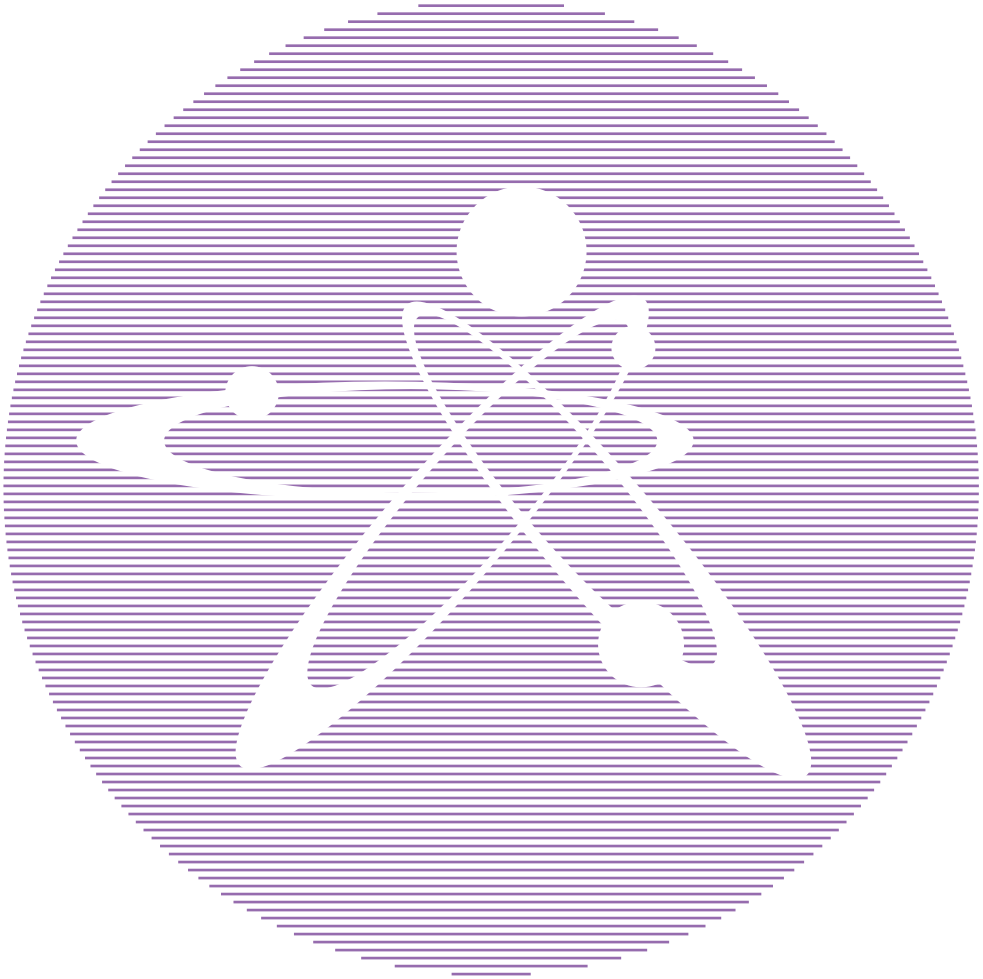
2026
ВЫПУСК 2
ISSN 1729-7516

ВЕСТНИК НЯЦ РК

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН



Вестник НЯЦ РК

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
НАЦИОНАЛЬНОГО ЯДЕРНОГО ЦЕНТРА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ВЫПУСК 2 (106), ИЮНЬ 2026

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. ТАЖИБАЕВА И.Л., Prof. Dr. Yoichi FUJII-E (Япония), PhD Takahiro HAYASHI (Япония)

ҚР ҰЯО Жаршысы

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰЛТТЫҚ ЯДРОЛЫҚ ОРТАЛЫҒЫНЫҢ
МЕРЗІМДІК ҒЫЛЫМИ-ТЕХНИКАЛЫҚ ЖУРНАЛЫ

2 (106) ШЫҒАРЫМ, МАУСЫМ, 2026 ЖЫЛ

NNC RK Bulletin

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

ISSUE 2 (106), JUNE 2026

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

«ҚР ҰЯО жаршысы» журналы ғылыми қызметтің негізгі нәтижелерін жариялау үшін Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары 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 the Committee for Quality Assurance in the Field of Science and Higher Education of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan for the publication of the main results of scientific research.

СОДЕРЖАНИЕ

ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF POLLUTANT EMISSIONS IN THERMAL POWER ENGINEERING: A CASE STUDY OF AN OPERATING ENTERPRISE
A. Khazhidinova, O. Stepanova, M. Yermolenko, A. Khazhidinov, S. Elistratov 5

ЭНЕРГИЯ САҚТАУ ҚҰРЫЛҒЫЛАРЫНА АРНАЛҒАН ШАЙ БИОМАССАСЫНАН АЛЫНҒАН ЭЛЕКТРОДТЫҚ МАТЕРИАЛДЫ МИКРОТОЛҚЫНДЫ ӘДІСПЕН СИНТЕЗДЕУ
Ә. Н. Дүйсенбек, Р. Е. Бейсенов, Қ. Асқарұлы, Е. Е. Бейсенова 12

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА 18F-ФДГ
А. М. Ворлитских, А. Н. Гурин, А. Х. Ибрагимов, Е. Т. Чакрова, Е. В. Швецова 20

ПРОТОН АЛМАСҚЫШ МЕМБРАНАЛАР ОРТАСЫ ҮШІН ПОЛИСУЛЬФОБЕТАИННІҢ ГИДРОКСОНИЙ ИОНДАРЫМЕН ӘРЕКЕТТЕСУІН АТОМИСТІК ДЕҢГЕЙДЕ МОДЕЛЬДЕУ
А. А. Темирбаева, Г. Д. Кабдрахимова, Г. У. Абуова, Ф. У. Абуова, Е. Б. Усен 29

REVIEW: OPTICAL PROPERTIES OF SILICON CARBIDE-BASED COMPOSITE MATERIALS
S. N. Hamidova, V. U. Mammadov 37

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ
А.В. Ерсаинова, С.Р. Ракишева, А.М. Жумабаев, Н.Б. Есенгалиева, Т. Қойшыбайқызы, А.А. Машенцева 47

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ДОЗИМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПЕРСОНАЛА, РАБОТАЮЩЕГО С 131I В УСЛОВИЯХ РАДИОНУКЛИДНОЙ ТЕРАПИИ И ДИАГНОСТИКИ: АНАЛИЗ РЕГУЛЯТОРНЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ И СНИЖЕНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ РИСКОВ
А. К. Дауменова, С. З. Танатаров, Б. Ж. Атантаева, М. Т. Идинов, Д. Н. Адильбаев, Б. Е. Дауменов, Р. Р. Ролланұлы, Л. Б. Кенжина 57

STUDY OF THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF THE MECHANICALLY ACTIVATED SYSTEM Pd-Ti-Mg
Sh. R. Kurbanbekov, M. K. Skakov, A. B. Tokezhanov, Yu. O. Amangeldieva 67

АДАПТАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ РАДИОСИНТЕЗА [18F] PSMA-1007 И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА В УСЛОВИЯХ КЛИНИЧЕСКОГО ЦЕНТРА ОБЛАСТИ АБАЙ
Б. А. Калияскарова, Б. А. Абдигамитов, А.Ш. Сарсекеев, Б. Ж. Атантаева, К. Б. Серікқанова, С. З. Танатаров, М. Т. Идинов, Л. Б. Кенжина 74

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИК $CoTiO_3$ ПРИ ВВЕДЕНИИ ОКСИДНЫХ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК
А. Т. Жумажанова, Р. И. Шакирзянов 83

АНАЛИЗ ПОДКРИТИЧНОСТИ В КОНТЕЙНЕРАХ ОЯТ РЕАКТОРА БН-350
А. А. Прозоров, И. В. Прозорова, А. К. Мухамедиев, А. С. Акаев 94

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ ЖРО РЕАКТОРА БН-350, ОТВЕРЖДЕННЫХ СОРБЕНТАМИ
В. В Бакланов, И. В. Прозорова, А.К. Мухамедиев, А. А. Прозоров, Ю. Ю. Бакланова, О. С. Букина 104

ОЦЕНКА РАДИАЦИОННОГО РИСКА ОТ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЧВЫ ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ КЫЗЫЛОРДИНСКОЙ ОБЛАСТИ В РАЙОНЕ ДОБЫЧИ УРАНА
М. В. Краснопёрова, И. Д. Горлачев, П. В. Харкин, О. С. Мильц, М. А. Севериненко 112

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА «ФТОРДЕЗОКСИГЛЮКОЗЫ 18F» НА ЦИКЛОТРОНЕ МАЛОЙ МОЩНОСТИ: ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ
А. Х. Ибрагимов, А. Н. Гурин, Г. Т. Жумашова, А. М. Ворлитских,
Е. Т. Чакрова, А.М. Турар, Г. Е. Абылкасова 120

STUDY OF THE LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF PURE AND FLUORINE-CONTAINING BIO-HYDROXYAPATITE
K.B. Zhangylyssov, D.H. Daurenbekov , T.T. Alibay, G.B. Bairbayeva, A.S. Akhmetova,
R.K. Daurenbekova, B.N. Yussupbekova, Y.G. Koshkinbayev, A. Talgatuly..... 131

ТҰЗ ҚҰРАМДЫ СҰЙЫҚ РАДИОАКТИВТІ ҚАЛДЫҚТАРДЫ ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАУ ҮШІН ПЕРЛИТТІ БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ СОРБЕНТ РЕТІНДЕ ҚОЛДАНУ
В. В. Бакланов, Е. Т. Коянбаев, Н. М. Мухамедова, А. Ж. Миниязов, И. А. Соколов,
А. А. Сабыртаева, О. Өкен, Д. С. Кульбедин, Д. К. Бельгибаева 142

БУТАН ҚЫШҚЫЛЫ/ТИМОЛ НЕГІЗІНДЕГІ ТЕРЕҢ ЭВТЕКТИКАЛЫҚ ЕРІТКІШТІҢ ГЛИЦЕРИНМЕН ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУІН АТОМДЫҚ ДЕҢГЕЙДЕ МОДЕЛЬДЕУ
Б. С. Ақылбеков, А. С. Аманкелдиева, Е. А. Амренова, М. Абуталип,
Б. М. Сатанова, Ж. К. Керімкулов, М. М. Кәрібаев 151

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПОВТОРЯЕМОСТИ И ВНУТРИЛАБОРАТОРНОЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИКИ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ПО КОРОТКОЖИВУЩИМ РАДИОНУКЛИДАМ НА ВВР-К
С. Г. Ленник, К. А. Бедельбекова, И. Ю. Силачев, Е. К. Соколенко,
Т. В. Суздальцева, Д. В. Мирхаджи, С. К. Ыдырышева 160

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛИЗАТОРА УСТАНОВКИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА ПОСЛЕ ОБРАЗОВАНИЯ РАСПЛАВА МЕТАЛЛА
Е. А. Қабдылқақов, А. С. Сураев, С. А. Должиков, Н. Е. Мухамедов,
А. В. Пахниц, А. А. Куздеубай, Д. Т. Жеңіс 167

SODIUM HANDLING TECHNOLOGIES FOR FAST REACTOR DECOMMISSIONING: A REVIEW
K. O. Toleubekov, N. E. Mukhamedov, A. S. Surayev, S. A. Dolzhikov 176

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ НА УДАЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЕВОГО ПОРОШКА
А. М. Серікбеков, А. С. Серикканов, Г. К. Мусабек, Д. И. Бакранова..... 185

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СОРБИРОВАННЫХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ
О. С. Букина, Ю. Ю. Бакланова, Ә. Д. Ноқанова, В. В. Бакланов..... 191

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ПРИМЕНЕНИЯ БЕРИЛЛИДОВ ХРОМА (CrBe12) В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН, РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАКРИТИЧЕСКОГО ВОДЯНОГО ПАРА
Т. В. Кульсартов, И. Е. Кенжина, Ж. А. Заурбекова, А. Б. Елишенков,
А. Л. Козловский, А. А. Шаймерденов, С. В. Ударцев..... 202

ОТЫН ЭЛЕМЕНТТЕРІНЕ АРНАЛҒАН PT–RU/C БИМЕТАЛДЫҚ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ СИНТЕЗІ, ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ
С. Опахай, К. А. Кутербеков, К. Ж. Бекмырза, А. М. Кабышев, Ж. С. Зейнулла,
С. Сырлыбекқызы, А. И. Койшина, Е. Пангалиев 211

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ И УСЛОВИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА. КРАТКИЙ АНАЛИЗ
Т. К. Идрисова, А. А. Алиакбарова, Н. Б. Бакранов, Н. Е. Абдылдаева,
Л. С. Рахымбай, И. А. Лебедев, Е. К. Хусаинов, Е. Шабдан, Д. И. Бакранова..... 220

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-5-11
УДК 628.511

ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF POLLUTANT EMISSIONS IN THERMAL POWER ENGINEERING: A CASE STUDY OF AN OPERATING ENTERPRISE

A. Khazhidinova[1]*, O. Stepanova[1], M. Yermolenko[1], A. Khazhidinov[2], S. Elistratov[3]

[1] Shakarim University, Semey, Kazakhstan
[2] Center of Nuclear Medicine and Oncology, Semey, Kazakhstan
[3] Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

** E-mail for contacts: khazhidinova1991@mail.ru*

The article presents an analysis of the structure of pollutant emissions from boiler units of a coal-fired combined heat and power plant using the example of CHPP-1 in the city of Semey. The study is based on operational and inventory data for 2024, reflecting the actual operating conditions of the equipment. Quantitative characteristics of emissions of major pollutants and their distribution between steam and hot water boilers were determined. The analysis showed that gaseous pollutants dominate the structure of emissions – nitrogen dioxide, sulfur dioxide, carbon monoxide, and nitric oxide – with a total share exceeding 95% of the annual emissions. Among solid pollutants, the largest share belongs to inorganic dust with a high content of silicon dioxide, while the contribution of other substances remains insignificant. The quantitative assessment of the emission structure made it possible to determine the actual contribution of each type of equipment to the total level of air pollution. The findings provide a basis for designing targeted strategies to reduce air pollution at thermal power plants, optimize environmental monitoring systems and improve the performance of flue gas cleaning equipment, thereby supporting the sustainable operation of energy facilities.

Keywords: *combined heat and power plant, emissions, boiler unit, nitrogen oxides, sulfur dioxide, carbon monoxide, dust, environmental efficiency.*

Introduction

Coal-fired combined heat and power plants (CHPPs) are among the main sources of atmospheric air pollution, as the combustion of coal and fuel oil produces significant amounts of emissions [1–3]. Emissions are generated through thermochemical combustion reactions accompanied by mass and heat transfer within the furnace and flue gas paths, as well as by turbulent mixing of the combustion products. The temperature field, oxygen concentration, and residence time of gases in the high-temperature zone determine the reaction kinetics and, consequently, the distribution of gaseous and particulate components in the emissions.

In urban environments, such facilities have a considerable impact on air quality, which necessitates strict environmental monitoring and emission control. In this regard, increasing the environmental efficiency of energy enterprises has become a key priority [4–8]. The study [9] demonstrates that the introduction of ultra-low emission technologies and the decommissioning of outdated generating capacities can significantly reduce the amount of pollutants released into the atmosphere.

In Kazakhstan, research in this field has mainly focused on determining maximum permissible concentrations and establishing emission standards [10–15]. However, a detailed analysis of the contribution of individual boiler units to the overall emission structure remains insufficiently studied, which limits the ability to implement precise environmental regulation and to evaluate the effectiveness of pollution control measures. This study aims to fill this gap by analyzing the structure of pollutant emissions at an operating thermal power plant. The scientific novelty of the research lies in providing up-to-date emission data for a key regional energy facility, identifying the dominant pollutants and their sources, as well as analyzing the differences in emissions between steam and hot-water boilers. The proposed methodology for analyzing the structure of emissions makes it possible to identify patterns in the distribution of pollutants among different types of boiler units and to assess the influence of equipment operating modes on the formation of the emission profile, which makes the results applicable to similar coal-fired thermal power plants.

The practical significance of the study lies in expanding the information base on emissions from energy sector enterprises in Kazakhstan and in the potential application of the obtained data for regulatory development, environmental monitoring, and planning of environmental protection measures.

The object of the study is the emissions of pollutants generated during the operation of steam and hot-water boilers at the CHPP-1 in Semey. The plant is equipped with steam boilers of type E-90-3.9-440 and hot-water boilers of type KV-TK-116.3-150. The boilers are fueled with coal from the Karazhyra Coal Mine. On an as-received basis, the coal contains approximately 50 % carbon,

3.68 % hydrogen, 12.74 % oxygen, 0.92 % nitrogen, and 0.26 % sulfur, with an ash content of 19.4 % and moisture of 13 %. Its lower heating value is 4551 kcal/kg, which determines the energy content of the fuel and influences the formation of the emission profile during combustion [16].

To reduce the level of pollutant emissions from the boilers, electrostatic precipitators are used – these are among the most efficient flue gas cleaning systems widely applied at coal-fired power plants. Their high efficiency is due to their simple design, high throughput capacity, and ability to provide deep purification. The operating principle is based on the corona discharge: dust particles in the flue gas flow acquire an electric charge and, under the influence of the electric field, settle on the collecting electrodes. The deposited dust is periodically removed and directed to the ash removal system [17-20].

