. 4, С. 227–232.
- Carlson J., Kuchinov V., Shea T. The IAEA's Safeguards System as the non-proliferation treaty's verification mechanism, – Nucl. Threat Initiative, 2020.
- 9. Report «The IAEA's Safeguards System as the Non-Proliferation Treaty's Verification Mechanism», NTI, 2020.
- IAEA Safeguards: Implementation at Nuclear Fuel Cycle Facilities, IAEA/SG/INF/6, Vienna, IAEA, 1985.
- 11. Nuclear Material Accounting Handbook. Vienna: IAEA, 2008.
- International Safeguards in Nuclear Facility Design and Construction. IAEA Nuclear Energy Ser. No. NP-T-2.8, Vienna. IAEA: 2013.

REFERENCES

- Gorin, N.V., Voloshin, N.P., Churikov, Y.I. Chebeskov, A.N., Kuchinov, V.P., Vasiliev, A.P., Moiseev, A.V., Shepelev, S.F., Skvortsov, D.A., Zhurin, S.I., Shidlovskiy, V.V., Krivtsov, A.V. Nuclear Non-Proliferation Security on Exportation of Fast Reactors with a Closed Fuel Cycle. At Energy 130, 53–56 (2021). https://doi.org/10.1007/s10512-021-00773-0
- Gulevich F.V., Decusar V.M., Chebeskov A.N., Kuchinov V.P., Voloshin N.P. The Possibility of Export of Fast Reactors in the Conditions on the Nuclear Non-Proliferation Regime. // Atomnaya energiya. 2019. V. 127. No. 3. P. 171–175. (in Russian).
- Gorin N.V., Abramova N.L., Nechaeva S.V., Golovikhina O.S. Fostering Respectful Attitude towards Nuclear Industry // Gosudarstvennoe upravlenie. Elektronnyy vestnik. 2021. No. 87. P. 6–24. https://doi.org/10.24412/2070-1381-2021-87-7-18
- Fetisova N. Reviziya bystryh. // Atomnyj ekspert. 2022. No. 4–5. P. 36–43.
- Gorin N.V., Kuznetsov E.V., Kuchinov V.P., Chebeskov A.N., Moiseev A.V., Shidlovskiy V.V., Krivtsov A.V. Barriers on Ways of Nuclear Distribution at Export of the Russian Fast Reactors with Closed Nuclear Fuel Cycle (on an example Brest OД-300). Vestnik NYaTs RK. 2021. Issue 4(88), P. 16–21. doi.org/10.52676/1729-7885-2021-4-16-21. (in Russian).
- Gorin NV, Yekidin AA, Golovikhina OS (2021) Nuclear power in Russia's national projects. Nuclear Energy and Technology 7(3): 181–186. https://doi.org/10.3897/nucet.7.72393
- Gorin N.V., Karmanov A.L., Pervinenko V.N., Vlasov V.V., Teplykh N.A., Kuchinov V.P., Chebeskov A.N, Shidlovsky V. V. Detection the Violations of Nuclear Non-proliferation Obligations by the State Importing Fast Reactor with Closed Nuclear Fuel Cycle. Atomnaya energiya. 2021, v. 131, No. 4, P. 227–232. (in Russian).
- Carlson J., Kuchinov V., Shea T. The IAEA's Safeguards System as the non-proliferation treaty's verification mechanism, – Nucl. Threat Initiative, 2020.
- Report "The IAEA's Safeguards System as the Non-Proliferation Treaty's Verification Mechanism", NTI, 2020.
- IAEA Safeguards: Implementation at Nuclear Fuel Cycle Facilities, IAEA/SG/INF/6, Vienna, IAEA, 1985.
- 11. Nuclear Material Accounting Handbook. Vienna: IAEA, 2008.
- International Safeguards in Nuclear Facility Design and Construction. IAEA Nuclear Energy Ser. No. NP-T-2.8, Vienna. IAEA: 2013.

ИМПОРТТАЛҒАН ШАПШАҢ РЕАКТОРЫ ЖӘНЕ ТҰЙЫҚ ЯДРОЛЫҚ ОТЫН ЦИКЛІ БАР МЕМЛЕКЕТТЕ МАГАТЭ КЕПІЛДІКТЕРІН ҚОЛДАНУ

Н.В. Горин¹⁾, Е.В. Кузнецов¹⁾, Н.П. Волошин¹⁾, В.П. Кучинов²⁾, А.Н. Чебесков³⁾, А.П. Васильев⁴⁾, А.В. Моисеев⁴⁾, В.В. Шидловский⁵⁾

«РФЯО – Академик Е. И. Забабахин атындагы БТФҒЗИ» ФМУК, Снежинск, Ресей
 ²⁾ МИФИ Ұлттық зерттеу ядролық университеті, Мәскеу, Ресей
 ³⁾ «РФ МҒО – ФЭИ» АҚ, Обнинск, Ресей
 ⁴⁾ ҒЗКЭТИ АҚ, Мәскеу, Ресей
 ⁵⁾ «Прорыв» АҚ, Мәскеу, Ресей

Ядролық қаруы жоқ және тұйық ядролық отын циклі қондырғылары бар шапшаң реакторды импортқа алған Ядролық қаруды таратпау туралы шартқа қатысушы мемлекетте МАГАТЭ кепілдіктерін қолдану қаралды. Импорттаушы мемлекетте МАГАТЭ кепілдіктерін қолдануды ескере отырып, шапшаң реакторларды тұйық ЯОЦ технологияларымен бірге экспортқа дайындау кезінде ескерілуі қажет болатын реакторлардың ерекшеліктері атап көрсетілді. Оларға жаңа отын жүктемелеріндегі плутонийдің жоғары массалық үлесі және пайдаланылған ядролық отынды қайта өңдеудің технологиялық циклдерінде бөлінетін материалдардың көп мөлшерімен жұмыс істеу жатады. Физикалық және конструктивтік ерекшеліктері мен инновациялық технологияларын, оның ішінде МАГАТЭ кепілдіктерін жүзеге асыру саласындағыны ескере отырып, осындай реактор мен ядролық отын циклі қондырғысын импорттайтын мемлекетте МАГАТЭ-нің тиімді кепілдіктерін қолдануға болады деген қорытынды жасалды.

Түйін сөздер: шапшаң нейтрондағы реакторлар, тұйық ядролық отын циклі, экспорт, таратпау режимі.

IMPLEMENTATION OF IAEA SAFEGUARDS IN A STATE WITH AN IMPORTED FAST REACTOR AND A CLOSED NUCLEAR FUEL CYCLE

N.V. Gorin¹⁾, E.V. Kuznetsov¹⁾, N.P. Voloshin¹⁾, V.P. Kuchinov²⁾, A.N. Chebeskov³⁾, A.P. Vasilyev⁴⁾, A.V. Moiseev⁴⁾, V.V. Shidlovsky⁵⁾

¹⁾ FSUE "RFNC- VNIITF named after Acad. E.I. Zababakhin", Snezhinsk, Russia ²⁾ National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia ³⁾ JSC "SSC RF – IPPE", Obninsk, Russia ⁴⁾ JSC NIKIET, Moscow, Russia ⁵⁾ JSC "Proryv", Moscow, Russia

The implementation of the IAEA safeguards in the non-nuclear weapon state party to the NPT (Non-Proliferation Treaty) that has imported the fast-neutron reactor with nuclear fuel cycle facilities is considered. The features of fast reactors that should be taken into account when preparing them for export together with CNFC technologies considering the implementation of IAEA safeguards in the importing state, are noted. These include high mass fraction of plutonium in fresh fuel loads and handling of a large amounts of fissile materials in the technological cycles of reprocessing spent nuclear fuel. It is concluded that it is possible to implement the effective IAEA safeguards in the state importing such reactor and nuclear fuel cycle facilities considering their physical and design features and innovative technologies, including those used in the IAEA safeguards implementation.

Keywords: fast-neutron reactors, closed nuclear fuel cycle, export, non-proliferation regime.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-45-54</u> УДК 534.222.2

SYNTHESIS, PROPERTIES AND PRACTICAL APPLICATIONS OF DOPED AND UNDOPED, ZINC-CONTAINING LAYERED DOUBLE HYDROXIDES – A BRIEF REVIEW

O.O. Balayeva

Baku State University, Baku, Azerbaijan

E-mail for contacts: oobalayeva@gmail.com; ofeliyabalayeva@bsu.edu.az

Recently, layered double hydroxides (LDHs) have been developed for more potential applications in various industry fields. Many synthesis methods of LDHs in the literature have been considered and classified by changing properties. However, the property change by the synthesis method does not happen in the same way in all LDHs. Also, when LDH with the same composition is synthesized by the same synthesis method, it is possible to obtain LDHs with the same composition but different properties due to the change of reaction parameters. Recently, the doping of semiconductor nanocomposites with different element atoms has led to new properties. The effect of the elements used in the doping process on the properties of zinc-containing LDHs was investigated and explained in the review article. The synthesis's techniques differ from each other by the reaction parameters and they impact the crystal structure, physicochemical properties, and morphology of LDHs. Finding more additional effects of doping processes and doping elements' nature on the zinc-containing LDHs' properties, the synthesis procedures, and the determination of reaction parameters are shown in this review article. It was revealed that rare earth elements are not selected as three valence metals for the main structure of LDHs, they are mainly used as a doping element which is replaced by three valence metals (Al, Cr, Ti, Fe(III)) as dopants because of the ionic radius and various factors.

Keywords: Layered Double Hydroxides (LDHs), synthesis procedures, methods, structural properties, photocatalyst.

1 INTRODUCTION

In order to obtain new physical and chemical properties in nanosized materials, new nanomaterials are currently being synthesized in two-dimensional (2D) structure and modification of known nanostructures is being carried out. For layered nanostructures, atoms on the layer chemically and covalently bonded each other and some physical interactions between the layers form bulk crystals [1–3].

LDHs have been studied for their amazing applications in sorption, catalysis, thermal stability, supercapacitors, chemical resistance and lithium-ion battery (LIB) due to host cationic layered structure. They exhibit anion exchange, semiconductivity, stability, alkaline resistivity etc. LDHs are symbolized by the famous general formula $[M^{2+}_{1-n}M^{3+}_{n}(OH)_{2}]^{n+}[A^{z-}]_{n/z} \times mH_{2}O$, where $M^{2+}is$ divalent cation (M = e.g. Fe, Cu, Mg, Ni, Zn or Co) and M^{3+is} trivalent cation (M = e.g. Al, Cr, Fe, Ga or Mn). A^{z-} shows the anions which enter the structure from the salts used in the reaction. By changing the molar ratio of M^{2+}/M^{3+} cations, the nature of the metals, type of interlayer anions, and different physicochemical properties can be obtained. This review will focus on layered double hydroxides (LDHs) which are very important representatives of 2D nanostructures containing positively charged layers and their compositional properties will be discussed in detail. LDHs are layered crystalline hydroxides with excellent conductivity, surface active, optical, electrical, mechanical, thermal, magnetic, catalytically properties which have broad application in photocatalysis [4, 5] supercapacitors [6], fire retardant [7], energy storage [8, 9], anion exchange materials [10, 11], biomedicine [12, 13], electrochemical sensors [14], batteries [15, 16] and other field.

There are many important review articles on LDHsynthesis by various methods, properties, application [17–19]. These methods have been analyzed by different authors, their similarities and differences, effects on LDH properties have been investigated, and their advantages have been determined. Some of these methods are presented in the review article. However, since there are very few review articles in the literature on the systematization and conception of the modification and doping with metals and non-metals of LDHs, there is a great need to write and study such very significant and important facts. Since this is a very general topic, in the current review article, the synthesis of Zn-containing LDHs, composition-property relations was investigated, the effect of doping agents, and applications were discussed, and important results were examined.

LDHs are synthesized by various methods like coprecipitation, urea hydrolysis, hydrothermal, anion exchange, sol-gel, sonochemical, mechanochemical, etc. which is summarized in Figure 1.

2 SYNTHESIS METHODS

Co-precipitation method. It is the simplest and most common method for the preparation of LDHs. Here, inorganic salt solutions of divalent and trivalent metals in a certain proportion are co-precipitated in the presence of an alkaline solution. If we consider that the mixed salt solution creates an acidic environment, the amount of alkaline solution is even taken in excess. Also, the dissociation rate of the salt has a significant effect on the formation. After getting the solution to the optimum pH, the pH of the solution may decrease again because of the low dissociation rate. In this case, the pH of the slurry is

controlled by the increasing pH method. pH 9 and 10 are considered optimal for some metals (like Zn, Fe, Ni, Mn, etc.) [20]. Even extremely high concentration alkaline solution is used to obtain LDHs of some metals (like Ba, Ca) [21] because of the ion radii.

To carry out the formation of LDHs by co-precipitation, the divalent and trivalent metal salt solutions should be dropwise added to the distilled water to get a mixed salt solution. Co-precipitation is carried out by the subsequent dropwise addition of an alkaline solution to the mixed solution. The technology of preparing the mixed solution also affects the formation. Thus, it can be prepared in 3 ways: prepare divalent and trivalent salt solutions in the required concentration and then 1) mix them together, 2) mix them and add dropwise into distilled water at the same time, 3) or mix them and dropwise add into the alkaline solution at the. Third case results in a direct reaction. During co-precipitation, supersaturation is an important driving force for nucleation crystal growth. We need to control the supersaturation process if we want to form nanoparticles of the desired size and composition. At low-level supersaturation, crystals grow faster than they nucleate and a very slow cooling down results in it. As a result, large size crystals are formed [22]. At high-level supersaturation, the rate of nucleation is greater than the rate of crystal growth and faster cooling rates result in it. At this supersaturation, nucleation dominates crystal growth and results in smaller crystals [23].

Urea hydrolysis. Highly crystalline LDHs are formed using this method [24, 25]. The use of urea instead of NaOH as a precipitating agent is obviously advantageous because, during the precipitation reaction, a lower degree of super-saturation is achieved. The average diameter of LDH nanoparticles obtained by this method is significantly smaller and the basal distance is larger compared to other methods [26].

Hydrothermal synthesis is the most widely used method to get rapid heating at a temperature higher than 100 °C and to obtain well-crystallized oxides, sulfides, hydroxides, and ternary systems. This method is also

used to perfect the LDH's particle size, disperse distribution and improve crystal structures [27, 28].

Anion exchange is also often used method for the formation of new LDHs from other LDHs. Although this method is included among the synthesis methods of LDHs, it can be considered as a modification of LDHs. Because the precursors of the anion exchange method are the LDH itself, the structure and composition of the host remain the same and only change interlayer anions. Because divalent ions are more selective than monovalent ones, nitrate ion is easily displaced in interlayers and is very suitable precursors for the anion exchange synthesis of LDHs [29]. The selectivity of counterions is compared as follow: CO_3^2 -> SO_4^2 ->OH->F-CI->Br-> NO_3 -> CIO_4^- and it depends of ionic radii [29, 30].

Mechanochemistry and tribochemistry. Hydrotalcite-like Mg-Al-NO₃-LDHs are successfully prepared using the magnesium and aluminum hydrates obtained from their nitrate salts by manually grinding technique [31, 32]. Although this method is not yet applied to many LDHs, it stands out for its simplicity and effectiveness.

Rehydration (Reconstruction) exploits the "memory effect" of hydrotalcite [33] and is similar to anion exchange. By calcination at 100–200 °C LDHs lose water molecules between the layers, at 300–500 °C LDHs transform into a mixture of divalent and trivalent oxides because of the dehydration. It is reconstructed [34, 35] to LDHs again by heating in water or weak acid solution.

Microwave and sonication are also effective methods for the preparation of highly dispersed and crystallized LDH materials [30]. The effect of microwave irradiation during the hydrothermal process to obtain LDHs was investigated by S. Zadaviciute et al. [36] Genty et al. [37] compared these methods by co-precipitation and a significant increase of the specific surface area and catalytic activity is observed. Microwave-assisted synthesis of LDHs also stands out with its low cost and low environmental impact treatments resulting in efficiency in preparing LDHs using a low cost and low environmental impact.



Figure 1. Synthesis of ZnAl-LDHs by different methods

3 SYNTHESIS OF ZN CONTAINING LDHS

Yanzhen Liu et al. synthesized ZnAl-SO₄-LDH by anion exchange using ZnAl-CO₃-LDH as a precursor [38]. Synthesis of ZnAl-Cl-LDH and ZnAl-SO₄-LDH is also carried out by anion exchange. Synthesis of ZnAl-SO₄-LDH was also carried out by repeating the remaining steps of using 0.1 mol Na₂SO₄ and 0.4 g ZnAl-Cl-LDH. Successfully replacing CO₃²⁻ with SO₄²⁻ is defined by FT-IR spectra and the framework of LDH is not spoiled [38]. According to the XRD pattern, the basal space increased after the anion exchange as Zn-Al-CO₃-LDH < ZnAl-Cl-LDH < ZnAl-SO₄-LDH.

In another work, Aliaksandr Mikhailau et al. presented for the first time a method for preparing ZnAl-NO₃-LDH conversion coatings on metallic zinc [39]. The ZnAl-LDH has been synthesized using 1 mM Al(NO₃)₃ + 0.1 M NaNO₃ mixed solution at 90 °C and pure zinc as a substrate. The obtained ZnAl-LDH is well attached to the substrate and uniform. To understand the mechanism of LDH growth, the effect of chemical and electrochemical processes was studied here. The kinetics of particle growth has been studied by Al and Zn concentration in the electrolyte, time, and the solution pH [39].

For the sealing treatment (ST) and Zn-Al-LDH fabrication: anodized samples immersing in boiling water for 20 min at atmospheric pressure, then vertically immersed in $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ (0.05 M) and NH_4NO_3 (0.3 M) mixture solution with the neutral pH adding diluted ammonia at 45 °C for several hours. This process leads to the arrangement of LDH nanosheets [40].

The co-precipitation method was also used to prepare Zn-Al-NO₃-LDH at the different Zn²⁺/Al³⁺ ions molar ratios like 2, 3, 4,5, and 6 and pH = 7.5 [41]. The synthesis was carried out at 70 °C for 18 h in an oil bath shaker (50 rpm). After washing the precipitate dried at 70 °C in an oven for two days. The results show that ZnO nanoparticles are formed when the Zn/Al ratio is increased at the beginning of the reaction. Similar work was done a few years ago by E.M. Seftel et al. In all cases, as the amount of Zn metal in the mixed solution increased, the diffraction peaks corresponding to ZnO increased. The formation of diffraction peaks corresponding to ZnO with high intensity was also observed in my research [26]. Thus, when the concentration of the NaOH in a base solution was increased (from 2 M to 5 M), along with ZnAl-LDH nanocrystals, ZnO was also formed with high crystallization. This is explained by the solubility of amphoteric aluminum in the extremely high alkaline solution and the participation of more Zn²⁺ ions in crystallization.

ZnCr layered double hydroxides with F^- , CI^- , Br^- , I^- and NO_3^- anions were synthesized by the co-precipitation method [42] For the synthesis of ZnCr-LDHs with different anions like F, Cl, Br, and I via the wet impregnation method. The difference in crystal structure stability of obtained LDHs was explained by the physical properties like Mulliken bonding population, states

density, and hydrogen bonding calculated by Densityfunctional theory. These LDHs demonstrate high performance for photocatalytic degradation of hexachlorobenzene and it is related to their structural stability.

4 METAL- AND NON-METAL-DOPED OR MODIFIED LDHS

4.1 Transition metal-doped LDHs

Cobalt (Co) and copper (Cu)-doped LDHs. High effective Visible-Light-Driven Co (or Cu)-doped ZnAl-LDH photocatalysts were papered by coprecipitation method [43, 44]. The Co/Zn/Al (or Cu/Zn/Al) atomic ratios in the initial metal salt (precursor) in mixed solution were set as 0/2/1; 0.1/2/1; 2/2/1 and 4/2/1 (0/2/1; 0.1/2/2; 1/2/1 and 2/2/1 for Cu). It was found that Co (or Cu)-doped LDH sheets demonstrate higher light absorption capacity than pure ZnAl-LDH materials. The authors explain this effectiveness by the Cobalt ions server as the photo-generated charges separator which results in the higher photocatalytic degradation of RhB [43, 44].

Iron (Fe)-doped LDHs. Zn-Ti-LDH/montmorillonite (ZTL/MT) and Fe-doped ZTL/MT (ZTL/Fe@MT20%) were synthesized by refluxing method as effective photocatalyst for the reduction of Cr(VI) [45] The Fe-containing LDH/montmorillonite composite prevents charge recombination and ensures the distribution of Cr(III) on the surface and/or MT interlayers. As a result, the overall photoelectrochemical equilibrium changes.

Nickel (Ni)-doped LDHs. Nickel-doped ZnAl-LDHs were synthesized for modeling active sites in the application as heterogeneous catalysts for water oxidation [46]. The authors incorporated iron and nickel atoms into the non-magnetic ZnAl-LDH material and used EPR spectroscopy to extract the electronic and geometric information of the paramagnetic centers of the resulting Fe(III) and Ni(II) doped ZnAl-LDH. In the synthesis of Ni-doped ZnAl-LDH, the composition of the precursor consisted of 2 mM Al(NO₃)₃ and 2 mM of a variable mixture of Zn(NO₃)₂ and Ni(NO₃)₂ solutions.

Manganese (Mn)-doped LDHs. Mn-doped Zn/Al-LDHs with Mn 0.5%, 1%, and 3.0% mol with respect to the content of Zn were studied [47]. Photocatalytic activity of obtained Mn-doped Zn/Al-LDHs was studied for 4-chlorophenol. In the photocatalytic degradation mechanism, it was found that Mn acts as an electron (Mn³⁺; Mn⁴⁺) or hole (Mn²⁺; Mn³⁺) trap in accordance with its oxidation state and enhances the separation of charges.

Vanadium (V)-doped LDHs. ZnFe-LDH was doped with vanadium (V) to get environmentally friendly, effective, cheap, and sustainable catalysts [48]. The resulting Vanadium (V)-doped ZnFe-LDH catalyst shows high effective degradation activity for pymetrozine in 90 min ultrasonic treatment. The pymetrozine removal efficiency of V-doped and undoped ZnFe-LDH is 73% and 32%, respectively, which is explained by the high strong synergistic effect with a synergy factor of 7.17 of ultrasonic/V-doped ZnFe-LDH [48, 49].

4.2 Rare earth elements-doped LDHs

It has been shown that the doping and incorporation with rare earth elements like La^{4+} , Eu^{4+} , Ce^{4+} , etc. improve the photocatalytic efficiency of semiconductor materials by avoiding the recombination of charges during the photocatalytic reactions [50–53].

If we look at the published articles, we can see that rare elements containing LDHs are mostly synthesized by co-precipitation and hydrothermal methods, at constant pH, and the application frequency of elements can be arranged as Ce>La>Eu>Tb>Y>Nd>Dy>Sm> Yb>Sc>Er>Pr>Lu [54].

In most cases, rare earth elements are in a +3 oxidation state which replaces the trivalent metals in the crystal lattice in a certain proportion when doping them to LDHs. Some rare earth elements like samarium, europium, thulium, and ytterbium, can be reduced to +2 under certain conditions, while others, such as cerium, praseodymium, and terbium, are oxidized to +4. In such cases, although they take replace of divalent and trivalent metals in the crystal lattice, create many lattice defects, which is one of the important factors for photocatalytic applications [54].

Cerium (Ce)-doped LDHs. ZnAlCe-LDH with different (3.5, 5.0, and 10.0% mol) Ce content were synthesized via one step co-precipitation method [55]. The incorporation of cerium into the layers of the LDH material is appreciated in the X-ray diffractograms and shows some deformations in the crystal structure of the ZnAlCe-LDHs. After calcination of cerium incorporated ZnAl-LDH at 400 °C, the absorbance spectra of UV-vis shifted toward the blue part of the spectra and the XPS analysis substantiates the co-existence Ce⁴⁺ and Ce³⁺ in the ZnAlCe-LDHs [55]. The photodegradation of phenol was particularly enhanced in the sample which contains 5% mol of Ce. In the photocatalytic mechanism, Ce⁴⁺ performs as an electron scavenger, facilitates the electron transfer by absorption of O₂, and increases the generation of radicals OH•. In another work, a Ce-doped Zn-Al-LDH nanocontainer was synthesized for the investigation of the anticorrosion activity of aluminum alloy 2024 [56]. Obtained results indicated that Ce 3+ ions were incorporated into LDH layers and exhibited high anticorrosion properties.

Terbium (Tb)-doped LDHs. Terbium doped ZnCr-LDH. Various amounts of terbium Tb^{3+} doped ZnCr-LDH (Tb-ZnCr-LDH) have been formed by a coprecipitation method [57]. In all cases, Tb doped ZnCr-LDH samples prove an effective separation of charge carriers and effective charge injection efficiency measured by photoluminescence (PL) and photo-electrochemistry (PEC), compared with the pristine ZnCr-LDH [57]. In another work Tb-doped ZnAl-NO₃-LDHs, with different molar ratio of Zn²⁺/(Al³⁺+Tb³⁺) is 1.3, 2.0, 3.0 and 4.0, were co-precipitation synthesized characterized [58]. In the experiment firstly 12.52 g of solid Tb₂O₃ was solved in HNO₃ (63%, 100 ml) and H₂O₂ (30%, 10 ml) mixed solution prepared and used in the coprecipitation process as a doped precursor [58].

Dysprosium (Dy)-doped LDHs. Dysprosium doped LDHs has been synthesized with $Zn^{2+}:Al^{3+}:Dy_{3+}$ molar ratios of 30:10:0, 30:9:1, and 30:0:10, and anion exchanged with Different Organics [59]. The broad photoluminescence spectrum on the yellow emission (574 nm) of Dy suggests that the Dy³⁺ has various degrees of distortion and which is matching with the XPS information. The Dy³⁺ emission is affected by ligands. At 767 nm emission, LDHs samples are useful for optical investigations and this type of light is able to transpose cell walls [59].

Europium (Eu)-doped LDHs. Eu-doped ZnAl-LDH with Zn/(Al+Eu) of 2/1 molar ratios, and Eu/(Al+Eu) of 0.06 was coprecipitation synthesized at room temperature and phase transitions have been studied by annealing temperatures [60]. At high temperatures (after 300 °C) the emissions of Eu3+ ions at 5D0–7FJ transition (J = 1, 2, 3, 4), especially (J = 1, 2), has been happened depending on the phase transition from ZnAl-LDH to mixed phases of ZnO and ZnAl₂O₄ of host materials which indicate that the structure of the ZnAl-Cl-LDH more favored the emissions of Eu3+ ions. This structure makes the materials a promising candidate in biology or medical diagnosis for fluorescent probes applied with high-temperature stability and less toxicity [60].

Lanthanum (La)-doped LDHs. The constant pH coprecipitation method was also applied for the synthesis of ZnAlLa-CO₃-LDHs) with different molar ratios of Zn/Al/La like 20/6/4; 20/7/3; 20/8/2 and 20/9/1 [61]. According to the results, ZnAlLa-CO₃-LDHs is a very good thermal stabilizer that enhances the long-term and initial thermal stability of PVC with 2.4 phr content. Especially ZnAlLa-CO₃-LDHs with a 20/8/2 molar ratio of Zn/Al/La demonstrate a better stabilizing effect for PVC than another ratio. The composite containing 100 g PVC, 70 g dioctylphthalate, 0.3 g calcium stearate, 0.4 g β -diketones and 2.4 g ZnAlLa-CO₃-LDHs presents a high enhancement in the thermal stability because the effective coordinating with allylic chlorine atoms of ZnAlLa-CO₃-LDHs [61].

In another work Co-precipitation synthesized Zn/Cr/La-LDHs with Zn/Cr/La = 2.0/0.7/0.3 molar ratio indicates 1.4 times higher photocatalytic activity compared to Zn/Cr-LDH for organic dye under xenon light irradiation because of the increased surface area and light harvesting ability [62].

Several multi-metal doping also gives or enhances LDHs some important properties. M. Sarkarat. et al [63] achieved multi-metal doping by substituting both divalent and trivalent metal atoms in LDH crystal lattice by hydrothermal technique. Multi-metal doping LDH is also carried out by incorporation of titania onto ZnNiAlLa-LDH at the same work (Ti³⁺/ZnNiAlLa-LDH) [63]. According to the results, the authors concluded that doping lanthanum led to poor crystallinity in LDH structures but affected the formation of nickel zinc titanium oxide and doping nickel prevents the formation of pure zinc titanate phase. A partial phase transformation from ZnO to nickel-zinc-titanium oxide by the calcination up to 800 °C and showed lower photocatalytic activities compared to pure zinc titanate [63].

A new type of LDH containing $La^{3+}-Zn^{2+}-Al^{3+}$ cations and MoO_4^{2-} anions with La/Zn/Al = 1/7/2 molar ratio was synthesized by co-precipitation and anion exchange by [64]. The desulfurization effect of $LaZnAl-MoO_4^{2-}-LDH$ is higher compared to $LaZnAl-CO_3^{2-}-LDH$ and it is a potential photocatalyst in the degradation of thioether, thiophene, dibenzo-thiophene and its derivatives [64].

Neodymium (Nd)-doped LDHs. Neodymium-doped Zn-Al-LDHs were synthesized supporting by polyaniline (PANI@Nd-LDH) via an ex-situ oxidative polymerization and indicates selective fluorescence detection and adsorb the Cr(VI) pollutant in a short time [65]. The synthesized PANI@Nd-LDH shows high selectivity and adsorption capacity performance (219 mg/g) for Cr(VI) from aqueous solutions even containing metal ion mixtures.

4.3 Non-metal-doped LDHs

Carbon-doped LDHs. The composites of LDHs with carbon materials are very promising materials that enhance the surface area and increase the oxidizing groups and improve the surface performance, adsorption and catalytic activity [66]. These materials having excellent physical and chemical properties are prepared by direct mixing, self-assembly and growth in situ methods.

In the direct mixing process, Liu et al. [67] used benzoic acid as an intercalating agent for LDH, and mixed the intercalated LDH with a xylene / C_{60} solution— ultrasonically stirred at 70 °C for 48 h. This method is not considered effective to obtain an ideal structure because of between carbon and LDH have complicated interactions. Compared to direct mixing, self-assembly controls the structure of materials with required functions [66]. In the growth in situ method, LDH forms and grows using carbon materials as a substrate.

The Characteristics of Carbon Materials and Preparation of LDH-Carbon Composites. Due to the outstanding advantages of carbon materials, such as rich types, wide sources, good pore structure, countless active sites, and stable surface charges, researchers adopt different modification methods for various carbon materials to improve the defects of carbon materials and their applications and performance. Commonly used carbon materials include active carbon (AC), active carbon fibers (ACFs), bio-carbon (BC), carbon nanotubes (CNTs), fullerene (C_{60}), graphene (GO), etc. At present, the known carbon materials used with LDHs to create composites mainly include biochar, fullerene, carbon nanotubes, and graphene [66].