Methods

At CHPP-1 the installed electric capacity is 18 MW, the thermal capacity is 413 Gcal/hour. The flue gas emissions from the investigated boiler units are organized. For two steam boilers of type E-90-3.9-440 (Nos. 6 and 7) and two hot-water boilers of type KV-TK-116.3-150 (Nos. 1 and 2), flue gas cleaning from inorganic dust and solid particles is carried out using electrostatic precipitators, after which the gases are discharged through a common brick chimney with a diameter of 4.5 m and a height of 90 m. The flue gases from the steam boiler E-90-3.9-440 (No. 1), after cleaning in an electrostatic precipitator, are discharged through a brick chimney with a diameter of 3 m and a height of 78 m [21].

To monitor the levels of carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NO, NO_2) in the flue gases, an automatic gas analyzer is installed at the boiler outlet. Measurements are carried out continuously and are used for operational control of combustion parameters.

The study is based on an analysis of emission inventory data for 2024 [21]. The emission data were obtained from the official inventory of atmospheric pollutant sources of CHPP-1, prepared in accordance with the Environmental Code of the Republic of Kazakhstan (2021) and the Methodology for Determining Emission Standards to the Environment (Order No. 63, 2021) [14–15]. Official inventory data were used for analysis and graph construction.

The boiler units of CHPP-1 consume 162,678 t/year of Karazhyra coal. Boiler start-up is carried out using low-sulfur fuel oil M-100 in the amount of 778 t/year. The boilers operate for a total of 5.040 hours per year. The inventory data account for the actual operating time, load regimes, and fuel consumption, reflecting the real period of boiler operation in 2024.

Nitric oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO_2) are considered separately, since the majority of nitrogen oxides are formed in the combustion zone primarily as NO, whereas NO_2 is mainly produced through subsequent oxidation of NO in flue gas ducts and the chimney. The ratio of NO to NO_2 depends on boiler operating conditions, temperature, and the residence time of flue gases; therefore, accounting for them separately allows for a more accurate representation of the actual emissions profile and aligns with standard inventory practices and instrumental monitoring.

The research methodology includes the following stages:

– analysis of the pollutant emission structure of CHPP-1 and the efficiency of their removal;

– determination of quantitative characteristics of emissions for each boiler unit;

– calculation of total emissions of the main pollutants;

– determination of the specific contributions of boiler units to the overall emission structure of the enterprise;

– comparison of emission characteristics between steam and hot-water boilers.

The obtained results were compared with the maximum permissible emission standards for energy enterprises, as well as with literature data reflecting typical values for coal-fired combined heat and power plants of similar capacity. This approach provides a comprehensive assessment of the structure and characteristics of emissions, helps to identify the distribution features of pollutants among boiler units, and allows determining priority directions for environmental optimization of CHPP operation.

Results and Discussion

The operational efficiency of the electrostatic precipitators at CHPP-1 was studied in order to assess their performance in capturing solid particles. The obtained data are summarized in Table 1.

Table 1. Efficiency of Flue Gas Cleaning by Electrostatic Precipitators at CHPP-1

Boiler unit (stationary No.)	Boiler type	Electrostatic precipitator designation	Electrostatic precipitator efficiency, %
Steam boilers			
No. 1	E-90-3.9-440	EGVM1-30-12-6-4 (ESP)	99.5
No. 6	E-90-3.9-440	EGVM1-30-12-6-4 (ESP)	99. 2
No. 7	E-90-3.9-440	EGVM1-30-12-6-4 (ESP)	99.45
Hot-water boilers			
No. 1	KV-TK-116.3-150	ESG1x4-17x40x80x100x5 (ESP)	99.62
No. 2	KV-TK-116.3-150	ESG1x4-17x40x80x100x5 (ESP)	99.58

The generalized composition of emissions from CHPP-1 is presented in Table 2 [21].

Table 2. Structure of pollutant emissions at CHPP-1 [21]

Pollutant	Emission, t/year
Iron oxides (Fe_2O_3, Fe_3O_4)	0.0394
Manganese and compounds (as Mn)	0.00121
Sodium hydroxide (NaOH)	0.000396
Nitrogen dioxide (NO_2)	2632.11
Nitric acid (HNO_3)	0.00151
Ammonia (NH_3)	0.000948
Nitric oxide (NO)	427.56
Hydrogen chloride (HCl)	0.000811
Carbon (C)	3.12
Sulfur dioxide (SO_2)	1282.15
Sulfuric acid (H_2SO_4)	0.000811
Hydrogen sulfide (H_2S)	0.000107
Carbon monoxide (CO)	429.79
Fluorine compounds (as F)	0.00016
Acetic acid (CH_3COOH)	0.000586
Kerosene	0.0963
Alkanes C12–19 (as C)	0.00222
Suspended particles	0.0277
Fuel oil ash (as V)	0.0439
Inorganic dust, SiO_2 70–20%	198.88
Inorganic dust, SiO_2 <20%	0.2069
Abrasive dust (corundum)	0.0072

The automatic gas analyzer is installed in the flue ducts of organized emission sources and measures pollutant concentrations directly in the flue gases. At the same time, the inventory data account for both organized and unorganized emission sources. Verification of the data showed close agreement between the values: according to the gas analyzer, CO emissions amounted to 427.13 t/year, while the inventory data indicate 429.79 t/year; for NO the values were 424.5 and 427.56 t/year, respectively; for NO_2 – 2600.18 and 2632.11 t/year. These results demonstrate a high consistency between the measured and calculated indicators, confirming the reliability of the inventory data used in the analysis.

The analysis of the pollutant structure at CHPP-1 in Semey showed that the main share consists of gaseous pollutants – nitrogen oxides, sulfur dioxide, and carbon monoxide – which together account for more than 95% of the total annual emission volume. The contribution of solid substances is relatively small. Among the solid pollutants, the largest portion is represented by inorganic dust containing silicon dioxide, while the share of other components is insignificant [21].

The high content of nitrogen oxides in emissions corresponds to trends observed at large coal-fired power plants in Asia and Europe [6, 8]. The overall distribution of the major pollutants is presented in Figure 1.

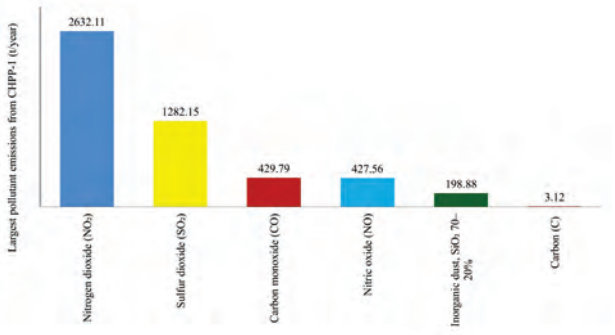


Figure 1. Largest pollutant emissions from CHPP-1 t/year

Analysis of the data (Figure 1) shows that the largest contribution to the total emissions of CHPP-1 comes from nitrogen dioxide (NO_2) – 2632.1 tons per year, which accounts for about 53% of the total amount of pollutants. A significant share is also made up by sulfur dioxide (SO_2) – 1282.2 tons per year (≈ 26%). Comparable values are observed for carbon monoxide (CO) – 429.8 tons per year (≈ 8.6%) and nitrogen oxide (NO) – 427.6 tons per year (≈ 8.6%). The share of inorganic dust containing 20 ÷ 70% silicon dioxide is 198.9 tons per year (≈ 4%). Thus, these five components together account for more than 99% of all emissions from CHPP-1, allowing them to be identified as the main atmospheric pollutants. Substances with a share of less than 1 % in the emission structure are not shown in Figure 1, as their contribution to the total emission volume is insignificant.

The emission profile of CHPP-1 is mainly determined by gaseous nitrogen and sulfur oxides, as well as carbon monoxide, which confirms the significance of incomplete and high-temperature combustion processes.

Data on CHPP-1 boiler units characterizing the volumes of pollutant emissions after gas cleaning systems are presented in Tables 3, 4, 5, 6, and 7 [16]. The analysis is based on operational indicators for each type of boiler operating at the plant, which makes it possible to assess their contribution to the formation of the enterprise's total emission volume.

Table 3. Emissions from Boiler No. 1 E-90-3.9-440 after gas cleaning

Pollutant	Emission, t/year
Nitrogen dioxide (NO_2)	745.776
Nitric oxide (NO)	121.188
Sulfur dioxide (SO_2)	326
Carbon monoxide (CO)	58.03
Inorganic dust, SiO_2 70 ÷ 20%	30.02

Table 4. Emissions from Boiler No. 6 E-90-3.9-440 after gas cleaning

Pollutant	Emission, t/year
Nitrogen dioxide (NO_2)	123.2
Nitric oxide (NO)	20
Sulfur dioxide (SO_2)	432.8
Carbon monoxide (CO)	78.8
Inorganic dust, SiO_2 70 ÷ 20%	64.1

Table 5. Emissions from Boiler No. 7 E-90-3.9-440 after gas cleaning

Pollutant	Emission, t/year
Nitrogen dioxide (NO_2)	812.3
Nitric oxide (NO)	132
Carbon (C)	2.42
Sulfur dioxide (SO_2)	355.6
Carbon monoxide (CO)	64.7
Inorganic dust, SiO_2 70 ÷ 20%	35.9

Table 6. Emissions from Boiler No. 1 KV-TK-116.3-150 after gas cleaning

Pollutant	Emission, t/year
Nitrogen dioxide (NO_2)	453.145
Nitric oxide (NO)	73.636
Sulfur dioxide (SO_2)	66.53
Carbon monoxide (CO)	102.155
Inorganic dust, SiO_2 70 ÷ 20%	16.91

Table 7. Emissions from Boiler No. 2 KV-TK-116.3-150 after gas cleaning

Pollutant	Emission, t/year
Nitrogen dioxide (NO_2)	488.905
Nitric oxide (NO)	79.446
Sulfur dioxide (SO_2)	83.67
Carbon monoxide (CO)	84.375
Inorganic dust, SiO_2 70 ÷ 20%	24.53

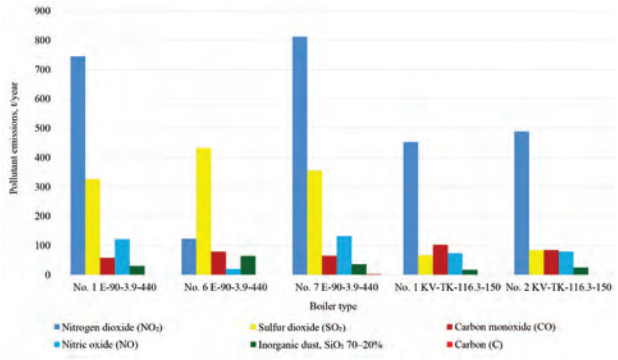


Figure 2. Total emissions by boiler units of CHPP-1 t/year

Figure 2 presents the total annual emissions from the operating boiler units of CHPP-1, allowing for an assessment of their contribution to overall atmospheric air pollution for each type of pollutant.

Analysis of the total emissions by boiler units (Figure 2) shows that the greatest atmospheric load comes from the E-90-3.9-440 boilers, primarily due to the high volumes of nitrogen dioxide and sulfur dioxide emissions. The KV-TK-116.3-150 boilers also make a significant contribution, especially in terms of carbon monoxide and solid particle emissions.

A comparison of the data indicates an uneven pollution structure: in some boiler units, nitrogen compounds dominate, while in others, carbon monoxide and solid particles prevail. This is explained by differences in the type and operating mode of the boilers, as well as in the efficiency of the fuel combustion process. In the E-90-3.9-440 boilers, high combustion temperatures (around 1500 °C) promote the formation of significant amounts of NO_2 and SO_2. In the KV-TK-116.3-150 boilers, with an average combustion temperature of approximately 1200 °C, elevated emissions of CO and particulate matter are observed, resulting from incomplete fuel combustion and relatively low afterburning efficiency. An additional factor is the varying efficiency of the flue gas cleaning systems, which also affects the distribution of emissions among the boiler units.

To assess the contribution of individual boiler units to the overall emission structure of CHPP-1, a comparative analysis was carried out, as presented in Figure 3.

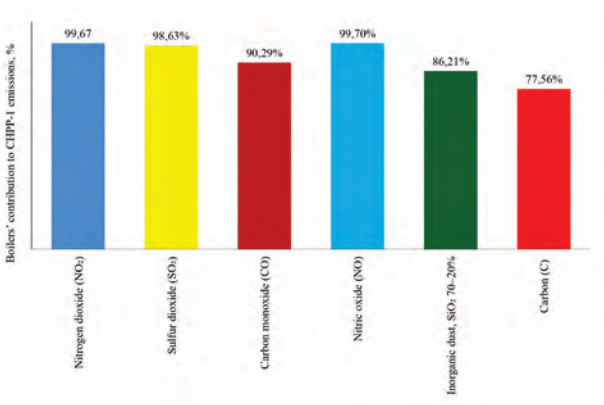


Figure 3. Contribution of boilers to CHPP-1 emissions by major pollutants, %

Analysis of the distribution of boiler unit contributions to the total emissions of CHPP-1 (Figure 3) shows that most pollutants are formed directly during boiler operation.

Gaseous pollutants (NO_2, NO, SO_2) are generated almost exclusively during the combustion of fuel in the boilers, accounting for more than 98 % of total emissions. In the case of carbon monoxide (CO), the contribution of the boiler units is about 90%, indicating the presence of additional emissions from auxiliary processes at the CHPP. For solid pollutants, the share from the boiler

units is lower – about 86 % for inorganic dust and around 78% for carbon (soot) – which can be explained by the presence of additional unorganized sources associated with fuel handling and storage, as well as with ash and slag management.

The obtained results are consistent with the data presented in [22], where the dominance of nitrogen and sulfur oxides in the emission structure of thermal power plants is noted. The findings confirm that gaseous pollutants form the main environmental load, while the share of solid particles is relatively small.

For quantitative comparison with other coal-fired power plants in Kazakhstan, data from JSC "ALES" were used, where Ekibastuz coal is burned with the following operational characteristics: carbon content – 44.44%, hydrogen – 2.9%, nitrogen – 0.9%, oxygen – 6.0%, sulfur – approximately 0.66 %, moisture – 5.4%, ash – 39.7%, and lower heating value 4000 kcal/kg. In 2024, the total annual emissions of major pollutants amounted to approximately 36 188 t/year for CHPP-2 and 10 253 t/year for CHPP-3 [24-25]. For the studied CHPP-1 (Semey), total emissions were about 5000 t/year. The comparison shows that, despite the lower absolute emission levels, the emission structure (dominance of gaseous pollutants and the share of particulate matter) is comparable to that of larger-capacity CHPPs in the country. This highlights the typical emission profile for coal-fired power plants in Kazakhstan and demonstrates the dependence of emission levels on plant capacity, boiler characteristics, fuel type, and the efficiency of flue gas cleaning systems. The obtained data can be used to refine emission factors for specific types of coal-fired boilers and operating regimes, improving the accuracy of emission forecasting and air quality impact assessment.

Conclusion

The analysis of pollutant emissions at CHPP-1 in Semey showed that the emission structure is characterized by the predominance of gaseous pollutants – primarily nitrogen dioxide, sulfur dioxide, carbon monoxide, and nitrogen oxide – whose combined share exceeds 95% of the total annual emission volume. Among the solid pollutants, the most significant component is inorganic dust with a high silicon dioxide content, while the contribution of other substances remains negligible.

A comparison between steam and hot-water boilers revealed differences in emission profiles: high-temperature combustion (around 1500 °C) in steam boilers leads to increased formation of nitrogen and sulfur oxides, whereas in hot water boilers, due to incomplete combustion (around 1200 °C), higher emissions of carbon monoxide and solid particles are observed. These differences emphasize the importance of individual monitoring and control for each boiler unit.

The electrostatic precipitators ensure a consistently high level of solid particle capture, allowing the plant to comply with national environmental standards. Nevertheless, gaseous pollutants continue to represent the main environmental challenge, which requires improvements in combustion control systems, fuel quality management, and optimization of equipment operating modes.

A comparison of operational data with the established maximum permissible emission standards confirmed full compliance with the applicable environmental requirements [14–15]. Data verification demonstrated a high level of consistency between the measured and inventory indicators:

– according to the gas analyzer, CO emissions amounted to 427.13 t/year, compared to 429.79 t/year in the inventory data;

– for NO, the values were 424.5 and 427.56 t/year, respectively;

– for NO_2, 2600.18 and 2632.11 t/year, respectively, which indicates the reliability of the inventory data used in this study.

Despite the existence of studies devoted to the general analysis of emission composition and purification methods, most of them are of a review nature and do not reflect the actual emission indicators of specific thermal power facilities. Study [23] investigated a coal-fired power plant with ultra-low emissions, focusing on accounting for carbon emissions and optimizing emission factors. The present study is based on actual operational and inventory data and aims to provide a quantitative assessment of emission structures for individual boiler units of an operating enterprise. This approach makes it possible to determine the real contribution of each type of equipment to the overall level of atmospheric pollution.

The results offer a clear basis for implementing air pollution mitigation strategies at thermal power enterprises. They can also inform improvements in environmental monitoring and the efficiency of gas cleaning equipment, ultimately promoting the long-term sustainability of energy facilities.

Moreover, the obtained data can serve as a basis for developing more precise emission factors for specific types of coal-fired boilers and operating modes. This will improve the accuracy of emission forecasting and the assessment of their impact on air quality, providing additional scientific value beyond the immediate case study.

The authors received no financial support for the research, authorship, or publication of this article.

References

1. Dai H., Ma D., Zhu R., Sun B., He J. Impact of control measures on nitrogen oxides, sulfur dioxide and particulate matter emissions from coal-fired power plants in Anhui Province, China // Atmosphere. – 2019. – Vol. 10. – № 1. – Article 35. https://doi.org/10.3390/atmos10010035.
2. Hannun R.M., Abdul Razzaq A.H. Air pollution resulted from coal, oil and gas firing in thermal power plants and

treatment: A review // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2022. – Vol. 1002. – 012008. https://doi.org/10.1088/1755-1315/1002/1/012008.
3. Filonchyk M., Peterson M.P. An integrated analysis of air pollution from US coal-fired power plants // Geoscience Frontiers. – 2023. – Vol. 14. – №2. –101498. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2022.101498.
4. Choudhary A., Kumar P., Sahu S.K., Pradhan C., Joshi P.K., Singh S.K., Kumar P., Mezoue C.A., Singh A.K., Tyagi B. Health risk appraisal associated with air quality over coal-fired thermal power plants and coalmine complex belts of urban - rural agglomeration in the eastern coastal state of Odisha, India // Atmosphere. – 2022. – Vol. 13. – № 12. – 2064. https://doi.org/10.3390/atmos13122064.
5. Morales C.C., Pakhtigian E.L., Landry J.R., Wiseman H., Pham A.T., Peng W. Designing retirement strategies for coal-fired power plants to mitigate air pollution and health impacts // Environmental Science & Technology. – 2024. – Vol. 58. – № 35. – P. 15371-15380. https://doi.org/10.1021/acs.est.4c00704.
6. Zhao X., Tian W., Chen D. Impacts of thermal power industry emissions on air quality in China // Sustainability. – 2025. – Vol. 17. – № 2. – 441. https://doi.org/10.3390/su17020441.
7. Martynov A.S. Environmental Efficiency of Enterprises in Russia and Kazakhstan: A Comparative Analysis // Eurasian Economic Integration. – 2010. – No. 3. P. 8. https://cyberleninka.ru/article/n/ekologicheskaya-effektivnost-predpriyatiy-rossii-i-kazahstana-sravnitelnyy-analiz.
8. Singh K., Lobell D.B., Azevedo I.M.L. Quantifying the impact of air pollution from coal-fired electricity generation on crop productivity in India // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2025. – Vol. 122. – №6. https://doi.org/10.1073/pnas.2421679122.
9. Li Z., Ren Z., Cao C., Liu C., Zhai Z., Liu J., Zhan Z., Huang C., Chen L., Yuan H. Five year variations in air pollutant emissions with ultralow emission retrofits in a 660 MW coal-fired power unit. Aerosol and Air Quality Research. 2023; 23:230109. https://doi.org/10.4209/aaqr.230109.
10. Ministerstvo zdravookhraneniya Respubliki Kazakhstan. Predel'no dopustimye kontsentratsii zagriazniaiushchikh veshchestv v vozdukhe gorodskikh i selskikh poselenii. Prikaz № ҚР ДСМ-70 ot 2 avgusta 2022 g. –. Astana. – 2022. https://faolex.fao.org/docs/pdf/kaz212346.pdf.
11. Moldagazyeva Zh.Y., Zhakan A., Argynbai A. Impact of Thermal Power Plants on the Environment // Symbol of Science. – 2021. – №4. https://cyberleninka.ru/article/n/vozdeystvie-tets-na-okruzhayuschuyu-sredu.
12. Kuatbekova A.B. Impact of the Fuel and Energy Complex on the Environment of Kazakhstan // Innovative Science. – 2022. – №2. https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-tek-na-okruzhayuschuyu-sredu-kazahstana.
13. Petrosyants T.V. Sustainable Development of Kazakhstan: The Role of the Green Economy // Yessenov Science Journal. – 2024. – №3. https://cyberleninka.ru/article/n/ustoychivoe-razvitie-kazahstana-rol-zelenoy-ekonomiki.
14. Republic of Kazakhstan. Environmental Code of the Republic of Kazakhstan. Law No. 400-VI of 2 January 2021. On the protection of atmospheric air. Astana, 2021.
15. Minister of Ecology, Geology and Natural Resources of the Republic of Kazakhstan. Order No. 63 of 10 March 2021 "On approval of the Methodology for Determining Emission Standards to the Environment." Astana, 2021.
16. Khazhidinova A.R., Stepanova O.A., Yermolenko M.V., Khazhidinov A.S. On the issue of efficient combustion of non-design coal Karazhyra // NNC RK Bulletin. – 2023. – №2. – P. 58-65. (In Russ.) https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-2-58-65.
17. Badran M., Mansour A.M. Evaluating performance indices of electrostatic precipitators // Energies. – 2022. – Vol. 15. – №18. – 6647. https://doi.org/10.3390/en15186647.
18. Afshari A., Ekberg L., Forejt L., Mo J., Rahimi S., Siegel J., Chen W., Wargocki P., Zurami S., Zhang J. Electrostatic precipitators as an indoor air cleaner – A literature review // Sustainability. – 2020. – Vol. 12. – №21. – 8774. https://doi.org/10.3390/su12218774.
19. Liu W., Zhao B., Wang X., Lu J. Characterization and removal of condensable particulate matter in flue gas studied with cold electrode electrostatic precipitator // Aerosol and Air Quality Research. – 2024. – Vol. 24. – 230133. https://doi.org/10.4209/aaqr.230133.
20. Popa G.N., Diniș C.M., Iagăr A. Investigations on three-section plate-type electrostatic precipitators used in thermoelectric power plants // Energies.– 2023. – Vol. 16. – №3. – 1186. https://doi.org/10.3390/en16031186.
21. Semei State Communal Enterprise «Teplokommunenergo». Proekt norm predel'no dopustimykh vybrosov v atmosferu dlya GKP «Teplokommunenergo» TEC-1 g. Semey. – Semey. – 2024. https://ecoportal.kz/Public/PubHearings/LoadFile/176189.
22. Kesaretskikh K.S., Gorlov P.V., Belskaya E.N. Composition of Heat Energy Emissions and Their Impact on Public Health // Actual Problems of Aviation and Cosmonautics. – 2021. – Vol. 2. – P. 733–734. https://cyberleninka.ru/article/n/sostav-vybrosov-teploenergetiki-i-ih-vliyanie-na-zdorovie-naseleniya.
23. Yan, X., Zhang, Y., Yang, Y. et al. Research on Carbon Emission Characteristics of a Typical Ultra-Low Emission Coal-Fired Power Plant // Aerosol Air Qual. Res. – 2025. – Vol. 12. – №12. https://doi.org/10.1007/s44408-025-00012-2.
24. AlES JSC. Environmental activity of AlES JSC in 2024. Environmental protection report of Almaty Energy Stations (CHPP-1, CHPP-2, CHPP-3). Almaty: AlES JSC; 27 Nov 2025. https://www.ales.kz/en/environmental-activity-of-ales-jsc-in-2024/
25. Bogatyr. Performance Indicators for 2022 [Electronic resource]. – Available at: https://www.bogatyr.kz/media/filebrowser/pokazateli/22.pdf (accessed: March 10, 2026).

ЖҰМЫС ІСТЕП ТҰРҒАН КӘСІПОРЫН МЫСАЛЫНДА ЖЫЛУ ЭНЕРГЕТИКАСЫНДАҒЫ ЛАСТАУШЫ ЗАТТАР ШЫҒАРЫНДЫЛАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫН ТАЛДАУ

А. Хажидинова[1*], О. Степанова[1], М. Ермоленко[1], А. Хажидинов[2], С. Елистратов[3]

[1] Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан
[2] Ядролық медицина және онкология орталығы, Семей, Қазақстан
[3] Новосибирск Мемлекеттік техникалық университеті, Новосибирск, Ресей

** Байланыс үшін E-mail: khazhidinova1991@mail.ru*

Мақалада Семей қаласындағы ЖЭО-1 мысалында тас көмірмен жұмыс істейтін жылу электр орталығының қазан агрегаттарынан шығатын ластаушы заттар шығарындыларының құрылымы талданған. Зерттеу 2024 жылғы түгендеу және нақты пайдалану деректеріне негізделген. Бұл деректер жабдықтың жұмыс істеу жай-күйін көрсетеді. Негізгі ластаушы заттар бойынша шығарындылардың сандық сипаттамалары және олардың бу мен су қыздыру қазандықтары арасындағы үлестірілуі анықталды. Талдау нәтижелері шығарындылар құрылымында газ тәрізді ластаушылардың – азот диоксиді, күкірт диоксиді, көміртек оксиді және азот оксидінің басым екенін көрсетті, олардың жиынтық үлесі жалпы жылдық шығарындылар көлемінің 95%-дан астамын құрайды. Қатты ластаушылардың ішінде кремний диоксиді көп бейорганикалық шаңның үлесі жоғары, ал басқа заттардың үлесі шамалы. Шығарындылар құрылымының сандық бағалануы әрбір жабдық түрінің атмосфералық ауаны ластаудағы нақты үлесін айқындауға мүмкіндік берді. Алынған нәтижелер ауа ластануын төмендетуге бағытталған мақсатты стратегияларды әзірлеу, экологиялық бақылау жүйелерін оңтайландыру және газ тазалау жабдықтарының тиімділігін арттыруға негіз болып табылады. Бұл өз кезегінде энергетикалық объектілердің тұрақты жұмысын қамтамасыз етеді.

Түйін сөздер: *жылу электр орталығы, шығарындылар, қазан агрегаты, азот оксидтері, күкірт диоксиді, көміртек оксиді, шаң, экологиялық тиімділік.*

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ НА ПРИМЕРЕ РАБОТЫ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ

А. Хажидинова[1*], О. Степанова[1], М. Ермоленко[1], А. Хажидинов[2], С. Елистратов[3]

[1] Шәкәрім университет, Семей, Казахстан
[2] Центр ядерной медицины и онкологии, Семей, Казахстан
[3] Новосибирский Государственный Технический университет, Новосибирск, Россия

** E-mail для контактов: khazhidinova1991@mail.ru*

В статье представлен анализ структуры выбросов загрязняющих веществ от котлоагрегатов теплоэлектроцентрали, работающей на каменном угле, на примере ТЭЦ-1 города Семей. Исследование основано на фактических эксплуатационных и инвентаризационных данных за 2024 год, отражающих реальные условия работы оборудования. Определены количественные характеристики выбросов по основным загрязняющим веществам и их распределение между паровыми и водогрейными котлами. Анализ показал, что структура выбросов характеризуется доминированием газообразных загрязнителей – диоксида азота, диоксида серы, оксида углерода и оксида азота, совокупная доля которых превышает 95% от общего годового объема выбросов. Среди твердых загрязнителей наибольшее значение имеет неорганическая пыль с высоким содержанием диоксида кремния, тогда как вклад других веществ остается незначительным. Проведенная количественная оценка структуры выбросов позволила определить реальный вклад каждого типа оборудования в общий уровень загрязнения атмосферного воздуха. Полученные результаты дают основу для разработки целевых стратегий по снижению загрязнения воздуха на теплоэлектростанциях, оптимизации систем экологического мониторинга и повышения эффективности газоочистного оборудования, что способствует устойчивому функционированию энергетических объектов.

Ключевые слова: *теплоэлектроцентраль, выбросы, котлоагрегат, оксиды азота, диоксид серы, оксид углерода, пыль, экологическая эффективность.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-12-19
УДК 620.9; 621.35; 620.1

ЭНЕРГИЯ САҚТАУ ҚҰРЫЛҒЫЛАРЫНА АРНАЛҒАН ШАЙ БИОМАССАСЫНАН АЛЫНҒАН ЭЛЕКТРОДТЫҚ МАТЕРИАЛДЫ МИКРОТОЛҚЫНДЫ ӘДІСПЕН СИНТЕЗДЕУ

Ә. Н. Дүйсенбек[1,2,3*], Р. Е. Бейсенов[2,3], Қ. Асқаруұлы[1,3], Е. Е. Бейсенова[2,3]

[1] Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ, Алматы, Қазақстан
[2] Қазақ-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан
[3] Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: aselka_star@mail.ru*

Бұл мақала энергияны сақтау жүйелеріне арналған көміртекті материалды шай қалдықтарынан алу және оның қасиеттерін зерттеуге бағытталған. Синтез процесі микротолқынды көміртектендіру әдісімен және CO_2 ортасында физикалық белсендірумен жүзеге асырылды. Үлгілердің морфологиялық және құрылымдық сипаттамалары сканерлеуші электрондық микроскопия, рентгенфазалық талдау және Раман спектроскопиясы әдістерімен анықталды. Синтезделген белсендірілген көміртек құрылымының жоғары кеуектілігі және жақсы электрөткізгіштік қасиеттерімен ерекшеленді. Рентгенфазалық талдау нәтижесінде (002) және (100) дифракциялық пиктері байқалды. Бұл алынған көміртекті материалдың графит тәрізді құрылым түзуге бейімділігін көрсетеді. Раман спектрінде байқалған D (≈1350 $см^{-1}$) және G (≈1580 $см^{-1}$) пиктері көміртек құрылымындағы ақаулар мен графиттік домендердің бар екенін көрсетті. I_D/I_G=0.73, бұл материалдың орташа реттелген құрылымға ие екенін білдіреді. Шай қалдығынан алынған белсендірілген көміртегінің электрохимиялық қасиеттерін талдау циклдік вольтамперометрия, гальваностатикалық заряд-разряд және импеданстық спектроскопия арқылы жүргізілді. Зерттеу нәтижелері бойынша, 500 мА/г ток тығыздығында көміртегінің меншікті сыйымдылығы 116 Ф/г-қа дейін артты. Алынған нәтижелер суперконденсаторларға арналған көміртекті материалдарды әзірлеудің болашағы зор екенін және олардың энергия сақтау құрылғыларында тиімділікті арттыруға мүмкіндік беретінін айқындайды.

Түйін сөздер: *шай қалдықтары, көміртектендіру, физикалық белсендіру, микротолқын, энергия сақтау құрылғылары, суперконденсатор.*

Кіріспе

Қазіргі таңда әлемдік өркениет қарқынды дамумен қатар, энергия тұтынудың үнемі өсуімен сипатталады. Халық санының артуы, өнеркәсіптік өндірістің ұлғаюы және көлік инфрақұрылымының дамуы энергияға деген сұранысты күрт өсіріп отыр. Бұл үрдіс энергетикалық ресурстардың таусылу қаупін ғана емес, сонымен қатар қоршаған ортаға түсетін экологиялық жүктемені де күшейтеді. Балама энергия көздері осы мәселені шешудің тиімді жолы болғанымен, олардың табиғи құбылыстарға тәуелділігі энергияны тұрақты жеткізуді қиындатады. Осыған байланысты энергия сақтау жүйелерін жетілдіру – қазіргі энергетика ғылымының стратегиялық міндеттерінің бірі [1–3].

Соңғы онжылдықтарда энергия сақтау жүйелерін (суперконденсаторлар, литий-ионды аккумуляторлар) жетілдіру электрод материалдарын іздеуді жеделдетті. Биомасса негізіндегі жоғары беткі ауданды, кеуекті әрі жақсы электрөткізгіш көміртекті материалдар экологиялық қолжетімді балама ретінде ерекше қызығушылық тудырады [4–8].

Көміртекті материалдар алудың перспективалы тәсілдерінің бірі – микротолқынды көміртектендіру, ол прекурсорларды жылдам әрі энергия үнемді термиялық өңдеумен ерекшеленеді. Бұл әдістің артықшылықтарына жоғары қыздыру жылдамдығы, энергия шығынының аздығы, жылудың материал көлемі бойынша біркелкі таралуы және процесті дәл бақылау мүмкіндігі жатады [9–12].

Микротолқынды көміртектендіру биомасса негізіндегі көміртек қаңқасын қалыптастырады, алайда бастапқыда кеуектілік дәрежесі шектеулі болуы мүмкін, сондықтан келесі кезеңде материалдың беті мен ішкі арналарын дамыту мақсатында физикалық белсендіру (CO_2 немесе бу) қолданылады. Бұл тәсіл химиялық реагенттерді пайдаланбайды, ерітінді қалдықтарын бейтараптандыруды қажет етпейді, кейінгі жуу қадамдарын жеңілдетеді, коррозиялық әсерді төмендетеді және материалдың электрохимиялық тұрақтылығын жақсартады [13–15].

Дәстүрлі пешке негізделген белсендіру әдістерімен салыстырғанда, микротолқынды пеш көмегімен CO_2 белсендіру тәсілі көміртекті материалды жылдам және көлемді in-situ қыздыруды қамтамасыз етеді. Бұл C-CO_2 газдандыру реакциясының кинетикасын жеделдетеді. Бұл химиялық белсендіргіштерге қажеттілікті жоя отырып, өңдеу уақытын және жалпы энергия тұтынуын айтарлықтай азайтуға мүмкіндік береді.