As carbon dopants, biochar (BC), fullerene (C_{60}), carbon nanotubes (CNTs), graphene (GN) and graphene oxide (GO) are promising materials for potential applications in the fields of adsorption, light, electricity, magnetism, supercapacitors, catalysis, etc.

Carbon nanotubes (CNT)-doped LDHs. CNT/LDH nanocomposite was prepared by successfully assembling electrostatic interaction between Zn-Al-LDH and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) which were functionalized by poly acrylic acid. Poly acrylic acid enriches the surface of CNT with a negative charge and easy interaction with positively charged layers of LDH occurs [68] The resulting carbon electrode nanocomposite exhibited excellent electrochemical activity for the oxidation of catechol ($C_6H_4(OH)_2$) [69].

ZnCr-LDH/carbon nanotube (CNT) was synthesized with great crystallinity and characterized by various analyses [91]. BET analysis shows a high specific surface area for ZnCr-LDH / CNT compared to pure ZnCr-LDH.

Graphene oxide (GO)-doped LDHs. GO doped Zn-Al-LDHs with the combination of N and S were synthesized to get a low-cost and efficient electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction (ORR) [70]. According to the results of the electrochemical effect, ZnAl-LDH/N, S-rGO with a 1/1 wt ratio shows the best electrochemical activity among the synthesized electrocatalyst because synergistic and interaction effect between N, S-rGO and ZnAl-LDH [70].

Fullerene (C60)-doped LDH. Xiao Lei Liu [67] achieved the noncovalent intercalation of C₆₀ into the benzoic acid (BA) modified LDH for the potential application in the photoelectron chemistry process and in the field of optical limiting equipment. ZnAlTi-LDO supported C60-AgCl nanoparticles have been obtained by coprecipitation and light-induced method and photodegradation of organics like Bisphenol A was studied quantitatively by high-performance liquid chromatography (HPLC) [71]. The C60 is used in there as supporting materials to improve the Ag-based photocatalyst stability. The C60@AgCl reduces the recombination of e-h pairs and supplements the efficiency of photocatalysis. The degradation rate is determined as 90% and found that C60@AgCl-LDO nanoparticles can be used for considerable environmental remediation [71].

Black phosphorus (BP)-doped LDHs. Black phosphorus nanosheets were firstly prepared by liquid exfoliation method and used for the preparation of environmental-friendly BPNs / ZnAl-LDH composite by electrostatic self-assembly consisting of p-type (BP) and n-type (ZnAl-LDH) semiconductors [72]. The as-obtained BP/LDH composite with Zn/Al/P =73.01/26.88/0.11 atomic ratio shows high effective methylene blue (MB) degradation under visible light irradiation, which is greater than pristine BP (11%) and ZnAl-LDH because [72].

As can be seen, element doping is one of the most important modification methods applied to change the physical, chemical, mechanical, and biological properties of LDHs, which are obviously very important [73–75]. Dopping of the above-mentioned elements and substances to LDHs has been applied in the literature by various methods [42, 76]. Several of those methods are presented with a graphical description (see Figure 2).



c)

Figure 2. Schematic illustration of LDH modification: Doping by: ion exchange (a), co-precipitation (b), impregnation (c) methods

5 CONCLUSIONS

The synthesis of Zn-containing LDHs and doping with different element atoms by various methods were considered in the review article. It turned out that the main line of different methods is co-precipitation. Although co-precipitation is considered a separate method, co-precipitation of divalent and trivalent metals is carried out in all methods. Although controlling the pH is the main factor in the formation of LDHs and it is somewhat difficult in urea hydrolysis and urea-based hydrothermal method. Here the amount of urea plays an important role in determining the pH of the alkaline environment. It turned out that since LDHs contain both divalent and trivalent metals, when the metals in the LDH are partially replaced by other metals, there is no fundamental change in the crystal lattice (host structure), and only crystal structure defects appear, which in most cases have a positive effect on the optical properties and photoactivity. In most cases, metal-doped Zn-containing LDHs prove an effective charge carrier separation and effective charge injection efficiency compared with the LDH. In the formation of LDHs, rare earth elements are not selected as a 3-valent metals for the main structure, they are mainly replaced to 3-valent metals (Al, Cr, Ti, Fe(III)) as a dopant because of the ionic radius and various factors.

REFERENCES

- Saleh T.A. (2020) Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. Environmental Technology and Innovation 20:. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020. 101067
- Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M.S., Coleman J.N. (2013) Liquid exfoliation of layered materials. Science (80-) 340:. https://doi.org/10.1126/science. 1226419
- Hu T., Mei X., Wang Y., Weng X., Liang R., Wei M. (2019) Two-dimensional nanomaterials: fascinating materials in biomedical field. Science Bulletin64:1707– 1727. https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.09.021
- Yang B., Cai J., Wei S., Nie N., Liu J. (2020) Preparation of Chitosan/NiFe-layered double hydroxides composites and its fenton-like catalytic oxidation of phenolic compounds. Journal of Polymers and the Environment28:343– 353. https://doi.org/10.1007/s10924-019-01614-9
- Mohapatra L., Parida K., Satpathy M. (2012) Molybdate/tungstate intercalated oxo-bridged Zn/Y LDH for solar light induced photodegradation of organic pollutants. Journal of Physical Chemistry C 116:13063– 13070. https://doi.org/10.1021/jp300066g
- Chen Y., Ouyang Y., Yang J., Zheng L., Chang B., Wu C., Guo X., Chen G., Wang X. (2021) Facile Preparation and Performances of Ni, Co, and Al Layered Double Hydroxides for Application in High-Performance Asymmetric Supercapacitors. ACS Applied Energy Materials. https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01575
- Zhu K., Wang Y., Tang D., Wang Q., Li H., Huang Y., Huang Z., Wu K. (2019) Flame-retardant mechanism of layered double hydroxides in asphalt binder. Materials 12:. https://doi.org/10.3390/MA12050801
- Dou Y., Pan T., Zhou A., Xu S., Liu X., Han J., Wei M., Evans D.G., Duan X. (2013) Reversible thermally-responsive electrochemical energy storage based on smart LDH@P(NIPAM-co-SPMA) films. Chemical Communications 49:8462–8464. https://doi.org/10.1039/c3cc43039a
- Das A.K., Pan U.N., Sharma V., Kim N.H., Lee J.H.(2021) Nanostructured CeO₂/NiV–LDH composite for energy storage in asymmetric supercapacitor and as methanol oxidation electrocatalyst. Chemical Engineering Journal 417:. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128019
- Costantino U., Vivani R., Bastianini M., Costantino F., Nocchetti M. (2014) Ion exchange and intercalation properties of layered double hydroxides towards halide anions. Dalton Transactions 43:11587–11596. https://doi.org/10.1039/c4dt00620h
- Zou W., Guo W., Liu X., Luo Y., Ye Q., Xu X., Wang, F. (2018) Anion Exchange of Ni–Co Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoarrays for a High-Capacitance Superca-

pacitor Electrode: A Comparison of Alkali Anion Exchange and Sulfuration.Chemistry A European Journal 24: 19309–19316. https://doi.org/10.1002/chem.201804218

- Jin W., Park D.H. (2019) Functional layered double hydroxide nanohybrids for biomedical imaging. Nanomaterials 9:. https://doi.org/10.3390/nano9101404
- Yan L., Gonca S., Zhu G., Zhang W., Chen X. (2019) Layered double hydroxide nanostructures and nanocomposites for biomedical applications. Journal of Materials Chemistry B. 7:5583–5601. https://doi.org/10.1039/c9tb01312a
- Baig N., Sajid M. (2017) Applications of layered double hydroxides based electrochemical sensors for determination of environmental pollutants: A review. Trends in Environmental Analytical Chemistry. 16:1–15. https://doi.org/10.1016/j.teac.2017.10.003
- Cui J., Li Z., Wang G., Guo J., Shao M. (2020) Layered double hydroxides and their derivatives for lithium-sulfur batteries. Journal of Materials Chemistry A. 8:23738– 23755. https://doi.org/10.1039/d0ta08573a
- 16. Liu Q., Han X., Park H., Kim J., Xiong P., Yuan H., Yeon J.S., Kang Y., Park J.M., Dou Q., Kim B.K., Park H.S. (2021) Layered Double Hydroxide Quantum Dots for Use in a Bifunctional Separator of Lithium-Sulfur Batteries. ACS Applied Materials and Interfaces 13:17978–17987. https://doi.org/10.1021/acsami.1c00974
- Bukhtiyarova M.V. (2019) A Review on Effect of Synthesis Conditions on the Formation of Layered Double Hydroxides. Journal of Solid State Chemistry, 269, 494– 506. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018.
- Duan M., Liu S., Jiang Q., Guo X., Zhang J. and Xiong S. (2022) Recent Progress on Preparation and Applications of Layered Double Hydroxides. Chinese Chemical Letters, 33, 4428–4436.

https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.12.033.

- Huang Y., Liu C., Rad S., He H. and Qin L. (2022) A Comprehensive Review of Layered Double Hydroxide-Based Carbon Composites as an Environmental Multifunctional Material for Wastewater Treatment. Processes, 10, 617. https://doi.org/10.3390/pr10040617
- 20. Balayeva O.O, Azizov A.A, Muradov M.B, Alosmanov R.M, Eyvazova G.M, Mammadyarova S.J. (2019) Cobalt chromium-layered double hydroxide, α- and β- Co(OH)2 and amorphous Cr(OH)3: synthesis, modification and characterization. Heliyon 5:. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02725
- Srankó D., Pallagi A., Kuzmann E., Canton S.E., Walczak M., Sápi A., Kukovecz Á., Kónya Z., Sipos P., Pálinkó I. (2010) Synthesis and properties of novel Ba(II)Fe(III) layered double hydroxides. Applied Clay Science 48:214– 217. https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.028
- Barrett M., McNamara M., Hao H.X., Barrett P., Glennon B. (2010) Supersaturation tracking for the development, optimization and control of crystallization processes. Chemical Engineering Research and Design. 88:1108– 1119. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.02.010
- Clause O., Gazzano M., Trifiro F., Vaccari A., Zatorski L. (1991) Preparation and thermal reactivity of nickel/chromium and nickel/aluminium hydrotalcite-type precursors. Applied Catalysis 73:217–236. https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)85138-L
- Hibino T., Ohya H. (2009) Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous soluti-

ons. Applied Clay Science 45:123–132. https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.04.013

- Liu J., Song J., Xiao H., Zhang L., Qin Y., Liu D., et al (2014) Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. Powder Technology 253:41–45. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.007
- 26. Balayeva O.O. (2022) Synthesis and characterization of zinc-aluminum based layered double hydroxide and oxide nanomaterials by performing different experimental parameters. Journal of Dispersion Science and Technology 43:1187–1196. https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1848580
- Oh J.M., Hwang S.H., Choy J.H. (2002) The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. Solid State Ionics 151:285–291.
- https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00725-7
 28. Rao M.M., Reddy B.R., Jayalakshmi M., Jaya V.S., Sridhar B. (2005) Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis. Materials Research Bulletin 40:347–359.
- https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.10.007 29. Newman S.P., Jones W. (1998) Synthesis, characterization
- Newman S.P., Jones W. (1998) Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. New Journal of Chemistry 22:105–115. https://doi.org/10.1039/a708319j
- Conterosito E., Gianotti V., Palin L., Boccaleri E., Viterbo D., Milanesio M. (2018) Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. InorganicaChimica Acta 470:36–50. https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.007
- 31. Ay A.N., Zümreoglu-Karan B., Mafra L (2009) A simple mechanochemical route to layered double hydroxides: synthesis of hydrotalcite-like Mg-Al-NO3-LDH by Manual Grinding in a Mortar. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie 635:1470–1475. https://doi.org/10.1002/zaac.200801287
- 32. Ibrahimova K.A., Azizov A.A., Balayeva O.O., Alosmanov R.M., Mammadyarova S.C. (2021) Mechanochemical synthesis of PbS/Ni–Cr layered double hydroxide nanocomposite. Mendeleev Communications 31:100–103. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.031
- 33. Kowalik P., Konkol M., Kondracka M., Próchniak W., Bicki R., Wiercioch P. (2013) Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor - In situ XRD studies. Applied Catalysis A: General 464–465:339–347. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.048
- 34. Kostura B., Kovanda F., Valášková M., Leško J. (2007) Rehydration of calcined Mg-Al hydrotalcite in acidified chloride-containing aqueous solution. Collection of Czechoslovak Chemical Communications 72:1284–1294. https://doi.org/10.1135/cccc20071284
- 35. Rocha J., Del Arco M., Rives V., Ulibarri M.A. (1999) Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: A powder XRD and 27A1 MAS NMR study. Journal of Materials Chemistry 9:2499–2503. https://doi.org/10.1039/a903231b
- 36. Zadaviciute S., Baltakys K., Bankauskaite A. (2017) The effect of microwave and hydrothermal treatments on the properties of hydrotalcite: A comparative study. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 127:189–196. https://doi.org/10.1007/s10973-016-5593-5
- Genty E., Brunet J., Poupin Ch., Casale S., Capelle S., Massiani P., Siffert S., Cousin R. (2015) Co-Al Mixed Oxides Prepared via LDH Route Using Microwaves or

Ultrasound: Application for Catalytic Toluene Total Oxidation. Catalysts. 5: 851–867. https://doi.org/10.3390/catal5020851

- 38. Liu Y., Yang Z. (2016) Intercalation of sulfate anions into a Zn-Al layered double hydroxide: Their synthesis and application in Zn-Ni secondary batteries. RSC Advances 6:68584–68591. https://doi.org/10.1039/c6ra09096f
- 39. Mikhailau A., Maltanava H., Poznyak S.K., Salak A.N., Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Ferreira M.G.S. (2019) One-step synthesis and growth mechanism of nitrate intercalated ZnAl LDH conversion coatings on zinc. Chemical Communications 55:6878–6881. https://doi.org/10.1039/c9cc02571e
- 40. Li Y., Li S., Zhang Y., Yu M., Liu J. (2015) Enhanced protective Zn-Al layered double hydroxide film fabricated on anodized 2198 aluminum alloy. Journal of Alloys and Compounds 630:29–36.
- https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.176
- Ahmed A.A.A., Talib Z.A., Bin Hussein M.Z., Zakaria A. (2012) Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties. Journal of Solid State Chemistry 191:271–278. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.013
- Xia S., Qian M., Zhou X., Meng Y., Xue J., Ni Z. (2017) Theoretical and experimental investigation into the photocatalytic degradation of hexachlorobenzene by ZnCr layered double hydroxides with different anions. Molecular Catalysis 435:118–127. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.03.024
- 43. Li D., Fan L., Qi M., Shen Y., Liu D., Li S. (2018) Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of ZnAl layered double hydroxide by incorporation of Co2+. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis 13:502–511. https://doi.org/10.9767/bcrec.13.3.2168.502-511
- 44. Li D., Fan L., Shen Y., Qi M., Ali M.R., Liu D., Li S.(2018) Degradation of Rhodamine B Under Visible-Light by Cu-Doped ZnAl Layered Double Hydroxide. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 19:1090– 1097. https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15741
- 45. Chuaicham C., Xiong Y., Sekar K., Chen W., Zhang L., Ohtani B., Dabo I., Sasaki K. (2021) A promising Zn-Ti layered double hydroxide/Fe-bearing montmorillonite composite as an efficient photocatalyst for Cr(VI) reduction: Insight into the role of Fe impurity in montmorillonite. Applied Surface Science 546:. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148835
- 46. Sayler R.I., Hunter B.M., Fu W., Gray H.B., Britt R.D.(2020) EPR Spectroscopy of Iron- and Nickel-Doped ZnAl-Layered Double Hydroxides: Modeling Active Sites in Heterogeneous Water Oxidation Catalysts. Journal of the American Chemical Society 142:1838–1845. https://doi.org/10.1021/jacs.9b10273
- Morales-Mendoza G., Tzompantzi F., García-Mendoza C., López R., De la Luz V., Lee S.W., Kim T.H., Torres-Martínez L.M., Gómez R. (2015) Mn-doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts for the 4-chlorophenol photodegradation. Applied Clay Science 118:38– 47. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.030
- Keyikoglu R., Khataee A., Lin H., Orooji Y. (2022) Vanadium (V)-doped ZnFe layered double hydroxide for enhanced sonocatalytic degradation of pymetrozine.

Chemical Engineering Journal 434:. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134730

- Khataee A., Arefi-Oskoui S., Samaei L. (2018) ZnFe-Cl nanolayered double hydroxide as a novel catalyst for sonocatalytic degradation of an organic dye. Ultrasonics Sonochemistry 40:703–713. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.014
- 50. Kannadasan N., Shanmugam N., Cholan S., Sathishkumar K., Viruthagiri G., Poonguzhali R. (2014) The effect of Ce4 + incorporation on structural, morphological and photocatalytic characters of ZnO nanoparticles. Materials Characterization 97:37–46. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.08.021
- 51. Faisal M., Ismail A.A., Ibrahim A.A., Bouzid H., Al-Sayari S.A. (2013) Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity. Chemical Engineering Journal 229:225–233. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.004
- 52. Chang C.J., Lin C.Y., Hsu M.H. (2014) Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45:1954–1963. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.03.008
- 53. Rezaei M., Habibi-Yangjeh A. (2013) Microwave-assisted preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as an efficient photocatalyst. Materials Letters 110:53–56. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.120
- 54. Seliverstov E.S., Golovin S.N., Lebedeva O.E. (2022) Layered Double Hydroxides Containing Rare Earth Cations: Synthesis and Applications. Frontiers in Chemical Engineering 4:. https://doi.org/10.3389/fceng.2022.867615
- 55. Suárez-Quezada M., Romero-Ortiz G., Suárez V., Morales-Mendoza G., Lartundo-Rojas L., Navarro-Cerón E., Tzompantzi F., Robles S., Gómez R., Mantilla A.(2016) Photodegradation of phenol using reconstructed Ce doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts. Catalysis Today 271:213–219. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.009
- 56. Zhang Y., Liu J., Li Y., Yu M., Yin X., Li S. (2017) Enhancement of active anticorrosion via Ce-doped Zn-Al layered double hydroxides embedded in sol-gel coatings on aluminum alloy. Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition 32:1199–1204. https://doi.org/10.1007/s11595-017-1731-6
- 57. Fu Y., Ning F., Xu S., An H., Shao M., Wei M. (2016) Terbium doped ZnCr-layered double hydroxides with largely enhanced visible light photocatalytic performance. Journal of Materials Chemistry A 4:3907–3913. https://doi.org/10.1039/c5ta10093c
- 58. Chen Y., Bao Y., Yang G., Yu Z. (2016) Study on structure and photoluminescence of Tb-doped ZnAl-NO₃ layered double hydroxides prepared by co-precipitation. Materials Chemistry and Physics 176:24–31. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.012
- 59. Vargas D.R.M., Oviedo M.J., Da Silva Lisboa F., Wypych F., Hirata G.A., Arizaga G.G.C. (2013) Phosphor dysprosium-doped layered double hydroxides exchanged with different organic functional groups. Journal of Nanomaterials 2013:. https://doi.org/10.1155/2013/730153
- 60. Chen Y., Zhou S., Li F., Li F., Chen Y. (2011) Photoluminescence of Eu-doped ZnAl-LDH depending on phase transitions caused by annealing temperatures. Journal of

Luminescence 131:701–704. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.11.021

- 61. Wen R., Yang Z., Chen H., Hu Y., Duan J. (2012) Zn-Al-La hydrotalcite-like compounds as heating stabilizer in PVC resin. Journal of Rare Earths 30:895–902. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60151-3
- 62. Dinari M., Momeni M.M., Ghayeb Y. (2016) Photodegradation of organic dye by ZnCrLa-layered double hydroxide as visible-light photocatalysts. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27:9861– 9869. https://doi.org/10.1007/s10854-016-5054-8
- 63. Sarkarat M., Komarneni S., Rezvani Z., Wu X., Yin S.(2013) Multi-cationic layered double hydroxides: Calcined products as photocatalysts for decomposition of NOx. Applied Clay Science 80–81:390–397. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.002
- 64. Gao L.G., Li H.X., Song X.L., Li W.L., Ma X.R. (2019) Degradation of benzothiophene in diesel oil by LaZnAl layered double hydroxide: photocatalytic performance and mechanism. Petroleum Science 16:173–179. https://doi.org/10.1007/s12182-018-0285-3
- 65. Wani A.A., Khan A.M., Manea Y.K., Salem M.A.S., Shahadat M. (2021) Selective adsorption and ultrafast fluorescent detection of Cr(VI) in wastewater using neodymium doped polyaniline supported layered double hydroxide nanocomposite. Journal of Hazardous Materials 416:. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125754
- 66. Huang Y., Liu C., Rad S., He H., Qin L. (2022) A Comprehensive Review of Layered Double Hydroxide-Based Carbon Composites as an Environmental Multifunctional Material for Wastewater Treatment. Processes 10:. https://doi.org/10.3390/pr10040617
- Liu X.L. (2013) Non-covalent immobilization of C₆₀ in benzoic acid modified layered double hydroxides. Asian Journal of Chemistry 25:4703–4704. https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13951
- Bai P., Fan G., Li F. (2011) Novel Zn-Al layered double hydroxide/carbon nanotube nanocomposite for electrochemical determination of catechol and hydroquinone. Materials Letters 65:2330–2332. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.05.038
- 69. Guo G., Qin F., Yang D., Wang C., Xu H., Yang S. (2008) Synthesis of platinum nanoparticles supported on

poly(acrylic acid) grafted MWNTs and their hydrogenation of citral. Chemistry of Materials 20:2291– 2297. https://doi.org/10.1021/cm703225p

- 70. Kowsari H., Mehrpooya M., Pourfayaz F. (2020) Nitrogen and sulfur doped ZnAl layered double hydroxide/reduced graphene oxide as an efficient nanoelectrocatalyst for oxygen reduction reactions. International Journal of Hydrogen Energy 45:27129–27144. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.068
- 71. Liting J., Pingxiao W., Qiliang Y., Zubair A., Nengwu Z. (2018) Synthesis of ZnAlTi-LDO supported C60@AgCl nanoparticles and their photocatalytic activity for photodegradation of Bisphenol A. Applied Catalysis B: Environmental 224, 159–174. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.056
- 72. Yang J., Jing R., Wang P., Liang D.R., Huang H., Xia C., Zhang, Q., Liu A., Meng Z., Liu Y. (2021) Black phosphorus nanosheets and ZnAl-LDH nanocomposite as environmental-friendly photocatalysts for the degradation of Methylene blue under visible light irradiation. Applied Clay Science 200:. https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105902
- 73. Babu H.V., Coluccini C., Wang D-Y. (2017) Functional layered double hydroxides and their use in fire-retardant polymeric materials. Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials 201–238. https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100136-3.00008-x
- 74. Li X., Du D., Zhang Y., Xing W., Xue Q., Yan Z. (2017) Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors. Journal of Materials Chemistry A 5:15460–15485. https://doi.org/10.1039/c7ta04001f
- 75. Balayeva O.O., Azizov A.A., Muradov M.B., Alosmanov R.M. (2021) Removal of tartrazine, ponceau 4R and patent blue V hazardous food dyes from aqueous solutions with ZnAl-LDH/PVA nanocomposite. Journal of Dispersion Science and Technology. https://doi.org/10.1080/01932691.2021.2006688
- 76. Balayeva N. (2020) Visible-light-driven photocatalytic organic synthesis with surface modified TiO₂-composites. Hannover: Gottfried Wilhelm Leibniz Universität, Dissertation, 2020, 173 S. https://doi.org/10.15488/9978

ЛЕГИРЛЕНГЕН ЖӘНЕ ҚОСЫЛМАҒАН, ҚҰРАМЫНДА МЫРЫШ БАР ҚАБАТТЫ ҚОС ГИДРОКСИДТЕРДІҢ СИНТЕЗІ, ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ПРАКТИКАЛЫҚ ҚОЛДАНЫЛУЫ – ҚЫСҚАША ШОЛУ

О.О. Балаева

Баку мемлекеттік университеті, Баку, Әзірбайжан

Жақында әртүрлі өнеркәсіп салаларында әлеуетті қолдану үшін қабатты қос гидроксидтер (ҚҚГ) әзірленді. Әдебиетте ҚҚГ синтезінің көптеген әдістері қарастырылған және қасиеттерін өзгерту арқылы жіктелген. Бірақ синтез әдісімен қасиет өзгеруі барлық ҚҚГ-де бірдей бола бермейді. Сондай-ақ құрамы бірдей ҚҚГ бірдей синтез әдісімен синтезделгенде, реакция параметрлерінің өзгеруіне байланысты құрамы бірдей, бірақ қасиеттері әртүрлі ҚҚГ алуға болады. Соңғы уақытта әртүрлі элемент атомдары бар жартылай өткізгіш нанокомпозиттерді легирлеу жаңа қасиеттерге әкелді. Допинг процесінде қолданылатын элементтердің құрамында мырыш бар ҚҚГ қасиеттеріне әсері шолу мақаласында зерттелді және түсіндірілді. Синтез әдістері бір-бірінен реакция параметрлері бойынша ерекшеленеді және олар ҚҚГ-ның кристалдық құрылымына, физика-химиялық қасиеттеріне және морфологиясына әсер етеді. Допингтік процестердің және допинг элементтерінің құрамында мырыш бар ҚҚГ қасиеттеріне қосымша әсерлерін табу, синтездеу процедуралары және реакция параметрлерін анықтау осы шолу мақаласында көрсетілген. Сирек жер элементтері ҚҚГ негізгі құрылымы үшін үш валентті металдар ретінде таңдалмайтыны анықталды, олар негізінен үш валентті металдармен (Al, Cr, Ti, Fe(III)) қоспалар ретінде ауыстырылатын қоспа элементі ретінде пайдаланылады, өйткені иондық радиус және әртүрлі факторлар.

Түйін сөздер: қабатты қос гидроксидтер (ҚҚГ), синтез процедуралары, әдістері, құрылымдық қасиеттері, фотокатализатор.

КРАТКИЙ ОБЗОР СИНТЕЗА, СВОЙСТВ И ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ И НЕЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

О.О. Балаева

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

В последнее время слоистые двойные гидроксиды (СДГ) были разработаны для применений в различных областях промышленности. В литературе рассмотрено множество методов синтеза СДГ и их классификация по изменению свойств. Однако изменение свойства методом синтеза происходит не во всех СДГ одинаково. Также при синтезе СДГ одинакового состава одним и тем же методом синтеза возможно получение СДГ с одинаковым составом, но разными свойствами за счет изменения параметров реакции. В последнее время легирование полупроводниковых нанокомпозитов атомами различных элементов привело к появлению новых свойств. Влияние элементов, используемых в процессе легирования, на свойства цинксодержащих СДГ исследовано и объяснено в обзорной статье. Методы синтеза отличаются друг от друга параметрами реакций и влияют на кристаллическую структуру, физико-химические свойства и морфологию СДГ. В обзорной статье показано обнаружение дополнительных влияний процессов легирования и природы легирующих элементов на свойства цинксодержащих СДГ, процедуры синтеза и определение параметров реакции. Редкоземельные элементы не выбираются в качестве трехвалентных металлов для основной структуры СДГ, их в основном замещают трехвалентными металлами (Al, Cr, Ti, Fe(III)) в качестве легирующих примесей из-за ионного радиуса и различных свойств.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды (СДГ), способы синтеза, методы, структурные свойства, фотокатализатор.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-55-63</u> УДК 519.876.5

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕКСТОВОГО ИНТЕРФЕЙСА ПРОГРАММЫ ANSYS FLUENT ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ТИПОВОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО УСТРОЙСТВА

Е.А. Кабдылқақов, А.С. Сураев, Р.А. Иркимбеков

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

E-mail для контактов: kabdylkakov@nnc.kz

Работа посвящена разработке журнала текстовых команд программы ANSYS FLUENT. Несмотря на то, что данная программа имеет хорошо развитый и интуитивно понятный графический интерфейс, журналы команд позволяют проводить настройки решателя, оптимизируя процесс расчетного обоснования безопасности реакторных экспериментов, проводимых в Филиале «Институт атомной энергии» РГП «Национальный ядерный центр РК» (Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК). Журнал команд позволяет сохранить настройки решателя программы ANSYS FLUENT в виде программного кода в отдельном файле, который в последующем можно будет редактировать и использовать для других расчетов. Также это позволит улучшить групповую работу сотрудников над одним проектом, облегчить процесс обмена параметрами решателя и оперативно вносить поправки и исправления. В рамках данной работы разработана методика построения журнала команд для моделирования теплофизического состояния экспериментальных устройств в реакторных экспериментах. Разработанная методика апробирована на примере решения теплофизической задачи с типовым ЭУ.

Ключевые слова: ANSYS FLUENT, текстовый пользовательский интерфейс, типовое экспериментальное устройство, реакторный эксперимент, журнал команд.

Введение

Настройка решателя ANSYS FLUENT через графический интерфейс программы

При проведении анализа безопасности реакторных экспериментов в Филиале ИАЭ РГП НЯЦ РК используется лицензионное программное обеспечение ANSYS FLUENT [1]. Данная программа предназначена для выполнения теплофизического и гидравлического анализа систем [2–5], а также для решения задач аэродинамики и моделирования химических реакций [6–10].

Расчетное обоснование безопасности проводимых реакторных экспериментов заключается в моделировании теплофизического состояния экспериментальных устройств (ЭУ).

В рамках моделирования теплофизического состояния ЭУ необходимо решить ряд задач:

1. Построить геометрическую модель ЭУ;

2. Получить конечно-элементную расчетную модель ЭУ;

3. Провести настройку условий расчета;

4. Выполнить расчет;

5. Провести обработку и анализ результатов расчета.

Построение геометрической и конечно-элементной расчетной модели (сетки) ЭУ осуществляется в различных программах пакета ANSYS. После построения сетки данная модель загружается в программу ANSYS FLUENT, где проводится настройка условий расчета и сам расчет. Под настройкой условий расчета подразумевается выбор алгоритма численного решения дифференциального уравнения, задание свойств материалов модели, начальных и граничных условий, выбор схем дискретизации. После данных операций проводится инициализация расчета и выполняется задание начальных значений рассчитываемых физических величин (температура, давление и т.д.) в объеме ЭУ. Для проведения расчета необходимо указать количество итераций и величину временного шага.

Настройка решателя обычно осуществляется через графический интерфейс программы. При использовании графического интерфейса открывается множество различных окон и вкладок, где вводятся значения различных физических величин и расчетных параметров. Данная методика настройки решателя, несмотря на свою простоту, имеет ряд недостатков. В частности, открытие множества графических окон и ввод множество расчетных параметров является утомительным для пользователя программы, поскольку требуется повторение одних и тех же операций. При увеличении количества внутренних элементов в модели, количество операций увеличивается многократно.