Шай қалдықтары – белсендірілген көміртегіні синтездеуге кеңінен таралған, жаңартылатын және

арзан биомасса шикізаты. Алайда шай қалдықтарына негізделген көміртектердің басым бөлігі KOH, H_3PO_4 немесе $ZnCl_2$ сияқты химиялық белсендіргіштерді қолдану арқылы немесе жоғары температурада ұзақ уақытқа созылатын дәстүрлі пеш арқылы белсендіру пайдаланылады. Тіпті микротолқынды сәулелендуді қолданатын соңғы әдістердің өзі химиялық активаторларды және көпсатылы жууды қажет етеді [16,17], бұл олардың экологиялық тұрақтылығын шектейді. Дегенмен, ғылыми деректерді талдау көрсеткендей, CO_2 қолданылатын микротолқынды физикалық белсендіру тәсілдері белгілі болғанымен, химиялық реагенттер мен еріткіштерді толық пайдаланбай жүзеге асырылатын жүйелер жеткілікті деңгейде зерттелмеген. Осыған байланысты шай қалдықтарынан жоғары өнімді кеуекті көміртектерді алудың экологиялық таза, жылдам және энергия тиімді әдістерін әзірлеу өзекті болып отыр.

Бұл жұмыста биомасса ретінде пайдаланылған шай қалдығы таңдалды. Синтездеу микротолқынды көміртектендіру және физикалық белсендіру (CO_2 газы) әдістерімен жүргізілді. Микротолқындық сәулеленудің биомассаның көміртекті компоненттерімен өзара әсерлесуі материалды тез әрі біркелкі қыздыруды қамтамасыз етеді. Нәтижесінде құрылымдық тұрғыдан тұрақты, жақсы электрөткізгіш қасиетке ие белсендірілген көміртек алынып, ол электрохимиялық энергия сақтау құрылғыларында қолдануға жарамды екені анықталды.

Зерттеу әдісі

Химиялық реагенттер:

Аргон (99,993%, Ikhsan Technogas Ltd), көмірқышқыл газы (CO_2, 99,99%, Ikhsan Technogas Ltd), карбид кремний (SiC), поливинилфториді PVDF (EQF), электр өткізгіш көміртекті қара ұнтақ (EQ-Lib-SuperC45, MTI Corporation), N-метил-2-пирролидон (NMP, ≥99,0%, Sigma Aldrich), никель фольгасы (MF-Ni-Foil-25u-105, MTI Corporation).

Бұл зерттеуде биомасса ретінде шай қалдықтары пайдаланылды. Көміртектендіру процесіне дейін шай қалдығы тазартылған сумен мұқият жуылып, 120 °C температурада 10 сағат бойы кептірілді. Дайын, кептірілген шай қалдығының 3 г үлгісі керамикалық реакторға орналастырылып, микротолқынды пеште көміртектендіру жүргізілді. Көміртектендіру процесі зертханалық бейімделген микротолқынды пеште (Samsung, керамикалық камералы) 2.45 ГГц жиілікте және максималды қуаты 800 Вт жағдайында жүргізілді. Қондырғы тік орналасқан керамикалық реактормен жабдықталған. Реактор көлемі микротолқынды өңдеуге бейімделген зертханалық жүйеге сәйкес таңдалды.

Қыздыру тиімділігін арттыру мақсатында микротолқынды пештің ішіне ұнтақ күйіндегі кремний карбидімен (SiC) толтырылған тигель орналастырылды. SiC микротолқынды сәулелендуді тиімді сіңіру қабілетінің арқасында реакциялық аймақты біркелкі қоршады және қажетті температураға тез жетуді қамтамасыз етті.

Көміртектендіру процесі 800 Вт қуатта, инертті аргон атмосферасында (ағын жылдамдығы 250 $см^3$/мин), 30 минут бойы жүргізілді. Пеш ішіндегі температура инфрақызыл пирометр арқылы бақыланып, көміртектендіру кезеңінде реакциялық аймақтағы температура 800–850 °C диапазонында болғаны анықталды. Көміртектендіруден кейін алынған көміртектендірілген шай қалдығы (КШҚ) CO_2 атмосферасында 30 минут бойы физикалық белсендіру процесінен өтті. Көміртектендіру нәтижесінде алынған өнімнің шығымы бастапқы массаға қатысты шамамен 33,3% құрады. Белсендіру дәл осы микротолқынды пеш қондырғысында, үздіксіз берілетін CO_2 ағыны (ағын жылдамдығы 150 $см^3$/мин) мен 800–850 °C диапазонында температураны ұстап тұру арқылы жүзеге асырылды. Дайын болған белсендірілген шай қалдығы (БШҚ) деп белгіленді. Кейінгі CO_2 атмосферасында жүргізілген физикалық белсендіру процесінде өнім шығымы физикалық белсендіру үшін 23,7% болды.

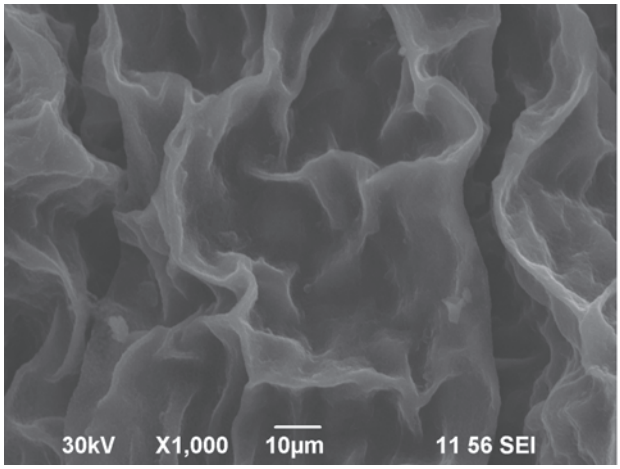
Электрод дайындау және электрохимиялық өлшеулер

Электродтық материал 70:20:10 массалық қатынасында белсендірілген шай қалдығы, өткізгіш көміртекті күйе және поливинилиденфторид байланыстырушы компоненттерін цирконийлі келіде (zirconium mortar) қолмен механикалық араластыру арқылы дайындалды. Ток коллекторына жағуға арналған суспензияны алу үшін 1 г ұнтақ 4 мл N-метил-2-пирролидон еріткішімен гомогенді масса түзілгенше араластырылды. Дайын қоспа 1 $см^2$ никель фольгасына жағылды. Белсенді материалдың орташа массасы 6,09 мг құрады, бұл ≈ 6,09 мг/$см^2$ жүктемеге сәйкес келеді. Кейін 120 °C температурада 10 сағат бойы ыстық ауамен кептіретін шкафта (ШС-80, Беларусь) кептірілді.

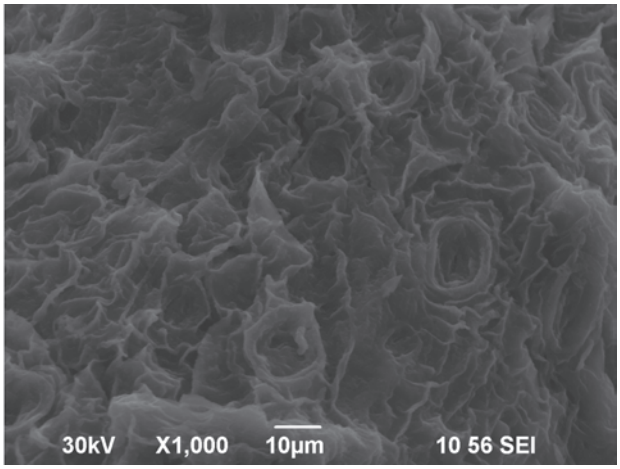
Электрохимиялық өлшеулер Elins P-40X потенциостат-гальваностаты арқылы екі электродты конфигурацияда жүргізілді. Электролит ретінде 6 М KOH су ерітіндісі қолданылды, ал сепаратор ретінде сүзгі қағазы пайдаланылды. Мұндай конфигурация нақты құрылғыға жақын жағдайларда материалдың электрохимиялық қасиеттерін бағалауға мүмкіндік береді. Циклдік вольтамметрия (ЦВ) деректері 20, 40, 80 және 160 мВ/с сканерлеу жылдамдықтарында алынды, ал гальваностатикалық заряд-разряд (ГЗР) сынақтары 100, 500, 1000 және 2000 мА/г ток мәндерінде өткізілді. Электрохимиялық импеданстық спектроскопия (ЭИС) өлшеулері 100 кГц-тен 10 мГц-ке дейінгі жиілік диапазонында, 5 мВ амплитудасында жүргізілді.

Зерттеу нәтижелері және талқылау

Морфологиялық және құрылымдық сипаттамаларын зерттеу. Көміртектендірілген және белсендірілген шай қалдықтарының морфологиялық және құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу үшін сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) (JEOL JSM-6490 LA) қолданылды. СЭМ суреттері белсендіруге дейінгі және кейінгі үлгілер микроқұрылымында айқын айырмашылық бар екенін көрсетеді. Көміртектендірілген материалдың құрылымы айқын қабыршақты пішіндерден тұрады, беті толқынды және қатпарлы болып келеді (1а-сурет). Көрінетін қуыстар мен ойықтар аздап дамыған кеуекті құрылымды сипаттайды. 1б-суретте физикалық белсендіру кезінде айқын көпіршікті және қуысты құрылым байқалады. Жақсы дамыған макро және мезокеуектер материалдың жалпы беткі ауданын арттырады, электролиттің иондары үшін тиімді тасымал жолдарын қамтамасыз етеді. Бұл – физикалық белсендірудің көміртекті материалдың кеуектілігін едәуір жақсартатынын көрсететін айқын дәлел.



а



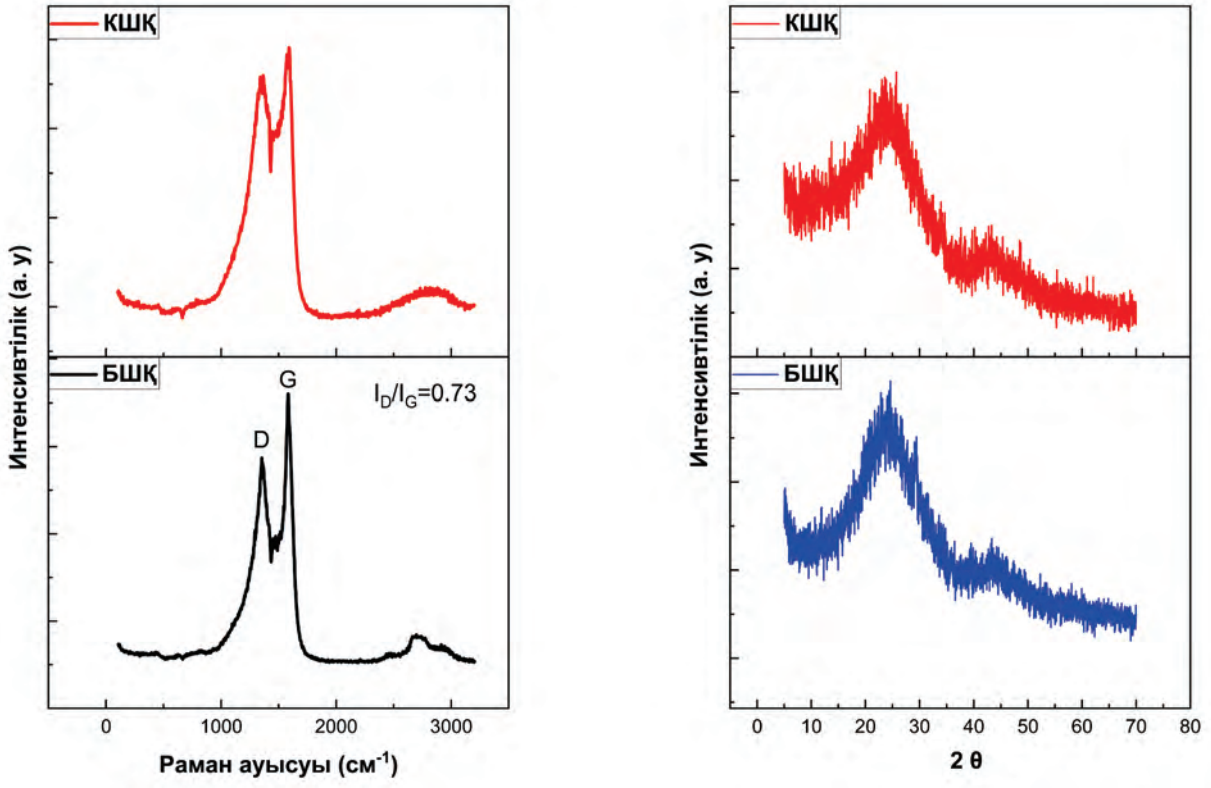
б

а1-сурет. Шай қалдығынан алынған көміртекті материалдың СЭМ суреттері: а) көміртектендірілген; б) белсендірілген

Раман спектроскопиясы көміртекті материалдардың құрылымдық ретін, ақауларын және гибридтену дәрежесін анықтаудың тиімді әдісі болып табылады. Белсендірілген шай қалдығының құрылымдық қасиеттері осы әдіс арқылы зерттелді. 2а-суретте көрсетілген спектрде sp^2-гибридтелген көміртек атомдарының жазықтықтағы тербеліс режиміне сәйкес келетін G жолағы (шамамен 1570–1590 $см^{-1}$) және графиттік тордағы құрылымдық ақауларды, шеттерді және реттілігі төмен домендерді сипаттайтын D жолағы (шамамен 1350–1360 $см^{-1}$) байқалады. Анықталған I_D/I_G=0,73 интенсивтік қатынасы материалда графиттік (sp^2) домендердің жеткілікті дамығанын, бірақ құрылымда ақаулардың сақталғанын білдіреді, яғни көміртек ішінара реттелген, орташа дефектілік дәрежеге ие [18,19].

Белсендірілген шай қалдықтарының кристалдылығы мен құрылымын бағалау үшін рентгендік дифракциялық талдау (X'Pert MPD PRO (Cu Kα)) жүргізілді (2б-сурет). Кең дифракция шыңдары 2θ ≈ 23° және 43° маңында байқалады, бұл типтік көміртекті құрылымның (002) және (100) жазықтықтарына сәйкес келеді. Шыңдардың кең сипаты аморфты, әлсіз реттелген құрылымды көрсетеді. CO_2 атмосферасында жүргізілген белсендірілген көміртек матрицасының ішінара ойылуын туғызып, кеуектілікті дамытады және қабатаралық реттілікті одан әрі төмендетеді, бұл рентгендік дифракциядағы шыңдардың кеңеюі арқылы жанама расталады. Аталған құрылымдық ерекшеліктер үлгілердің меншікті беткі ауданы Брунауэр–Эммет–Теллер (BET) әдісі арқылы анықталды. Көміртектендірілген шай қалдықтарының беткі ауданы 49 $м^2/г$ құрады, бұл микротолқынды көміртектен кейін кеуектіліктің шектеулі екенін көрсетеді. CO_2 атмосферасында физикалық белсендіру арқылы өңделген белсендірілген шай қалдығының беткі ауданы 850 $м^2/г$ дейін айтарлықтай артты. Кеуек өлшемдерінің 1,27–1,87 нм аралығында болуы микрокеуекті құрылымның басым қалыптасқанын көрсетсе, BJH әдісімен анықталған 4,87–5,04 нм орташа кеуек ені материал құрамында мезокеуектердің де бар екенін растайды.

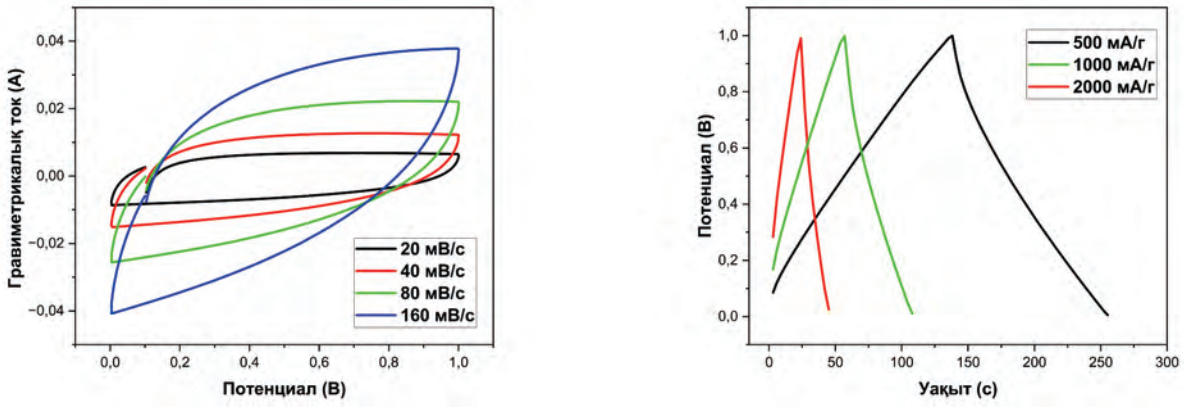
Белсендірілген шай қалдықтарының электрохимиялық қасиеттері ЦВ, ГЗР және ЭИС көмегімен зерттелді. 3а-суретте 20, 40, 80 және 160 мВ/с сканерлеу жылдамдығында жазылған БШҚ негізінде жиналған электродтың вольт-ампер қисықтары көрсетілген.



а б

2-сурет. Көміртектендірілген және белсендірілген шай қалдығының (а) Раман спектрлері; (б) Рентгендік дифракция спектрлері

Циклдік вольтамперометрия қисықтары бойынша есептелген меншікті сыйымдылықтар сканерлеу жылдамдығы артқан сайын біртіндеп төмендейді. Айта кету керек, циклдік вольтамперометриядан алынған меншікті сыйымдылықтар екі электродты конфигурацияда табиғи түрде төмен болады, әсіресе жоғары сканерлеу жылдамдықтарында, сондықтан материалдардың заряд жинақтау қабілетін толықтай бейнелей алмайды. Төменде келтірілген гальваностатикалық заряд-разряд нәтижелері нақты сыйымдылықты дәлірек көрсетеді. БШҚ электроды үшін сыйымдылық 20 мВ/с жылдамдықта 43,8 Ф/г-тан 160 мВ/с кезінде 21,0 Ф/г-қа дейін төмендейді, бұл 47,9% сыйымдылықтың сақталуына сәйкес келеді. Мұндай төмендеу жоғары сканерлеу жылдамдықтарында электролит иондарының кеуекті



а б

3-сурет. БШҚ үшін (а) 20, 40, 80 және 160 мВ/с сканерлеу жылдамдықтарындағы ЦВ қисықтары; (б) 500, 1000 және 2000 мА/г ток тығыздығындағы ГЗР қисықтары

құрылымға толық ене алмауымен, яғни диффузиялық шектеулермен, сондай-ақ омдық кедергінің (IR drop) артуымен түсіндіріледі.

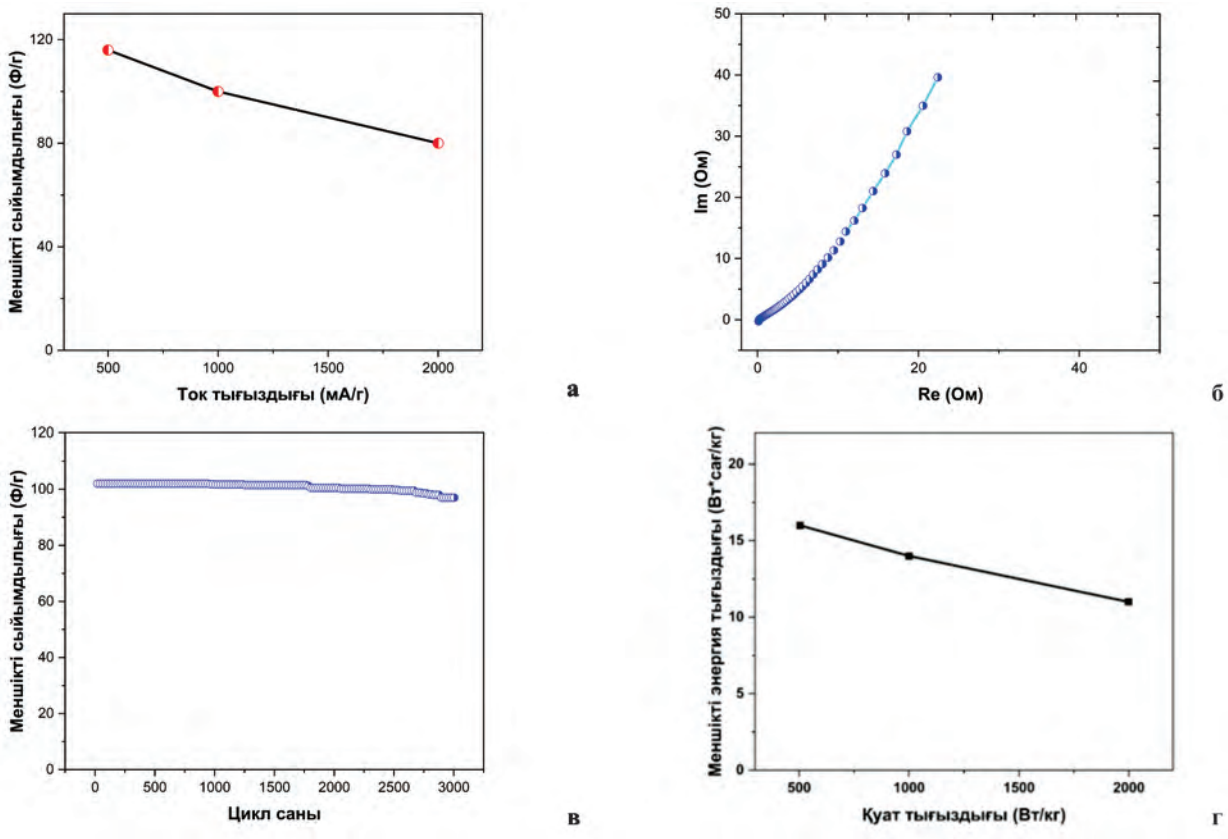
3б-суретте 500, 1000 және 2000 мА/г ток тығыздықтарында алынған гальваностатикалық заряд-разряд қисығы көрсетілген.

БШҚ үлгісінің меншікті сыйымдылығы ток тығыздығының 500, 1000 және 2000 мА/г мәндерінде сәйкесінше 116, 100 және 80 Ф/г құрады. Алынған меншікті сыйымдылық мәндері (500 мА/г кезінде 116 Ф/г және 2000 мА/г кезінде 80 Ф/г) биомассадан алынған CO_2 арқылы физикалық белсендірілген көміртегі үшін сипатталған мәндерге сәйкес келеді. Бұл химиялық белсендірусіз-ақ жоғары электрохимиялық сипаттамаларға қол жеткізу мүмкіндігін көрсетеді. Жылдамдық тұрғысынан алғанда, ток тығыздығын 500-ден 2000 мА/г-қа дейін арттыру шамамен ~70% сыйымдылықтың сақталуына алып келеді. Әдеби деректерге сәйкес, физикалық белсендіру нәтижесінде алынған көміртектердің меншікті сыйымдылығы химиялық белсендіру арқылы синтезделген материалдардан төмен болатыны белгілі [20,21]. Сондай-ақ, физикалық белсендірудің (CO_2 газы) экологиялық қауіпсіздігі, қалдық ерітінділердің болмауы және материал құрамының жоғары химиялық тазалығы басты артықшылығы болып саналады.

Симметриялық суперконденсаторлардың энергия және қуат тығыздықтары гальваностатикалық заряд-разряд қисықтары негізінде есептелді. БШҚ электроды үшін энергия тығыздығы 16.1, 14.0 және11.1 Вт·сағ/кг төмендеді, ал сәйкес қуат тығыздығы 504, 1000 және 1998 Вт/кг құрады. Алынған нәтижелер Ragone диаграммасында көрсетілген.

4а-суретте БШҚ үлгісінің меншікті сыйымдылығы ток тығыздығының артуына байланысты төмендейді. Мұндай төмендеу жоғары ток тығыздықтарында электролит иондарының кеуек құрылымына толық енуінің шектелуімен және заряд алмасу уақытының қысқаруымен түсіндіріледі.

Жүйенің электрохимиялық реакциясын зерттеу мақсатында электрохимиялық импеданстық спектроскопия (ЭИС) өлшеулері жүргізілді. 4б-суретте БШҚ негізіндегі электродтың ЭИС қисығы көрсетілген. Электродтың ішкі кедергісі (R_s) суперконденсатордың зарядтау және разрядтау процестерінің жылдамдығына тікелей әсер ететін маңызды параметр болып табылады, оның шамадан тыс артуы құрылғының шығыс қуатының төмендеуіне және энергия тиімділігінің на-



4-сурет. БШҚ үлгісінің (а) 100, 500, 1000 және 2000 мА/г ток тығыздығы кезіндегі меншікті сыйымдылықтары (б) ЭИС қисығы (в) 1000 мА/г тұрақты ток тығыздығындағы циклдік тұрақтылық қисығы және (г) энергия тығыздығы мен қуат тығыздығы арасындағы байланысты көрсететін Ragone графигі

1-кесте. Қос қабатты суперконденсаторлар үшін әртүрлі биомассадан CO_2 арқылы физикалық белсендіру әдісімен алынған белсендірілген көмір материалдарының салыстырмалы сипаттамалары

№	Биомасса түрі	Әдіс	Ұяшық конфигурациясы	Меншікті сыйымдылық (Ф/г)	Ток тығыздығы (А/г)	Жыл	Дереккөз
1	Құрма дәндері	Көміртектендіру (600 °C); CO_2 арқылы белсендіру (850 °C)	екі электродты	88	0.5	2023	[21]
2	Күріш қауыздары	CO_2 арқылы белсендіру (900 °C)	екі электродты	40	1	2023	[22]
3	Жаңғақ қабықтары	CO_2 арқылы белсендіру (900 °C)	екі электродты	109	1	2023	[22]
4	Орман жаңғағының қабықтары	CO_2 арқылы белсендіру (700 °C)	екі электродты	107	1	2023	[23]
5	Шай қалдықтары	Микротолқынды көміртектендіру және CO_2 арқылы белсендіру	екі электродты	116	1	2026	осы жұмыс

шарлауына әкеледі. Өлшеулер 5 мВ амплитудасында 100 кГц-тен 10 мГц-ке дейінгі жиілік диапазонында жүргізілді.

Диаграммада төмен жиіліктер аймағында айқын көлбеу сызық байқалады, бұл иондардың электродтың кеуекті құрылымына енуімен байланысты диффузиялық процестердің басым екенін көрсетеді. Жоғары жиілік облысында жартылай шеңбер дерлік байқалмайды, бұл материалдың заряд тасымалдау кедергісі (Rct) төмен екендігін және беткі реакциялардың жылдам жүретінін білдіреді.

Ұзақ мерзімді цикл (4в-сурет) БШҚ негізіндегі электродтың беріктігін одан әрі растайды: 1000 мА/г кезінде 3000 циклден кейін БШҚ бастапқы сыйымдылығының 95% сақтайды, ал кулондық тиімділік 90%-ға жақын болып қалады, бұл жақсы өткізгіштікті және қайта зарядтау-разрядтау кезіндегі жанама реакциялардың елеусіз екенін көрсетеді.

Нәтижесінде, СЭМ суреттерде байқалған материалдың морфологиясы белсенді беткі ауданды арттыратын және электролит диффузиясын жеңілдететін, осылайша электрохимиялық өнімділікті арттыратын жақсы дамыған кеуекті құрылымды көрсетеді. Электрохимиялық импеданс спектроскопиясын талдау зарядтың берілуіне төмен кедергіні көрсетеді, ал жоғары циклдік тұрақтылық электрод құрылымының беріктігін растайды. Сондықтан алынған құрылымдық және оптикалық сипаттамалар материалдың электрохимиялық қасиеттерінің жақсарғанын тікелей түсіндіреді.

Қорытынды

Зерттеу барысында шай қалдықтары микротолқынды көміртектендіру және CO_2 атмосферасында физикалық белсендіру арқылы өңделіп, белсендірілген көміртек материалы алынды. Морфологиялық және құрылымдық талдаулар материалдың дамыған кеуекті екенін және аморфты табиғатқа ие екенін растады. Бұл ерекшеліктер оның электрохимиялық мінезін жақсартуға ықпал етті. Рентгендік дифракцияда (002) және (100) пиктерінің көрінуі көміртекті матрицаның графит тәрізді құрылым түзуге бейімділігін көрсетті. Белсендірілген шай қалдығының беткі ауданы 511 $м^2/г$ көрсетті және бұл кеуектердің тиімді түзілуін растайды.

Белсендірілген шай қалдығының меншікті сыйымдылығы 500 мА/г ток тығыздығында 116 Ф/г-қа жетті. Электрохимиялық импеданстық талдау төмен ішкі кедергіні және жақсы иондық өткізгіштікті көрсетті. 1000 мА/г кезінде 3000 циклден кейін белсендірілген шай қалдығының бастапқы сыйымдылығының 95% сақталды. Осы нәтижелер алынған белсендірілген көміртектің суперконденсатор электродтары ретінде қолдануға перспективалы материал екенін айқындайды.

Алғыс білдіру

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің BR28712901 ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру бағдарламасы арқылы қолдау тапты.

Қолданылған әдебиет тізімі / References

1. H.A. Behabtu, M. Messagie, T. Coosemans, M. Berecibar, K. Anlay Fante, A.A. Kebede, J.V. Mierlo, A Review of Energy Storage Technologies' Application Potentials in Renewable Energy Sources Grid Integration, Sustainability 12 (2020) 10511. https://doi.org/10.3390/su122410511.
2. J. Mitali, S. Dhinakaran, A.A. Mohamad, Energy storage systems: a review, Energy Storage Sav. 1 (2022) 166–216. https://doi.org/10.1016/j.enss.2022.07.002.
3. M.R. Sarker, M.H.M. Saad, A. Riaz, M.S.H. Lipu, J.L. Olazagoitia, Micro Energy Storage Systems in Energy Harvesting Applications: Analytical Evaluation towards Future Research Improvement, Micromachines 13 (2022) 512. https://doi.org/10.3390/mi13040512.
4. J. Castro-Gutiérrez, A. Celzard, V. Fierro, Energy Storage in Supercapacitors: Focus on Tannin-Derived Carbon Electrodes, Front. Mater. 7 (2020) 217. https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00217.
5. u V.M.G. Ch, Review of battery-supercapacitor hybrid energy storage systems for electric vehicles, (2024).

6. D. Deng, Li-ion batteries: basics, progress, and challenges, Energy Sci. Eng. 3 (2015) 385–418. https://doi.org/10.1002/ese3.95.
7. C.V.M. Gopi, R. Ramesh, Review of battery-supercapacitor hybrid energy storage systems for electric vehicles, Results Eng. 24 (2024) 103598. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103598.
8. M.T. Lawder, B. Suthar, P.W.C. Northrop, S. De, C.M. Hoff, O. Leitermann, M.L. Crow, S. Santhanagopalan, V.R. Subramanian, Battery Energy Storage System (BESS) and Battery Management System (BMS) for Grid-Scale Applications, Proc. IEEE 102 (2014) 1014–1030. https://doi.org/10.1109/JPROC.2014.2317451.
9. T.M.W.J. Bandara, A.M.B.S. Alahakoon, B.-E. Mellander, I. Albinsson, Activated carbon synthesized from Jack wood biochar for high performing biomass derived composite double layer supercapacitors, Carbon Trends 15 (2024) 100359. https://doi.org/10.1016/j.cartre.2024.100359.
10. Y. Dou, X. Liu, K. Yu, X. Wang, W. Liu, J. Liang, C. Liang, Biomass porous carbon derived from jute fiber as anode materials for lithium-ion batteries, Diam. Relat. Mater. 98 (2019) 107514. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107514.
11. G. Greco, R.L.S. Canevesi, C. Di Stasi, A. Celzard, V. Fierro, J.J. Manyà, Biomass-derived carbons physically activated in one or two steps for CH4/CO2 separation, Renew. Energy 191 (2022) 122–133. https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.04.035.
12. X. Liu, C. Ma, J. Li, B. Zielinska, R.J. Kalenczuk, X. Chen, P.K. Chu, T. Tang, E. Mijowska, Biomass-derived robust three-dimensional porous carbon for high volumetric performance supercapacitors, J. Power Sources 412 (2019) 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.032.
13. M. Selvam S, B. Paramasivan, Microwave assisted carbonization and activation of biochar for energy-environment nexus: A review, Chemosphere 286 (2022) 131631. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131631.
14. P.N.Y. Yek, R.K. Liew, M.S. Osman, C.L. Lee, J.H. Chuah, Y.-K. Park, S.S. Lam, Microwave steam activation, an innovative pyrolysis approach to convert waste palm shell into highly microporous activated carbon, J. Environ. Manage. 236 (2019) 245–253. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.010.
15. R. Hoseinzadeh Hesas, A. Arami-Niya, W.M.A. Wan Daud, J.N. Sahu, Preparation and Characterization of Activated Carbon from Apple Waste by Microwave-Assisted Phosphoric Acid Activation: Application in Methylene Blue Adsorption, BioResources 8 (2013) 2950–2966. https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2950-2966.
16. X. Bo, K. Xiang, Y. Zhang, Y. Shen, S. Chen, Y. Wang, M. Xie, X. Guo, Microwave-assisted conversion of biomass wastes to pseudocapacitive mesoporous carbon for high-performance supercapacitor, J. Energy Chem. 39 (2019) 1–7. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.006.
17. Y. Cheng, M. Chen, K. Xia, H. Li, G. Xu, L. Yang, Z. Zhao, P. Liu, L. Wang, Rapid conversion of biomass to hierarchical porous carbons via one-step microwave carbonization/activation for long cycle-stable supercapacitor and zinc-ion capacitor, J. Power Sources 624 (2024) 235523. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235523.
18. R. Jiménez-Pérez, M.I. González-Sánchez, A. Gomis-Berenguer, J. Iniesta, E. Valero, Enhanced surface properties and electrochemical performance of carbon-based screen-printed electrodes via hydrogen peroxide activation, Electrochimica Acta 536 (2025) 146721. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146721.
19. M.K. Nayak, B.B. Sahoo, D.N. Thatoi, S. Nazari, R. Ali, A.J. Chamkha, Recent advances on supercapacitor electrode materials from biowastes- a review, J. Sci. Adv. Mater. Devices 9 (2024) 100734. https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2024.100734.
20. Ö. Gerçel, H.F. Gerçel, Preparation and Characterization of Activated Carbon from Vegetable Waste by Microwave-Assisted and Conventional Heating Methods, Arab. J. Sci. Eng. 41 (2016) 2385–2392. https://doi.org/10.1007/s13369-015-1859-7.
21. A. Ahmad, M.A. Gondal, M. Hassan, R. Iqbal, S. Ullah, A.S. Alzahrani, W.A. Memon, F. Mabood, S. Melhi, Preparation and Characterization of Physically Activated Carbon and Its Energetic Application for All-Solid-State Supercapacitors: A Case Study, ACS Omega 8 (2023) 21653–21663. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01065.
22. A. Taurbekov, A. Abdisattar, M. Atamanov, M. Yeleuov, C. Daulbayev, K. Askaruly, B. Kaidar, Z. Mansurov, J. Castro-Gutierrez, A. Celzard, V. Fierro, T. Atamanova, Biomass Derived High Porous Carbon via CO_2 Activation for Supercapacitor Electrodes, J. Compos. Sci. 7 (2023) 444. https://doi.org/10.3390/jcs7100444.
23. R. Farma, Y. Tania, I. Apriyani, Conversion of hazelnut seed shell biomass into porous activated carbon with KOH and CO2 activation for supercapacitors, Mater. Today Proc. 87 (2023) 51–56. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.099.

СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ЧАЙНОЙ БИОМАССЫ МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ УСТРОЙСТВ НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Ә. Н. Дуйсенбек[1,2,3*], Р. Е. Бейсенов [2,3], Қ. Асқаруұлы [1,3], Е. Е. Бейсенова [1,3]

[1] Satbayev University, ул. Сатпаева, 22, Алматы, Казахстан
[2] Казахстанско-Британский технический университет, ул. Толе би, 59, Алматы, Казахстан
[3] Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

** E-mail для контактов: aselka_star@mail.ru*

Данная статья посвящена получению углеродного материала из отходов чая для систем накопления энергии и исследованию его свойств. Процесс синтеза осуществлялся методом микроволновой карбонизации и физической активацией в атмосфере CO_2. Морфологические и структурные характеристики образцов были определены с использованием методов сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии. Синтезированный активированный углерод отличался высокой пористостью и достаточной электропроводностью. По результатам рентгенофазового анализа наблюдались дифракционные пики (002) и (100), что свидетельствует о склонности полученного углеродного материала к образованию графитоподобной структуры. В спектре Рамана были зафиксированы пики D (≈1350 см$^{-1}$) и G (≈1580 см$^{-1}$), указывающие на наличие дефектов и графитовых доменов в структуре углерода. Отношение интенсивностей I_D/I_G составило 0,73, что свидетельствует о средней упорядоченности материала. Электрохимические характеристики активированного углерода, полученного из чайных отходов, были исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряд-разряда и импедансной спектроскопии. Согласно результатам, при плотности тока 500 мА/г удельная емкость углерода достигла 116 Ф/г. Полученные данные подтверждают перспективность разработки углеродных материалов для суперконденсаторов и их потенциал в повышении эффективности устройств накопления энергии.

Ключевые слова: *отходы чая, карбонизация, физическая активация, микроволны, устройства накопления энергии, суперконденсатор.*

MICROWAVE SYNTHESIS OF ELECTRODE MATERIAL FROM TEA BIOMASS FOR ENERGY STORAGE SYSTEMS

A. N. Duisenbek[1,2,3*], R. E. Beissenov [2,3], K. Askaruly[1,3], E. E. Beissenova [1,3]

[1] KazNRTU named after K.I. Satbayev, 22 Satpayev str., Almaty, Kazakhstan
[2] Kazakh-British Technical University, 59 Tole bi str., Almaty, Kazakhstan
[3] Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbay Batyr Str., Almaty, Kazakhstan

** E-mail for contacts: aselka_star@mail.ru*

This article focuses on the production of a carbon material from tea waste for energy storage systems and the investigation of its properties. The synthesis process was carried out via microwave carbonization followed by physical activation in a CO_2 atmosphere. The morphological and structural characteristics of the samples were determined using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Raman spectroscopy. The synthesized activated carbon exhibited high porosity and appreciable electrical conductivity. XRD analysis revealed diffraction peaks at (002) and (100), indicating a tendency of the obtained carbon material to form a graphite-like structure. In the Raman spectrum, the D (≈1350 cm^{-1}) and G (≈1580 cm^{-1}) bands were observed, indicating the presence of defects and graphitic domains within the carbon structure. The intensity ratio I_D/I_G was 0.73, suggesting a relatively well-ordered structure. The electrochemical properties of the activated carbon derived from tea waste were investigated using cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge cycling, and electrochemical impedance spectroscopy. According to the results, the specific capacitance of the carbon material reached up to 116 F/g at a current density of 500 mA/g. These findings confirm the promising potential of carbon materials derived from biomass for use in supercapacitors and their effectiveness in enhancing energy storage device performance.

Keywords: *tea waste, carbonization, physical activation, microwave, energy storage devices, supercapacitor.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-20-28
УДК 615.076.7; 577.34.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА ^{18}F-ФДГ

А. М. Ворлитских[1,2*], А. Н. Гурин[1], А. Х. Ибрагимов[1,3], Е. Т. Чакрова[1], Е. В. Швецова[2]

[1] Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан
[2] Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
[3] Казахский Национальный Медицинский Университет им. С. Д. Асфендиярова, Алматы, Казахстан

** E-mail для контактов: a.vorlitskih@inp.kz*

Обеспечение стерильности является одним из ключевых условий клинического применения радиофармацевтических препаратов (РФП), поскольку ее нарушение сопряжено с риском для здоровья пациента. Особое значение это требование приобретает для препаратов, вводимых внутривенно, таких как ^{18}F-фтордезоксиглюкоза (^{18}F-ФДГ), широко используемая в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ). Уникальность ^{18}F-фтордезоксиглюкозы заключается не только в ее диагностической ценности, но и в специфических требованиях к производству и контролю качества, обусловленных коротким периодом полураспада радионуклида ^{18}F. В связи с этим возникает вопрос, может ли собственное ионизирующее излучение препарата обладать антимикробным потенциалом, вносить вклад в обеспечение его микробиологической безопасности. Оценка способности препарата подавлять жизнеспособность микроорганизмов, потенциально способных преодолеть стандартные асептические условия производства и стерилизацию, направлена на снижение рисков микробной контаминации и повышение безопасности пациентов, что особенно важно для пациентов с ослабленной иммунной системой.

Настоящее исследование направлено на экспериментальное изучение наличия или отсутствия способности препарата и его выраженность оказывать антимикробное действие за счет собственного ионизирующего излучения и на проведение экспериментальной оценки способности радиофармпрепарата ^{18}F-фтордезоксиглюкозы подавлять жизнеспособность микроорганизмов в зависимости от активности радионуклида ^{18}F.

Экспериментальное исследование ингибирующей активности ^{18}F-фтордезоксиглюкозы проводилось на санитарно-показательном микроорганизме *Bacillus subtilis (ATCC: 6633)*.

Антимикробное действие оценивалось методом прямого посева в жидкую тиогликолевую среду. В опытные пробирки вносили по 1 мл радиофармпрепарата с различными уровнями активности (200-1400 МБк). Контрольные образцы включали в себя: стерильную среду, физиологический раствор и «холодную» фтордезоксиглюкозу (F-ФДГ) со стабильным изотопом фтора.

В контрольных пробах наблюдался интенсивный рост культуры. В опытных пробах с ^{18}F-фтордезоксиглюкозой проявился «градиент» роста культуры в зависимости от уровней активности радионуклида. На основании полученных данных, показано, что радиофармацевтический препарат, меченный ^{18}F, в диапазоне активностей 200-1400 МБк, не обладает значимым антимикробным действием в отношении *Bacillus subtilis*.

Полученные результаты показали, что исследованный диапазон активностей (200-1400 МБк) не обеспечивает полного подавления роста культуры. Таким образом, в производстве должны строго соблюдаться асептические условия синтеза в дополнение к финальной стерилизации радиофармпрепаратов. В настоящее время работа продолжается.

Ключевые слова: *^{18}F-ФДГ, ПЭТ-диагностика, стерильность, ионизирующее излучение, ядерная медицина, микробиологический контроль*

Введение

Радиофармацевтические препараты (РФП) – это группа препаратов, содержащая радионуклиды, излучательная способность которых применяется в диагностике и терапии в области ядерной медицины. Они позволяют визуализировать и оценивать биохимические и физиологические процессы *in vivo* на молекулярном уровне. Одним из наиболее распространенных диагностических радиофармпрепаратов является ^{18}F-2-фтор-2-дезоксиглюкоза (^{18}F-ФДГ).

Радиофармацевтический препарат «Фтордезоксиглюкоза ^{18}F, раствор для инъекций» широко используется в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) для диагностики онкологических, кардиологических и неврологических заболеваний. Его применение в данных областях медицины обусловлено способностью препарата накапливаться в клетках с повышенным метаболизмом глюкозы.

Фтордезоксиглюкоза представляет собой радиоактивно меченый аналог глюкозы, в которой у второго

атома углерода (C_2) гидроксильная группа (-OH) замещена на изотоп ^{18}F. Как и глюкоза, он активно захватывается клетками через специфические мембранные переносчики (GLUT), и фосфорилируется ферментом гексокиназой. Однако метаболит ^{18}F-2-фтор-2-дезоксиглюкоза-6-фосфат, не подвергается дальнейшему гликолизу и накапливается в цитоплазме клеток, создавая четкую корреляцию между интенсивностью его накопления и уровнем метаболизма глюкозы в ткани.

Важным аспектом его клинического применения является обеспечение микробиологической безопасности, поскольку нарушение стерильности препарата может привести к нежелательным реакциям в организме пациента. Стерильность является обязательным требованием к качеству всех лекарственных препаратов, предназначенных для парентерального, в частности внутривенного, применения.

Производство РФП «Фтордезоксиглюкоза ^{18}F, раствор для инъекций» представляет собой сложный и многостадийный процесс. Каждая стадия – от наработки короткоживущего радионуклида ^{18}F на циклотроне до получения РФП – критически важна для получения конечного продукта, соответствующего строгим требованиям Надлежащей производственной практики (GMP – Good Manufacturing Practice) и фармакопейных монографий [1].

Синтез РФП «Фтордезоксиглюкоза ^{18}F, раствор для инъекций» осуществляется на автоматизированных модулях синтеза, таких как NEPTIS DB и Synthera$^+$, которые обеспечивают воспроизводимость процесса и защиту персонала от радиационного воздействия. Для введения изотопа ^{18}F в молекулу глюкозы используется метод нуклеофильного фторирования [2]. Этот метод основан на получении фтора из кислорода. Получение этого радионуклида осуществляется из обогащенной воды изотопом ^{18}O ($H_2{}^{18}O$), с последующим образованием фторид-аниона [^{18}F]F$^-$, который используется в реакции нуклеофильного замещения [2].

Изотоп ^{18}F образуется в ядерной реакции $^{18}_{8}O(p,n)^{18}_{9}F$.

Высокоэнергетический протон, ускоренный на циклотроне, бомбардирует ядро стабильного изотопа атома ^{18}O. Протон выбивает из ядра нейтрон. Поглощение протона и испускание нейтрона приводит к превращению ядра ^{18}O в ^{18}F.

Около 97 % распадов ^{18}F идёт по схеме позитронного распада (β^+-распад), ~3 % по схеме захвата электрона (EC). Максимальная энергия позитрона – 633,4 кэВ. При аннигиляции остановившегося позитрона с электроном окружающей среды образуются, как правило, два гамма-кванта с энергией 511 кэВ.

Ядерная реакция распада ^{18}F:

$$\beta^+: {}^{18}_{9}F \rightarrow {}^{18}_{8}O + e^+ + \upsilon_e$$
$$EC: {}^{18}_{9}F + e^- \rightarrow {}^{18}_{8}O + \upsilon_e$$

В этом процессе нестабильное ядро ^{18}F превращается в стабильное ядро ^{18}O. Внутри нестабильного ядра один протон превращается в нейтрон, при этом испускаются позитрон и нейтрино.

При электронном захвате один из протонов ядра захватывает орбитальный электрон и превращается в нейтрон, испуская электронное нейтрино.

^{18}F относится к ультракороткоживущим изотопам. Его период полураспада составляет 109,77 минут, что определяет короткий срок годности препарата «Фтордезоксиглюкоза ^{18}F, раствор для инъекций» - 10 часов.

Согласно требованиям, все лекарственные препараты должны подвергаться испытаниям контроля качества [1].

Особые сложности возникают в случае радиофармацевтических препаратов в связи с коротким периодом полураспада содержащихся в них радионуклидов, малыми размерами серий и радиационной безопасностью [1]. Проверка на стерильность возможна лишь тогда, когда препарат уже должен был быть использован, т.к. этот вид контроля требует намного больше времени, чем отзыв препарата. Данное испытание занимает 14 дней. Реализация препарата происходит до того, как будет закончен полный контроль качества. В таких условиях применяют условный допуск, основанный на строгом контроле всех производственных процессов в режиме «в процессе» с использованием валидированных методик и квалифицированного оборудования, что обеспечивает гарантированное качество конечного продукта в соответствии с принципами GMP (Good Manufacturing Practice) [3].

В данной работе исследуется гипотеза способности препарата подавлять жизнеспособность микроорганизмов ^{18}F-ФДГ, обусловленная ионизирующим излучением, возникающим при распаде радионуклида ^{18}F.

В литературе описаны исследования, посвященные воздействию ионизирующего излучения РФП на микроорганизмы [4, 5, 6], ингибированию и инактивации бактерий с помощью гамма-установок [7].

Радиационное повреждение микроорганизмов обусловлено воздействием ионизирующего излучения, которое приводит к разрушению молекулярных структур клетки. Ионизирующее излучение с определенной вероятностью передает часть своей энергии молекулам. Молекулы, поглотившие энергию излучения, переходят в различные возбужденные состояния, часть из которых заканчивается ионизацией. Основные механизмы включают:

1. Прямое воздействие: Ионизирующие частицы (например, альфа-частицы, бета-частицы) могут непосредственно взаимодействовать с органическими молекулами, разрушать молекулы ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) и белков, вызывая разрывы цепей, дефекты в нуклеотидной последовательности

и нарушения в структурах клеточных мембран. Эти повреждения приводят к гибели микроорганизмов.

2. Косвенное воздействие: Большинство повреждений происходит посредством радиолиза воды. При взаимодействии ионизирующего излучения с водой, которая составляет основную часть клетки, образуются гидроксильные радикалы, гидратированные электроны, а также молекулы перекиси водорода. Эти свободные радикалы затем атакуют клеточные компоненты – ДНК, белки и липиды – вызывая окислительный стресс, который приводит к мутациям и разрушению клеточных структур.

Цель исследования – оценка степени подавления жизнеспособности микроорганизмов гамма-квантами, образующимися вследствие аннигиляции позитронов, возникающих при распаде ^{18}F, в зависимости от активности данного радионуклида.

Задачи исследования:

– провести анализ стерильности ^{18}F-ФДГ, синтезированного в производственных условиях;

– установить наличие или отсутствие антимикробного действия радиофармацевтического препарата;

– экспериментально изучить микробиологические показатели при различных уровнях активности препарата.

Научная новизна настоящего исследования состоит в экспериментальной оценке антимикробного действия радиофармацевтического препарата ^{18}F-ФДГ в диапазоне диагностически и технологически значимых уровней активности 200 – 1400 МБк в условиях, приближенных к реальному аптечному производству РФП.

В исследовании используется штамм микроорганизма *Bacillus subtilis (ATCC: 6633)*.

Результаты данного исследования позволили получить экспериментальные данные о влиянии излучения ^{18}F на микроорганизмы, минимизировать риск микробиологической контаминации и повысить безопасность пациентов при проведении ПЭТ-диагностики.

Методы

Объекты исследования:

Радиофармацевтический препарат. Синтез 2-[^{18}F]-фтор-2-дезокси-D-глюкозы (^{18}F-ФДГ) осуществлялся по стандартным процедурам нуклеофильного замещения. Изотоп ^{18}F нарабатывался на Cyclone C-30. АФС (активная фармацевтическая субстанция) и РФП синтезировались на модуле синтеза NEPTIS DB. Конечный продукт готовился на основе 0,9%-ного физиологического раствора с натрий-фосфатным буфером при pH 6,0 ± 1,0 и подвергался финишной стерилизации фильтрацией через стерильный фильтр с размером пор 0,22 мкм.

Микроорганизмы. Объектом исследования служил *Bacillus subtilis (ATCC: 6633)*, ранее приобретенный в ТОО «Республиканская коллекция микроорганизмов». Выбор данного микроорганизма обусловлен тем, что он является санитарно-показательным. Риск обнаружения *Bacillus subtilis* свидетельствует о контаминации с пылью.

Материалы:

Питательные среды. Использовались бульон Сабуро с глюкозой, жидкая тиогликолевая среда и мясо-пептонный агар, приобретенные у HiMedia Laboratories Pvt. Limited. Среды готовились согласно инструкции предоставленной данной компанией и прошли испытания на стерильность, ростовые свойства и pH.

Стандарт мутности МакФарланда 0,5. Стандарт готовился согласно рекомендациям общей фармакопейной статьи (ОФС) и прошел испытание контроля качества на спектрофотометре Shimadzu UV 1601 [8].

Методы исследования:

Исследования проводились согласно рекомендациям фармакопей ЕАЭС (Евразийский экономический союз), Республики Казахстан и Российской Федерации.