Как правило, расчетное обоснование безопасности реакторных экспериментов требует проведения серии из нескольких расчетов, отличающихся несколькими входными параметрами. В случае проведения такого обоснования группой сотрудников, возникает проблема, связанная с воспроизводством неизменных условий в серии однотипных расчетов. Поэтому, если первоначальная настройка решателя программы была проведена одним сотрудником, то другой будет вынужден воспроизводить те же операции в графическом интерфейсе программы, что является длительным, трудозатратным и неэффективным процессом. При таком подходе существует риск возникновения ошибок, связанных с человеческим фактором.

На рисунке 1 представлен пример настройки граничных условий расчета через графический интерфейс программы ANSYS FLUENT. Для настройки граничных условий в дереве проекта выбирается вкладка *Boundary Conditions*. После выбора данной вкладки открывается список с названиями границ. Каждой границе соответствует собственный ID номер. Для примера выберем границу *Inlet*. После выбора данной границы откроется окно, где устанавливается направление скорости теплоносителя и величина его скорости. Для настройки температуры теплоносителя в данном окне необходимо выбрать вкладку *Thermal*, где указывается значение температуры. Настройка других граничных условий осуществляется аналогично.



1 – выбор вкладки граничных условий в дереве проекта; 2 – выбор входной границы *inlet*; 3 – настройка параметров входной границы

Рисунок 1. Алгоритм настройки граничных условий расчета через графический интерфейс

Во время проведения эксперимента, под воздействием реакторного излучения, в элементах ЭУ (в топливе, оболочке, конструкционных элементах) происходит выделение тепловой энергии. Поэтому, при моделировании теплового состояния ЭУ в ANSYS FLUENT задается внутреннее энерговыделение. Для настройки внутреннего энерговыделения необходимо выбрать расчетную зону, задать в данной зоне вид материала и количество источников энергии (рисунок 2).

Исходя из вышесказанного, можно прийти к выводу, что настройка решателя программы ANSYS FLUENT через графический интерфейс является длительным процессом. Последовательные переходы между множеством графических окон при настройке решателя сильно замедляют процесс подготовки и проведения серии расчетов, которые часто требуются для обоснования безопасности реакторных экспериментов. По этой причине для автоматизации процесса настройки решателя, управления расчетом (регулировки временного шага и количества итераций) и обработки результатов, особенно при групповой работе над проектом, предлагается использовать текстовый интерфейс (*Text command*) программы ANSYS FLUENT.



 1 – список зон в дереве проекта; 2 – выбор расчетной зоны *fuel-1*;
 3 – назначение материала UO₂ для расчетной зоны *fuel-1*; 4 – активация источника внутренней энергии; 5 – задание конкретного значения внутреннего удельного энерговыделения

Рисунок 2. Алгоритм задания энерговыделения в топливе

Настройка решателя программы ANSYS FLUENT с помощью текстового интерфейса

Текстовый интерфейс ANSYS FLUENT представляет собой текстовые команды (*Text command*), соответствующие различным операциям в программе [11]. Текстовый интерфейс расширяет функциональные возможности программы и позволяет сохранить настройки ее решателя в виде программного кода. Каждому действию в программе соответствует своя текстовая команда.

В программе ANSYS FLUENT имеется два способа ввода текстовых команд:

1. Использование командной строки ANSYS FLUENT (рисунок 3);

2. Использование журнала команд.

Для оптимизации процесса настройки решателя программы ANSYS FLUENT предпочтительнее использовать журнал команд. Журнал команд представляет собой текстовый файл с расширением «.jou», в которым прописываются текстовые команды для настройки решателя. Соответственно, текстовые команды могут быть сохранены в данном файле и при необходимости редактированы. Используя журнал команд, можно разработать методику настройку решателя, для расчетных обоснований безопасности проводимых реакторных экспериментов.

Date . On Landy .	Dester. Querere , gi bee ↓ freedern , Querere , gi bee ↓ Maartojheds (→ Agasoc, gi Ach	Панель инструменто	B the / Carson + Coater	
And the state of t	The second		-	
	p -52/203 Pare Pare Max Pare Max Pare Pare Base Max Pare Max Operating Continues Max Description Max Description Max Description	ание на поста на поста	строка	y served at

Рисунок 3. Окно программы ANSYS FLUENT

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТА

Разработка журнала команд

Для создания журнала команд необходимо создать файл с расширением «.jou». Для чтения журнала команд в окне программы ANSYS FLUENT необходимо выбрать команду *File* \rightarrow *Read* \rightarrow *Journal* (рисунок 4).

Model_5 Parallel	Fluent@K	abdylkakovE.iae.loca	I [3d, dp, pbns, sstkv	v, transient, 1	-processes]					
<u>F</u> ile	Domain	Physic	s User-D	efined	Solution	R	esult <i>s</i>	Vie	n	
Read Write Import Export	> > >	Mesh Case Data Case & Data Project	Scale Transform 🚽 Make Polyhedra	� Comb □_ Separ ≁ Adjac	ne + ⊞ [*] [ate + ⊞ [−] [ency ⊞ [*] /	Zones Delete Deactivate Activate	C* Append Beplace Replace	▼ Mesh Zone	Interi Me Ove	laces sh erset
Table File Manag Solution Files Interpolate FSI Mapping	ger	PDF ISAT Table DTRM Rays View Factors		<	Task Page Boundary Cone Filter	Conditions Text		- 5	∞ < ? [€]	
Save Picture Data File Quanti Batch Options Idle Timeout Preferences Start Page Applications Exit	ties	Profile Scheme Journal Model_ Journal			 Inlet inlet Interna inter inter inter Outlet Outlet Wall casi 	I riorcasing:2 riorfuel-1 riorhole:21: riorhousing riorinlet:21: et ng	213621 3627 5213615 3618			

Рисунок 4. Чтение журнала команд

После выполнение данной команды откроется окно, где необходимо выбрать сохранённый журнал. После чтения журнала все содержащиеся в нем текстовые команды будут выполнены. Чтение журнала можно также осуществить через командную строку. Для этого в командной строке необходимо ввести команду *File/Read/FileName.jou*. В разрабатываемым журнале команд должны содержаться основные настройки решателя программы ANSYS FLUENT для решения теплофизической задачи. Основные настройки решателя программы включают в себя:

1. Настройка влияния сил тяготения;

2. Настройка используемых расчетных моделей;

3. Настройка свойств материалов;

4. Настройка начальных и граничных условий;

5. Настройка внутреннего удельного энерговыделения;

6. Настройка схем дискретизации;

7. Инициализация расчета;

8. Настройка временного шага и количества итераций.

На рисунке 5 представлены текстовые команды для учета сил гравитации, включения уравнения энергии, выбора модели турбулентности. 1 /define/operating-conditions/gravity yes 0 -9.81 0
2 /define/models/energy yes yes yes
3 /define/models/viscous/k-sst yes

Рисунок 5. Командные строки для учета влияния сил гравитации, активации уравнения энергии и выбора модели турбулентности

Значения «0» в первой строке обозначают отсутствие сил тяготения по направлениям ОХ и ОZ и ее действие только по направлению ОҮ. Строка 2 указывает программе на активацию уравнения энергии. Команды «yes» в данной строке обозначают положительный ответ на запросы программы «Enable energy model?» (Использовать модель энергии?), «Compute viscous energy dissipation?» (Рассчитать вязкое рассеяние энергии?), «Include diffusion at inlets?» (Включить диффузию на входе?). Строка 3 отвечает за выбор k-omega в качестве расчетной модели турбулентности.

Для большинства расчетов, связанных с обоснованием безопасности реакторных экспериментов, текстовые команды 1–3 (рисунок 5) остаются неизменными. Это связано с тем, что в данных расчетах применяется ряд физических моделей: влияние сил гравитации, наличие источника энергии и турбулентных течений (модель турбулентности *k-omega*). Данные модели остаются неизменными для большинства экспериментов и время от времени уточняются.

Для первоначальной настройки свойств материалов и формирования базы материалов проекта предпочтительней использовать графический интерфейс программы. С его помощью удобно контролировать вводимые значения плотности, теплопроводности, теплоемкости, вязкости материала и прочих свойств, а также задавать нелинейные температурные зависимости этих свойств. После формирования базы материалов ее можно записать в специальный файл, чтобы иметь возможность использовать эти материалы в других проектах. Использование базы данных материалов уменьшает объем затрачиваемого времени на настройку свойств материалов через графический интерфейс программы ANSYS FLUENT. Ручное редактирование этого файла также доступно в любом текстовом редакторе, это может быть необходимо в случае расширения свойств материала или обнаружения неточностей в первоначальной базе материалов.

Внутреннее энерговыделение в топливе задается с использованием пользовательских функций (User Defined Function – UDF). UDF – это программируемая пользователем функция, которую можно загружать с помощью решателя ANSYS FLUENT для расширения возможностей программы [12]. UDF функции записываются в файл и интерпретируется самой программой. Пользовательские функции применяются при решении широкого круга физических задач [13–16]. В работе [17] по анализу безопасности проводимых реакторных экспериментов UDF функции применялись для задания внутреннего энерговыделения в ЭУ.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕКСТОВОГО ИНТЕРФЕЙСА ПРОГРАММЫ ANSYS FLUENT ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ТИПОВОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО УСТРОЙСТВА

4	/define/user-defined/interpreted-functions/"C:/Users/kabdylkakov/Desktop/Work/NNC_scholarship/Model/Model_2/UDF.c" "cpp" 10000 no
5	/define/boundary-conditions/ velocity-inlet inlet no no yes yes no 0.5 no 0 no 300 no no yes 5 10
6	/define/boundary-conditions/solid/fuel-1 yes uo2 yes 1 no yes toplivo no no no 0 no 0 no 0 no 0 no 0 no 1 no no
7	/define/boundary-conditions/solid/casing-1 yes aisi316.obolochki no no no no 0 no 0 no 0 no 0 no 0 no 1 no no no
8	/define/boundary-conditions/solid/housing-1 yes st12x18h10t no no no no 0 no 0 no 0 no 0 no 0 no
9	/define/boundary-conditions/fluid/water yes water-liquid no no no no 0 no 0 no 0 no 0 no 0 no 1 no no no no
10	/define/boundary-conditions/fluid/hole-1 no no no no no 0 no 0 no 0 no 0 no 0 n

Рисунок 6. Командные строки для настройки начальных и граничных условий расчета

На рисунке 6 представлены командные строки для интерпретации пользовательской функции, настройки граничных условий, задания вида материалов и внутреннего энерговыделения в расчетной области. Строка 4 на рисунке 6 отвечает за интерпретацию файла, содержащего пользовательские функции (UDF). В данной строке прописывается путь к файлу пользовательской функции и название самого файла.

Строка 5 производит настройку граничного условия типа velocity-inlet. Для настройки граничных условий необходимо указать вид граничного условия. К ним относятся: velocity-inlet (скорость на входе), pressure-inlet (давление на входе), pressure-outlet (давление на выходе) и другие. После указания вида граничного условия необходимо указать границу в расчетной модели (грань или ребро), где следует задавать данный вид граничного условия. После выбора границы, выбирается направления вектора скорости, выбор системы отсчета, проводится настройка температуры и турбулентности. Если представить ситуацию, в которой необходимо провести серию расчетов с различными значениями скорости теплоносителя на входе, то, используя журнал команд, достаточно только изменить значение, отвечающее за данную величину. В случае, когда скорость требуется задать в виде функциональной зависимости, необходимо применять пользовательские функции (UDF), так как в журнале команд такой возможности не имеется.

В программе ANSYS FLYUENT модель представляется набором из нескольких расчетных зон (Cell Zone Conditions). Для моделей реакторных устройств данными областями обычно являются топливо, оболочка топлива, корпус, теплоноситель и конструкционные элементы. Для данных областей необходимо указать наименование, выбрать тип зоны и материал, и, при необходимости, задать внутреннее удельное энерговыделение. Данным операциями соответствуют строки 6-10 (рисунок 6). Строка 6 задает в качестве материала топлива диоксид урана. Названия материалов в журнале команд должно строго соответствовать названию материала в базе. Также, строка 6 задает энерговыделение в топливе в виде пользовательской функции, которая прописана в UDF файле. При проведении расчетов с различными диаграммами энерговыделения вносить корректировки в журнал команд не нужно. Необходимо лишь внести изменения в существующий UDF файл и снова запустить журнал команд на исполнение.

Названия «fuel-1», «casing-1», «hole-1», «housing-1», «water» являются названиями расчетных областей, заданных пользователем. Данные названия соответствуют топливу, оболочке топлива, центральному отверстию в топливе, корпусу ЭУ и теплоносителю. Названия расчетным областям задаются при построении расчетной модели (при построении сетки). Следует особо отметить, что названия областей в журнале команд должны строго соответствовать названиями, заданными при построении расчетной модели. При несоответствии названий, программа ANSYS FLUENT не выполнит указанную в журнале команду.

После настройки расчетной модели, начальных и граничных условий, свойств материалов необходимо провести настройку методов решения (Solution Methods). Настройка методов решения включает в себя выбор методов дискретизация давления, кинетической энергии турбулентности, скорости диссипации, энергии, градиента (рисунок 7). Команды, представленные справа, подбирают схему дискретизации для каждого уравнения, исходя из сходимости решаемой задачи.



Рисунок 7. Соответствие командных строк и выбираемых схем дискретизации

После настройки методов решения необходимо произвести инициализацию расчета и указать начальные значения температуры. Существует два метода инициализации: гибридная инициализация и стандартная инициализация. Для данной задачи используется гибридная инициализация. На рисунке 8 представлены командные строки для инициализации расчета и задания расчетным зонам начальных значений температуры. Проведение инициализации расчета через журнал команд является очень удобным. Поскольку можно быстро задавать различные начальные значения физических параметров множеству расчетных областей. Данная возможность становится «незаменимой» при проведении серии расчетов.



Рисунок 8. Командные строки для инициализации расчета и задания в расчетных зонах начальных значений температуры



Рисунок 9. Полный журнал команд для настройки условий типового теплофизического расчета

После инициализации и задания начальных значений температуры (строки 18-23) необходимо произвести запуск расчета. В случае нестационарного расчета необходимо указать величину временного шага, количество шагов и итераций (строки 25-27). Значения величины временного шага и количество итераций подбирается из условия достижения сходимости решения. Если необходимо провести расчет физического процесса в течении 150 секунд, с временным шагом 0,1 с, и ежесекундно сохранять результаты расчетов, то необходимо установить количество шагов равное 1500, с промежуточным сохранением через 10 шагов. После проведения серии расчетов было подобрано оптимальное количество итераций, равное 200. Строка 24 определяет частоту сохранения промежуточных результатов расчета, строка 25 устанавливает величину шага по времени, следующие две строки задают количество временных шагов и итераций, выполняемых за один шаг.

На рисунке 9 представлен весь журнал команд, разработанный для настройки решателя программы ANSYS FLUENT. С целью апробации методики разработанный данный журнал команд будет применен при проведении теплофизического расчета с типовым ЭУ.

Применение журнала команд при решении теплофизической задачи

Постановка типовой теплофизической задачи

Типовое ЭУ состоит из одного твэла, стального корпуса и охлаждается водяным теплоносителем. Входная скорость теплоносителя постоянна и равна 0,5 м/с. В твэле задается внутреннее энерговыделение согласно диаграмме, представленной на рисунке 10. Энерговыделение меняется как по времени, так и по высоте. Рисунок 10, б показывает изменения температуры в центре топлива на высоте 60 мм. По условию задачи необходимо исследовать динамику изменения распределения температуры в объеме ЭУ в течение 200 с. Начальная температура элементов ЭУ принята 293 К. Теплофизические свойства материалов заимствованы из справочной литературы [18–20].

Геометрическая модель типового ЭУ создана в программе SpaceClaim. В топливном сердечнике имеется центральное отверстие диаметром 1,5 мм. Высота топлива, оболочки топлива и корпуса составляет 121 мм. Расчетная сетка сгенерирована в программе ANSYS FLUENT (рисунок 11).



 а) распределения энерговыделения по высоте топлива на 125 с



б) диаграмма изменения энерговыделения в центре топлива





Рисунок 11. Поперечное сечение ЭУ

Запуск журнала команд

После записи текстовых команд журнал необходимо сохранить. Для чтения журнала в окне программы ANSYS FLUENT нужно выбрать команду *File* \rightarrow *Read* \rightarrow *Journal* (рисунок 4). После этого устанавливаются необходимые условия расчета. Для запуска расчета выполняется команда *Calculate*.

Результаты расчета и обсуждение

В результате представлена диаграмма распределения температуры по высоте топливного столба (рисунок 12, а). Распределение температуры в объеме топлива соответствует распределению энерговыделения по высоте (рисунок 10, а). Температура в топливе снижается от центра к периферии.



а) распределение температуры по высоте топлива на 130 с



б) диаграмма изменения температуры в центре топлива

Рисунок 12. Результаты теплофизического расчета

На рисунке 12, б представлена диаграмма изменения температуры в центре топлива на высоте 60 мм. Динамика изменения температуры соответствует диаграмме изменения энерговыделения (рисунок 10, б). Рост энерговыделения в начале расчета ведет к увеличению скорости роста температуры. После 5-ой секунды от начала расчета скорость роста температуры замедляется, что связано с большим коэффициентом теплопередачи воды. Снижение энерговыделения после 125 с ведет к снижению температуры топлива. Скорость снижения температуры достигает максимального значения на 132 с. После полного отключения энерговыделения на 150 с, температура в центре топлива продолжает снижается, что связано с воздействием теплоносителя. После 160 с снижение температуры прекращается, и температура в центре топлива достигает значения 300 К, равной температуре теплоносителя на входе в ЭУ.

Заключение

Построена расчетная модель типового экспериментального устройства для проведения теплофизического анализа в программе ANSYS FLUENT. Сетка конечных элементов передана в решатель для задания условий расчета.

Разработана методика использования текстовых команд для настройки условий расчета и управления расчетом теплофизической задачи.

Выполнена поэтапная настройка решателя с использованием текстового интерфейса пользователя. Все текстовые команды были протестированы и объединены в один журнал команд, позволяющий проводить подготовку расчета в течение нескольких минут. Данный журнал команд может использоваться в качестве основы при подготовке различных теплофизических задач, решаемых в программе ANSYS FLUENT.

Разработанная методика задания настроек решателя с помощью журнала команд апробирована на примере теплового анализа модели экспериментального устройства, применяемого в реакторных экспериментах.

Применение журнала команд позволяет пользователю программы быстро менять параметры настройки решателя. Данное преимущество становится важным при проведении серии теплофизических расчетов с различными условиями и при групповой работе над одним проектом. Журнал команд позволяет оперативно вникать в условия расчета и вносить в них требуемые изменения с минимальным использованием графического интерфейса программы ANSYS FLUENT.

При решении теплофизических задач в обоснование безопасности реакторных экспериментов большинство настроек решателя, такие как, расчетные физические модели, материалы, схемы дискретизации, коэффициенты релаксации и некоторые граничные условия сохраняются, а изменению подлежат только некоторые параметры, связанные с изменением режимов испытаний, например, энерговыделение. Это в свою очередь позволяет утверждать, что разработанный журнал команд в некоторой степени является «универсальным», то есть, даже начинающий пользователь программы ANSYS FLUENT может применить разработанный журнал команд для проведения теплофизических расчетов различных реакторных устройств. Результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, могут использоваться для оптимизации процесса расчетного анализа безопасности реакторных экспериментов.

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. ANSYS, Inc. Products Release 2021 R1. Academic research Mechanical and CFD.
- Yadav A. S. et al. CFD analysis of heat transfer performance of ribbed solar air heater //Materials Today: Proceedings. – 2022.
- Gibreel M., Zhang X., Elmouazen H. Numerical study on enhanced heat transfer and flow characteristics of supercritical hydrogen rocket engine's chamber wall using cylindrical ribs structure // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – No. 39. – P. 17423–17441.
- Huang J. et al. Heat transfer analysis of heat pipe cooled device with thermoelectric generator for nuclear power application //Nuclear Engineering and Design. – 2022. – V. 390. – P. 111652.
- Choudhary T. et al. Computational analysis of a heat transfer characteristic of a wavy and corrugated channel // Materials Today: Proceedings. – 2022. – V. 56. – P. 263– 273.
- Lee J. et al. Vehicle Aerodynamic Drag for Tire Shape Parameters Using Numerical Analysis // International Journal of Automotive Technology. – 2022. – V. 23. – No. 2. – P. 335–344.
- Basit A., Hidayatuloh R. S., Royana M. Aerodynamic analysis and car body optimalization of saving energy "WARAK" using software Ansys Fluent R15.0 //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – V. 788. – No. 1. – P. 012073.
- Sakipova S. E., Tanasheva N. K. Modeling aerodynamics of the wind turbine with rotating cylinders //Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 16. – No. 1 (31). – P. 88–93.
- Sakipova S. E., Tanasheva N. K. Modeling aerodynamics of the wind turbine with rotating cylinders //Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 16. – No. 1 (31). – P. 88–93.
- Mohan B., Cui X., Chua K. J. Development of chemical reaction kinetics of VOC ozonation // Procedia engineering. – 2017. – V. 180. – P. 1372–1378.
- 11. ANSYS FLUENT Text Command List Release 2021 // Command List. – 2020
- 12. Manual U. D. F. ANSYS FLUENT Release 2021 // Theory Guide. – 2020.
- Ye F. et al. Implementation for model of adsoptive hydrogen storage using UDF in fluent // Physics Procedia. – 2012. – V. 24. – P. 793–800.
- Rybdylova O. et al. A model for droplet heating and its implementation into ANSYS Fluent //International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2016. – V. 76. – P. 265–270.

- Zakaria M. S. et al. Computational simulation of boil-off gas formation inside liquefied natural gas tank using evaporation model in ANSYS fluent //Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2013. – V. 393. – P. 839–844.
- 16. Shoev G. V. et al. Development and testing of a numerical simulation method for thermally nonequilibrium dissociating flows in ANSYS Fluent //Thermophysics and Aeromechanics. – 2016. – V. 23. – No. 2. – P. 151–163.
- 17. Сулейменов Н. А., Мухамедов Н. Е., Котов В. М. Влияние радиационного разогрева конструкционных материалов экспериментального устройства с конвертером нейтронов на их температурный режим //Вестник НЯЦ РК. – 2020. – № 4. – С. 61–68.
- International Atomic Energy Agency. Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data. – 2008.
- Haynes W. M. CRC handbook of chemistry and physics, (Internet Version 2011) //Taylor Francis Group: Boca Raton, FL. – 2011.
- Чиркин, В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники / В.С. Чиркин. – М.: Атомиздат, 1968.– 121–128, 291–294, 237–239 с.

REFERENCES

- 1. ANSYS, Inc. Products Release 2021 R1. Academic research Mechanical and CFD.
- Yadav A. S. et al. CFD analysis of heat transfer performance of ribbed solar air heater //Materials Today: Proceedings. – 2022.
- Gibreel M., Zhang X., Elmouazen H. Numerical study on enhanced heat transfer and flow characteristics of supercritical hydrogen rocket engine's chamber wall using cylindrical ribs structure // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – No. 39. – P. 17423– 17441.
- Huang J. et al. Heat transfer analysis of heat pipe cooled device with thermoelectric generator for nuclear power application //Nuclear Engineering and Design. – 2022. – V. 390. – P. 111652.
- Choudhary T. et al. Computational analysis of a heat transfer characteristic of a wavy and corrugated channel //Materials Today: Proceedings. – 2022. – V. 56. – P. 263– 273.
- Lee J. et al. Vehicle Aerodynamic Drag for Tire Shape Parameters Using Numerical Analysis // International Journal of Automotive Technology. – 2022. – V. 23. – No. 2. – P. 335–344.

- Basit A., Hidayatuloh R. S., Royana M. Aerodynamic analysis and car body optimalization of saving energy "WARAK" using software Ansys Fluent R15.0 //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – V. 788. – No. 1. – P. 012073.
- Sakipova S. E., Tanasheva N. K. Modeling aerodynamics of the wind turbine with rotating cylinders //Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 16. – No. 1 (31). – P. 88–93.
- Sakipova S. E., Tanasheva N. K. Modeling aerodynamics of the wind turbine with rotating cylinders //Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 16. – No. 1 (31). – P. 88–93.
- Mohan B., Cui X., Chua K. J. Development of chemical reaction kinetics of VOC ozonation // Procedia engineering. – 2017. – V. 180. – P. 1372–1378.
- 11. ANSYS FLUENT Text Command List Release 2021 // Command List. – 2020
- Manual U. D. F. ANSYS FLUENT Release 2021 // Theory Guide. – 2020.
- Ye F. et al. Implementation for model of adsoptive hydrogen storage using UDF in fluent // Physics Procedia. – 2012. – V. 24. – P. 793–800.
- Rybdylova O. et al. A model for droplet heating and its implementation into ANSYS Fluent //International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2016. – V. 76. – P. 265-270.
- Zakaria M. S. et al. Computational simulation of boil-off gas formation inside liquefied natural gas tank using evaporation model in ANSYS fluent //Applied Mechanics and Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2013. – V. 393. – P. 839–844.
- 16. Shoev G. V. et al. Development and testing of a numerical simulation method for thermally nonequilibrium dissociating flows in ANSYS Fluent //Thermophysics and Aeromechanics. – 2016. – V. 23. – No. 2. – P. 151–163.
- Suleymenov N. A., Mukhamedov N. E., Kotov V. M. Effect of radiation heating of construction materials of an experimental device with a neutron converter on their temperature regime // NNC RK Bulletin. – 2020. – No. 4. – P. 61–68. (In Russian).
- International Atomic Energy Agency. Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data. – 2008.
- Haynes W. M. CRC handbook of chemistry and physics, (Internet Version 2011) //Taylor Francis Group: Boca Raton, FL. – 2011.
- Chirkin, V.S. Teplofizicheskie svoystva materialov yadernoy tekhniki / V.S. Chirkin. – Moscow: Atomizdat, 1968.– 121–128, 291–294, 237–239 p.

ЭКСПЕРИМЕНТТЫҚ ҚҰРЫЛҒЫНЫҢ ТЕРМОФИЗИКАЛЫҚ КҮЙІН МОДЕЛЬДЕУ ҮШІН ANSYS FLUENT БАҒДАРЛАМАСЫ МӘТІНДІК ИНТЕРФЕЙСІН ҚОЛДАНУ

Е.А. Қабдылқақов, А.С. Сураев, Р.А. Иркимбеков

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

Жұмыс ANSYS FLUENT бағдарламасының мәтіндік командалар журналын әзірлеуге арналған. Бұл бағдарламаның жақсы дамыған және интуициялық түсінікті графикалық интерфейсі бар екеніне қарамастан, командалар журналдары «ҚР Ұлттық ядролық орталығы» РМК «Атом энергиясы институты» филиалында (ҚР ҰЯО РМК АЭИ филиалы) жүргізілетін реакторлық эксперименттердің қауіпсіздігін есептік негіздеу процесін оңтайландырып, шешкіштің теңшеуін жүргізуге мүмкіндік береді. Командалар журналы ANSYS FLUENT бағдарламасының шешкіш теңшеуін бағдарламалық код ретінде бөлек файлда сақтауға мүмкіндік береді, оны кейіннен өңдеуге және басқа есептеулер үшін пайдалануға болады. Сондай-ақ, бұл бір жобадағы әріптестердің топтық жұмысын жақсартуға, шешушінің параметрлерімен алмасу процесін жеңілдетуге және жедел түзетулер мен жөндеулер енгізуге мүмкіндік береді. Осы жұмыс шеңберінде реакторлық эксперименттерде эксперименттік құрылғылардың жылу-физикалық жағдайын модельдеу үшін командалар журналын құру әдістемесі әзірленді. Әзірленген әдіс типтік ЭҚ-мен термофизикалық есепті шешу мысалында сыналды.

Түйін сөздер: ANSYS FLUENT, мәтіндік пайдаланушы интерфейсі, типтік эксперименттік құрылғы, реакторлық эксперимент, командалар журналы.

APPLICATION OF THE TEXT INTERFACE OF THE ANSYS FLUENT PROGRAM FOR SIMULATION OF THE THERMOPHYSICAL STATE OF A TYPICAL EXPERIMENTAL DEVICE

Ye.A. Kabdylkakov, A.S. Suraev, R.A. Irkimbekov

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

The paper is dedicated to development of log of the ANSYS FLUENT program text commands. Although this program has well-developed and easy-to use graphical interface, command logs allow to conduct the configurations of the solver, optimizing the process of calculation justification safety of reactor experiments conducted at the "Institute of Atomic Energy" Branch of the RSE "National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan" (IAE Branch RSE NNC RK). Command logs allows to control the command to save the ANSYS FLUENT program solver as code in a separate file, which can later be used for other calculations. Command log allows to save settings the ANSYS FLUENT program solver as program code in a separate file, which can later be redacted and used for other calculations. Also, this would enable improving the group work of employees above one project, facilitate the exchange process of solver parameters and promptly make amendments and corrections. In the framework of this work, a technique for constructing a command log was developed for modeling thermophysical state of experimental devices in reactor experiments. The developed technique was tested on the example of solving a thermophysical task with a typical ED.

Keywords: ANSYS FLUENT, text user interface, typical experimental device, reactor experiment, command log.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-64-68</u> УДК 557.4

МОНИТОРИНГ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ГОРОДА НУР-СУЛТАН (РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН) НА ПРИМЕРЕ РЕКИ ЕСИЛЬ

<u>А. Сатаева¹</u>, А. Камал², Т. Керим², Ж. Исаев³, Ж. Тауанов⁵, Д. Ким², В. Инглезакис⁴, Е. Архангельски²

 ¹⁾ Назарбаев Университет, "National Laboratory Astana", Нур-Султан, Казахстан
 ²⁾ Назарбаев Университет, Школа инжиниринга и цифровых наук, Нур-Султан, Казахстан
 ³⁾ Назарбаев Университет, "Core Facilities", Нур-Султан, Казахстан
 ⁴⁾ Университет Стратклайд, Кафедра химической и технологической инженерии, Глазго, Великобритания
 ⁵⁾ Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Факультет химии и химической технологии, Алматы, Казахстан

E-mail для контактов: aliya.satayeva@nu.edu.kz

В статье приведены данные мониторинга экологического состояния поверхностных вод города Нур-Султан (Республика Казахстан) на примере реки Есиль с учетом опубликованных данных. Было изучено содержание кислорода, анионов и катионов в двух створах реки Есиль – на выходе из Вячеславского водохранилища и в городе Нур-Султан под мостом на Триатлон-парке. Анализ образцов проводили в течение года с апреля 2021 года по апрель 2022 года. Образцы отбирали ежемесячно. Анализ анионов и катионов проводили методом ионной хроматографии. Установлено систематическое превышение норм ПДК по содержанию натрия, сульфатов и хлоридов. Содержание нитратов и аммония не превышает ПДК. Причиной является влияние как сельского хозяйства, так и коммунально-бытовой сферы города Нур-Султан.

Ключевые слова: экологический мониторинг, поверхностные воды, сульфаты, хлориды, натрий, нитраты, ПДК, Республика Казахстан.