Стерильность. Для анализа стерильности ^{18}F-ФДГ использовался метод прямого посева (Фармакопея ЕАЭС, ОФС 2.1.6.1, п. 2.3) [1]. Данный метод заключается в посеве РФП непосредственно в жидкую питательную среду в соотношении, как 1:10, с последующей инкубацией и учетом результатов. Использовались жидкие питательные среды: жидкая тиогликолевая среда и жидкая среда Сабуро. Использование данных сред обусловлено фармакопейным требованиям и направлено на выявление широкого спектра возможных контаминантов: тиогликолевая среда обеспечивает рост аэробных и анаэробных бактерий, тогда как среда Сабуро используется преимущественно для выявления грибов. Посевы инкубировались 14 суток при температуре 32,5±2,5°C в жидкой тиогликолевой среде и при температуре 22,5±2,5°C в жидкой среде Сабуро. Учет результатов проводился визуально в проходящем свете.

Антимикробное действие. Испытание на установление наличия или отсутствия антимикробного действия РФП основывалось на рекомендациях общей фармакопейной статьи (Фармакопея ЕАЭС, ОФС 2.1.6.1, п.1) [1]. Применялся метод прямого посева. Для этого использовали свежую 24-часовую культуру из рабочего запаса культуры микроорганизмов, выращенную на МПА (мясо-пептонный агар). Культура бактерий подвергалась испытанию на чистоту – изучалась морфология колоний и окрашивалась по Граму (Рисунок 1). Культуру смывали стерильным 0,9% раствором натрия хлорида и готовили исходную бактериальную взвесь, соответствующую стандарту мутности 0,5 по МакФарланду, что соответствует концентрации порядка 1×10^8 КОЕ/мл. Из данной суспензии готови-

лась взвесь тест-штаммов с конечной концентрацией 100 КОЕ в 1 мл методом десятикратного разведения. Был проведен контроль посевной дозы инокулята на МПА (Фармакопея ЕАЭС, ОФС 2.1.6.6, п. 6.1).

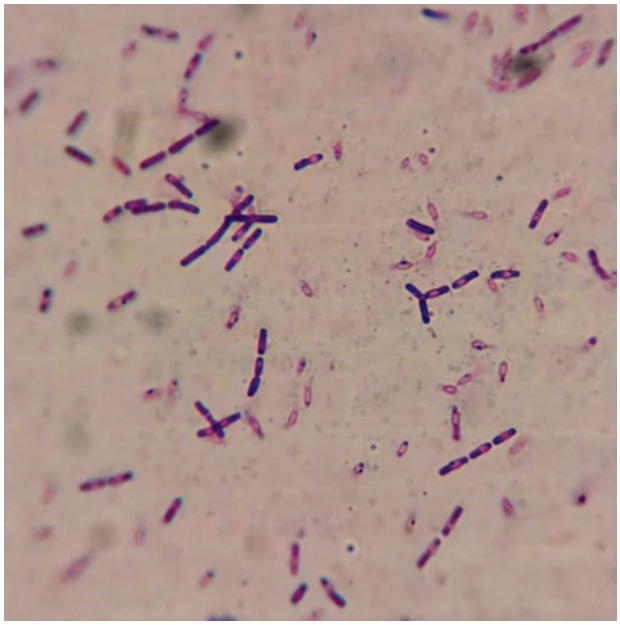


Рисунок 1 – Культура Bacillus subtilis окрашенная по Граму, увеличение ×1000

В опытные пробирки с жидкой тиогликолевой средой по 8 мл добавлялся РФП по 1 мл со следующими активностями: 200 МБк, 500 МБк, 800 МБк, 1100 МБк, 1400 МБк. Активность измерялась на дозкалибраторе Veenstra Instruments VDC-404. В качестве контроля вместо ^{18}F-ФДГ использовались физиологический раствор и «холодный» F-ФДГ со стабильным фтором. Во все эти пробирки вносились по 1 мл тест-штамма. Еще одним контролем в исследовании служила стерильная питательная среда.

Посевы на тиогликолевой среде инкубировались при температуре 34,5±2,5°С в течение суток.

Учет результатов проводился визуально в проходящем свете на однотонном фоне, сравнивая рост бактерий в опытных и контрольных посевах. Для оценки характера роста использовались следующие критерии:

- характер помутнения;
- степень помутнения;
- изменение цвета среды;
- образование пленки;
- степень воздействия ионизирующего излучения.

Результаты

По итогам испытания на стерильность методом прямого посева было установлено, что полученные результаты в обеих средах оказались идентичными: во всех случаях отсутствовали признаки роста микроорганизмов, что подтверждает стерильность РФП и соответствует фармакопейным требованиям.

Для оценки влияния ионизирующего излучения ^{18}F-ФДГ на рост *Bacillus subtilis* была поставлена серия экспериментов в стерильной тиогликолевой среде. Результаты визуальной оценки характера роста представлены в таблице 1 и рисунок 2.

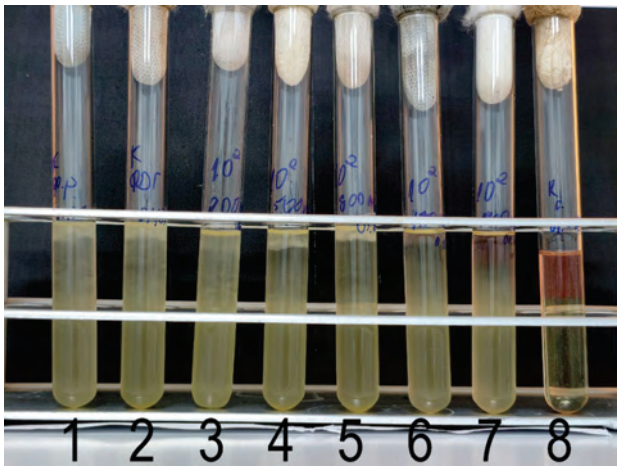


Рисунок 2 – Результаты антимикробного действия ^{18}F-ФДГ: 1 – контроль с физиологическим раствором; 2 – контроль с «холодным» ФДГ; 3 – опыт с 200 МБк; 4 – опыт с 500 МБк; 5 – опыт с 800 МБк; 6 – опыт 1100 МБк; 7 –опыт с 1400 МБк; 8 – контроль стерильная питательная среда.

Таблица 1. Характер роста бактерий в контрольных и опытных пробирках

Характер роста	Контроль			Опыт				
	Стерильная среда	Физ. раствор	«Холодный» F-ФДГ	200 МБк	500 МБк	800 МБк	1100 МБк	1400 МБк
Степень помутнения	–	+++	+++	+++	++	++	++	++
Изменение цвета среды	–	+++	+++	+++	+++	+++	++	++
Наличие пленки	–	+++	+++	+++	+++	++	–	–
Бактериостатический эффект		–	–	+	+	+	++	+++

Примечание:
«+++» – интенсивный
«++» – умеренный
«+» – слабый
«–» – отсутствие

Контрольные образцы. Образцы с физиологическим раствором и «холодным» F-ФДГ продемонстрировали идентичный и интенсивный рост. Наблюдалось равномерное помутнение по всему столбу пробирки, изменение цвета среды со светло-янтарного с розовым верхним слоем на светло-желтый, и образование беловатой пленки в верхнем, аэрируемом уровне пробирки. Это подтверждает, что *Bacillus subtilis* является факультативным аэробом. Идентичный рост в контролях указывает на то, что «холодный» F-ФДГ не оказывает ни стимулирующего, ни ингибирующего действия на тест-штамм.

Опытные образцы. Наблюдалась четкая зависимость подавления роста микроорганизма от увеличения активности, вносимого ^{18}F-ФДГ. Образцы показали выраженный «градиент» бактериостатического воздействия:

200-800 МБк. При данной активности отмечается постепенное снижение интенсивности помутнения и истончение, а затем и исчезновение пленки, что свидетельствует о слабом бактериостатическом эффекте.

1100 МБк. Бактериостатическая активность становится более выраженная, что проявляется в дальнейшем снижении степени помутнения и полном отсутствии пленки. Сохраняется легкий розовый оттенок в верхнем слое.

1400 МБк. Наблюдается наиболее выраженный бактериостатический эффект. Однако даже в этом случае наблюдалось равномерное умеренное помутнение по всему столбику среды, что указывает на сохранение жизнеспособности микроорганизмов. Сохраняется светло-желтый цвет питательной среды с пастельно-розовым верхним слоем.

Во всех опытных образцах наблюдался рост культуры по всему столбику питательной среды, включая пробу с наибольшей исследованной активностью –1400 МБк.

Обсуждение

Полученные результаты демонстрируют, что гамма-излучение ^{18}F в исследованном диапазоне активностей (200-1400 МБк) оказывает бактериостатическое, но не бактерицидное действие на клетки *Bacillus subtilis*. Наблюдалась прямая зависимость: с ростом активности эффект более выражен.

Наблюдаемый бактериостатический эффект может быть обусловлен не только прямым воздействием ионизирующего излучения на клеточные структуры микроорганизмов, но и косвенными механизмами, связанными с радиолизом водной среды. При взаимодействии ионизирующего излучения с водой образуются активные свободные радикалы, способные повреждать ДНК, белки и липиды клеток.

Однако в условиях настоящего эксперимента вклад радиолиза носит ограниченный характер. Это обусловлено крайне малым временем жизни свободных радикалов и их локальным действием в месте образования. Кроме того, высокая радиохимическая стабильность ^{18}F-ФДГ (с сохранением чистоты около 95% в течение срока годности) косвенно свидетельствует об отсутствии выраженных процессов радиохимической деградации, которые ожидались бы при значительном накоплении радикалов.

Для интерпретации результатов была выполнена ретроспективная оценка поглощенной дозы, получаемой бактериальной культурой при экспозиции с ^{18}F-ФДГ (Таблица 2). В качестве расчетного времени радиационного воздействия принимали 10 часов, то есть срок годности препарата, поскольку именно в этот период формируется основная доза облучения. Расчет проводился с учетом распада радионуклида ^{18}F и энергии, выделяемой при его распаде. 24-часовая инкубация использовалась уже для микробиологического учета результата. Общий объем содержимого пробирки составлял 10 мл.

Таблица 2. Пример расчета поглощенной дозы

^{18}F			
$T_{1/2}$ (с)			6586,26
t (с)			36000
λ ($с^{-1}$)	$= \frac{ln2}{T_{1/2}}$	$= \frac{ln2}{6586,26}$	0,00011
A (Бк)			2E+08
V (л)			0,01
E (МэВ)			0,511
Вероятность (на 100 распадов)			193,5
N_0	$= \frac{A}{\lambda}$	$= \frac{2E+08}{0,00011}$	1,9E+12
N_t	$= N_0 \times e^{-\lambda \times t}$	$= 1,9E+12 \times e^{-0,00011 \times 36000}$	4,3E+10
ΔN	$= N_0 - N_t$	$= 1,9E+12 - 4,3E+10$	1,9E+12
ΔE (Дж)	$= (\Delta N \times 0,194 \times 511) \times 1000 \times 1,602 \times 10^{-19}$	$= (1,9E+12 \times 1,935 \times 511) \times 1000 \times 1,602 \times 10^{-19}$	29,42E-2
D (Гр)	$= \frac{\Delta E}{V}$	$= \frac{29,42 \times 10^{-2}}{0,01}$	29,42

В таблице 3 приведены значения поглощенной дозы для исследованного диапазона активностей.

Таблица 3. Теоретические поглощенные дозы

Объемная активность, (МБк/мл)	Время, ч	Теоретическая доза, гр
200	10	29
500	10	74
800	10	118
1100	10	162
1400	10	206

Следует отметить, что испытания проводились на препарате с малыми активностями, а для высоких доз активности соответствующие исследования не выполнялись, поэтому для организаций, изготавливающих РФП непосредственно перед введением пациенту, критически важно наличие надежного и валидированного процесса стерилизации.

Полученные результаты согласуются с данными ранее опубликованных исследований, посвященных антимикробному действию радиофармацевтических препаратов (Таблица 4).

Таблица 4. Теоретические поглощенные дозы в исследования антимикробного действия РФП

Автор	РФП	Диапазон активностей (МБк/мл)	Поглощенная доза
Jörg et al [4]	^{18}F-ФДГ	114 – 2048 МБк/мл	46 – 790 Гр
	^{18}F-NaF		
Poetzsch et al. [6]	На основе ^{177}Lu	100 МБк/мл	При 30 мин. экспозиции: 11,98 При 5 ч. экспозиции: 118,59
	На основе ^{68}Ga	200 МБк/мл	При 30 мин. экспозиции: 44,54 Гр При 5 ч. экспозиции: 161,09 Гр

В частности, в работе *Jörg et al* показано, что для ^{18}F-меченных РФП наблюдается дозозависимое подавление жизнеспособности микроорганизмов, однако данный эффект недостаточен для обеспечения стерильности. Аналогичные выводы представлены в исследованиях *Poetzsch et al.* и *Leenhardt et al* [5]., где при использовании радионуклидов ^{99m}Tc, ^{177}Lu и ^{68}Ga также не было выявлено значимого ингибирования роста микроорганизмов при клинически применяемых уровнях активности.

Согласно литературным данным, радионуклиды, приведенные в таблице 4, формируют большие поглощенные дозы, что потенциально может приводить к более выраженному антимикробному эффекту.

В частности, исследования с использованием ^{177}Lu показывают отсутствие значимого ингибирования роста микроорганизмов при клинически применяемых активностях, что связано с недостаточной величиной формируемой дозы. В то же время, теоретически более высокие дозовые нагрузки, характерные для терапевтических радионуклидов, могут приближаться к уровням, необходимым для выраженного бактерицидного действия, однако в реальных условиях даже такая доза не может рассматриваться как дополнительный фактор, повышающий микробиологическую безопасность.

При производстве ^{18}F-ФДГ окончательная стерилизация препарата обеспечивается через микрофильтр (диаметр пор 0,22 мкм) и разливом в особо чистых стерильных условиях [3]. Возникает закономерный вопрос: допустим ли отказ от данного метода стерилизации? Согласно фармакопее ЕАЭС рекомендуемая доза поглощения при радиационной стерилизации γ-излучением составляет от 10 кГр до 50 кГр для достижения не более 10^{-6} содержания жизнеспособных микроорганизмов [1]. Активность β^+ излучения ^{18}F в РФП недостаточна для достижения не более 10^{-6} содержания жизнеспособных микроорганизмов. Это позволяет сделать вывод о том, что собственное ионизирующее излучение РФП, в диапазоне активностей 200-1400 МБк, не может обеспечить необходимую стерильность продукта, но может быть дополнительным фактором, повышающим безопасность при применении ^{18}F-ФДГ в клинической практике. Следовательно, для обеспечения безопасности пациентов крайне важно для аптечных учреждений, осуществляющих производство РФП, иметь систему обеспечения качества и соблюдать все соответствующие меры гигиены, чтобы избежать любой контаминации во время синтеза РФП и дозирования препарата для пациентов.

Заключение

Микробиологический контроль качества является одним из важных тестов, гарантирующих безопасность применения препаратов. Проведенное экспериментальное исследование было направлено на проверку гипотезы о способности мощности дозы, создаваемой РФП ^{18}F-ФДГ, оказывать антимикробное действие на санитарно-показательный микроорганизм *Bacillus subtilis* за счет собственного гамма-излучения, создаваемого позитронами радионуклида ^{18}F. Результаты данной работы показали, что в исследованном диапазоне активностей (200-1400 МБк) ^{18}F-ФДГ не обладает бактерицидным действием, но наблюдался дозозависимый бактериостатический эффект: с ростом активности препарата отмечалось постепенное подавление роста культуры, снижение сте-

пени помутнения питательной среды и исчезновение пленки.

Подводя итог, можно сказать, что в рамках данного исследования об оценке степени подавления жизнеспособности микроорганизмов ^{18}F-ФДГ в отношении *Bacillus subtilis* не показала значительного эффекта. Однако при иных условиях эксперимента или более высоких активностях радионуклида влияние ионизирующего излучения могло бы проявиться в большей степени. Суммарная поглощенная доза, формируемая собственным излучением радионуклида в РФП при диагностических уровнях активности, недостаточна для снижения популяции микроорганизмов на 6 порядков и достижения регламентированного уровня стерильности

Полученные данные имеют практическое значение для обеспечения микробиологической безопасности РФП, изготавливаемых в условиях аптеки. Они однозначно указывают на то, что собственное излучение препарата не может заменить стандартные методы стерилизации, и не может рассматриваться как компенсирующий фактор при валидации внутриаптечного стерилизационного цикла или при оценке рисков в системе качества.

Таким образом, уровень мощности дозы, создаваемой ^{18}F в РФП, не является безопасной мерой для обеспечения стерильности препарата за счет «самостерилизации». Для гарантии стерильности ^{18}F-ФДГ и минимизации рисков его применения в клинической практике, на всех этапах производства, от синтеза до расфасовки, должны неукоснительно соблюдаться валидированные асептические условия и применяться финальная стерилизующая мембранная фильтрация.

Исследования в данном направлении продолжаются и позволят более детально оценить вклад собственного ионизирующего излучения РФП в ингибирование другого значимого санитарно-показательного микроорганизма (*Staphylococcus aureus*) и оптимизировать систему контроля качества. В дальнейшем планируется применение количественного метода анализа – чашечного, что позволит детально оценить среднюю выживаемость бактерий в зависимости от времени экспозиции и активности радионуклида.

Исследование, приведшее к этим результатам, финансировалось Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках Соглашения о гранте № BR23891691.