Введение

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), более 2 миллиардов человек страдают от нехватки питьевой воды. Это привело к тому, что более 80% всех заболеваний – результат употребления экологически грязной воды, так как от её качества зависит общий уровень санитарно-эпидемиологического благополучия [1].

Всего на территории Акмолинской области насчитывается 2 200 временных водотоков, 552 озера, 40 водохранилищ, 6 котлованов, 11 копаней, 57 плотин. Река Есиль для многих регионов Казахстана является важнейшим водным ресурсом. Она берет начало на склонах гор Нияз на севере Карагандинской области (Осакаровский район) и впадает в р. Иртыш за пределами Казахстана [2]. Основной водной артерией области является река Есиль с рядом крупных притоков, стекающих на севере с Кокшетауской возвышенности, на юге – с отрогов гор Улытау. К бассейну реки Есиль, имеющей внешний сток, относится более половины площади Акмолинской области.

Из 40 водохранилищ, имеющихся в области для гарантированного водоснабжения, стоки реки Есиль зарегулированы тремя водохранилищами, одним из которых является Вячеславское водохранилище. Вячеславское водохранилище предназначено для водоснабжения г. Нур-Султан, орошаемого земледелия сельского хозяйства, а также для санитарного оздоровления реки Есиль [3].

Рост и развитие столицы Казахстана г. Нур-Султан привел к усилению антропогенной нагрузки на реку Есиль, усилению ее роли в целях рекреации. Эти факторы требуют проведения строгого экологического мониторинга и систематической оценки экологического состояния реки. Город Нур-Султан характеризуется сравнительной плотностью растущего населения и развитой инфраструктурой. Сельское население использует воду для хозяйственно-питьевых целей, как в централизованном, так и децентрализованном порядке. Предполагается, что влияние как сельского хозяйства в окрестностях города, так и коммунально-бытовой сферы сопровождается загрязнением поверхностных вод сточными, поверхностным стоком с водосборной площади водоемов [3– 5]. Поэтому мониторинг экологического состояния реки Есиль является актуальной задачей.

Целью данного исследования является экологическая оценка состояния реки Есиль в пределах города Нур-Султан.

Материалы и методы

В рамках данных исследований мониторинг реки Есиль в пределах города Нур-Султан проводился с апреля 2021 г. по апрель 2022 г. Материалом послужили пробы исследуемой воды, которые отбирали каждый месяц в двух створах по течению реки Есиль: на выходе из Вячеславского водохранилища и в городе под мостом на Триатлон-парке с одних и тех же точек, в одни и те же сроки.

Отбор проб воды, их хранение, транспортировка и подготовка к анализу проводилась в соответствии с рекомендациями и утвержденными ГОСТ РК 51593-2003 [6]. Определение физико-химических параметров воды проводилось согласно межгосударственным стандартам, указанным в ГОСТ РК 51232-98 [7]. Полученный экспериментальный материал обработан вариационно-статистическим методом с использованием программы Microsoft Excel.

Также проведен анализ имеющихся опубликованных отечественных работ. К сожалению, количество опубликованных отечественных работ малочисленно, однако все они были изучены и представлены в данной работе. Учитывая специфику публикаций, проводилось сравнение опубликованных ранее данных с полученными экспериментальными.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены показатели содержания и распределения макрокомпонентного состава поверхностных вод г. Нур-Султан и его окрестностей, приведенные в литературных данных.

В таблице 2 представлены фактически полученные показатели содержания и распределения макрокомпонентного состава исследуемых образцов воды.

Исходя из Национального доклада о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов Республики Казахстан за 2020 год наблюдения за экологическим состоянием реки Есиль и Вячеславского водохранилища показали, что качество данных водных объектов ухудшилось в 2020 году по сравнению с 2019 годом [8]. Согласно Бюллетеню по состоянию окружающей среды [9] основными загрязняющими веществами в водных объектах г. Нур-Султан и Акмолинской области являются минерализация, железо общее, марганец, сульфаты, ХПК, хлориды, магний, фосфор общий, кальций, аммоний ион. Превышение нормативов качества по данным показателям в основном характерны для сбросов сточных городских вод в условиях многочисленного населения. Кроме этого, обмеление реки вызывает опасения [10]. Авторы [11, 12] указывают, что в 2008 году в пробах воды в паводок наблюдались случаи превышения ПДК по азоту нитритному, азоту аммонийному. А.Е. Старикова, Н.Н. Вахрушева [13] указывали, что содержание ионов натрия и хлора постепенно увеличивается весной и летом. Содержание Са составляет 39,87 мг/л, хлорид-ион Сl и сульфат-ион SO4 (98 мг/л и 53 мг/л соответственно).

Присутствие хлоридов в воде может быть вызвано вымыванием залежей хлоридов или же они могут появиться в воде вследствие присутствия стоков. Чаще всего хлориды в поверхностных водах выступают в виде NaCl, причем всегда в виде растворенных соединений.

Наличие аммоний-иона в концентрациях, превышающих фоновые значения, указывает на свежее загрязнение и близость источника загрязнения (коммунальные очистные сооружения, отстойники промышленных отходов, животноводческие фермы, скопления навоза, азотных удобрений, поселения и турбазы). Увеличение концентрации ионов аммония и аммиака может наблюдаться в осенне-зимние периоды отмирания водных организмов, особенно в зонах их скопления. Уменьшение концентрации этих веществ происходит весной и летом в результате интенсивного их усвоения растениями при фотосинтезе.

Опубликованные данные	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Аммиак, мг/л	Нитраты, мг/л	Калий, мг/л	Магний, мг/л	Кальций, мг/л	Натрий, мг/л	Ссылка
Национальный доклад о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов Республики Казахстан за 2020 год	не нормируется (>5 класс)	503–374	не нормируется (>5 класс)	не нормируется (>5 класс)	не нормируется (>5 класс)	не нормируется (>5 класс)	203	не нормируется (>5 класс)	[8]
Н.К. Кобетаева, С.Э. Бадмаева	в пределах ПДК, чистая (2 класс)							[11]	
Л.Х. Акбаева, Н.К. Кобе- таева, Ж.У. Бакешова, З.Ж. Нургалиева	в пределах ПДК, чистая (2 класс)							[12]	
А.Е. Старикова, Н.Н. Вахрушева	53	98	не измерялись	27	27	7	39,87	не измерялись	[13]
П.Е. Нор, М.С. Фитисова	не измерялись	2307,5	не измерялись	не измерялись	не измерялись	165	400,04	не измерялись	[14]
ПДК ВОЗ (1993)	400	250	1,5–35	50	не измерялись	не измерялись	не измерялись	200	[15]
ПДК ЕС (1998)	250	250	0,5	50	не измерялись	не измерялись	не измерялись	200	[16,17]

Таблица 1. Сравнительные результаты литературных данных концентраций анионов и катионов в воде реки Есиль

Таблица 2. Сравнительные результаты фактически полученных концентраций анионов и катионов в воде реки Есиль

Фактически полученные данные	Сульфаты, мг/л	Хлориды, мг/л	Аммиак, мг/л	Нитраты, мг/л	Калий, мг/л	Магний, мг/л	Кальций, мг/л	Натрий, мг/л
Водохранилище Вячеславское	106–508	135–700	1	0–0,32	3–17,9	30–120,55	72–300	100–430
Есиль набережная	255–1410	256–10119	26	0–0,15	6–31	36–236,6	60–468	204–1203

Природная вода имеет в своем составе большое количество разнообразных химических элементов, но не все из них полезны для организма. К веществам, присутствие которых нежелательно, относятся и сульфаты – растворенные соли серной кислоты в виде анионов. В земной биосфере образуется более 150 различных минералов серы. Сульфатные ионы неустойчивы – в природной среде сера постоянно совершает сложный круговорот, в который включены средние (M₂SO₄) и кислые (MHSO₄) сульфаты, содержащиеся в природных водах. При увеличении степени минерализации ионы образуют устойчивые соединения: BaSO₄, CaSO₄. Наиболее активны двухвалентные основания бария Ва²⁺, кальция Са²⁺. Часто встречаются соединения магния MgSO₄, калия K₂SO₄, натрия Na₂SO₄. Они образуются вблизи земной поверхности при повышенной концентрации кислорода, поэтому всегда присутствуют в поверхностных водах, проникают глубоко в грунт, испаряются и накапливаются во всех видах атмосферных осадков. Наличие сульфатов в большом количестве говорит о давнем загрязнении. Естественным путем сульфаты, в незначительных концентрациях накапливаются в водоеме в процессе отмирания организмов и окисления наземных и водных веществ растительного и животного происхождения. Сульфат калия присутствует в озерах. Сульфаты магния из гололедных реагентов попадают в природные воды через ливневые стоки. Они проникают в почву вместе с канализационными или сельскохозяйственными стоками, в которых содержание сульфатов намного выше ПДК.

Нор П.Е., Фитисова М.С. [14] фиксировали превышение норм ПДК в 7,6 раз по содержанию хлоридов, в 2,2 раза по содержанию кальция, в 4 раза по магнию и общей жесткости. Однако авторы рекомендуют считать в целом состояние поверхностного водотока реки Есиль удовлетворительным, концентрации большинства определяемых веществ находятся в пределах ПДК для рыбохозяйственных водоёмов. Характерное для поверхностных водотоков превышение ПДК по содержанию в воде кальция, магния и показателя жесткости обусловлено природными и антропогенными факторами.

В наших исследованиях значения pH находились в пределах 7,1–7,8, что соответствует опубликованным данным. Содержание кислорода (O₂) варьировало от 6,83 мг/л в воде реки Есиль до 9,5 мг/л в образцах воды из Вячеславовского водохранилища. Однако наблюдалось превышение значений установленных концентраций по сравнению с опубликованными по хлоридам, сульфатам и натрию. Повышение концентраций наблюдалось в летний период года с высокой инсоляцией. Концентрации аммиака, нитратов, калия и магния находятся в пределах представленных литературных данных.

Считаем, что концентрации всех изученных параметров зависели (кроме указанных влияющих факторов) также от природы и вида резервуара (река, озеро), а также наличия течения (проточная-стоячая).

Выводы

В данной работе авторами сделана попытка представить обобщенный материал собственных исследований по изучению химического состава реки Есиль г. Нур-Султан и, в первую очередь, уровню концентрации в них анионов и катионов, поскольку высокое содержание некоторых минеральных форм солей вредно для здоровья человека.

Полученные результаты показывают, что концентрации сульфатов и хлоридов превышают ПДК ВОЗ и ПДК ЕС, однако остальные элементы входят в состав ненормируемых, согласно [8]. Анализ опубликованных данных показывает, что несмотря на некоторое превышение ПДК, вода в р. Есиль относится к 2 классу чистоты.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта МОН РК AP09260543 «Мониторинг лекарственных веществ в сточных и поверхностных водах г. Нур-Султан и его окрестностей»

ЛИТЕРАТУРА

- Каримова, А.В. Мониторинг экологического состояния питьевых вод города Семей (Республика Казахстан) / А.В. Каримова, М.С. Панин // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 10 (часть 2). С. 329–330. https://doi.org/10.0000/cyberleninka.ru/article/n/monitorin g-ekologicheskogo-sostoyaniya-pitievyh-vod-goroda-semey-respublika-kazahstan
- Государственный водный кадастр. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. – Т. 5. Казахская ССР. Вып. 1. Бассейны Иртыша, Ишима, Тобола. – Л.: Гидрометеоиздат, 1987., Водохозяйственный паспорт Ишимского водохранилища на р. Ишим в Карагандинской области. – Караганда: Карагандаводхоз, 2003. https://articlekz.com/article/12015
- Скакун, В.А. Рыбное хозяйство в бассейне реки Есиль // Современные проблемы Ишимского бассейна. – Алматы, 2007.
- Дмитриев Л.Н., Твердовский А.И. Общая характеристика экологического состояния бассейна реки Есиль. Современные проблемы Ишимского бассейна. – Алматы, 2007. – 266 с.
- Информация Городского территориального управления охраны окружающей среды г. Астаны. – Астана. – 2007.
- Государственный стандарт Республики Казахстан. Вода питьевая. Отбор проб. СТ РК ГОСТ Р 51593-2003. https://online.zakon.kz/Document/?doc_id= 30015917&pos=22;-46#pos=22;-46
- Государственный стандарт Республики Казахстан Вода питьевая Общие требования к организации и методам контроля качества СТ РК ГОСТ Р 51232 – 2003. https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293739/ 4293739359.pdf

- Национальный доклад о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов Республики Казахстан за 2020 год. https://www.gov.kz/memleket/entities/ecogeo/documents/ details/243132?directionId=14790&lang=ru
- Казгидромет. Бюллетень о состоянии окружающей среды. https://www.kazhydromet.kz/uploads/files_ calendar/1766/file/62628da78d8e9na-sayt-russ-nur-sultanyanvar-2022.pdf
- Электронная газета «Экологи обеспокоены состоянием реки Есиль». 2021. Электронный ресурс https://www.inastana.kz/news/3263741/ekologiobespokoeny-sostoaniem-reki-esil
- Кобетаева, Н.К. Мониторинг экологического состояния поверхностных вод на примере реки Ишим на территории Республики Казахстан / Н.К. Кобетаева, С.Э. Бадмаева // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2012. – Выпуск 2. – С. 150–154. https://cyberleninka.ru/article/n/monitoringekologicheskogo-sostoyaniya-poverhnostnyh-vod-naprimere-reki-ishim-na-territorii-respubliki-kazahstan
- Акбаева, Л.Х. Общая оценка экологического состояния реки Ишим на территории Казахстана / Л.Х. Акбаева, Н.К. Кобетаева, Ж.У. Бакешова, З.Ж. Нургалиева // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. – 2010. – №4. – С. 328–333. https://dspace.enu.kz/bitstream/ handle/data/66/obshaya_ocenka.pdf?sequence=1&isAllow ed=y
- Старикова, А.Е. Экологическая характеристика Ишимского водохранилища и реки Ишим / А.Е. Старикова, Н.Н. Вахрушева // Вестник Карагандинского университета. Серия «Биология. Медицина. География. – № 2(70)/2013. – С. 59–63. https://articlekz.com/article/12015
- 14. Нор, П. Е. Оценка экологического состояния бассейна реки Ишим / П. Е. Нор, М. С. Фитисова. // Молодой ученый. – 2014. – № 5 (64). – С. 183–185. URL: https://moluch.ru/archive/64/10341/
- Руководство по контролю качества питьевой воды. Том 1: «Рекомендации» BO3. – 1993. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/259956/9 241544600-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Единая система классификации качества воды в водных объектах. – Комитет по водным ресурсам Министерства сельского хозяйства Республики Казахстан. – 2016.
- 17. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. https://www.fsai.ie/uploadedfiles/legislation/food_legisati on_links/water/council_directive_98_83_ec.pdf

REFERENCES

- Karimova, A.V. Monitoring ekologicheskogo sostoyaniya pit'evykh vod goroda Semey (Respublika Kazakhstan) / A.V. Karimova, M.S. Panin // Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy. – 2013. – No. 10 (chast' 2). – P. 329–330. https://doi.org/10.0000/ cyberleninka.ru/article/n/monitoring-ekologicheskogosostoyaniya-pitievyh-vod-goroda-semey-respublikakazahstan
- Gosudarstvennyy vodnyy kadastr. Mnogoletnie dannye o rezhime i resursakh poverkhnostnykh vod sushi. – Vol. 5. Kazakhskaya SSR. Issue 1. Basseyny Irtysha, Ishima,

Tobola. – L.: Gidrometeoizdat, 1987., Vodokhozyaystvennyy pasport Ishimskogo vodokhranilishcha na r. Ishim v Karagandinskoy oblasti. – Karaganda: Karagandavodkhoz, 2003. https://articlekz.com/article/12015

- Skakun, V.A. Rybnoe khozyaystvo v basseyne reki Esil' // Sovremennye problemy Ishimskogo basseyna. – Almaty, 2007.
- Dmitriev L.N., Tverdovskiy A.I. Obshchaya kharakteristika ekologicheskogo sostoyaniya basseyna reki Esil'. Sovremennye problemy Ishimskogo basseyna. – Almaty, 2007. – 266 p.
- Informatsiya Gorodskogo territorial'nogo upravleniya okhrany okruzhayushchey sredy g. Astany. – Astana. – 2007.
- Gosudarstvennyy standart Respubliki Kazakhstan. Voda pit'evaya. Otbor prob. ST RK GOST R 51593-2003. https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=30015917&po s=22;-46#pos=22;-46
- Gosudarstvennyy standart Respubliki Kazakhstan Voda pit'evaya Obshchie trebovaniya k organizatsii i metodam kontrolya kachestva ST RK GOST R 51232 – 2003. https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293739/4293739359.pdf
- Natsional'nyy doklad o sostoyanii okruzhayushchey sredy i ob ispol'zovanii prirodnykh resursov Respubliki Kazakhstan za 2020 god. https://www.gov.kz/memleket/ entities/ecogeo/documents/details/243132?directionId=14 790&lang=ru
- Kazgidromet. Byulleten' o sostoyanii okruzhayushchey sredy. https://www.kazhydromet.kz/uploads/files_ calendar/1766/file/62628da78d8e9na-sayt-russ-nur-sultanyanvar-2022.pdf
- Elektronnaya gazeta «Ekologi obespokoeny sostoyaniem reki Esil'». 2021. Elektronnyy resurs https://www.inastana. kz/news/3263741/ekologi-obespokoeny-sostoaniem-rekiesil
- Kobetaeva, N.K. Monitoring ekologicheskogo sostoyaniya poverkhnostnykh vod na primere reki Ishim na territorii Respubliki Kazakhstan / N.K. Kobetaeva, S.E. Badmaeva // Vestnik Krasnoyarskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. – 2012. – Issue 2. – P. 150–154. https://cyberleninka.ru/article/n/monitoringekologicheskogo-sostoyaniya-poverhnostnyh-vod-naprimere-reki-ishim-na-territorii-respubliki-kazahstan
- Akbaeva, L.Kh. Obshchaya otsenka ekologicheskogo sostoyaniya reki Ishim na territorii Kazakhstana / L.Kh. Akbaeva, N.K. Kobetaeva, Zh.U. Bakeshova, Z.Zh. Nurgalieva // Vestnik ENU im. L.N. Gumileva. – 2010. – No. 4. – P. 328–333. https://dspace.enu.kz/bitstream/ handle/data/66/obshaya_ocenka.pdf?sequence=1&isAllow ed=y
- Starikova, A.E. Ekologicheskaya kharakteristika Ishimskogo vodokhranilishcha i reki Ishim / A.E. Starikova, N.N. Vakhrusheva // Vestnik Karagandinskogo universiteta. Seriya «Biologiya. Meditsina. Geografiya. – No. 2(70)/2013. – P. 59–63. https://articlekz.com/article/12015
- 14. Nor, P. E. Otsenka ekologicheskogo sostoyaniya basseyna reki Ishim / P. E. Nor, M. S. Fitisova. // Molodoy uchenyy. - 2014. – No. 5 (64). – P. 183–185. URL: https://moluch. ru/archive/64/10341/
- 15. Rukovodstvo po kontrolyu kachestva pit'evoy vody. Tom 1: "Rekomendatsii" VOZ. – 1993. https://apps.who.int/ iris/bitstream/handle/10665/259956/9241544600eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y

 Edinaya sistema klassifikatsii kachestva vody v vodnykh ob"ektakh. – Komitet po vodnym resursam Ministerstva sel'skogo khozyaystva Respubliki Kazakhstan. – 2016. 17. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. https://www.fsai.ie/uploadedfiles/legislation/food_legisati on_links/water/council_directive_98_83_ec.pdf

НҰР-СҰЛТАН ҚАЛАСЫНДАҒЫ (ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ) ЖЕР ҮСТІ СУЛАРЫНЫҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖАҒДАЙЫНЫҢ МОНИТОРИНГІ: ЕСІЛ ӨЗЕННІҢ МЫСАЛЫ

Ә. Сатаева¹⁾, А. Қамал²⁾, Т. Керім²⁾, Ж. Исаев³⁾, Ж. Тауанов⁵⁾, Д. Ким²⁾, В. Инглезакис⁴⁾, Е. Архангельски²⁾

¹⁾ Назарбаев Университеті, «Ұлттық зертхана Астана», Нұр-Сұлтан, Қазақстан
 ²⁾ Назарбаев Университеті, Инженерия және цифрлық ғылымдар мектебі, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
 ³⁾ Назарбаев Университеті, «Core Facilities», Нұр-Сұлтан, Қазақстан
 ⁴⁾ Стратклайд университеті, Химиялық және Үдеріс инженерия бөлімі, Глазго, Ұлыбритания
 ⁵⁾ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Химия және химиялық технология факультеті, Алматы, Қазақстан

Мақалада жарияланған мәліметтерді ескере отырып, Есіл өзенінің мысалында Нұр-Сұлтан қаласындағы (Қазақстан Республикасы) жер үсті суларының экологиялық жағдайына мониторинг жүргізу деректері берілген. Оттегінің, аниондардың және катиондардың құрамы Есіл өзенінің екі учаскесінде - Вячеслав су қоймасынан шыға берісте және Нұр-Сұлтан қаласында Триатлон саябағындағы көпір астында зерттелді. Үлгілер 2021 жылдың сәуірінен 2022 жылдың сәуіріне дейін бір жыл ішінде талданды. Сынамалар ай сайын алынды. Аниондар мен катиондар иондық хроматография арқылы талданды. Натрий, сульфаттар мен хлоридтердің құрамы бойынша ШРК нормаларының жүйелі түрде асып кетуі белгіленді. Нитраттардың және аммонийдің мөлшері ШРК-дан аспайды. Оған себеп – Нұр-Сұлтан қаласының ауыл шаруашылығының да, коммуналдық саласының да әсері.

Түйін сөздер: қоршаған орта мониторингі, жер үсті сулары, сульфаттар, хлоридтер, натрий, нитраттар, ШРК, Қазақстан Республикасы.

MONITORING OF THE ECOLOGICAL CONDITION OF THE SURFACE WATER IN NUR-SULTAN CITY (REPUBLIC OF KAZAKHSTAN): ESIL RIVER CASE

A. Sataeva¹, A. Kamal², T. Kerim², J. Isaev³, Zh. Tayanov⁵, D. Kim², V. Inglezakis⁴, E. Arkhangelski²

¹⁾ Nazarbayev University, "National Laboratory Astana", Nur-Sultan, Kazakhstan
 ²⁾ Nazarbayev University, School of Engineering and Digital Sciences, Nur-Sultan, Kazakhstan
 ³⁾ Nazarbayev University, "Core Facilities", Nur-Sultan, Kazakhstan
 ⁴⁾ Strathclyde University, Department of Chemical and Process Engineering, Glasgow, UK
 ⁵⁾ Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Almaty, Kazakhstan

The article presents data on monitoring the ecological state of surface waters in the city of Nur-Sultan (Republic of Kazakhstan) on the example of the Yesil River, taking into account published data. The content of oxygen, anions and cations was studied in two sections of the Yesil River - at the exit from the Vyacheslav reservoir and in the city of Nur-Sultan under the bridge on the Triathlon Park. Samples were analyzed during the year from April 2021 to April 2022. Samples were taken monthly. Anions and cations were analyzed by ion chromatography. A systematic excess of MPC standards for the content of sodium, sulfates and chlorides was established. The content of nitrates and ammonium does not exceed the MPC. The reason is the influence of both agriculture and the utility sector of the city of Nur-Sultan.

Keywords: environmental monitoring, surface waters, sulfates, chlorides, sodium, nitrates, MPC, Republic of Kazakhstan.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-69-74</u> УДК 612.821.8, 591.185

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ РТУТИ ИЗ ВОДЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ФЬЮЖН

<u>А. Сатаева^{1,2)}, Ж. Тауанов^{1,3)}, У. Жантикеев^{1,3)}, А. Байменов^{1,3)}, С. Азат^{1,3,4)}, И. Аллан³⁾</u>

 ¹⁾ ТОО «Жалын», Алматы, Казахстан
 ²⁾ Назарбаев Университет, "National Laboratory Astana", Нур-Султан, Казахстан
 ³⁾ Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Факультет химии и химической технологии, Алматы, Казахстан
 ⁴⁾ Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

E-mail для контактов: aliya.satayeva@gmail.com

В статье приведены результаты разработки новых композитных материалов, полученных из летучей золы угля (ЛЗУ) методом Фьюжн.

Композитные материалы легированы наночастицами серебра и охарактеризованы с использованием передовых методов определения их структурных показателей, а именно: рентгенофазового анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии с элементами полуколичественного анализа (SEM-EDS) и рентгенофлуоренцентного анализа (XRF). В ходе получения синтетических цеолитов на основе ЛЗУ структурная модификация проводилась для быстрого связывания цеолитов с ртутью при удалении ее из водной среды и улучшения качества воды. Синтезированные нанокомпозиты использовались для удаления ртути из водных растворов с различным pH. Установлено, что равновесие адсорбционной способности для синтетических цеолитов наступает примерно через 2 недели, в то время как для исходных ЛЗУ достигается в течение месяца. Предварительные результаты показывают значительно высокое удаление ртути из раствора – от 80 до 90% от исходной концентрации.

Ключевые слова: адсорбция; ртуть, цеолиты, синтетические нанокомпозиты, летучая зола.

Введение

Ртуть и ее соединения являются токсичными веществами, и, если вода загрязнена ими, типовые технологические процессы обработки воды не эффективны для их удаления [1]. Удаление ртути (II) из водной фазы имеет первостепенное значение, поскольку она является высокотоксичной и опасной для окружающей среды, и здоровья человека. Существуют несколько методов удаления ртути из воды, таких как биоремедиация [2–3], ионный обмен с использованием смол [4], адсорбция на активированном угле и природных цеолитах [5–6], мембранная фильтрация [7]. Перспективным способом удаления ионов ртути (II) из водных растворов является использование адсорбентов, полученных из летучей золы угля (ЛЗУ), таких как синтетические цеолиты [8].

В современной литературе встречается большое количество работ по стабилизации наночастиц металлов в матрицах: полимерах, пористых стеклах и оксидах (SiO₂, Al₂O₃), которые имеют ряд недостатков по сравнению с алюмосиликатными матрицами [9–10]. Алюмосиликаты имеют явные преимущества, так как обладают более высокой термической, химической устойчивостью и особыми свойствами поверхности, что позволяет рассматривать их как наиболее перспективные материалы для стабилизации наночастиц [11].

Селективность обеспечивается микропорами цеолита, их размер может варьировать в диапазоне 0,2-1,2 нм, который совпадает с размерами многих углеводородных молекул. Помимо интереса, вызванного специфическими каталитическими свойствами цеолитов, они являются интересными объектами и для исследований их сорбционных свойств. Установлено, что синтетические алюмосиликаты являются уникальными материалами, которые обладают свойством поглощать и прочно удерживать в своей структуре, как различные ионы металлов, так и наночастицы металлов [12], что открывает возможности для создания материалов, свойства которых могут быть использованы на практике при создании различных нано- и композитных сорбентов.

Однако применение синтетических цеолитов в данной области крайне мало и часто связано с недостаточной изученностью этих объектов. Таким образом, для целого ряда перспективных областей применения синтетических алюмосиликатов необходимо направленно получать материалы с контролируемыми свойствами. Поскольку синтез магнитных наночастиц является многообещающей областью исследований, существует много работ, посвященных разным методам синтеза магнитных наночастиц [13]. К настоящему времени синтезированы магнитные наночастицы разного состава и формы, включающие в себя оксиды железа, такие как магнетит (Fe₃O₄) и маггемит (ү-Fe₂O₃), чистые металлы или сплавы. Среди практически используемых методов синтеза магнитных наночастиц следует выделить ряд основных: соосаждение, термическое разложение, микроэмульсионный, гидротермальный и микроволновый методы [14].

Наибольшее распространение получили наночастицы на основе оксидов железа, так как, несмотря на более слабые магнитные свойства в сравнении с наночастицами металлов, они устойчивее к окислению, менее токсичны и обладают широкими возможностями функционализации [15]. Модификация наночастицами на основе оксидов железа проводится в гидротермальных условиях. Гидротермальный метод позволяет четко контролировать свойства получаемого продукта, такие как морфология, размер частиц и чистоту фазового состава за счет варьирования следующих параметров: температура, продолжительность синтеза, давление.

1 Материалы и методы

Для экспериментов использовали химические реагенты NaOH (99,0%), AgNO₃ (> 99,9%) и NaBH₄ (99%) производства Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США). Ультрачистую воду (UP) с удельным сопротивлением 18,3 МОм см получали с помощью фильтрационной установки Millipore (Merck, MA, США).

Химический состав образцов изучали методом рентгеновской флуоресценции (XRF) на Axios Max (PANalytical, Малверн, Великобритания). Измерения проводили в атмосфере гелия, при 40–50 кВ, образцы готовили в виде таблеток с 99,5% борной кислотой (Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США) в соотношении 1/3.

Анализ минералогического состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа (XRD) с использованием дифракционной системы Bruker D8-Focus при 40 кВ и 40 мА, излучением CuKa с фильтром Ni (k1, 5406 Å).

Анализ адсорбции азота при низких температурах проводился с помощью Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, UK) в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,991. Структурные характеристики рассчитаны из изотерм с использованием программного обеспечения для анализа данных Quantachrome. Удельную поверхность рассчитывали методом BET. Распределение пор по размерам, площадь поверхности и объем пор были оценены с использованием модели QSDFT для щелевой/цилиндрической равновесной пористой структуры. Были использованы математические модели по теории Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) для расчета удельной поверхности материалов, объема пор и распределения пор по размерам.

Морфологические характеристики поверхности цеолитов изучали с помощью растровой электронной микроскопии (SEM) с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL 6380 LV, картирование анализов выполняли с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Si (Li) (INCA X-Sight, Oxford Instruments, UK), подключенного к SEM.

Для адсорбции ртути синтезированными образцами приготовлены растворы HgCl₂ с исходными концентрациями от 10 до 550 мг/л и дозировкой адсорбента 0,2 г в 40 мл раствора. Начальный рН растворов доводили до 2 с помощью концентрированной азотной кислоты, тогда как исходный рН растворов был около 6,25. Эксперименты проводились при комнатной температуре в статических условиях. Из адсорбционных контейнеров отбирали аликвоты объемом 50-100 мкл для измерения остаточных концентраций ртути до достижения равновесия. Количество удаленной ртути рассчитывали по разнице между начальной и остаточной концентрациями. Все полученные данные рассчитывали с использованием вариационного анализа с применением программы MS Excel.

Для сравнительного анализа химических свойств были исследованы 2 вида синтетических цеолитов из летучей золы экибастузского и каражыринского углей, полученных при температуре 500 °С.

Образцы летучей золы (ЛЗУ) экибастузкого угля собраны с угольной электростанции г. Нур-Султан и Каражыринского угля в г. Усть-Каменогорске, и были названы Э-ЛЗУ и К-ЛЗУ соответственно. Все образцы ЛЗУ использовали в исходном виде, без предварительной промывки и просеивания. Перед экспериментом образцы ЛЗУ сушили при 70 °С в течение ночи. Синтез цеолитов проводился с использованием гидроксида натрия (NaOH, х.ч. в определенном соотношении с ЛЗУ (1:1; 1:1.2). Модификация полученных цеолитов проводилась с использованием солей железа (Fe²⁺ и Fe³⁺) для придания магнитных свойств, нитрат серебра (AgNO₃) использовался для легирования полученных цеолитов. Цеолиты, синтезированные из К-ЛЗУ, были названы К-ЦЛЗ, в то время как цеолиты из Э-ЛЗУ названы как Э-ЦЛЗ, соответствен-HO.

Синтез магнитных цеолитов

В ходе получения синтетических цеолитов на основе летучей золы угля структурная модификация проводилась для быстрого связывания цеолитов с ртутью при удалении ее из водной среды и улучшения физико-химических свойств. Акцент был сделан на увеличение удельной поверхности и пористости синтетическим цеолитам. Придание магнитных свойств осуществлялось методом соосаждения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (со-precipitation) как показано на рисунке 1. Магнитные свойства улучшают термостойкость за счет создания композитной структуры с наночастицами железа и обуславливают легкое разделение после удаления ртути.



Рисунок 1. Схема получения синтетических цеолитов из ЛЗУ методом Фьюжн

2 Результаты и обсуждение

2.1 Характеризация синтезированных материалов

2.1.1 Рентгенофазовый анализ (XRD)

Результаты исследования образцов представлены на рисунках 2–4. Как показывают спектры на рисунке 2, ЛЗУ каражыринского и экибастузкого угля имеют аморфную структуру, что является характерным свойством летучей золы. Основными фазами составляющей ЛЗУ являются муллит, кварц и гематит.



Рисунок 2. Дифрактограмма исходных К-ЛЗУ (а) и Э-ЛЗУ (б)

Синтетические цеолиты, полученные из ЛЗУ, также были исследованы на рентгеновском дифрактометре для определения минералогической фазы и подтверждения получения кристаллической структуры. Рисунки 3 и 4 показывают результаты синтеза цеолитов методом Фьюжн, полученных из реакции Э-ЛЗУ и К-ЛЗУ с гидроксидом натрия в соотношении 1:1,2 (мас.%) при температуре плавления 500 °C (Э-ЦЛЗ-500 и К-ЦЛЗ-500).

Согласно полученным результатам образовавшийся Э-ЦЛЗ-500 – цеолит с кристаллической структурой синтетического анальцима с химической формулой Na[AlSi₂O₆]·H₂O. Однако полученный цеолит К-ЛЗУ-500 показал несмешанные фазы, что снижает его физико-химические свойства.



Рисунок 3. Дифрактограмма синтетического цеолита Э-ЦЛЗ-500



Рисунок 4. Дифрактограмма синтетического цеолита К-ЦЛЗ-500


Рисунок 5. Микрофотографии синтетических цеолитов Э-ЦЛЗ-500 (а) и К-ЦЛЗ-500 (б) на SEM и полуколичественный анализ элементов методом EDS

2.1.2 Сканирующая электронная микроскопия с элементным анализом (SEM-EDS)

Результаты SEM-EDS исходных ЛЗУ и полученных цеолитов показаны на рисунках 5, а и 5, б. Результаты сопоставимы с результатами XRF.

Результаты элементного анализа методом EDS показали успешное модифицирование ЛЗУ магнитными наночастицами. Среднее процентное содержание магнитных наночастиц в структуре синтетического цеолита после реакции соосаждения составили (2,8±0,27)% для образца К-ЦЛЗ-500 и (4,0±0,44)% для Э-ЦЛЗ-500 композита (при p<0,05).

2.1.3 Низкотемпературная адсорбция азота

Результаты, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота, показали, что площади поверхности исходных образцов ЛЗУ каражыринского и экибастузского угля показывают сопоставимые значения, а рассчитанные объемы макропор и мезопор демонстрируют большую долю от общего объема пор, относящуюся к макропорам.

Результаты низкотемпературной азотной порометрии показали, что все синтезированные цеолиты имеют высокую площадь удельной поверхности и объем пор по сравнению с исходными ЛЗУ, что и следовало ожидать. Следовательно, процесс синтеза цеолитов с кристаллической структурой прошел успешно, образовались мезопоры и микропоры, что привело к резкому увеличению площади поверхности и объема пор. Магнитные цеолиты, полученные методом легирования, и покрытые наночастицами оксида железа или серебра, показали другие результаты. Процесс модификации наночастицами оксида железа приводил к незначительному уменьшению плошали поверхности и объема пор.

2.1.4 Рентгено-флюоресцентный анализ (XRF)

Элементный состав исходной летучей золы угля месторождений Каражыра и Экибастуз, полученный

методом XRF, представлен в таблице. Содержание всех элементов представлено в %.

Таблица. Элементный состав образцов ЛЗУ	V
месторождений Каражыра и Экибастуз	

Элемент	Содержание эл месторожден	пементов в ЛЗУ ний (x̄±SD), %	
	Каражыра	Экибастуз	
0	*	_*	
Na	1,38±0,03	_*	
Mg	1,08±0,01	0,14±0,01	
Al	15,93±0,25	14,16±1,11	
Si	45,81±0,36	46,95±3,27	
Р	1,36±0,21	0,94±0,45	
S	3,04±,036	0,27±0,08	
Cl	1,15±0,01	0,74±0,35	
К	2,74±0,2	1,56±0,25	
Са	8,32±0,32	6,49±0,35	
Ti	3,75±0,14	2,88±0,03	
Cr	0,05±0,03	1,15±0,05	
Mn	0,14±0,017	0,54±0,36	
Fe	13,90±0,95	22,27±1,23	
Co	0,05±0,00	-*	
Ni	0,08±0,001	0,24±0,1	
Cu	0,18±0,003	0,08±0,03	
Zn	0,12±0,01	0,08±0,01	
Ga	0,02±0,02	0,04±0,04	
Rb	0,02±0,01	0,02±0,00	
Sr	0,30±0,02	0,44±0,01	
Zr	0,08±0,01	0,30±0,014	
Ва	0,06±0,01	0,29±0,02	
Ce	0,31±0,01	0,23±0,018	
Pb	0,04±0,01	0,09±0,01	
Y	_*	*	

Примечания:

x±SD – среднее арифметическое, ошибка среднего арифметического.

* – элемент не обнаружен;

Согласно результатам, XRF каркас ЛЗУ представляет собой на 65% алюмосиликат, что позволяет синтезировать магнитные цеолиты.

2.2 Эксперименты по удалению ртути

из загрязненной воды

Проведены эксперименты по изучению кинетики адсорбции ртути из водных растворов с различной рН синтетическими цеолитами. В результате получены изотермы адсорбции, представленные на рисунке 6.



Рисунок 6. Кинетика адсорбции ртути синтезированными цеолитами

Полученные цеолиты, а именно образцы Э-ЦЛЗ-500 и К-ЦЛЗ-500 и их исходные образцы ЛЗУ, испытаны на адсорбционную способность ионов ртути (II) из водных растворов с исходной концентрацией ионов 10 ppm при pH равной 2. Установлено, что в среднем равновесие адсорбционной способности для образцов Э-ЦЛЗ-500 и К-ЦЛЗ-500 наступает примерно через 2 недели, в то время как для исходных ЛЗУ достигается в течение месяца.

Выводы и предложения

Предварительные результаты показали значительно высокий процент адсорбции ртути из раствора в сравнении с исходной летучей золой. Образец № Э-ЦЛЗ-500 удалил более 90% ионов ртути, тогда как исходная летучая зола удалила лишь пятую часть. Образец К-ЦЛЗ-500 показал почти 80% удаления ионов ртути по сравнению с исходной летучей золой, что демонстрирует целесообразность синтеза цеолитов, которые имеют более пористую и кристаллическую структуру.

В данной работе был использован новый метод Фьюжн, который широко используется в мире другими исследователями [16–18]. Однако в отличие от известного метода была разработана его новая модификация на основе импрегнации наночастиц серебра и магнетита, которые увеличивают удельную поверхность и способствуют усиленному удалению ртути в водной среде в определенных условиях.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта МОН РК, ИРН проекта: AP08857007 «Синтетические магнитные композиты, полученные из летучей золы угля для решения водно-экологических проблем загрязнения ртутью».

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Seitkhan Azat, Synthesis of biosourced silica-Ag nanocomposites and amalgamation reaction with mercury in aqueous solutions / Azat Seitkhan, Elizabeth Arkhangelsky, Thanasis Papathanasiou, Antonis A. Zorpas, Askar Abirov and Vassilis J. Inglezakis // Comptes Rendus Chimie. – 2020. – Volume 23, issue 1. – P. 77–92.
- Gomes, M.V.T. Phytoremediation of water contaminated with mercury using Typha domingensis in constructed wetland / M. V. T. Gomes, R. R. de Souza, V. S. Teles, E. Araújo Mendes, // Chemosphere. – 2014. – Vol. 103. – P. 228–233.
- Saranya, K. Bioremediation of mercury by vibrio fluvialis screened from industrial effluents / K. Saranya, A. Sundaramanickam, S. Shekhar, S. Swaminathan, T. Balasubramanian // Biomed Res. Int. – Volume 2017. – Article ID 6509648. https://doi.org/10.1155/2017/6509648
- Chiarle, S. Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption / S. Chiarle, M. Ratto, M. Rovatti // Water Research. – 2000. 34(11). – P. 2971–2978.
- Zhang, F.-S. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge / F.-S. Zhang, J. O. Nriagu, H. Itoh // Water Res. – 2005, 39. – P. 389–395.
- Chojnacki, A. The application of natural zeolites for mercury removal: From laboratory tests to industrial scale / A. Chojnacki, K. Chojnacka, J. Hoffmann, H. Górecki // Miner. Eng. – 2004. 17. – P. 933–937.
- Azimi, A. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review / A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, M. Ansarpour // ChemBioEng Rev. – 2017. 4 – P. 37–59
- Arkhangelsky, E. Nanoparticles as a Powerful Tool for Membrane Pore Size Determination and Mercury Removal / E. Arkhangelsky, V. Inglezakis, V. Gitis, A.V. Korobeinyk // Chapter in book: Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment. – P. 63–86.
- Gottardi, G. Mineralogy and crystal chemistry of zeolites in: Sand / G. Gottardi, L. Mumpton, F. (eds.) // Natural Zeolites, Oxford: Pergamon. – 1978. – P. 31–442.
- Gottardi, G.; Galli, E.Natural zeolites, Berlin: Springer-Verlag, 1985. Passaglia, E.; Sheppard, R. A.: The crystal chemistry of zeolites, in:Bish, D. L.; Ming, D. W. (eds.): Natural zeolites: Occurrence, properties, applications: Reviews in mineralogy and geochemistry (45), Washington, DC: Mineralogical Society of America. – 2001 – P. 69–1164.
- Deer, W. A.; Howie, R.; Wise, W. S.; Zussmann, J.: Rock forming minerals Volume 4B: Framework silicates: Silica minerals, Feldspathoids and the Zeolites, London: Geological Society of London, 2004.
- Syed Salman, Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review / Syed Salman Bukhar, Jamshid Behin, Hossein Kazemian, Sohrab Rohani // Fuel 140 (2015). – P. 250–266.
- Luiz Fernando Oliveira Maia, Removal of mercury (II) from contaminated water by gold-functionalised Fe₃O₄

magnetic nanoparticles / Luiz Fernando Oliveira Maia, Mayra Soares Santos, Thainá Gusmão Andrade, Rodrigo de Carvalho Hott, Márcia Cristina da Silva Faria, Luiz Carlos Alves Oliveira, Márcio César Pereira & Jairo Lisboa Rodrigues. // Environmental Technology. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1515989

- Liu, Y. Reusable DNA-functionalized-graphene for ultrasensitive mercury (II) detection and removal. Biosens / Liu, Y., Wang, X., Wu, H. // Biosensors and Bioelectronics. – 2017. – Volume 87. – P. 129–135.
- Vassilis J. Inglezakis, Magnetic Fe₃O₄-Ag0 Nanocomposites for Effective Mercury Removal from Water / Vassilis J. Inglezakis, Aliya Kurbanova, Anara Molkenova, Antonis A. Zorpas and Timur Sh. Atabaev // Sustainability. – 2020, 12, 5489. https://doi.org/10.3390/su12135489.
- 16. Li Xian-bo, Ye Jun-jian, Liu Zhi-hong, Qiu Yue-qin, Li Long-jiang, Mao Song, Wang Xian-chen, Zhang Qin, Microwave digestion and alkali fusion assisted hydrothermal synthesis of zeolite from coal fly ash for enhanced adsorption of Cd(II) in aqueous solution. - J. Cent. South Univ. (2018) 25: 9–20, https://doi.org/10.1007/s11771-018-3712-0
- Zhandos Tauanov, Dhawal Shah, Vassilis Inglezakis, Prashant K. Jamwal Hydrothermal synthesis of zeolite production from coal fly ash: A heuristic approach and its optimization for system identification of conversion. – Journal of Cleaner Production 182 (2018) 616 – 623.
- Tunde V. Ojumu, Pieter W. Du Plessis, Leslie F. Petrik, Synthesis of zeolite A from coal fly ash using ultrasonic treatment – A replacement for fusion step Ultrasonics Sonochemistry 31 (2016) 342–349.

ФЬЮЖН ӘДІСПЕН АЛЫНҒАН СУДАН СЫНАПТЫ ЖОЮ ҮШІН НАНОКОМПОЗИТТІК ЦЕОЛИТТЕРДІҢ СИПАТТАМАСЫ

А. Сатаева^{1,2)}, Ж. Тауанов^{1,3)}, Ұ. Жантикеев^{1,3)} А. Бәйменов^{1,3)}, С. Азат^{1,3,4)}, И. Аллан³⁾

 «Жалын» ЖШС, Алматы, Қазақстан
 ²⁾ Назарбаев Университеті, National laboratory Astana, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
 ³⁾ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Химия және химиялық технология факультеті, Алматы, Қазақстан

⁴⁾ К.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

Мақалада Фьюжн әдісімен көмір күлінен (КК) алынған жаңа композициялық материалдарды әзірлеу нәтижелері берілген.

Композиттік материалдар күміс нанобөлшектерімен легирленген және XRD, SEM-EDS, XRF сияқты кеңейтілген сипаттама әдістерімен сипатталады. КК негізінде синтетикалық цеолиттерді алу барысында цеолиттерді сулы ортадан тазартқанда сынаппен тез байланыстыру және физика-химиялық қасиеттерін жақсарту үшін құрылымдық модификация жүргізілді. Синтезделген нанокомпозиттер рН әртүрлі сулы ерітінділерден Hg жою үшін пайдаланылды. Синтетикалық цеолиттер үшін адсорбциялық қабілетінің тепе-теңдігі шамамен 2 аптадан кейін пайда болады, ал бастапқы КК үшін бір ай ішінде жетеді. Алдын ала нәтижелер ерітіндіден сынаптың айтарлықтай жоғары жойылуын 80-ден 90% -ға көрсетеді.

Түйін сөздер: адсорбция; сынап, цеолиттер, синтезделген нанокомпозитте, ұшпа күл.

CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE ZEOLITES FOR MERCURY REMOVAL FROM WATER PRODUCED BY THE FUSION METHOD

A. Satayeva^{1,2)}, Zh. Tauanov^{1,3)}, U. Zhantikeev^{1,3)}, A. Baimenov^{1,3)}, S. Azat^{1,3,4)}, I. Alan³⁾

¹⁾ Zhalyn LLP, Almaty, Kazakhstan

²⁾ Nazarbayev University, National Laboratory Astana, Nur-Sultan, Kazakhstan
 ³⁾ Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Almaty, Kazakhstan
 ⁴⁾ Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satbayev, Almaty, Kazakhstan

The article presents the results of the development of new composite materials obtained from coal fly ash (CFA) by the Fusion method.

The composite materials are doped with silver nanoparticles and characterized using advanced characterization methods, namely XRD, SEM-EDS, XRF. In the course of obtaining synthetic zeolites based on CFA, structural modification was carried out to quickly bind zeolites with mercury when it was removed from the aqueous medium and improve the physicochemical properties. The synthesized nanocomposites were used to remove Hg from aqueous solutions with different pH. It was found that the equilibrium of the adsorption capacity for synthetic zeolites occurs after about 2 weeks, while for the original CFA it is reached within a month. Preliminary results show a significantly high removal of mercury from the solution – from 80 to 90% of mercury ions.

Keywords: adsorption; mercury, zeolites, synthesized nanocomposites, fly ash.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-75-81</u> УДК 621.039.68

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЕЙ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЙ УСТАНОВКЕ ТОКАМАК КТМ

А.Г. Коровиков, В.В. Яковлев, А.Т. Избасханова

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

E-mail для контактов: korovikov@nnc.kz

В статье освещены вопросы возникновения ионизирующих излучений на электрофизических установках, их свойства, обоснована необходимость оснащения установки токамак КТМ стационарной, автоматизированной системой контроля радиационных полей, предложен набор инженерных решений, основанных на результатах анализа данных радиационного контроля и общих требованиях радиационной безопасности. Показано, что предложенные решения позволят обеспечить регистрацию процесса возникновения и параметров ионизирующих излучений, а также осуществлять контроль радиационной обстановки при проведении экспериментальных работ на установке токамак КТМ.

Ключевые слова: токамак КТМ, ионизирующие излучения, радиационный контроль, радиационная безопасность, дозиметр; плазма.

Введение

Токамак КТМ – научно-исследовательская электрофизическая тороидальная установка, для которой, техническим проектом предусмотрены следующие параметры плазмы: ток 750 кА, длительность разряда до 5 с, температура от 1 до 3 кэВ (электронная температура 3,4 \cdot 10⁷ K), плотность 5 \cdot 10¹⁹ м⁻³. Основным назначением установки является получение высокотемпературной водородной плазмы, потоки частиц и энергии от которой будут использоваться для исследования кандидатных материалов первой стенки термоядерных реакторов. Плазма в токамаке КТМ удерживается не стенками камеры, а специально создаваемым комбинированным магнитным полем.

Ионизирующие излучения на электрофизических установках (токамаках)

Основная проблема для установок подобного типа заключается в том, что плазменные процессы зависят от множества факторов и вследствие этого сложно управляемы. С ростом температуры плазмы, будет увеличиваться и скорость частиц в плазме. Опаснее всего, когда плазма внезапно охлаждается и касается стенки реактора. Это так называемый срыв плазмы. Во время срыва, то есть резкого охлаждения плазмы, падает ее проводимость, и кольцевой ток плазмы стремится уменьшиться, но из-за большого количества металла вокруг (стенки вакуумной камеры, различные металлические конструкции и т.п.) возникают наведенные токи в разных частях установки. Они индуцируют вихревое электрическое поле, препятствуя снижению тока плазмы. Это вихревое поле гораздо мощней, чем постоянное электрическое поле самой плазмы. Благодаря вихревому полю быстрые электроны разгоняются до субсветовых скоростей и могут переносить большую часть тока плазмы. Чем меньше плотность плазмы и выше температура электронов, тем при меньших значениях электрического поля возможно ускоренное убегание электронов [1].

Неупругое рассеяние электронов в электрическом поле ионов с потерей энергии, превращается в электромагнитное излучение. Это так называемое тормозное излучение электронов – главный источник излучения плазмы при очень высокой электронной температуре. Излучение имеет сплошной спектр. Причиной значительного тормозного излучения также может быть тепловое движение в горячей разреженной плазме (с температурой от 10⁵ до 10⁶ К и выше). Элементарные акты тормозного излучения, обусловлены столкновениями заряженных частиц, из которых состоит плазма. Тормозное излучение плазмы с электронной температурой более 10⁴ К находится в инфракрасной и видимой частях спектра, а с температурой более 10⁶ К в рентгеновском диапазоне. Учитывая, что в установке температура плазмы будет находиться в диапазоне от 1,5 до 3 кэВ при плотности плазмы $10^{19} \,\mathrm{m}^{-3}$, следует рассматривать ионизирующие излучения за пределами вакуумной камеры, особенно при срывах тока плазмы, в рентгеновском и гамма спектpax.

Рекомбинационное излучение возникает при захвате электрона ионом, при этом освобождается энергия, равная сумме кинетической энергии свободного электрона и его энергии связи. В плазме с относительно невысокой электронной температурой рекомбинационное излучение будет преобладать над тормозным излучением, а при больших значениях электронной температуры значительный вклад будет вносить тормозное излучение.

В магнитном поле, при достаточно высоких температурах в плазме, генерируется еще один вид электромагнитного излучения – синхротронное. В отличие от тормозного и рекомбинационного излучений синхротронное имеет значительно большую длину волны, находящуюся в миллиметровой области. Энергия и частотный спектр излучения зависит от многих факторов, так, например, присутствие в плазме даже очень незначительной примеси тяжелых ионов приводит к резкому возрастанию интенсивности излучения [2, 3].

Электромагнитное излучение имеет широкий спектр энергий и различные источники: гамма-излучение атомных ядер и тормозное излучение ускоренных электронов и др. Электромагнитное излучение становится ионизирующим, когда энергия кванта излучения превышает 13 эВ - столько нужно для ионизации атома водорода. Энергии квантов ультрафиолета недостаточно, чтобы серьезно ионизировать глубокие слои вещества, поэтому к ионизирующему излучению относят рентгеновские фотоны и гаммакванты. Рентгеновское излучение лежит в диапазоне длин волн от 10 до 10⁻³ нм, что по энергии фотонов соответствует области от 100 эВ до 250 кэВ. При этом фотоны в синхротронном излучении (тормозном спектре) могут обладать энергией больше 1 МэВ.

Если протекание термоядерных реакций в плазме характеризуется отсутствием «порога» реакции и пространственной симметрией вылетающих нейтронов, то для ускорительных режимов со срывом тока плазмы параметры фотонейтронного излучения целиком определяются генерирующим его тормозным излучением и физикой взаимодействия электронов с «мишенью», каковой является стенка камеры или дивертор [4]. Ускорительные режимы ожидаются на всех этапах исследований, особенно при работе с плазмой круглого сечения, но также и после формирования диверторной конфигурации.

При больших энергиях тормозящихся заряженных частиц, тормозное рентгеновское излучение переходит в энергетический диапазон гамма-излучения. Тормозное гамма-излучение, как и тормозное рентгеновское излучение, характеризуется сплошным спектром, верхняя граница которого совпадает с энергией заряженной частицы, например, электрона [5].

Конструкционной особенностью установки КТМ является наличие подвижного подъемно-диверторного устройства. Это создает трудности в прогнозировании энергетических спектров излучений и их распространения. Наличие различных тестируемых материалов в токамаке КТМ также может привести к увеличению содержания ионов тяжелых металлов в плазме и, следовательно, к возрастанию мощности тормозного излучения в десятки и сотни раз, что соответственно приведет и к увеличению мощности ионизирующего излучения. Несмотря на то, что скорость генерации убегающих электронов достигает максимальных значений именно в начальные моменты разряда, максимальную энергию они набирают спустя некоторое время. Всплески рентгеновского излучения, соответствующие выходу электронного пучка на стенку камеры, появляются через ~30 мс.

В ходе проведения экспериментов с получением плазмы на токамаке КТМ необходимо с достаточной точностью определять параметры возникающих ионизирующих излучений за пределами вакуумной камеры с целью соблюдения требований нормативных правовых актов Республики Казахстан (далее – НПА РК) и выработки мер безопасности. Данные о характере, распределении радиационных полей и воздействии ионизирующих излучений могут быть использованы, как при исследовании материалов, помещаемых в вакуумную камеру, так и при выборе оборудования, приборов, размещаемых за ее пределами.

КОНТРОЛЬ И ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ПОЛЕЙ ТОКАМАКА КТМ

Для контроля и оценки распределения, регистрации параметров радиационных полей на установке, а также с целью характеризации ионизирующих излучений была решена задача, состоящая из нескольких направлений, требующих проведения оценок и анализа полученных данных, позволяющая сделать выводы о радиационных полях и выработать рекомендации по обеспечению радиационной безопасности при проведении экспериментальных работ на токамаке КТМ.

В качестве первого направления в решении задачи рассмотрены варианты размещения приборов радиационного контроля исходя из условий равномерного распределения ионизирующих излучений по всему объему помещения 1 (центральный реакторный зал). Вакуумная камера токамака КТМ, в которой формируется и удерживается плазма, генерирующая электромагнитные излучения, оснащена десятью экваториальными патрубками, предназначенными для установки высокочастотных антенн, для подключения систем диагностики и другого технологического оборудования. Патрубки являются своеобразными каналами вывода излучений. Излучение от участков стенок вакуумной камеры между экваториальными патрубками, в большей степени поглощается витками тороидальной обмотки магнитной системы и элементами силовой структуры.

Приборы радиационного контроля были размещены в экваториальной плоскости вакуумной камеры напротив экваториальных патрубков (3-й, 9-й, 13й и 17-й сектора) на расстоянии до 5 м, а также в местах с наиболее вероятным при проведении экспериментов жёстким рентгеновским излучением и в помещениях смежных с помещением 1 в количестве 14 точек контроля (дозиметры, отмеченные номером 1) и еще 9 точек контроля с разнесением их по геометрии с учетом размеров установки по четырем уровням: -2,6 м, -1,6 м, +2,0 м, +3,0 м (дозиметры, отмеченные номерами 2–5) (рисунок 1).





Рисунок 1. Схема размещения дозиметров в лабораторном здании и здании токамака КТМ (1 этап)

Результаты первого этапа радиационного контроля после проведения 12 пусков в 1–2 квартале 2021 года суммарной продолжительностью 2,081 секунд показали наличие радиационных полей в помещении 1 и смежных с ним помещениях. Средняя накопленная доза составила 0,71 мЗв [6, 7]. При этом радиационные поля в лабораторном здании были на уровне естественного радиационного фона.

Целью второго этапа исследования являлось определение зависимости накопленной дозы от продолжительности пуска и режимов энергетических нагрузок токамака КТМ. В последующих экспериментальных кампаниях 2021–2022 гг. было сокращено количество точек контроля до 8 шт., а снятие показаний с приборов радиационного контроля, производилось после каждой группы пусков независимо от условий их проведения и достигнутых результатов. Дозиметры размещали напротив зазоров между катушками продольного поля на высоте вертикального центра вакуумной камеры в точках 1–8 (рисунок 2).



а) вертикальное расположение



Рисунок 2. Схема размещения дозиметров (2 этап)

Анализ усредненных зарегистрированных данных показал нелинейную зависимость накопленной дозы от интегральной длительности разряда, а также не симметричное распределение излучения в вакуумной камере (рисунок 3) [8–16]. Уровень и пространс-

твенное распределение зависят от множества параметров: характера разряда, максимального тока, наличия срывов тока и неустойчивостей, давления рабочего газа, примесей в плазме и т.д. [17]



Рисунок 3. Изменение накопленной дозы от интегральной длительности разряда

ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СТАЦИОНАРНОЙ, АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ КОНТРОЛЯ РАДИАЦИОННЫХ ПОЛЕЙ ТОКАМАКА КТМ

На основании результатов радиационного контроля во время проведения экспериментальных компаний с получением плазмы на токамаке КТМ, а также учитывая конструктивные особенности установки были определены технические требования к стационарной автоматизированной системе контроля радиационных полей (далее – СКРП) и пространственному размещению приборов и детекторов радиационного контроля входящих в ее состав.

Основной целью СКРП является организация непрерывного автоматизированного процесса контроля импульсных излучений токамака КТМ в условиях динамичных, быстроменяющихся процессах, в зависимости от режимов работы установки и расположения исследуемых устройств, а также оперативного представления информации от каждого блока детектирования в любой момент времени.

С целью выбора технических и программных средств для первого этапа создания системы контроля радиационных полей был проведен обзор рынка детекторов рентгеновского и гамма-излучения, импульсных систем радиационного контроля на предмет их соответствия выработанным требованиям (минимальная длительность импульса, частотные спектры электромагнитных излучений, количество точек контроля, масштабирование и др.), а также определено пространственное размещение детекторов. При выборе детекторов излучений, принималось во внимание, быстродействие - частота повторения импульсов не менее 10 имп/с, длительность от 10 до 20 нс, диапазон измерений средней мощности амбиентного эквивалента дозы импульсного излучения ионизирующих излучений от 0,1 мкЗв/ч до 10 Зв/ч, диапазон энергий от 15 кэВ до 10 МэВ.

На следующем этапе развития системы планируется расширение регистрируемого спектра излучений, а именно дооснащение системы нейтронными детекторами.

Заключение

Данные, впервые полученные на токамаке КТМ, показали наличие радиационных полей в помещении 1 здания КТМ и смежных помещениях. При этом радиационные поля в лабораторном здании были на уровне естественного радиационного фона.

Уровень и пространственное распределение зависят от множества параметров и требуют дальнейшего изучения. Для регистрации параметров полей и синхронизации измерений с системой регистрации физических диагностик токамака КТМ необходимо проектирование и приобретение стационарной, автоматизированной системы контроля радиационных полей. В работе определены требования по ключевым параметрам системы и сформулированы основные инженерные решения. СКРП обеспечит необходимые измерения и регистрацию параметров и позволит контролировать состояние радиационной обстановки во время проведения экспериментальных работ на установке токамак КТМ.

Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Научно-техническое обеспечение экспериментальных исследований на казахстанском материаловедческом токамаке КТМ» (ИРН – BR09158585).

ЛИТЕРАТУРА

- Исследование процесса формирования плазменного шнура токамака КТМ в режиме омического нагрева: отчет о НИР (итоговый) / Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК; рук. Б.Ж. Чектыбаев. – Курчатов, 2021. – 114 с. – Гос. инв. № 0220РК00106.
- Арцимович Л.А. Избранные труды «Атомная физика и физика плазмы» // Москва. – 1978. – С. 304.
- Сивухин Д.В. Кулоновские столкновения в полностью ионизованной плазме // Вопросы теории плазмы – Москва. – 1964. – Вып. 4. – С. 81–187.
- Хрипунов В.И. Оценка источников и полей излучения на установке Т-15МД // ВАНТ «Термоядерный синтез» – Москва. – 2020. – Т. 43. – Вып. 1. – С. 9–38.

- Бекман И. Н. Атомная и ядерная физика: радиоактивность и ионизирующие излучения // учебник для среднего профессионального образования 2-е изд., испр. и доп. Москва: Издательство Юрайт, 2020. С. 493.
- «Оперативный журнал оператора пульта общего управления ТОКАМАКА КТМ», рег. № 17-280-19 (журнал №3) от 01.03.2018 г.
- 7. Акт радиационного контроля КТМ «ТОКАМАК» за I и II кварталы 2021 года, рег. № 31-440-02/1408вн от 01.07.2021 г.
- Акт радиационного контроля установки КТМ во время проведения пусков 29.11.2021 г., рег. № 31-440-02/2875вн от 13.12.2021 г.
- Акт радиационного контроля установки КТМ во время проведения пусков 06.12.2021 г., рег. № 31-440-02/2909вн от 20.12.2021 г.
- Акт радиационного контроля установки КТМ во время проведения пусков 07.12.2021 г., рег. № 31-440-02/2993вн от 29.12.2021 г.
- Акт радиационного контроля установки КТМ во время проведения пусков 29.06.2022 г., рег. № 31-440-02/1339вн от 08.07.2022 г.
- Акт радиационного контроля установки КТМ во время проведения пусков 30.06.2022 г., рег. № 31-440-02/1340вн от 08.07.2022 г.
- Акт радиационного контроля установки КТМ во время проведения пусков 01.07.2022 г., рег. № 31-440-02/1341вн от 08.07.2022 г.
- 14. Акт радиационного контроля установки КТМ во время проведения пусков 02.07.2022 г., рег. № 31-440-02/1342вн от 08.07.2022 г.
- Акт радиационного контроля установки КТМ во время проведения пусков 04.07.2022 г., рег. № 31-440-02/1343вн от 08.07.2022 г.
- 16. Акт радиационного контроля установки КТМ во время проведения пусков 05.07.2022 г., рег. № 31-440-02/1344вн от 08.07.2022 г.
- Заверяев В.С., Бритвич Г.И., Лебедев В.И., Луканин В.С. Исследование полей ионизирующих излучений на термоядерной установке Токамак-10 // Атомная энергия. – 1985. – Т. 59. – № 6. – С. 432–436.

REFERENCES

 Issledovanie protsessa formirovaniya plazmennogo shnura tokamaka KTM v rezhime omicheskogo nagreva: otchet o NIR (itogovyy) / Filial "Institut Atomnoy Energii" RGP NYaTs RK; ruk. B.Zh. Chektybaev. – Kurchatov, 2021. – 114 p.– Gos. inv. No. 0220RK00106.

- Artsimovich L.A. Izbrannye trudy "Atomnaya fizika i fizika plazmy" // Moscow. – 1978. – P. 304.
- Civukhin D.V. Kulonovskie stolknoveniya v polnosťyu ionizovannoy plazme // Voprosy teorii plazmy – Moscow. – 1964. – Issue 4. – P. 81–187.
- Khripunov V.I. Otsenka istochnikov i poley izlucheniya na ustanovke T-15MD // VANT "Termoyadernyy sintez" – Moscow. – 2020. – T. 43. – Issue 1. – P. 9–38.
- Bekman I. N. Atomnaya i yadernaya fizika: radioaktivnost' i ioniziruyushchie izlucheniya // uchebnik dlya srednego professional'nogo obrazovaniya – 2-e izd., ispr. i dop. – Moscow: Izdatel'stvo Yurayt, 2020. – P. 493.
- "Operativnyy zhurnal operatora pul'ta obshchego upravleniya TOKAMAKA KTM", reg. No. 17-280-19 (zhurnal №3) ot 01.03.2018 g.
- Akt radiatsionnogo kontrolya KTM "TOKAMAK" za I i II kvartaly 2021 goda, reg. No. 31-440-02/1408vn ot 01.07.2021 g.
- Akt radiatsionnogo kontrolya ustanovki KTM vo vremya provedeniya puskov 29.11.2021 g., reg. No. 31-440-02/2875vn ot 13.12.2021 g.
- Akt radiatsionnogo kontrolya ustanovki KTM vo vremya provedeniya puskov 06.12.2021 g., reg. No. 31-440-02/2909vn ot 20.12.2021 g.
- Akt radiatsionnogo kontrolya ustanovki KTM vo vremya provedeniya puskov 07.12.2021 g., reg. No. 31-440-02/2993vn ot 29.12.2021 g.
- Akt radiatsionnogo kontrolya ustanovki KTM vo vremya provedeniya puskov 29.06.2022 g., reg. No. 31-440-02/1339vn ot 08.07.2022 g.
- Akt radiatsionnogo kontrolya ustanovki KTM vo vremya provedeniya puskov 30.06.2022 g., reg. No. 31-440-02/1340vn ot 08.07.2022 g.
- Akt radiatsionnogo kontrolya ustanovki KTM vo vremya provedeniya puskov 01.07.2022 g., reg. No. 31-440-02/1341vn ot 08.07.2022 g.
- Akt radiatsionnogo kontrolya ustanovki KTM vo vremya provedeniya puskov 02.07.2022 g., reg. No. 31-440-02/1342vn ot 08.07.2022 g.
- Akt radiatsionnogo kontrolya ustanovki KTM vo vremya provedeniya puskov 04.07.2022 g., reg. No. 31-440-02/1343vn ot 08.07.2022 g.
- Akt radiatsionnogo kontrolya ustanovki KTM vo vremya provedeniya puskov 05.07.2022 g., reg. No. 31-440-02/1344vn ot 08.07.2022 g.
- Zaveryaev V.S., Britvich G.I., Lebedev V.I., Lukanin V.S. Issledovanie poley ioniziruyushchikh izlucheniy na termoyadernoy ustanovke Tokamak-10 // Atomnaya energiya. – 1985. – T. 59. – No. 6. – P. 432–436.

КТМ ТОКАМАГЫНЫҢ ЭЛЕКТРОФИЗИКАЛЫҚ ҚОНДЫРҒЫСЫНДА ИОНДАУШЫ СӘУЛЕЛЕНУ ӨРІСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

А.Г. Коровиков, А.Т. Ізбасқанова, В.В. Яковлев

КР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазахстан

Мақалада электрофизикалық қондырғыларда иондаушы сәулелердің пайда болу мәселелері, олардың қасиеттері, КТМ токамак қондырғысын стационарлық, радиациялық өрістерді бақылаудың автоматтандырылған жүйесімен жарақтандыру қажеттілігі негізделген, радиациялық бақылау деректерін талдау нәтижелері мен радиациялық қауіпсіздіктің жалпы талаптарына негізделген инженерлік шешімдер жиынтығы ұсынылған. Ұсынылған шешімдер иондаушы сәулелердің пайда болу процесі мен параметрлерін тіркеуді қамтамасыз етуге, сондай-ақ КТМ токамак қондырғысында эксперименттік жұмыстар жүргізу кезінде радиациялық жағдайды бақылауды жүзеге асыруға мүмкіндік беретіні көрсетілген.

Түйін сөздер: КТМ токамагы, иондаушы сәулелену, радиациялық бақылау, радиациялық қауіпсіздік, дозиметр, плазма.

INVESTIGATION OF IONIZING IRRADIATION FIELDS AT THE KTM TOKAMAK ELECTROPHYSICAL INSTALLATION

A.G. Korovikov, A.T. Izbaskhanova, V.V. Yakovlev

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

The paper highlights the issues of the ionizing radiation occurrence at electrophysical installations, their properties, substantiates, the need to equip the KTM Tokamak installation with a stationary, automated radiation field monitoring system, offers a set of engineering solutions based on the results of the analysis of irradiation monitoring data and general irradiation safety requirements. It is shown that the proposed solutions will allow recording the process of occurrence and parameters of the ionizing irradiation, as well as monitoring the irradiation situation during the experimental work on the KTM Tokamak installation.

Keywords: KTM Tokamak, ionizing irradiation, irradiation control, irradiation safety, dosimeter, plasma.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-82-87</u> УДК 54.548.4

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ИНЕРТНЫХ МАТРИЦАХ ПО ТИПУ CER-CER НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<u>И.Е. Кенжина^{1,2)}</u>, А.А. Шаймерденов^{1,3)}, А.У. Толенова¹⁾, С.К. Аскербеков^{1,3}, А.Л. Козловский^{1,3)}

¹⁾ Satbayev University, Алматы, Казахстан
 ²⁾ Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан
 ³⁾ Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан

E-mail для контактов: kenzhina@physics.kz

Целью данной работы является изучение процессов фазообразования в образцах (1-х)ZrO₂ - хAl₂O₃ керамик в зависимости от вариации компонент оксидов, а также установлению изменения структурных параметров и степени кристалличности. Выбор в качестве основы для инертных матриц ядерного топлива по типу cer-cer оксидов циркония и алюминия обусловлен их физико-химическими, структурными и механическими свойствами, совокупность которых позволит получить новый тип керамик, обладающий большим потенциалом в области ядерного топлива. Данные оксидные соединения обладают высокой термической стабильностью и устойчивостью к воздействию высоких температур, что также позволяет использовать их в качестве основы для дисперсного ядерного топлива для высокотемпературных ядерных реакторов нового поколения. Для получения керамик на основе оксидных соединений был выбран метод механохимического перемалывания с последующим термическим отжигом. Выбор условий перемалывания, а также последующего термического отжига был выбран для инициализации процессов фазовых превращений и структурных изменений в результате термического воздействия и частичной релаксации инициированных при перемалывании деформационных искажений и метастабильных формирований. В качестве основного метода изучения процессов фазообразования и структурных изменений был выбран метод рентгеновской дифракции. В ходе проведенных исследований было установлено, что добавление оксида алюминия приводит к структурному упорядочению основной моноклинной фазы ZrO2, а также формированию твердых растворов замещения и внедрения. При равной концентрации компонент оксидов с помощью метода рентгенофазового анализа было установлено полиморфное фазовое превращение в диоксиде циркония, наличие которого свидетельствует о процессах фазовых трансформаций, возникающих при добавлении оксида циркония и изменения процессов фазообразования.

Ключевые слова: инертные матрицы, процессы фазообразования, оксидные керамики, циркалой, фазовые превращения.

Введение

Одним из способов решения энергетического дисбаланса и ухода от зависимости от углеводородного сырья является развитие ядерной энергетики и увеличение ее вклада в мировой энергетический сектор. В этой связи большое внимание в последние несколько лет уделяется исследованиям и поиску практических и технологических решений, связанных с разработками новых видов ядерного топлива, а также реакторов нового поколения. Основными направлениями в данных исследованиях являются поиск возможностей перехода от традиционного ядерного топлива к дисперсному, замены топлива из диоксида урана на плутониевое топливо, а также возможностям повышения степени выгорания топлива и КПД ядерных реакторов [1, 2].

Решение данной задачи в последние несколько лет рассматривается переход от традиционных твэлов к дисперсному ядерному топлива, ключевой концепцией которого является размещение плутония в инертной матрице на основе оксидных или нитридных соединений [3, 4]. В случае разработки и дальнейшего использования подобной концепции дисперсного ядерного топлива большое внимание должно быть уделено материалам, использующимся в качестве инертной матрицы [5]. Основными требованиями к данным материалам являются: высокая совместимость с большинством конструкционных материалов, высокие показатели прочностных и теплофизических характеристик, устойчивость к тепловому расширению и полиморфным превращениям в случае внешних воздействий, радиационная стойкость и инертность к процессам, связанным с накоплением радиационно-индуцированных дефектов [6, 7]. Также в последнее время одним из требований к материалам инертных матриц является показатель температуры плавления и устойчивости к температурному нагреву в течение длительного времени. Это требование обусловлено переходом к новым типам реакторных установок, которые будут работать при более высоких температурах.

Для решения всех вышеуказанных требований, как правило, в качестве основы инертных матриц используют тугоплавкие оксидные соединения, а также их смеси, что позволяет совместить положительные качества оксидных соединений и получить материал, обладающий большими перспективами использования в качестве дисперсного ядерного топлива [8–10].

Наиболее перспективными из известных оксидных соединений в данном направлении можно выделить диоксид циркония или циркалойные керамики, которые в силу совокупности своих свойств являются одними из кандидатных материалов для инертных матриц дисперсного ядерного топлива. Однако, не смотря на ряд преимуществ циркалойных керамик, существующая проблема устойчивости к полиморфным превращениям в результате внешних воздействий достаточно сильно ограничивает спектр их применения [11-13]. Для устранения данного недостатка, в ряде работ было предложено использовать стабилизирующие добавки на основе оксидов иттрия, церия и алюминия, добавление которых приводит к стабилизации и повышению устойчивости к полиморфным превращениям [14, 15].

Анализируя все вышесказанное основной целью данной работы является изучение процессов фазообразования в $(1-x)ZrO_2 - xAl_2O_3$ керамиках, а также определения структурных параметров в зависимости от вариации компонент состава керамик. В этой связи в качестве объектов исследования были выбраны композиционных керамик по типу сег-сег на основе соединений циркалоя допированного оксидом алюминия. В свою очередь, полученные результаты в дальнейшем позволят интерпретировать результаты прочностных и механических свойств керамик в зависимости от фазового состава и степени их структурного упорядочения.

Экспериментальная часть

Для синтеза керамик по типу сег-сег на основе соединений циркалоя допированного оксидом алюминия были использованы порошки микронного размера ZrO_2 и Al_2O_3 приобретенные у компании Sigma Aldrich (США). Химическая чистота используемых порошков для синтеза составила 99,95%. Синтез керамик осуществлялся путем варьирования компонент состава (1-х) $ZrO_2 - xAl_2O_3$ в диапазоне x=0,1– 0,5 моль.

Синтез керамик был осуществлен с применением механохимического метода, заключающегося в перемалывании исходных порошков в заданном мольном соотношении в планетарной мельнице. Для перемалывания была использована планетарная мельница PULVERISETTE 6 classic line (Fritsch, Германия) в качестве мелющего стакана был использован стакан объемом 80 мл из карбида вольфрама, использование которого обусловлено необходимостью избегания в процессе перетирания смесей попадания примесей, обладающих повышенной твердостью. Соотношение исходной смеси и мелющих шаров составило 2:1. Перемалывание осуществлялось в течение 30 минут при скорости помола 250 оборотов в минуту. После перемалывания полученные смеси порошкообразного вида были отожжены в муфельной печи при температуре 1500 °С (скорость нагрева 10 °С /мин) в течение 8 часов с последующим остыванием вместе с печью в течение 24 часов.

Исследование фазового состава синтезированных керамик в зависимости от концентрации и соотношения компонент оксидов было проведено методом рентгеновской дифракции, реализованной с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра D8 Advance ECO (Bruker, Germany). Съемка дифрактограмм осуществлялась в геометрии Брегг-Брентано, в угловом диапазоне $2\theta = 20 - 90^{\circ}$, с шагом 0.05° и временем набора спектра в точке 1,5 с. Для расшифровки полученных дифрактограмм, а также определения фазового состава и структурных параметров использовано программное обеспечение было DiffracEVA v. 4.2. Для уточнения фаз была использована база данных PDF-2 (2016). Уточнение параметров кристаллической решетки проводилось с использованием аппроксимирующих функций Нельсона-Тейлора.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены результаты фазового анализа исследуемых керамик в зависимости от соотношения компонент, использующихся для синтеза. В качестве образца сравнения представлена рентгеновская дифрактограмма ZrO₂ отожженного при температуре 1500 °C при тех же условиях, что и образцы смешанного состава.

Анализ образца ZrO₂, выбранного в качестве образца для сравнения после термического отжига показал, что отжиг керамик ZrO2 при температуре 1500 °С (0,55T_{пл}) не приводит к фазовым полиморфным превращениям, а также на дифрактограмме не установлено наличие каких – либо рефлексов, характерных для примесных фаз. Полученные данные свидетельствуют о том, что в чистом виде ZrO2 керамики сохраняют моноклинную структуру (пространственная сингония P121/c1(14)) при температуре отжига равной половине температуры плавления. При этом уменьшение параметров кристаллической решетки (см. данные в таблице) для отожженного образца в сравнении с эталонными значениями, свидетельствуют о том, что отжиг приводит к инициализации процессов структурного упорядочения и частичного снятия деформационных искажений и напряжений в кристаллической решетке.

Анализ представленной рентгеновской дифрактограммы образца с содержанием 0,1 моль Al₂O₃ показал, что основные рефлексы, характерные для моноклинной фазы ZrO₂. Однако наблюдаемые рефлексы при 2θ =25,653°, 35,372°, 52,992° и 57,548° характерны для фазы Al₂O₃ (пространственная сингония R-3c(167)) с гексагонального типа кристаллической решетки. Наличие данных рефлексов, а также их форма, свидетельствует о том, что в процессе механохимического синтеза и последующего термического отжига происходит формирование структуры, содержащей включения в виде твердого раствора Al₂O₃ без образования сложных оксидов или шпинельного типа структур. При этом оценка вкладов площадей рефлексов показала, что соотношение фаз ZrO₂ : Al₂O₃ для исследуемого образца составило 89:11%, что в целом имеет хорошее согласие с мольным соотношением исходных компонент, использующихся для синтеза. Также стоит отметить, что, как и в случае исходного образца, для исследуемого состава наблюдается структурное упорядочение, которое выражается в уменьшении параметров кристаллической решетки, а также ее объема, свидетельствующее о снижении кристаллической плотности и степени структурного разупорядочения.

В случае увеличения компоненты Al_2O_3 в составе керамик, подвергнутых термическому отжигу, наблюдается увеличение интенсивности дифракционных рефлексов, характерных для фазы Al_2O_3 , что свидетельствует об увеличении ее вклада в структуре. При этом при 2θ =35,304°, 45,599° и 59,945° обнаружены дифракционные рефлексы, характерные для кубической фазы AlZr₃ (пространственная сингония Pm-3m(221)), характерной для формирования фаз по типу твердого раствора. Оценка вкладов дифракционных рефлексов, характерных для данной фазы, показал, что ее содержание составляет не менее 4%. Вклад фазы Al₂O₃ составил более 20%, что в совокупности с вкладом фазы AlZr₃, составляет ¹/₄ от общего объема, приходящихся на примесные формирования. В свою очередь формирование кубической фазы AlZr₃ свидетельствует о процессах фазовых превращений при термическом отжиге, которые сопровождаются образованием твердых растворов, а также структурному упорядочению и уплотнению керамик.



Рисунок 1. Результаты рентгеновской дифракции исследуемых образцов (1-x)ZrO2 – xAl2O3 керамик

Габлица.	Данные стр	уктурных п	араметрое	в исследуемых	$(1-x)ZrO_2 -$	xAl ₂ O3 ке	рамик
, ,		/ /1	1 1	_	\ /		

Ф аза	Содержание компоненты х в образцах (1-х)ZrO ₂ – хAl ₂ O ₃ керамиках, %					
Ψa3a	0	0,1	0,15	0,25	0,5	
ZrO ₂ – моноклинная	a=5,16757±0,0035 Å, b=5,18402±0,0025 Å, c=5,27414±0,0022 Å, β=99,230°, V=139,46 Å ³	a=5,16250±0,0032 Å, b=5,19520±0,0044 Å, c=5,25449±0,0034 Å, β=99,205°, V=139,13 Å ³	a=5,16456±0,0015 Å, b=5,18899±0,0035 Å, c=5,24323±0,0032 Å, β=99,195°, V=138,71 Å ³	a=5,16868±0,0035 Å, b=5,18278±0,0042 Å, c=5,24144±0,0025 Å, β=99,156°, V=138,61 Å ³	a=5,13118±0,0026 Å, b=5,16957±0,0025 Å, c=5,23806±0,0022 Å, β=99,097°, V=137,20 Å ³	
ZrO ₂ – кубическая	_	_	_	_	a=5,07503±0,0033 Å, V=130,71 ų	
Al ₂ O ₃ – гексагональная	—	a=4,73928±0,0035 Å, c=13,01062 Å, V=253,08 ų	a=4,74393±0,0034 Å, c=13,01062±0,0032 Å, V=253,57 Å ³	a=4,73940±0,0024 Å, c=13,01062±0,0026 Å, V=253,09 Å ³	a=4,69944±0,0034 Å, c=13,08971±0,0026 Å, V=250,35 Å ³	
AlZr ₃ – кубическая	_	_	a=4,37534±0,0023 Å, V=83,76 Å ³	a=4,39675±0,0035 Å, V=85,00 Å ³	a=4,38727±0,0035 Å, V=84,45 Å ³	

На рисунке 2 представлены результаты фазового анализа исследуемых (1-х)ZrO₂ – хAl₂O₃ керамик, отражающих зависимости изменения содержания фаз в образцах при вариации компонент. Данные представленные на диаграмме были рассчитаны на основе оценки вкладов дифракционных рефлексов с помощью формулы (1).

$$V_{\rm вклада} = \frac{RI_{\rm ochobhas}\,_{\rm dasa}}{I_{\rm примесная}\,_{\rm dasa} + RI_{\rm ochobhas}\,_{\rm dasa}},\qquad(1)$$

где: $I_{\text{основная фаза}}$ – средняя интегральная интенсивность основной фазы дифракционной линии, $I_{\text{примесная фаза}}$ – средняя интегральная интенсивность дополнительной фазы, R – структурный коэффициент, равный 1,45.



Рисунок 2. Результаты фазового анализа исследуемых (1-х)ZrO₂ – хAl₂O₃ керамик

Анализ полученной рентгеновской дифрактограммы образца 0,75ZrO₂ – 0,25Al₂O₃ керамики показал, что вклад гексагональной фазы Al₂O₃ увеличивается до 30%, а вклад кубической фазы AlZr₃ увеличивается до 5%, что свидетельствует о том, что содержание примесных включений становится больше. При этом увеличение вклада дополнительных фаз приводит к формированию дополнительных межфазных границ, наличие которых обуславливает прочностные свойства керамик, а также их устойчивость к внешним воздействиям.

В случае, когда соотношение компонент ZrO₂ и Al₂O₃ становится равным при синтезе, оценка фазового состава показала, что содержание моноклинной фазы ZrO₂ составляет не более 58–60%, а содержание фазы Al₂O₃ составляет более 35%. При этом помимо ранее обнаруженных фаз Al₂O₃ и AlZr₃ в составе керамик, на полученных дифрактограммах наблюдаются дифракционные рефлексы, характерные для кубической фазы ZrO₂ (пространственная сингония Fm-3m(225)), формирование которой согласно полученным данным свидетельствует о возникновении полиморфных превращениях типа m-ZrO₂ \rightarrow c-ZrO₂. Полиморфные превращения подобного типа в ZrO₂ могут привести к его упрочнению и повышению устой-

чивости к внешним воздействиям и механическим напряжениям. При этом анализ структурных параметров для моноклинной фазы ZrO₂ показал, что формирование кубической фазы, а также примесных фаз в виде твердых растворов приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки, свидетельствующему об упорядочении кристаллической структуры данной фазы.

Заключение

В статье представлены результаты исследования фазового состава $(1-x)ZrO_2 - xAl_2O_3$ керамик в зависимости от состава компонент при синтезе. Оценка фазового состава была осуществлена на основе анализа рентгеновских дифрактограмм. Синтез (1x)ZrO₂ - xAl₂O₃ керамик был осуществлен с применением метода механохимического перемалывания с последующим термическим отжигом при температуре 1500 °С. В результате проведенного анализа было установлено, что добавление оксида алюминия и увеличение его содержания в составе керамик до концентраций 0,10-0,15 моль приводит к формированию структуры по типу твердого раствора двух фаз с доминированием моноклинной фазы ZrO2, а также присутствием в составе гексагональной фазы Al₂O₃. При этом увеличение концентрации компоненты оксида алюминия в составе приводит к формированию кубической фазы, характерной для твердого раствора AlZr₃. При равном соотношении компонент ZrO₂ и Al₂O₃ в составе исходных смесей керамик после механохимического перемалывания и термического отжига было зафиксировано полиморфное фазовое превращение типа $m-ZrO_2 \rightarrow c-ZrO_2$ появление которых свидетельствует об инициализации процессов фазовых превращений, связанных не только с образованием твердых растворов, но и структурных изменений диоксида циркония. Формирование подобных многофазных структур в зависимости от вариации компонент состава свидетельствует о процессах фазовообразования, а также в дальнейшем может быть использовано для формирования структур керамик, обладающих повышенной устойчивостью к механическим воздействиям, обусловленной наличием межфазных границ.

Дальнейшие исследования данных объектов будут направлены на определение их механических свойств, а также радиационной стойкости керамик к воздействию облучения тяжелыми ионами.

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № АР14871210).

Литература / References

- Yang K. et al. Multicomponent pyrochlore solid solutions with uranium incorporation–A new perspective of materials design for nuclear applications //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41, No. 4. – P. 2870–2882.
- Wei H. et al. Effects of the key parameters of TRISO particle buffer layer on in-pile thermo-mechanical behavior in FCM fuel pellets //Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 551. – P. 152977.
- Shelley A., Ovi M. H. Possibility of curium as a fuel for VVER-1200 reactor //Nuclear Engineering and Technology. – 2022. – Vol. 54, No. 1. – P. 11–18.
- Nandi C. et al. Phase evolution in M_{1-x}Pu_xO₂ (0.0≤ x≤ 0.6)(M= Zr, Th) as potential inert matrix fuel system under reducing and oxidizing conditions //Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 547. – P. 152800.
- Romano M., Pizzocri D., Luzzi L. On the intra-granular behaviour of a cocktail of inert gases in oxide nuclear fuel: Methodological recommendation for accelerated experimental investigation //Nuclear Engineering and Technology. – 2022. – Vol. 54, No. 5. – P. 1929–1934.
- Araya N., Madariaga J., Toledo M. Numerical modelling of a three-zone combustion for heavy fuel oil in inert porous media reactor //International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, No. 43. – P. 22385–22396.
- Alekseeva L. S. et al. Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of Fine-Grained Nd:YAG/SiC Ceramics //Inorganic Materials. – 2022. – Vol. 58, No. 2. – P. 199– 204.

- Ivanov I. A. et al. Study of the Effect of Y₂O₃ Doping on the Resistance to Radiation Damage of CeO₂ Microparticles under Irradiation with Heavy Xe22+ Ions //Crystals. – 2021. – Vol. 11, No. 12. – P. 1459.
- Kiegiel K. et al. Management of Radioactive Waste from HTGR Reactors including Spent TRISO Fuel – State of the Art //Energies. – 2022. – Vol. 15, No. 3. – P. 1099.
- Wareing A. et al. Development of integrated waste management options for irradiated graphite //Nuclear Engineering and Technology. – 2017. – Vol. 49, No. 5. – P. 1010–1018.
- 11. Zhang J. et al. Modelling of effective irradiation swelling for inert matrix fuels //Nuclear Engineering and Technology. – 2021. – Vol. 53, No. 8. – P. 2616–2628.
- 12/ Berguzinov A. et al. Synthesis, Phase Transformations and Strength Properties of Nanostructured (1- x) ZrO₂xCeO₂ Composite Ceramics //Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, No. 12. – P. 1979.
- Bhandari K. et al. (Y_{1-x}Nd_x)₃Zr₅O_{14.5} solid solutions as inert matrices: Phase evolution, order-disorder dynamics and thermophysical behavior //Materials Today Communications. – 2021. – Vol. 27. – P. 102158.
- 14. Schramm A. et al. High temperature wettability and corrosion of ZrO₂, Al₂O₃, Al₂O₃-C, MgO and MgAION ceramic substrates by an AZ91 magnesium alloy melt //Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol. 42, No. 6. – P. 3023–3035.
- Liu Y. et al. Irradiation response of Al₂O₃-ZrO₂ ceramic composite under He ion irradiation //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41, No. 4. – P. 2883–2891.

ОКСИДТІ ҚОСЫЛЫСТАР НЕГІЗІНДЕ CER-CER ТИПІ БОЙЫНША ИНЕРТТІ МАТРИЦАЛАРДА ФАЗАНЫҢ ТҮЗІЛУ ПРОЦЕСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

И.Е. Кенжина^{1,2)}, А.А. Шаймерденов^{1,3)}, А.У. Толенова¹⁾, С.Қ. Әскербеков^{1,3)}, А.Л. Козловский^{1,3)}

Satbayev University, Алматы, Қазақстан
 Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан
 ҚР ЭМ Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

Бұл жұмыстың мақсаты оксидтер компоненттерінің өзгеруіне байланысты (1-х)ZrO₂ – хAl₂O₃ керамикасының улгілерінде фазаның түзілу процестерін зерттеу, сондай-ақ құрылымдық параметрлердің өзгеруін және кристалдылық дәрежесін анықтау болып табылады. Цирконий және алюминий оксидтерінің сег-сег типі бойынша ядролық отынның инертті матрицалары үшін негіз ретінде таңдау олардың физикалық-химиялық, құрылымдық және механикалық қасиеттеріне байланысты, олардың жиынтығы ядролық отын саласында үлкен әлеуетке ие керамиканың жаңа түрін алуға мүмкіндік береді. Бұл оксидті қосылыстар жоғары термиялық тұрақтылыққа және жоғары температураға төзімділікке ие, бұл оларды жоғары температуралы ядролық реакторлардың жаңа буыны үшін дисперсті ядролық отынның негізі ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Оксидті қосылыстар негізіндегі керамика алу үшін механикалық ұнтақтау, содан кейін термиялық күйдіру әдісі таңдалды. Ұнтақтау шарттарын таңдау, сондай-ақ кейінгі термиялық күйдіру, ұнтақтау кезінде басталған деформациялық бұрмаланулар мен метатұрақты түзілістердің термиялық әрекеті мен ішінара босаңсуы нәтижесіндегі фазалық өзгерістер мен құрылымдық өзгерістер процестерін инициализациялау үшін таңдалды. Фазалық процестерді және құрылымдық өзгерістерді зерттеудің негізгі әдісі ретінде рентгендік дифракция әдісі таңдалды. Зерттеулер барысында алюминий оксидінің қосылуы ZrO2 негізгі моноклиндік фазасының құрылымдық реттелуіне, сондай-ақ алмастыру мен енгізудің қатты ерітінділерінің пайда болуына әкелетіні анықталды. Рентгендік фазалық талдау әдісін қолдана отырып, оксидтер компоненттерінің бірдей концентрациясында цирконий диоксидіндегі полиморфты фазалық қайта құру анықталды, оның болуы цирконий оксидін қосу және фазалық процестердің өзгеруі кезінде пайда болатын фазалық қайта құру процестерін көрсетеді.

Түйін сөздер: инертті матрицалар, фазаның қалыптасу процестері, оксидті керамика, циркалой, фазалық түрленулер.

STUDY OF PHASE FORMATION PROCESSES IN CER-CER TYPE INERT MATRICES BASED ON OXIDE COMPOUNDS

I.E. Kenzhina^{1,2)}, A.A. Shaimerdenov^{1,3)}, A.U. Tolenova¹⁾, S.K. Askerbekov^{1,3)}, A.L. Kozlovskiy^{1,3)}

¹⁾ Satbayev University, Almaty, Kazakhstan
 ²⁾ Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan
 ³⁾ Institute of Nuclear Physics of ME RK, Almaty, Kazakhstan

The purpose of this work is to study the processes of phase formation in the samples $(1-x)ZrO_2 - xAl_2O_3$ ceramics depending on the variation of the oxide components, as well as to establish changes in the structural parameters and degree of crystallinity. The choice of zirconium and aluminum oxides as the basis for cer-cer inert matrices for nuclear fuel is due to their physical, chemical, structural and mechanical properties, the combination of which will produce a new type of ceramics with great potential in the field of nuclear fuel. These oxide compounds have high thermal stability and resistance to high temperatures, which also allows their use as a basis for disperse nuclear fuel for new-generation hightemperature nuclear reactors. The method of mechanochemical milling followed by thermal annealing was chosen to obtain ceramics based on oxide compounds. The choice of grinding conditions, as well as the subsequent thermal annealing was chosen to initiate the processes of phase transformations and structural changes as a result of thermal influence and partial relaxation of the deformation distortions and metastable formations initiated during grinding. The X-ray diffraction method was chosen as the main method to study the processes of phase transformation and structural changes. During the studies it was found that the addition of aluminum oxide leads to the structural ordering of the main monocline phase ZrO₂, as well as the formation of solid solutions of substitution and introduction. At equal concentrations of the oxide components using the method of X-ray phase analysis was established polymorphic phase transformation in zirconium dioxide, the presence of which indicates the processes of phase transformation arising from the addition of zirconium oxide and changes in the phase formation processes.

Keywords: inert matrices, phase formation processes, oxide ceramics, circaloy, phase transformations.

<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-88-93</u> УДК 621.039

COMPUTATIONAL STUDY OF RADIATION CHARACTERISTICS IN THE NICHE OF THE EXPERIMENTAL DEVICES OF THE WWR-K REACTOR

N.K. Romanova, Sh.Kh. Gizatulin, D.S. Sairanbayev, K.S. Kisselyov, A.M. Akhanov, A.A. Shaimerdenov, A.B. Massalina

Institute of Nuclear Physics of ME RK, Almaty, Kazakhstan

E-mail for contacts: ashaimerdenov@inp.kz

A nuclear reactor is a complex engineering and technical installation that generates radiation. Because of this, the experimental measurement of the radiation characteristics of a nuclear reactor is a difficult task, and in some cases technically impossible. The modern development of calculation codes and tools makes it possible to determine the radiation characteristics of a nuclear reactor with sufficient accuracy and reliability. Due to this, computational modeling of physical processes occurring in a nuclear reactor has become one of the main scientific research methods. The WWR-K reactor is a multi-purpose research reactor with a large number of vertical and horizontal irradiation positions used for a wide range of scientific and applied problems. The irradiation position with the largest dimensions in the WWR-K reactor is the niche of experimental devices, which makes it possible to irradiate objects up to 1000 mm in diameter. This position is considered as a candidate for neutron transmutation doping of silicon ingots with a diameter of more than 200 mm. The article presents the radiation characteristics for the current and modernized configuration of the niche of the experimental devices of the WWR-K reactor. It is shown that the upgrade of the configuration leads to an improvement in the neutron characteristics in the irradiated position.

Keywords: WWR-K, niche of the experimental devices. radiation characteristics, Neutron-transmutation-Doped Silicon (NTD-Si), Monte Carlo N-Particle Transport Code (MCNP)..

INTRODUCTION

Currently, there is an active development of nuclear and radiation technologies around the world. The scope of such technologies is very wide. For example, the production of radioisotopes for medicine [1–6], radiation coloring of semiprecious stones for the jewelry industry [7–10], neutron transmutation doping of semiconductors for the electronics industry [11–14], and radiation treatment of seeds for the agricultural industry [15–17]. Nuclear and radiation technologies are implemented based on nuclear and electrophysical installations, in particular, on the basis of research reactors. The introduction and development of such technologies requires an accurate determination of the radiation characteristics of the reactor, which can be determined both experimentally and by calculation.

The modern development of computational methods and codes makes it possible to carry out sufficiently detailed and accurate calculations, which makes them one of the main scientific research methods. Particularly noteworthy are numerical simulation methods based on the Monte Carlo method, which make it possible to carry out precision calculations [18–20].

Earlier, R&D work was carried out based on the WWR-K reactor, together with Japanese companies, on neutron-transmutation doping of silicon ingots with a diameter of 6 inches (or 150 mm). Research was aimed at reducing the axial non-uniformity of doping silicon ingots. As a result, an axial non-uniformity doping of no more than 12% was obtained without the use of screen [21], and with the use of a screen, 4% [22, 23].

Nowadays, on the WWR-K reactor the possibility of carrying out neutron-transmutation doping of silicon

ingots of large diameter (more than 200 mm) is being considered. For such a purpose, the reactor has only a single irradiation position – a niche of experimental devices. Preliminary studies of the radiation characteristics in the niche showed [24] that they do not comply with the IAEA recommendations for neutron transmutation doping of silicon [11]. Changes to the configuration and conditions at the given irradiation position are required. Proceeding from this, computational modeling of the niche of the experimental devices of the WWR-K research reactor was carried out and a change in the radiation characteristics was predicted when the niche configuration was modernized. The purpose of this work is to substantiate the possibility of creating the required conditions for irradiating large-diameter silicon ingots in the niche of the experimental devices of the WWR-K reactor.

MATERIALS AND METHODS

The niche of the experimental devices of the WWR-K reactor is a cylinder with a diameter more than one meter (Figure 1). In the niche there is a system of screens filled with water, which are mounted on a self-propelled trolley. The screens are designed to change the ratio of the gamma and neutron components of the reactor radiation field. The water screen system consists of three tanks that can be remotely filled or emptied. The tanks are installed between the core and the irradiated object.

WWR-K is a tank-type research reactor. The nominal power of the reactor is 6 MW. The coolant and moderator are demineralized water. The neutron reflector is demineralized water and beryllium. The maximum thermal neutron flux in the central irradiation positions of the core is $2 \cdot 10^{14}$ cm⁻²·s⁻¹ [25, 26].



1 - core; 2 - water screens; 3 - irradiation position

Figure 1. Schematic view of the irradiation position

Computational modeling of physical processes in the WWR-K reactor in order to determine its radiation characteristics was carried out by the Monte Carlo method using the MCU-REA and MCNP6 codes [27, 28]. The MCU-REA code is designed to calculate the neutronic characteristics of nuclear reactors of various types. MCU-REA also allows the calculation of neutronic characteristics, taking into account changes in the isotopic composition of the materials of a nuclear reactor. The developer of the MCU-REA code is the Russian Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia. The program's firmware is made up of the DLC/MCUDAT-2.1 nuclear data bank. The calculation of the space-energy distribution of neutrons was carried out using the BNAB-98 library with a 26-group system of constants [29]. The MCNP6 transport code is intended for solving problems in the field of nuclear reactor physics, radiation protection, dosimetry, radiography, radiation medicine and nuclear safety. The user has the ability to model geometric three-dimensional configurations by setting the mathematical equations of the surfaces limiting them of the first, second and fourth degree, and filling them with an arbitrary material, setting the concentration of the nuclei of the elements that make up the substance. The ENDF/B-VII.1 library of cross sections for the interaction of neutrons with matter in the MCNP6 transport code was used [30]. In MCU-REA and MCNP6, the current configuration of the WWR-K reactor core was simulated with a real material composition. Due to the fact that the niche is located outside the core (in the concrete shield of the reactor), the control rods do not affect the distribution of the neutron field. Therefore, the calculations were carried out for the option when all control rods were removed from the core. The statistical error of calculations did not exceed 5%. The input file for all MCNP6 calculations included 200 cycles made of 20 inactive and 180 active cycles with 500,000 histories per cycle. The initial conditions used in the calculations are given in Table 1.

Parameter	Value
Temperature of moderator, K	293.6
Temperature of fuel, K	293.6
Density of B ₄ C, g/cm ³	1.76
Density of beryllium, g/cm ³	1.89
Density of aluminum, g/cm3	2.70
Coolant temperature, K	293.6
Air temperature, K	293.6
Dimensions of neutron-multiplying medium	bounded dimensions

RESULTS AND DISCUSSION

According to [11], the main criteria for choosing an irradiation position for neutron transmutation doping of silicon are:

1. radial unevenness coefficient -4-5% (may vary depending on customer requirements);

2. height coefficient of unevenness -5-8% (may vary depending on the requirements of the customer);

3. irradiation accuracy < 3%;

4. the ratio of the flux of thermal neutrons to fast neutrons is 7:1;

5. cadmium ratio > 10;

6. gamma radiation flux – as low as possible;

7. ingot irradiation temperature < 180 °C.

From the above criteria, it can be seen that in the area of irradiation of silicon ingots, the neutron spectrum should be thermal. Due to the fact that fast neutrons create defects in the silicon lattice [11]. It should also be noted that the gamma radiation flux should be as low as possible in the irradiation position, since it is the main source of energy release.

First of all, the radiation characteristics of the niche of experimental devices for the current configuration (see Figure 1) were determined in order to compare the criteria described above. The irradiation position is considered, loading into which is carried out through a vertical well (the distance to the central axis of the core is 1610 mm). The calculation results are shown in Table 2. The air environment in the irradiation position. Shielding screens are filled with water.

Table 2. Radiation characteristics in the niche of experimental devices

Characteristic	Value
Thermal neutron flux (< 0.465 eV), cm ⁻² s ⁻¹	1.1·10 ⁸
Fast neutron (> 0.1 MeV), cm ⁻² s ⁻¹	2.7·10 ⁷
Axial non-uniformity of thermal neutron flux (<0.465 eV), %	35
Thermal to fast neutrons ratio	4.1
Fraction of thermal neutrons in the integral flux, %	65
Gamma radiation flux (1 eV – 10.5 MeV), cm ⁻² s ⁻¹	1.5·10 ¹¹
Cadmium ratio	3.8

Table 2 shown that the radiation characteristics in the current configuration of the niche do not meet the above criteria. In particular, such characteristics as the ratio of the thermal to fast neutron flux and the cadmium ratio do not correspond; the neutron energy spectrum is not thermal enough. Therefore, it is necessary to reduce the neutron energy, which is possible when replacing the air environment to water in the irradiation position. Therefore, placement in a niche, of an aluminum tank filled by water was considered (Figure 2). The distance to the irradiation position does not change.

When the air environment is replaced by a water one in the niche of the experimental devices, the neutron energy spectrum more thermal (Table 3). The ratio of the thermal to fast neutron flux increases from 3.3 to 4.6. The energy spectrum of neutrons is divided into two groups: up to 1 keV and above 1 keV. Such a division into two energy groups is due to the fact that the capture cross section of silicon (³⁰Si) up to an energy of 1 keV corresponds to the 1/v law, and above 1 keV there is a region of resonances. Therefore, when doping silicon, it is necessary to take into account neutrons with energies up to 1 keV, and not only up to the cadmium boundary.



1 – additional tank with water; 2 – irradiation position

Figure 2. Schematic view of the irradiation position

 Table 3. Neutron flux in the niche of experimental devices

 with different environment

Neutron energy	Neutron flux, cm ⁻² ·s ⁻¹			
Neutron energy	Air	Water		
0 < E _n < 1 keV	1.3·10 ⁸	1.1·10 ⁸		
1 keV < E _n < 10.5 MeV	4.0·10 ⁷	2.4·10 ⁷		

Further, the influence of water screens on the radiation characteristics in the niche of experimental devices for the current configuration was studied (Table 4). The niche is filled with air. Water screens are installed between the core and the irradiated object. The distance to the irradiation position does not change. In the absence of water screens, the neutron flux increases by more than three orders of magnitude, but the neutron spectrum becomes harder (the cadmium ratio decreases from 11.2 to 4.6) and the gamma radiation component increases by more than 5 times. Such conditions, of course, are unacceptable for silicon doping, since doping efficiency will be reduced and the number of defects in the ingot lattice and energy release will increase.

Table 4. Ra	idiation	character	ristics in	the ni	che of ex	perimental
	devices	with and	without a	a wate	r screen	

Characteristic	With water screens	Without water screens
Flux density of neutrons with energy < 1 keV, cm ⁻² s ⁻¹	1.3·10 ⁸	2.0·10 ¹¹
Flux density of neutrons with energy > 1 keV, cm ⁻² s ⁻¹	4.0·10 ⁷	8.5·10 ¹⁰
Gamma radiation flux (1 eV – 10.5 MeV), cm ⁻² s ⁻¹	1.5·10 ¹¹	8.0 1011

The particular cases considered have shown that it is possible to improve the radiation characteristics in the niche of experimental devices by creating a water environment in the irradiation position, but it is necessary to take into account one more important factor affecting silicon doping - the neutron intensity. During neutrontransmutation doping of silicon ingots, it is necessary to accumulate a thermal neutron fluence in the irradiated ingot of more than 10¹⁷ cm⁻², so the neutron intensity should be such as to achieve the required neutron fluence in an acceptable time. Therefore, to increase the intensity of neutrons in the irradiation position, it is necessary to bring it closer to the core and create a water environment in it (Figure 3), i.e. niche needs to be upgraded. The results of calculations for the upgraded niche configuration are shown in Table 5. The distance from the central axis of the core to the irradiation position is 573 mm. The niche is filled with water. There are no water screens.



1 – additional tank with water; 2 – irradiation position

Figure 3. Schematic view of the irradiation position

 Table 5. Radiation characteristics in the niche of experimental devices with an upgraded configuration

Characteristics	Value
Thermal neutron flux (<0.465 eV), cm ⁻² s ⁻¹	9.9·10 ¹⁰
Fast neutron flux (> 0.1 MeV), cm ⁻² s ⁻¹	1.4·10 ¹⁰
Neutron flux (< 1 keV), cm ⁻² s ⁻¹	1.1·10 ¹¹
Neutron flux (> 1 keV), cm ⁻² s ⁻¹	1.9·10 ¹⁰
Axial non-uniformity of thermal neutron flux (<1 keV), %	25
Thermal to fast neutron ratio	6.9
Fraction of thermal neutrons in the integral flux, %	79
Gamma radiation flux (1 eV – 10.5 MeV), cm ⁻² s ⁻¹	9.5·10 ¹²
Cadmium ratio	9.6

Such a modernization of the irradiation position in the niche made it possible to create conditions that meet the main criteria, which will have a positive effect on the effective doping of silicon ingots. In particular, the proposed niche configuration will lead to the fulfillment of the following criteria: the ratio of the thermal to fast neutron flux (6.9 with a criterion of 7.0) and the cadmium ratio (9.6 with a criterion of 10). Those indicates the creation of a «soft» (more thermal) neutron spectrum in the irradiation area.

Another important criterion is the formation of a uniform neutron flux profile during irradiation of a silicon ingot both in height and in diameter. One of the methods for reducing the axial non-uniformity of the neutron flux can be the use of shielding materials, which requires the development of a special irradiation device. Before developing the design of the irradiation device, it is necessary to study the radial and vertical profile of the neutron flux in the unperturbed irradiation position, i.e. without silicon ingot. The results of such studies are shown in Figures 4 and 5.





Figure 4. Axial distribution of neutron flux $(E_n < 1 \text{ keV})$

Figure 5. Distribution of neutron flux ($E_n < 1 \text{ keV}$):

The nonuniformity of the neutron field profile $(E_n < 1 \text{ keV})$ was 11% in diameter and 25% in height. The design of the irradiation device will have to ensure the inhomogeneity of the neutron field within 8% along the

height of the ingot and within 5% along the diameter of the ingot.

CONCLUSION

The obtained results of the computational studies have shown that the conditions for irradiating silicon ingots with diameter more than 200 mm in the currently existing configuration of the niche of experimental devices do not meet the specified criteria. The modification of the niche configuration proposed in this paper will make it possible to create conditions for efficient doping of silicon ingots of the large diameter. However, the inhomogeneity of the neutron field over the diameter and height of the silicon ingot will remain above the allowable values. From which it follows that it is necessary to develop a special irradiation device that forms a uniform neutron field, which will make it possible to obtain silicon ingots with a high uniformity of the final resistivity, which is also an important criterion when doping silicon.

Funding

The work was supported financially by the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan within the framework of targeted funding of scientific and scientific-technical programs No. BR09158958.

REFERENCES

- Ashutosh Dash, Maroor Raghavan Ambikalmajan Pillai, Furn F. Knapp Jr. 2015. Production of 177Lu for Targeted Radionuclide Therapy: Available Options. J. Nucl Med Mol Imaging. 49, 85–107. https://foi.org/10.1007/s13139-014-0315-z
- Kuznetsov, R.A., Bobrovskaya, K.S., Svetukhin, V.V. et al. Production of Lutetium-177: Process Aspects. Radiochemistry 61, 381–395 (2019). https://doi.org/10.1134/ S1066362219040015
- Manual for reactor produced radioisotopes. IAEA TECDOC-1340, Vienna, 2003, 257 p.
- M.R.A. Pillai, Sudipta Chakraborty, Tapas Das, Meera Venkatesh, N. Ramamoorthy, 2003. Production logistics of ¹⁷⁷Lu for radionuclide therapy. Applied Radiation and Isotopes. 59, 109-118 https://doi.org/10.1016/S0969-8043(03)00158-1
- M. Blaauw, D. Ridikas, S. Baytelesov, P. S. Bedregal Salas, Y. Chakrova, Cho Eun-Ha, R. Dahalan, A. H. Fortunato, R. Jacimovic, A. Kling, L. Mun~oz, N. M. A. Mohamed, D. Pa'rka'nyi, T. Singh, Van Dong Duong Estimation of 99Mo production rates from natural molybdenum in research reactors. J Radioanal Nucl Chem (2017) 311:409–418. https://doi.org/10.1007/s10967-016-5036-6
- Maria E. C. M. Rostelato; Constância P. G. Silva; Paulo R. Rela; Carlos A. Zeituni; Vladimir Lepki; Anselmo Feher Research Reactor Application to Iridium-192 Production for Cancer Treatment. PHYSOR 2004 -The Physics of Fuel Cycles and Advanced Nuclear Systems: Global Developments, Chicago, Illinois, April 25-29, 2004.
- Mironova-Ulmane N., Skvortsova V., Popov A. I., 2016. Optical absorption and luminescence studies of fast neutron-irradiated complex oxides for jewellery applications.

Low temperature physics. 42, 584-587. https://doi.org/ 10.1063/1.4959017

- Krambrock K., Ribeiro L. G. M., Pinheiro M. V. B., Leal A. S., Menezes M. Â. de B. C., Spaeth J.-M., 2007. Color centers in topaz: comparison between neutron and gamma irradiation. Phys Chem Minerals. 34, 437–444. https://doi.org/10.1007/s00269-007-0160-z
- Leal A.S., Krambrock K., Ribeiro L.G.M., Menezes M.Â. B.C., Vermaercke P., Sneyers L., 2007. Study of neutron irradiation-induced colors in Brazilian topaz. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 580, 423–426. https://doi.org/doi:10.1016/j.nima.2007.05.069
- Baitelesov S.A., Ibragimova E.M., Kungurov F.R., Salikhbaev U.S., 2011. Effect of the VVR-SM neutron spectrum on the radioactivity and color of natural topazes. Atomic Energy. 109, 355-361. https://doi.org/10.1007/s10512-011-9368-6
- Neutron Transmutation Doping of Silicon at Research Reactors. Vienna: International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC № 1681, 2012, 109 p.
- Masao Komeda, Kozo Kawasaki, Toru Obara A new irradiation method with a neutron filter for silicon neutron transmutation doping at the Japan research reactor no. 3 (JRR-3). Applied Radiation and Isotopes 74 (2013) 70–77. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.01.005
- 13. V A Varlachev, A V Golovatsky, E G Emets and Ya A Butko The ability to create NTD silicon technology in the IRT-T reactor in a horizontal experimental channel with one-side access. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 135 (2016) 012047. https://doi.org/10.1088/ 1757-899X/135/1/012047
- Varlachev, V. A., Emets, E. G., & Butko, Y. A. (2015). Technology for Silicon NTD Using Pool-Type Research Reactors. Advanced Materials Research, 1084, 333–337. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1084.333
- 15. Sunil D Saroj, Sachin Hajare, R Shashidhar, Varsha Dhokane, Arun Sharma, Jayant R Bandekar Radiation processing for elimination of Salmonella typhimurium from inoculated seeds used for sprout making in India and effect of irradiation on germination of seeds. J Food Prot. 2007, 70(8):1961-5. https://doi.org/10.4315/0362-028x-70.8.1961
- Marcu, D., Damian, G., Cosma, C., & Cristea, V. (2013). Gamma radiation effects on seed germination, growth and pigment content, and ESR study of induced free radicals in maize (Zea mays). Journal of biological physics, 39(4), 625–634. https://doi.org/10.1007/s10867-013-9322-z
- N Jaipo, M Kosiwikul, N Panpuang and K Prakrajang Low dose gamma radiation effects on seed germination and seedling growth of cucumber and okra. Journal of Physics: Conference Series 1380 (2019) 012106. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1380/1/012106
- Bart L. Sjenitzer, J. Eduard Hoogenboom A Monte Carlo Method for Calculation of the Dynamic Behaviour of Nuclear Reactors. Progress in Nuclear Science and Technology, Vol. 2, P.716–721 (2011) https://doi.org/10.15669/pnst.2.716
- 19. Meysam Ghaderi Mazaher Ali Akbar Salehi Naser Vosoughi A time dependent Monte Carlo approach for

nuclear reactor analysis in a 3-D arbitrary geometry. Progress in Nuclear Energy. Volume 115, August 2019, P. 80–90. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.03.024

- 20. Gomin, E.A., Davidenko, V.D., Zinchenko, A.S. et al. Simulation of Nuclear Reactor Kinetics by the Monte Carlo Method. Phys. Atom. Nuclei 80, 1399–1407 (2017). https://doi.org/10.1134/S1063778817080063
- 21. Noriyuki Takemoto, Nataliya Romanova, Nobuaki Kimura, Shamil Gizatulin, Takashi Saito, Alexandr Martyushov, Darkhan Nakipov, Kunihiko Tsuchiya, Petr Chakrov Irradiation Test with Silicon Ingot for NTD-Si Irradiation Technology, JAEA - Technology 2015-021, 2015.
- 22. Ota A., Aitkulov M., Dyussambayev D., Gizatulin Sh., Kenzhin Ye., Kanazawa H., Romanova N., Shaimerdenov A., Kawamura H. Study of the axial neutron flux distribution in the irradiation device with a cadmium-screen // Proceedings of International forum "Nuclear Science and Technologies", 24–27 June, 2019, Almaty, Kazakhstan, p. 136
- 23. N. Romanova, Sh. Gizatulin, D. Dyussambayev, A. Shaimerdenov, M. Aitkulov and Ye. Kenzhin Calculated and experimental studies at critical facility in view of development of a technology for neutron transmutation doping of a large size silicon specimen in WWR-K reactor / Journal of Physics: Conf. Series 1115 (2018) 032052 pp. 1–6, https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/3/032052
- 24. N. K. Romanova, M. T. Aitkulov, Sh. Kh. Gizatulin, D. S. Dyussambayev, A. L. Martyushov, D. A. Nakipov, D. S. Sairanbayev, and A. A. Shaimerdenov Evaluation of the irradiation conditions for silicon ingots in the WWR-K reactor // Proceedings of the Conference on the Use of Neutron Scattering in the Study of Condensed Matter (RNICS-2021), September 27 October 1, 2021, Yekaterinburg, Russia. P. 193–194 (In Russian).
- 25. A. A. Shaimerdenov, D. A. Nakipov, F. M. Arinkin, Sh. Kh. Gizatulin, P. V. Chakrov, and Ye. A. Kenzhin The 50th Anniversary of the WWR-K Research Reactor // Physics of Atomic Nuclei, 2018, Vol. 81, No. 10, P. 1408– 1411. https://doi.org/10.1134/S1063778818100162
- 26. Shaimerdenov A., Gizatulin S., Dyussambayev D., Askerbekov S., Kenzhina I. The WWR-K reactor experimental base for studies of the tritium release from materials under irradiation // Fusion Science and Technology. 2020. Vol. 76(3). P. 304–313. https://doi.org/10.1080/15361055. 2020.1711852
- Gomin E.A., Gurevich M.I., Maiorov L.V. Description of the application and instructions for the user MCU-REA. – 2002 (In Russian).
- Goorley J.T., et al., 2013. Initial MCNP6 Release Overview – MCNP6 version 1.0, LA-UR-13-22934.
- Abagyan L.P., Glushkov A.E., Yudkevich M.S. Abagyan L.P., Bazazyants N.O., Bondarenko I.I., Nikolaev M.N. Group constants for calculations of nuclear reactors. – Moscow: Atomizdat, 1964 – 88 p.
- 30. Brown D. A., Chadwick M. B., Capote R., Kahler A. C., Trkov A., Herman M.W. end et. al., 2011. ENDF/B-VII.1 Nuclear Data for Science and Technology: Cross Sections, Covariances, Fission Product Yields and Decay Data. Nuclear Data Sheets. 112, 2887–2996.

ВВР-К РЕАКТОРЫНЫҢ ЭКСПЕРИМЕНТТІК ҚҰРЫЛҒЫЛАРЫНЫҢ ТАУАШАСЫНДАҒЫ РАДИАЦИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРДЫ ЕСЕПТІК ЗЕРТТЕУ

Н.К. Романова, Ш.Х. Гизатулин, Д.С. Сайранбаев, К.С. Киселев, А.М. Аханов, А.А. Шаймерденов, А.Б. Массалина

ҚР ЭМ Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

Ядролық реактор – сәулеленуді генерациялайтын күрделі инженерлік-техникалық қондырғы. Сондықтан ядролық реактордың радиациялық сипаттамаларын эксперименттік өлшеу күрделі міндет болып табылады және кейбір жағдайларда техникалық жағынан мүмкін болмай жатады. Есептеу кодтары мен құралдары жақсы дамыған заманда ядролық реактордың радиациялық сипаттамаларын айтарлықтай дәлдікпен және нақтылықпен айқындауға мүмкіндік бар. Осыған байланысты ядролық реакторда болатын физикалық процестерді компьютерлік модельдеу ғылыми зерттеулердің негізгі әдістерінің біріне айналды. ВВР-К реакторы – көп көлемде тік және көлденең сәулелендіру позициялары бар көп мақсатты зерттеу реакторы, ол кең ауқымды ғылыми және қолданбалы міндеттерді шешу үшін пайдаланылады. ВВР-К реакторындағы ең үлкен көлемдегі сәулелендіру позициясы эксперименттік құрылғыларға арналған тауаша болып табылады, бұл диаметрі 1000 мм дейінгі объектілерді сәулелендіруге мүмкіндік береді. Аталған позиция диаметрі 200 мм-ден асатын кремний құймаларын нейтрондық-трансмутациялық легирлеу үшін кандидат ретінде қаралады. Мақалада ВВР-К реакторының әксперименттік құрылғыларға арналған тауаша болып табылады. Мақалада ВВР-К реакторының қаймалары нейтрондық-трансмутациялық легирлеу үшін кандидат ретінде қаралады. Мақалада ВВР-К реакторының әксперименттік құрылғылары тауашасының қолданыстағы және жаңартылған көнфигурациясының радиациялық сипаттамалары ұсынылған. Конфигурацияны жақсарту сәулелендіру позициясындағы нейтрондық сипаттамалары ұсынылған.

Түйін сөздер: BBP-К, эксперименттік құрылғылардың тауашасы, радиациялық сипаттамалар, кремнийді нейтрондармен трансмутациялық легирлеу (NTD-Si), Монте-Карло (MCNP) әдісімен иондаушы сәулеленуді тасымалдауды модельдеу.

РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В НИШЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ РЕАКТОРА ВВР-К

Н.К. Романова, Ш.Х. Гизатулин, Д.С. Сайранбаев, К.С. Киселев, А.М. Аханов, А.А. Шаймерденов, А.Б. Массалина

Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан

Ядерный реактор – сложная инженерно-техническая установка, генерирующая излучение. Поэтому экспериментальные измерения радиационных характеристик ядерного реактора является сложной задачей, и в некоторых случаях технически невозможной. Современное развитие расчетных кодов и инструментов позволяет определить радиационные характеристики ядерного реактора с достаточной точностью и достоверностью. В связи с этим, компьютерное моделирование физических процессов, происходящих в ядерной реакторе, стало одним из основных методов научных исследований. Реактор BBP-К это многоцелевой исследовательский реактор с большим количеством вертикальных и горизонтальных облучательных позиций, используемых для решения широкого круга научных и прикладных задач. Облучательная позиция с наибольшими размерами в реакторе BBP-К представляет собой нишу для экспериментальных устройств, что позволяет проводить облучение объектов диаметром до 1000 мм. Данная позиция рассматривается в качестве кандидата для нейтронно-трансмутационного легирования слитков кремния диаметром более 200 мм. В статье представлены радиационные характеристики текущей и модернизированной конфигурации ниши экспериментальных устройств реактора BBP-К. Показано, что усовершенствование конфигурации приводит к улучшение нейтронных характеристик в облучательной позиции.

Ключевые слова: BBP-K, ниша экспериментальных устройств, радиационные характеристики, трансмутационное легирование кремния нейтронами (NTD-Si), моделирование переноса ионизирующего излучения методом Монте-Карло (MCNP).

SYNTHESIS OF COMPOSITE MEMBRANE BASED ON GRAPHENE OXIDE AND NANOSTARCH

<u>T. Kuanyshbekov^{1,2}</u>, Zh. Sagdollin¹, E. Zhasasynov¹, N. Kaiyrbekov¹, K. Akatan^{1,2}, S. Kabdrakhmanova^{1,3}, N. Kantay^{1,2}, Zh. Tolepov⁴, M. Tulegenova⁴, M. Beisebekov²

¹⁾ S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan
 ²⁾ Scientific Center of Composite Materials, Almaty, Kazakhstan
 ³⁾ Satbayev University, Almaty, Kazakhstan
 ⁴⁾ al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail for contacts: ahnur.hj@mail.ru

Intensive research of nanocomposites contributes to the development of new materials in the fields of medicine, nanoelectronics, high dielectric materials, energy, biotechnology and information technology. Therefore, the synthesis of new materials by modifying of grapheme oxide with nanostarch and the study of its properties are of great interest. In this study, nanocomposite membrane was synthesized by modifying of graphene oxide in a 1:1 volume ratio with nanostarch and their chemical structures were studied by fourier-transform infrared spectroscopy and ultraviolet spectroscopy. The results of the study showed the absorption of the etheric bond C=O in the ultraviolet spectrum at full length was 243 nm. The infrared spectrum showed new etheric bonds O=C-OH at a wavelength of 1150 cm⁻¹. The scanning electron microscopy analysis indicates that grapheme oxide is homogeneously coated by starch, it means that nanostarch was successfully polymerized on the surfaces of graphene oxide nanosheets and formed sandwich-like structures. The X-Ray diffraction analysis indicatedthat the crystalline structure changes to amorphous to a certain extent due to the ester bond formed between graphene oxide and starch. The electrical properties showed the resistivity of the initial graphene oxide was $\rho = 5.53 \cdot 10^3$ Ohm·m and after its modification by starch, the resistivity of the graphene oxide/starch membrane increased by 2 orders, which was equal to $2.59 \cdot 10^5$ Ohm·m. According to the results, high dielectric materials are very important in electrical and electronics engineering. Therefore, there is no doubt that there will be great interest in this field.

Keywords: graphene oxide, nanostarch, dielectric materials, nanocomposite membrane, resistivity.

1 INTRODUCTION

Currently, the use of composite materials based on graphene oxide (GO) as a sensitive element of moisture and gas sensors, as sorbents for cleaning water from heavy metal ions and various polluting compounds is being actively researched [1, 2].Some studies have reported the use of chemically modified GO in the treatment of cancer and as a tool for cancer gene therapy based on ribonucleic acid interference [3, 4].

According to the results of many recent studies, it has been established that modification of GO with biopolymers allows obtaining new materials with the most improved properties [5]. Among different biopolymers, starch is very appealing because of its cost effectiveness and easy availability from different natural sources such as vegetables and cereals. Besides the nourishing value, the film forming ability has given to starch a more remarkable role, for example in food packaging. Films based on starchare biodegradable and edible therefore, potential substitutes for many synthetic packaging materials and pose negligible harm to the environment. Unfortunately, the starch-based biocomposites have many disadvantages (e.g. strong hydrophilic character, poor mechanical properties and low thermal stability) compared to conventional polymers, which make it unsatisfactory for practical applications [6–8]. Moreover, the utilization of nano-sized fillers can also increase

dispersibility in polymer resin and lead to improved mechanical, thermal and dielectric properties [9–10]. [11] investigated the preparation of antibacterial GO/starch hydrogel using 2-hydroxyethyl methacrylate as a cross-linking agent.

The presence of oxygen functional groups in the chemical structure of GO provides a great opportunity for surface modification of it [12]. In this regard, modification of GO with starch makes it possible to obtain eco friendly, biodegradable, thermally stable, electroconductive and improved films with improved mechanical properties [13–15]. Therefore, obtaining new composite materials by modifying graphene oxide with starch, is attracting the attention of world scientists.

Thus, the purpose of this research work was to modify GO with nanostarch by ultrasonic treatment. The physico-chemical properties of obtained GO/starch composite membrane are studied during the modification.

2 EXPERIMENTAL SECTION

2.1 Materials

Potassium permanganate (State standard (STST) 5777-84), sodium nitrate (STST 4168-79), sulfuric acid (STST 4204-77), hydrochloric acid (STST 3118-77), starch (STST 7699-78), graphite (STST 17022-81), ethanol (STST 5962-2013), deionized water (STST 52501-2005).



Figure 1. The GO synthesis scheme

2.2 Methods

2.2.1 Synthesis of GO

Graphene oxide was synthesized based on the Hammers method used in the research [16]. In order to do this, a beaker with 1 g of graphite was placed in a container filled with ice at a temperature equal to 0 °C, then 23 ml of 94% H₂SO₄ was poured, after that left for 15 min and was continuously stirred on a magnetic stirrer. NaNO₃ (0.5 g) was added to the obtained suspension, 3 g of KMnO₄ was gradually added to it with continuous stirring for 15 min and it was further stirred for 2 hours. Then the temperature was raised to 35 °C and held for 30 minutes. Further, was added 30 ml of deionized water, the temperature was raised to 90 °C and stirring continued for 30 minutes. Finally, 30% H₂O₂was added until the color of the mixture changed to light yellow. After the reaction, the product was filtered with filter paper and washed several times with 5% HCl to remove residual metal ions. Finally, deionized water was neutralized by a centrifuge (Centrifuge 5427R Eppendorf) until pH is equal to 7 (Figure 1).

2.2.2 Synthesis of nanostarch

Based on the method described in [17], nanostarch has been isolated from starch by precipitation with ethyl alcohol. The nanostarch suspension was obtained by centrifugation (Centrifuge 5427R Eppendorf) from the initial suspension (Figure 2).



Figure 2. The water suspension of nanostarch

2.2.3 Synthesis of composite membrane based on GO/nanostarch

The membrane based on GO/nanostarch was synthesized, which shown in the scheme Figure 3. First, 1% GO water solution and 1% nanostarch water solution were prepared. The prepared solutions were mixed for 30 min in a magnetic stirrer in a volume ratio of 1:1. The resulting solution was processed in an ultrasonic machine UZTA-0.15/22-0 (Alena, made in Russia) at 45 kHz and 40 °C for 30 min. The treated solution was poured into a disc-shaped plastic container and dried for 90 min in a drying cabinet at 50 °C.



Figure 3. The GO/nanostarch membrane synthesis scheme

2.2.4 FTIR analysis

FTIR analysis of chemical structures of GO and GO/nanostarch membrane were performed on a spectrometer FT-801 (Simex, made in Russia), with resolution 1 cm^{-1} . Measurements were conducted in the region between 450–4700 cm⁻¹ according to the standard method using a single-use universal full internal and mirrordiffuse reflection with the upper position of the model, at a temperature 25 °C.

2.2.5 X-ray diffraction

The crystal structures of GO and GO/nanostarch membrane were studied via X-ray diffraction on a X'PertPRO diffractometer (Malvern Panalytical Empyrean, made in Netherlands) using monochromatized copper (CuK α), at a scan speed of 0.05° for 10 s, with a K-Alpha1 wavelength of 1.54187 Å. Measurement in reflection mode, using an aluminium rectangular multipurpose sample holder (PW1172/01), was performed at a diffraction angle 2 θ between 10° and 40°, with the X-ray tube voltage at 45 kV, current intensity at 30 mA, and a measurement time of each step 0.5 s.

2.2.6 SEM analysis

The surface morphology of GO/nanostarch membrane was studied by scanning electron microscope JSM-6390LV (Jeol, made in Japan). Measurements were carried out in high vacuum mode using a secondary electron detector at an accelerating voltage of 15 kV. The surface of the nanostarch film is coated with gold to improve the transfer of electrons. The specimens were mounted on aluminum pins with carbon tape.

2.2.7 Electrical Characterization

The electrical properties of GO and GO/nanastarch membrane were investigated by four-point probes method. Electrical measurements were made using the traditional four-probe method, with current measured on a Keithley 6485 (made in USA) and voltage applied with a Tektronix PWS2326.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 UV analysis of nanostarch

Figure 4 shows the UV absorption spectrum of nanostarch. New absorption peaks were not observed in the obtained spectrum. It means that during the synthesis of nanostarch there was not oxidation process and the dispersibility of the aqueous solution was very good. We saw that similar results were obtained in [18].

3.2 FTIR analysis

Figure 5 shows the FTIR spectra of GO, nanostarch and GO/nanostarch membrane. In the spectrum of GO obtained by Hammer's method, the OH group at 3250 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} , the carbonyl and carboxyl C=O group at 1750 cm^{-1} , and the C=C bonds of the aromatic ring at 1450 cm^{-1} are observed. Vibration of epoxide functional groups at 1300 cm^{-1} C-O, 1050 cm^{-1} is characteristic of alkoxy bonds [16]. The nanostarch spectrum shows the spectrum of nanostarch at 2850 cm^{-1} CH₂ band, 1430 cm^{-1} group assigned to a symmetric CH₂ bending vibration, 1150 cm^{-1} CO band and at 898 cm^{-1} , assigned to C–O–C stretching [18].



Figure 5. The FTIR spectrum of the GO, nanostarch and GO/nanostarch membrane

And on the GO/nanostarch membrane, OH group at 3250 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} , CH group at 2850 cm^{-1} , carbonyl and carboxyl C=O group at 1750 cm^{-1} , aromatic ring C=C bonds at 1450 cm^{-1} . Longitudinal vibrations and deformation peaks, vibrations of epoxide functional groups at 1300 cm^{-1} C-O, 1050 cm^{-1} C-O showed alkoxy bonds [18, 19]. The wave number of the absorption region 1150 cm^{-1} showed that it is characteristic of the ether bond formed between the O=C-OH carboxyl group in the GO molecule and the OH groups in the starch molecule [20]. This means the formation of a new chemical bond between GO and nanostarch.

3.3 XRD analysis

Figure 6 shows the changes of crystal structures of GO and GO/nanostarch membrane. They were characterized by XRD diffraction peak detected from X-ray diffractogram. The $2\theta = 10.5^{\circ}$ corresponds to the characteristic peak of GO (001) lattice plane [16, 21]. Additionally, in the GO/nanostarch membrane diffractogram exhibited the crystal plane of GO/nanostarch membrane at $2\theta = 13^{\circ}$. This showed that due to the ester bond between the O=C-O carboxyl group in the GO molecule and the OH group in the starch molecule, the crystal structure changed to a certain amount of amorphous form, and the 2θ value decreased.



Figure 6. The XRD of the GO and GO/nanostarch membrane



Figure 7. The SEM of GO/nanostarch membrane

3.4 SEM analysis

Figure 7 shows the surface morphology of GO/nanostarch membrane (a) and side micrograph (b). The thickness of the membrane was about 75 μ m. The surface of the membrane is smooth and in some parts particles formed by the accumulation of nanostarch were observed (Figure 7a). A layered structure caused by the incorporation of GO was clearly observed in the cross section of the membrane (Figure 7b). It is clear that the GO is homogeneously coated by starch, indicating that nanostarch was successfully polymerized on the surfaces of GO nanosheets to form sandwich-like structures.

The cross-section of GO/nanostarch membrane presents a layer-by-layer formation, which is probably caused by the flow assembly effect of GO sheets.

3.5 Electrical Characterization

The electrical characterization of the GO and GO/starch membrane was carried out using Keithley Picoammeter (Model 6485) by four-point probes method. According to the obtained results, the resistivity of the initial GO was $\rho = 5.53 \cdot 103$ Ohm·m and after its modification by starch, the resistivity of the GO/starch membrane increased by 2 orders, which equal to $2.59 \cdot 10^5$ (Figure 8). The increase in the dielectric constant of the composite with the GO is attributed to interfacial polarization occurring at the interface between the nanostarch and GO [22, 23]. In the present study, we can suppose interfacial and space charge polarization in the GO loaded matrix. GO contains polar functional groups, like -OH, -CHO, -CO, and -COOH, which ensures good bonding and appropriate local electrical contacts that may lead to a strong interfacial polarization and play a role in enhancing dielectric constant, whereas, this polarization in the pure sample may be due to the immiscible phase of the polymer matrix. The spatial polarization arising from the trap states results an accumulation of charge carriers and leading to an increase of the value of dielectric constant [22, 24].



Figure 8. The electrical characterization of the GO and GO/starch membrane

4 CONCLUSION

Synthesized nanocomposite membrane by modifying of graphene oxide (GO) in a 1:1 volume ratio was obtained. Their chemical structure was studied by FTIR and UV-spectroscopy. The results of the study showed the absorption of the etheric bond C=O in the UV spectrum at full length 243 nm. The FTIR spectrum showed all the new etheric bonds O=C-OH at a wavelength of 1150 cm⁻¹. The SEM analysis indicating the GO is homogeneously coated by starch, indicating that nanostarch was successfully polymerized on the surfaces of GO nanosheets to form sandwich-like structures. The XRD analysis indicated this showed that the crystalline structure changes to amorphous to a certain extent due to the ester bond formed between GO and starch. The electrical properties showed the resistivity of the initial GO was $\rho = 5.53 \cdot 10^3$ Ohm·m and after its modification by starch, the resistivity of the GO/starch membrane increased by 2 orders, which equal to $2.59 \cdot 10^5$ Ohm·m. Obtained composite is dielectric and from the above results, we can assume that these membranes can be used in the field of electronics.

Conflict of interests

On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

Acknowledgment

This study was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan within the framework of Grant No. AP09058548 "Development of a sensitive humidity sensor based on a graphene oxide membrane obtained from activated carbon for military needs" (2021–2023).

References

- Lambert, S. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead / S. Lambert, M. Wagner // Chem Soc Rev Chem Soc Rev 2017;46: 6855-6871.
- Wang, S. Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: a review / S. Wang, X. Li, Y. Liu, C. Zhang, X. Tan, G. Zeng // J. Hazard Mater 2018;3421:77–91.
- Ma, N. Folic acid-grafted bovine serum albumin decorated graphene oxide: An efficient drug carrier for targeted cancer therapy / N. Ma, J. Liu, W. He, Z. Li, Y. Luan, Y. Song, S. Garg // J. Colloid Interface Sci 2017;490:598– 607.
- Ren, L. Functionalized graphene oxide for anti-VEGF siRNA delivery: preparation, characterization and evaluation in vitro and in vivo / L. Ren, Y. Zhang, C. Cui, Y. Bi, X..Ge // RSC Adv 2017;7:20553–66.
- Feng, Y. A mechanically strong flexible and conductive film based on bacterial cellulose/grapheme nanocomposite / Y. Feng, Q. Zhang, YT. Shen, K. Yoshino, W. Feng // Carbohydrate Polymers 2012;87:644 649.
- Potts, J.R. Graphene-based polymer nanocomposites / J.R. Potts, R.D. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff // Polymer 2011;52.
- Li, G.H. Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Carbon Nanoparticles/MnO2 Nanorods Hybrid Structure / G.H. Li, K. Liu, Z.W. Ma // ACS Nano 2012;6:656–661.
- Torres, F.G. Starch-based Biomaterials for Wound-dressing Applications / F.G. Torres, S. Commeaux, O.P. Troncoso // Starch 2013;65:543.
- Baier, G. Suppressing unspecific cell uptake for targeted delivery using hydroxyethyl starch nanocapsules / G. Baier, D. Baumann, J.M. Siebert, A. Musyanovych, V. Mailander, K. Landfester // Biomacromolecules 2012;13:2704.
- Krystyjan, M. Physicochemical, Bacteriostatic, and Biological Properties of Starch/Chitosan Polymer Composites Modified by Graphene Oxide, Designed as New Bionanomaterials / M. Krystyjan, G. Khachatryan, M. Grabacka, M. Krzan, M. Witczak, J. Grzyb, L. Woszczak // Polymers 2021;13:2327
- 11. Sayed, A. Abdel-raouf MEs. Green starch/graphene oxide hydrogel nanocomposites for sustained release applica-

tions / A. Sayed, M. Yasser // Chem Pap 2022;76:5119– 5132. https://doi.org/10.1007/s11696-022-02236-7

- 12. Nurul Nabilah Zaki, M. Physicochemical Analysis of Graphene Oxide-Reinforced Cassava Starch Biocomposites / Nurul Nabilah Zaki M., Muhamad Yuzaini Azrai, Yunin M., Norfatihah Adenam M., An'Amt Noor M., Khairul Nizar Syazwan Wong WS. Nooraini Yusoff, Hasyiya KarimahAdli // Biointerface Research in Applied Chemistry 2021;11:13232-13243. https://doi.org/ 10.33263/BRIAC115.1323213243
- Seidi, F. Synthesis of hybrid materials using graft copolymerization on non-cellulosic polysaccharides via homogenous ATRP / F. Seidi, H. Salimi, A.A. Shamsabadi, M. Shabanian // Prog Polym Sci 2018;76:1-39
- Chivrac. F. Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays / F. Chivrac, E. Pollet, L. Avérous // Mater Sci Eng R Rep 2009;67:1-17
- Imre, B. Reactive compatibilization of plant polysaccharides and biobased polymers: Review on current strategies, expectations and reality / B. Imre, L. García, D. Puglia, F. Vilaplana // Carbohydr Polym 2019;209:20-37.
- 16. Akatan, K. Synthesis of nanocomposite material through modification of graphene oxide by nanocellulose / K. Akatan, T. Kuanyshbekov, S. Kabdrakhmanova, A. Imasheva, A. Battalova, R. Abylkalykova, A. Nasyrova, Z. Ibraeva // Chemical Bulletin of Kazakh National University 2021;102(3):14-20. https://doi.org/10.15328/cb1238
- Kaiyrbekov, N. Modification of nanostarch by citric acid / N. Kaiyrbekov, K. Akatan, S. Kabdrakhmanova, T. Kuanyshbekov, A. Imasheva, A..Battalova // Physical Sciences and Technology 2021;8:66-70.
- Amirsoleimani, Mina. Surface modification of nanosatrch using nano silver: a potential antibacterial for food package coating / Mina Amirsoleimani, Mohammad Khalilzadeh A, Fatemeh Sadeghifar, Hasan Sadeghifar // J. Food Sci Technol 2018;55:899–904. https://doi.org/10.1007/s13197-017-2996-7
- Sayed, Asmaa. Green starch/graphene oxide hydrogel nanocomposites for sustained release applications / Asmaa Sayed, Mai Yasser, Manar Elsayed Abdel Raouf, Reham Mohsen // Chemical Papers 2022;76:5119–5132. https://doi.org/10.1007/s11696-022-02236-7
- Tahrima Rouf1, B. Biodegradable biopolymer–graphenenanocomposites / Tahrima Rouf1 B, Jozef Kokin L. // Journal of Materials Science 2016;51. https://doi.org/ 10.1007/s10853-016-0238-4
- Compton, O.C. Chemically Active Reduced Graphene Oxide with Tunable C/O Ratios // ACS Nano 2011; 5:4380–4391.
- 22. He, S. Enhanced wave absorption of nanocomposites based on the synthesized complex symmetrical CuS nanostructure and poly (vinylidene fluoride) / S. He, G.S. Wang, C. Lu, X. Luo, B. Wen, L. Guo, M.S. Cao // J. Mater Chem A 2013;1:4685.
- 23. Song, W.L. Improved dielectric properties and highly efficient and broadened bandwidth electromagnetic attenuation of thickness-decreased carbon nanosheet/wax composites / W.L. Song, M.S. Cao, M.M. Lu, J. Liu, J. Yuan, L.Z. Fan // J Mater Chem C 2013;1:1846.
- Zhang, J. Conducting polymers directly coated on reduced grapheneoxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes / J. Zhang, X. Zhao // The Journal of Physical Chemistry C 2012;116:5420.

ГРАФЕН ОКСИДІ МЕН НАНО-КРАХМАЛ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТІК МЕМБРАНАНЫҢ СИНТЕЗІ

Т. Қуанышбеков^{1,2)}, Ж. Сагдоллин¹⁾, Е. Жасасынов¹⁾, Н. Қайырбеков¹⁾, Қ. Ақатан^{1,2)}, С. Қабдрахманова^{1,3)}, Н. Қантай^{1,2)}, Ж. Төлепов⁴⁾, М. Төлегенова⁴⁾, М. Бейсебеков²⁾

С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан
 ²⁾ Композиттік материалдар ғылыми орталығы, Алматы, Қазақстан
 ³⁾ Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан
 ⁴⁾ әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Нанокомпозиттерді қарқынды зерттеу медицина, наноэлектроника, жоғары диэлектрлік материалдар, энергетика, биотехнология және ақпараттық технологиялар салаларында жаңа материалдарды дамытуға ықпал етеді. Сондықтан графен оксидін нанокрахмалмен модификациялау арқылы жаңа материалдарды синтездеу және оның қасиеттерін зерттеу үлкен қызығушылық тудырады. Бұл зерттеуде нанокомпозиттік мембрана графен оксидін 1:1 көлемдік қатынасында нанокрахмалмен модификациялау арқылы синтезделді және олардың химиялық құрылымдары инфра қызыл және ультра күлгін-спектроскопия арқылы зерттелді. Зерттеу нәтижелері ультракулгін спектрдегі C=O эфирлік байланысы 243 нм толық ұзындықтағы жұтылуын көрсетті. Инфра қызыл спектрі толқын ұзындығы 1150 см⁻¹ болатын О=С-ОН жаңа эфирлік байланыстарды көрсетті. Сканерлеуші электрондық микроскоп талдауы графен оксидін крахмалмен біртекті қапталғанын көрсетеді, бұл нанокрахмал графен оксиді нанопарақтарының беттерінде сәтті полимерленіп, сэндвич тәрізді құрылымдар түзілгенін білдіреді. Рентген дифрактометрі талдауы графен оксиді мен крахмал арасында түзілген күрделі эфирлік байланыстың арқасында белгілі бір дәрежеде кристалдық құрылымнан аморфтыға өзгеретінін көрсетті. Электрлік қасиеттері бастапқы графен оксиднің меншікті кедергісі $\rho = 5,53 \cdot 10^3$ Ом м және оны крахмалмен түрлендіруден кейін графен оксиді/крахмал мембранасының кедергісі 2 ретке өскенін көрсетті, ол 2,59·10⁵ Ом·мге тең болды. Зерттеу нәтижелері бойынша жоғары диэлектрлік материалдар электротехника және электроникада өте маңызды. Сондықтан бұл салаға деген қызығушылықтың зор болатыны сөзсіз.

Түйін сөздер: графен оксиді, нанокрахмал, диэлектрлік материалдар, нанокомпозиттік мембрана, меншікті кедергі.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И НАНОКРАХМАЛА

Т. Куанышбеков^{1,2)}, Ж. Сагдоллин¹⁾, Е. Жасасынов¹⁾, Н. Кайырбеков¹⁾, К. Акатан^{1,2)}, С, Кабдрахманова^{1,3)}, Н. Кантай^{1,2)}, Ж. Толепов⁴⁾, М. Тулегенова⁴⁾, М. Бейсебеков²⁾

Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан
 ²⁾ Научный центр композиционных материалов, Алматы, Казахстан
 ³⁾ Satbayev University, Алматы, Казахстан
 ⁴⁾ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Интенсивные исследования нанокомпозитов способствуют разработке новых материалов в области медицины, наноэлектроники, материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, энергетики, биотехнологий и информационных технологий. Поэтому синтез новых материалов путем модификации оксида графена нанокрахмалом и изучение его свойств представляют большой интерес. В данной работе синтезированы нанокомпозитные мембраны путем модификации оксида графена в объемном соотношении 1:1 нанокрахмалом и изучена их химическая структура методами инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопиями. Результаты исследования показали, что поглощение эфирной связи С=О в ультрафиолетовом спектре на полной длине составило 243 нм. В инфракрасном спектре обнаружены новые эфирные связи О=С-ОН при длине волны 1150 см⁻¹. Анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии показывает, что оксид графена однородно покрыт крахмалом, это означает, что нанокрахмал успешно полимеризовался на поверхности нанолистов оксида графена и образовал сэндвич-подобные структуры. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллическая структура в определенной степени изменяется на аморфную из-за образования сложноэфирной связи между оксидом графена и крахмалом. Электрические свойства показали, что удельное сопротивление исходного оксида графена составило $\rho = 5.53 \cdot 10^3$ Ом м, а после его модификации крахмалом удельное сопротивление мембраны оксид графена/крахмал увеличилось на 2 порядка и составило 2,59·10⁵ Ом·м. Согласно результатам, материалы с высокой диэлектрической проницаемостью очень важны в электротехнике и электронике. Поэтому нет никаких сомнений в том, что интерес к этой области будет большим.

Ключевые слова: оксид графена, нанокрахмал, диэлектрические материалы, нанокомпозитная мембрана, удельное сопротивление.

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-100

Исправление к статье «ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И СЕЙСМОТЕКТОНИКА РАЙОНА СИП ПО ДАННЫМ ДИСТАНЦИОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ ЗЕМЛИ»

А.Е. Великанов

Вестник НЯЦ РК. 2022; 1(89):13-21

На стр. 19 в конце текста перед разделом «Литература»

следует добавить:

«Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).»

Оригинальная статья может быть найдена по ссылке <u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-1-13-21</u>

Мақаланы түзету

«ЖЕРДІ ҚАШЫҚТЫҚТАН ЗОНДТАУ ДЕРЕКТЕРІ БОЙЫНША ССП АУДАНЫНЫҢ ГЕОЛОГИЯЛЫҚ ҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ ЖӘНЕ СЕЙСМОТЕКТОНИКАСЫ»

А.Е. Великанов

ҚР ҰЯО жаршысы. 2022; 1(89):13-21

19-бетте «Литература» бөлімінің алдындағы мәтіннің соңына келесі сөйлемді

қосу қажет:

«Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).»

Түпнұсқа мақаланы <u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-1-13-21</u> сілтемесі арқылы табуға болады.

Erratum to: «FEATURES OF THE GEOLOGICAL STRUCTURE AND SEISMOTECTONICS AT THE STS AREA BY EARTH REMOTE SENSING DATA»

A.E. Velikanov

NNC RK Bulletin. 2022; 1(89):13-21

Page 19, at the end of the text prior to the section «Литература»

should be added:

«Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).»

The original article can be found at https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-1-13-21

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-101

Исправление к статье «КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЙСМИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ ГРУНТА ПО ЗАПИСЯМ ПРИБОРОВ СИЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА»

Н.Н. Михайлова, А.Н. Соколов, И.Н. Соколова

Вестник НЯЦ РК. 2022; 1(89):28-35

На стр. 33 в разделе «Заключение» вместо:

«Статья подготовлена в рамках работ по ПЦФ «Оценка сейсмической опасности территорий областей и городов Казахстана на современной научно-методической основе». Шифр Ф.0980.»

следует читать:

«Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).»

Оригинальная статья может быть найдена по ссылке https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-1-28-35

Мақаланы түзету «ШЫҒЫС ҚАЗАҚСТАН АУМАҒЫНДАҒЫ ҚАТТЫ ҚОЗҒАЛЫСТАР АСПАПТАРЫНЫҢ ЖАЗБАЛАРЫ БОЙЫНША ТОПЫРАҚТЫҢ СЕЙСМИКАЛЫҚ ТЕРБЕЛІСТЕРІНІҢ САНДЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ»

Н.Н. Михайлова, А.Н. Соколов, И.Н. Соколова

ҚР ҰЯО жаршысы. 2022; 1(89):28-35

33-бетте «Қорытынды» бөліміндегі:

«Статья подготовлена в рамках работ по ПЦФ «Оценка сейсмической опасности территорий областей и городов Казахстана на современной научно-методической основе». Шифр Ф.0980.» дегенді

«Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).» деп оку кажет.

Түпнұсқа мақаланы <u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-1-28-35</u> сілтемесі арқылы табуға болады.

Erratum to: «QUANTITATIVE CHARACTERISTICS OF SEISMIC GROUND OSCILLATIONS BY STRONG MOTION RECORDS ON THE EAST KAZAKHSTAN TERRITORY»

N.N. Mikhailova, A.N. Sokolov, I.N. Sokolova

NNC RK Bulletin. 2022; 1(89):28-35

Page 33, in the section "Conclusion" instead of: «Статья подготовлена в рамках работ по ПЦФ «Оценка сейсмической опасности территорий областей и городов Казахстана на современной научно-методической основе». Шифр Ф.0980.»

should read:

«Данные исследования финансировались Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках научно-технической программы «Развитие атомной энергетики в Республике Казахстан» (ИРН – BR09158470).»

The original article can be found at <u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-1-28-35</u>

СПИСОК АВТОРОВ

Akhanov A.M., 88 Balayeva O.O., 45 Baygazy S.A., 31 Beisebekov M., 94 Gizatulin Sh.Kh., 88 Kabdrakhmanova S., 94 Kaiyrbekov N., 94 Kantay N., 94 Kisselyov K.S., 88 Kuanyshbekov T., 94 Kunduzbayeva A.E., 31 Massalina A.B., 88 Panitskiy A.V., 31 Romanova N.K., 88 Sagdollin Zh., 94 Sairanbayev D.S., 88 Shaimerdenov A.A., 88 Tolepov Zh., 94 Tulegenova M., 94 Zhasasynov E., 94 Азат С., 69 Айдарханов А.О., 26 Акаев А.С., 21

Аллан И., 69 Архангельски Е., 64 Аскербеков С.К., 82 Байменов А., 69 Васильев А.П., 39 Великанов А.Е., 100 Волошин Н.П., 39 Горин Н.В., 39 Жантикеев У., 69 Жолдыбаев А.К., 5 Избасханова А.Т., 75 Инглезакис В., 64 Иркимбеков Р.А., 55 Исаев Ж., 64 Камал А., 64 Кенжина И.Е., 82 Керим Т., 64 Ким Д., 64 Козловский А.Л., 82 Колбин В.В., 11 Коровиков А.Г., 75 Кривицкий П.Е., 26 Кузнецов Е.В., 39

Кучинов В.П., 39 Кушербаева Н.Н., 5 Қабдылқақов Е.А., 55 Ларионова Н.В., 26 Мартыненко Е.А., 21 Михайлова Н.Н., 101 Моисеев А.В., 39 Поливкина Е.Н., 26 Сатаева А., 64, 69 Соколов А.Н., 101 Соколова И.Н., 101 Степанова О.А., 21 Сураев А.С., 21, 55 Тауанов Ж., 64 Толенова А.У., 82 Топорова А.В., 26 Хасенова С.М., 21 Чебесков А.Н., 39 Шаймерденов А.А., 82 Шайторов В.Н., 5 Шидловский В.В., 39 Шульга М.В., 5 Яковлев В.В., 75

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 (100–3000 символов), 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), 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 будет заполнить на трех языках (русском, казахском, английском) в форме на веб-сайте при подаче статьи. Рекомендуем заранее подготовить ее в виде отдельного документа с таблицами по образцу (см. ОБРАЗЕЦ на следующей странице) и приложить к статье.

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 100–3000 символов, включая знаки препинания и пробелы), и ключевых слов (5–10).
- Ссылки на литературные источники даются в тексте статьи цифрами в квадратных [...] 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. Названия файлов должны соответствовать положению в статье (напр. Рисунок 1-a.tiff). 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:

- Сопроводительное письмо от авторов, в котором должны содержаться сведения о том, что статья может быть опубликована в открытой печати, ранее не была опубликована, не находится на рассмотрении на предмет публикации в других изданиях, статья не содержит информации, способной привести к конфликту интересов.
- 2) Файлы рисунков.

Название статьи, аннотация, ключевые слова, а также сведения обо всех авторах статьи заполняются на 3-х языках (русском, казахском, английском) в форме на сайте при подаче статьи (эту информацию также желательно приложить к статье в виде отдельного файла – см. ОБРАЗЕЦ на следующей странице).

Дополнительную актуальную информацию по оформлению, подготовке статей, авторским правам, регистрации можно получить на веб-сайте журнала в разделе **Правила** для авторов (<u>https://journals.nnc.kz/jour/about/submissions</u>).

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

ОБРАЗЕЦ

Название статьи (на русском языке)

Таблица	1. Авторы (на	русском язы	ке)					
Порядковый номер автора статьи	Фамилия	Имя полностью	Отчество полностью (если имеется)	Должность	Ученая степень	Телефон (без скобок, пробелов и дефисов)	Электронная почта	Номера организаций, 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 номер	Наименование	Полный почтовый адрес (индекс, страна, город, улица, дом)	Официальный веб- 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 авторының реттік нөмірі	Teri	Толық аты	Әкесінің толық аты (болса)	Лауазымы	Ғылыми дәрежесі	Телефоны (жақшасыз, бос орынсыз және дефиссіз)	Электрондық поштасы	Автор ұйымдарының нөмірлері (2-кестеден)
1	Иванов	Иван	Иванович	доцент	PhD	+57771114455	my_mail@mail.ru	1, 2
2	Петров	Петр	Петрович	зертхана меңгерушісі	фм.ғ.к.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Гаолица 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 organizations representing 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 laboratory	Cand. of Phys. and Math. Sc.	+69992223366	my_mail@google.com	1

гаолица 2. Организации (на англииском 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, Satpayev 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», 2022

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