Литература/References

1. The Pharmacopoeia of the Eurasian Economic. Vol. 1. – 2020.
2. Gurin, A.N., Ye.T. Chakrova, A.R. Borissenko, Z.V. Medvedeva, A.V. Kulakov, and A.P. Sylnyagin. Experience in Production of ^{18}F Isotope in the Cyclone-30 for Synthesis of Fluorinated Radiopharmaceuticals // International Journal of Biology and Chemistry. – 2022. –Vol. 15.– P. 102. https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i1.011.
3. Шлыгина О.Е., Борисенко А.Р. Ядерная медицина: В 2-х частях. Часть I. Учебное пособие/Алматы. «Sansam». – 2006. [Shlygina O.E., Borisenko A.R. Yadernaya meditsina: V 2-kh chastyakh. Chast' I. Uchebnoe posobie/ Almaty. «Sansam». – 2006. (In Russ.)]
4. Jörg G., Fosselmann M., Leis W., Oberdorfer F., Fehsenfeld Ch. Inhibition of viability of microorganisms in [^{18}F]-labeled radiopharmaceuticals // Nucl. Med. and Biol. – 2017 –Vol. 44, P. 105. https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2016.09.002.
5. Leenhardt, J., Choisnard, L., Plasse, M. et al. Bacterial survival in radiopharmaceutical solutions: a critical impact on current practices // EJNMMI Radiopharm. Chem. – 2023 – T. 8, P. 34. https://doi.org/10.1186/s41181-023-00221-3.
6. Poetzsch S., Brenner W., Spreckelmeyer S. Are radiopharmaceuticals self-sterilizing? Radiation effect of gallium-68 and lutetium-177 on bacillus pumilus and staphylococcus succinus // Nuklearmed. – 2021 –Vol. 60, No.. 06, P. 445. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-38980/v1.
7. Гайнутдинов Т. Р. Экспериментальный подбор доз ионизирующего излучения, вызывающих ингибирование роста и полную инактивацию золотистого стафилококка // Ветеринарный врач. – 2020. – №. 4. – С. 4. [Gaynutdinov T. R. Eksperimental'nyy podbor doz ioniziruyushchego izlucheniya, vyzyvayushchikh ingibirovanie rosta i polnuyu inaktivatsiyu zolotistogo stafilokokka // Veterinarnyy vrach. – 2020. – No. 4. – P. 4 (In Russ.)] DOI 10.33632/1998-698X.2020-4-4-8
8. Государственная фармакопея Российской Федерации, - 2015 – изд.13, Т. 2, Москва. [Gosudarstvennaja farmakopeja Rossijskoj Federacii, - 2015 – .Ed. 13, Vol. 2, Moskva. (In Russ.]
9. Gillings, N., Hjelstuen, O., Ballinger, J. et al. Guideline on current good radiopharmacy practice (cGRPP) for the small-scale preparation of radiopharmaceuticals // EJNMMI Radiopharm. Chem. – 2021 – P. 6. https://doi.org/10.1186/s41181-021-00123-2
10. Кобялко В.О., Пименов Е.П. Действие радиации на микроорганизмы и чувствительность разных таксономических групп к облучению. // Актуальные вопросы сельскохозяйственной радиобиологии – 2019 – Т. 2. – С. 119. [Kobjalko V.O., Pimenov E.P. Dejstvie radiacii na mikroorganizmy i chuvstvitel'nost' raznyh taksonomicheskih grupp k oblucheniju. // Aktual'nye voprosy sel'skohozjajstvennoj radiobiologii – 2019 – Vol. 2. –P. 119 (In Russ.)]
11. Нетрусов А.И. Микробиология: учебник для студ. высш. учеб. заведений / Москва. «Академия». – 2009. [Netrusov A.I. Mikrobiologiya: uchebnik dlya stud. vyssh. ucheb. zavedeniy / Moskva. «Akademiya». – 2009. (In Russ.)]
12. Государственная Фармакопея Республики Казахстан / Алматы. «Жибек Жолы». – 2008 – Т. 1. [Gosudarstvennaya Farmakopeya Respubliki Kazakhstan / Almaty. «Zhibek Zholy». – 2008 – Vol. 1. (In Russ.)]
13. European Union pharmaceutical legislation for medicinal products –2008 –Vol. 4, EudraLex Brussels.
14. Скуридин, В.С. Фармацевтическая технология. Методы и технологии получения радиофармпрепаратов:

учебное пособие для вузов / Москва. «Юрайт» –2024. [Skuridin, V.S. Farmatsevticheskaya tekhnologiya. Metody i tekhnologii polucheniya radiofarmpreparatov : uchebnoe posobie dlya vuzov / Moskva. «Yurayt» –2024. (In Russ.)]
15. Государственная Фармакопея Республики Казахстан / Алматы. «Жибек Жолы». – 2014 – Т. 3. [Gosudarstvennaya Farmakopeya Respubliki Kazakhstan / Almaty. «Zhibek Zholy». – 2014 – Vol. 3. (In Russ.)]
16. Гурин А.Н., Чакрова Е.Т., Медведева З.В., Солонинкина С.Г. Перспективы развития ядерной медицины в республике Казахстан: реакторные изотопы редкоземельных элементов для терапии. // Вестник НЯЦ РК – 2022 –Т. 2 – С. 46. [Gurin A.N., Chakrova E.T., Medvedeva Z.V., Soloninkina S.G. Perspektivy razvitiya yadernoy meditsiny v respublike Kazakhstan: reaktornye izotopy redkozemel'nykh elementov dlya terapii. // Vestnik NYaTs RK – 2022 –Vol. 2 – P. 46. (In Russ.] https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-2-46-52
17. International Atomic Energy Agency (IAEA) Therapeutic applications of radiopharmaceuticals

РАДИОФАРМАЦЕВТИКАЛЫҚ ^{18}F-ФДГ ПРЕПАРАТЫНЫҢ АНТИМИКРОБТЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

А. М. Ворлитских[1,2*], А. Н. Гурин[1], А. Х. Ибрагимов[1,3], Е. Т. Чакрова[1], Е. В. Швецова[2]

[1] Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
[2] Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
[3] С. Ж. Асфендияров атындағы Қазақ Ұлттық медицина университеті, Алматы, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: a.vorlitskih@inp.kz*

Радиофармацевтикалық препараттардың (РФП) клиникалық қолданылуындағы негізгі шарттардың бірі – олардың стерильдігін қамтамасыз ету, себебі стерильділіктің бұзылуы пациенттің денсаулығына тікелей қауіп төндіреді. Бұл талап, әсіресе, көктамыр ішіне енгізілетін препараттар үшін ерекше маңызға ие. Осындай препараттардың бірі – позитронды-эмиссиялық томографияда (ПЭТ) кеңінен қолданылатын ^{18}F-фтордезоксиглюкоза (^{18}F-ФДГ). ^{18}F-фтордезоксиглюкозаның ерекшелігі оның тек диагностикалық құндылығымен ғана емес, сонымен қатар ^{18}F радионуклидінің қысқа жартылай ыдырау кезеңіне байланысты өндірісі мен сапасын бақылауға қойылатын ерекше талаптармен сипатталады. Осыған байланысты сұрақ туындайды: препараттың өз иондаушы сәулеленуі антимикробтық әлеуетке ие болып, оның микробиологиялық қауіпсіздігін қамтамасыз етуге үлес қоса ала ма? Стандартты асептикалық өндіріс жағдайлары мен стерилизация өтуі мүмкін микроағзалардың өміршеңдігін басу қабілетін бағалау микробтық контаминация қаупін төмендетуге және пациенттердің қауіпсіздігін арттыруға бағытталған.

Бұл зерттеудің мақсаты – препараттың өзіне тән иондаушы сәулеленуі есебінен антимикробтық әсер көрсету қабілетінің бар-жоғын және оның әсер ету дәрежесін эксперименттік түрде анықтау. Сонымен қатар ^{18}F радионуклидінің белсенділігіне байланысты ^{18}F-фтордезоксиглюкозаның микроағзалардың өміршеңдігін тежеу қабілетін бағалау.

^{18}F-фтордезоксиглюкозаның тежеуші белсенділігін зерттеу санитариялық-көрсеткішті микроағза – *Bacillus subtilis (ATCC: 6633)* штамында жүргізілді.

Антимикробтық әсер тікелей себу әдісі арқылы сұйық тиогликольді ортада бағаланды. Тәжірибелік пробиркаларға әртүрлі белсенділік деңгейлері бар (200–1400 МБк) радиофармпрепараттан 1 мл енгізілді. Бақылау үлгілеріне стерильді қоректік орта, физиологиялық ерітінді және тұрақты фтор изотопымен белгіленген «суық» фтордезоксиглюкоза (ФДГ) енгізілді.

Бақылау үлгілерінде мәдениеттің қарқынды өсуі байқалды. ^{18}F-фтордезоксиглюкозасы қосылған тәжірибелік үлгілерде радионуклидтің активтілік деңгейіне байланысты мәдениет өсуінің «градиенті» байқалды. Алынған мәліметтерге сәйкес, 200-1400 МБк белсенділік диапазонында ^{18}F-пен таңбаланған радиофармацевтикалық препарат *Bacillus subtilis*-ке қатысты айқын антимикробтық әсер көрсетпейді.

Зерттеу нәтижелері 200-1400 МБк белсенділік диапазоны микроағзаның өсуін толық басуға жеткіліксіз екенін көрсетті. Сондықтан радиофармацевтикалық препараттарды өндіру процесінде соңғы стерильдеумен қатар синтездің асептикалық жағдайлары қатаң сақталуы тиіс. Қазіргі уақытта зерттеу жұмысы жалғасып жатыр.

Түйін сөздер: *^{18}F-ФДГ, ПЭТ-диагностика, стерильділік, иондаушы сәулелену, ядролық медицина, микробиологиялық бақылау.*

THE STUDY OF THE ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF THE RADIOPHARMACEUTICAL ^{18}F-FDG

А. М. Ворлитских[1,2*], А. Н. Гурин[1], А. Х. Ибрагимов[1,3], Е. Т. Чакрова[1], Е. В. Швецова[2]

[1] Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan
[2] Al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan
[3] Kazakh National Medical University named after S.D. Asfendiyarov, Almaty, Kazakhstan

** E-mail for contacts: a.vorlitskih@inp.kz*

Ensuring sterility is a prerequisite for the clinical use of radiopharmaceuticals (RPs), as any breach is associated with risks to patient health. This requirement is particularly important for intravenously administered drugs, such as ^{18}F-fluorodeoxyglucose (^{18}F-FDG), which is widely used in clinical practice for positron emission tomography (PET). The uniqueness of ^{18}F-fluorodeoxyglucose lies not only in its diagnostic value but also in the specific requirements for its production and quality control, due to the short half-life of the radionuclide ^{18}F. In this regard, the question arises as to whether the intrinsic ionizing radiation of the drug may possess antimicrobial potential and contribute to ensuring its microbiological safety. Assessment of the drug's ability to suppress the viability of microorganisms that may potentially overcome standard aseptic manufacturing conditions and sterilization is aimed at reducing the risks of microbial contamination and increasing patient safety, which is particularly important for immunocompromised patients.

The present study is aimed at the experimental investigation of the hypothesis to determine whether the drug has, and to what extent, the ability to exert antimicrobial action by virtue of its own ionizing radiation. To carry out an experimental assessment of the ability of the radiopharmaceutical ^{18}F-fluorodeoxyglucose to suppress the viability of microorganisms, depending on the activity of the ^{18}F radionuclide.

An experimental study was performed to evaluate the inhibitory activity of ^{18}F-fluorodeoxyglucose (^{18}F-FDG) against the sanitary-indicative microorganism *Bacillus subtilis (ATCC: 6633)*.

Antimicrobial action was assessed by the direct inoculation method into fluid thioglycollate medium. 1 mL of the radiopharmaceutical with varying activity levels (200–1400 MBq) was added to test tubes. Control samples included: sterile medium, physiological solution, and "cold" fluorodeoxyglucose (F-FDG) with a stable fluorine isotope.

The intensive growth of culture was observed in the control: medium. In an experiment with ^{18}F-fluorodeoxyglucose, there was a growth 'gradient' of the culture, depending on the levels of radionuclide activity.

Based on the obtained data, the ^{18}F-labeled radiopharmaceutical, in the activity range of 200-1400 MBq, does not have significant antimicrobial activity against *Bacillus subtilis*.

The obtained results showed that the investigated range of activities (200-1400 MBq) does not ensure complete suppression of culture growth. Thus, in manufacturing, aseptic synthesis must be strictly observed in addition to the final sterilization of radiopharmaceuticals. Further investigation is ongoing.

Keywords: *^{18}F-FDG, PET diagnostics, sterility, ionizing radiation, nuclear medicine, microbiological control*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-29-36
УДК 29.15.53

ПРОТОН АЛМАСҚЫШ МЕМБРАНАЛАР ОРТАСЫ ҮШІН ПОЛИСУЛЬФОБЕТАИННІҢ ГИДРОКСОНИЙ ИОНДАРЫМЕН ӘРЕКЕТТЕСУІН АТОМИСТІК ДЕҢГЕЙДЕ МОДЕЛЬДЕУ

А. А. Темирбаева[1], Г. Д. Кабдрахимова[1]*, Г. У. Абуова[2], Ф. У. Абуова[1], Е. Б. Усен[1]

[1] Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
[2] №42 орта мектеп, Тараз, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: kabdrakhimova_gd@enu.kz*

Иондық өткізгіштігі нашар және жұмыс жағдайында химиялық тұрақтылығы жеткіліксіз протон алмасу мембраналарының (ПАМ) кемшіліктері отын ұяшығы технологиясының дамуына айтарлықтай кедергі келтіреді. Зерттеулер осы мәселелерді шешу үшін жақсартылған протон тасымалы және күшті молекулалық құрылымы бар инновациялық полимерлік материалдарды жасауға бағытталған. Бұл жұмыста цвиттериондық полимер болып табылатын полисульфобетаинді (ПСБ) келесі буын ПАМ үшін тиімді нұсқа ретінде пайдалану ұсынылады. Себебі оның құрылымдық тұтастығын сақтай отырып, гидрофильді протон өткізгіш арналарды қалыптастыру қабілеті бар. Біз атомдық шкаладағы ашық су еріткіш ортасында гидроний ионы (H_3O^+) мен полисульфобетаин мономері арасындағы негізгі өзара әрекеттесуді зерттеу үшін тығыздық функционалдық теориясын (ТФТ) модельдеуді қолдандық. ТФТ-оңтайландырылған құрылымды зерттеуге сәйкес, гидроний ионы мен бетаин блогының теріс зарядталған сульфонат тобы күшті электростатикалық байланыс көрсетеді. Мулликен зарядының таралуы мен байланыс ұзындығын зерттеу кешен түзілу кезіндегі айтарлықтай заряд алмасуы мен поляризациясын растайды. Протон тасымалдаушысының тиімді байланыс орындары молекулалық электростатикалық потенциал (МЭП) карталарымен графикалық түрде көрсетілген. Сонымен қатар, HOMO-LUMO орбитальдарын және олардың энергия алшақтығын талдау жүйенің электрлік құрылымының тұрақтылығы мен реактивтілігіне жарық түсіреді. Бұл зерттеулер полисульфобетаиннің молекулалық құрылымы гидроний иондарын тиімді үйлестіре және тұрақтандыра алатындығының негізгі кванттық-химиялық дәлелі. Бұл протон секіру (Grotthuss) механизмдерін ілгерілету және жалпы мембрана өнімділігін арттыру үшін маңызды қадам болып табылады.

Түйін сөздер: *полисульфобетаин, гидроксоний ионы, протон алмасқыш мембрана, тығыздық функционалы теориясы, кванттық-химиялық қасиеттері.*

Кіріспе

Отын ұяшығы технологиясы қазіргі уақытта жаһандық тұрақты және декарбонизацияланған энергия жүйелеріне көшуге байланысты болашақтың таза энергетикалық инфрақұрылымының негізгі құрамдас бөлігі ретінде қарастырылуда. Жоғары тиімділігі, төмен жұмыс температурасы және нөлдік шығарынды профилінің арқасында, әсіресе протон алмасу мембраналық отын ұяшықтары (ПАМОҰ) автомобиль көлігінен бастап портативті және стационарлық электр энергиясын өндіруге дейінгі қолданбалар үшін өте перспективалы ресурс. Реагент газдарын тиімді бөлетін, протондарды анодтан катодқа өткізетін және механикалық қолдау көрсететін маңызды бөлік – протон алмасу мембранасы (ПАМ) ПАМОҰ орталығында орналасқан [1, 2]. Бұл полимерлі мембрананың сипаттамалары отын ұяшығының жалпы өнімділігімен, беріктігімен және сайып келгенде коммерциялық өміршеңдігімен тікелей байланысты.

Қазіргі заманғы ПАМ-дер, әсіресе Nafion® сияқты перфторсульфон қышқылы (ПФҚҚ) мембраналары, ондаған жылдар бойы жүргізілген мұқият зерттеулер мен әзірлемелерге қарамастан, оларды кеңінен қолдануды шектейтін негізгі іргелі мәселелерге тап болуда. Бұл қиындықтар күрделі және өзара байланысты. Негізгі мәселе – мембрананың гидратациясына қатты тәуелді протон өткізгіштігі [3-5]. Мінсіз, толық гидратталған жағдайларда ПФҚҚ мембраналары жоғары өткізгіштікке ие; бірақ жоғары температурада (80-90°C жоғары) немесе төмен салыстырмалы ылғалдылықта олардың өнімділігі күрт нашарлайды, себебі өмірлік маңызды су молекулалары гидрофильді иондық арналардан буланып кетеді. Иондық өткізгіштік осы «кебу» әсерінің нәтижесінде күрт төмендейді, бұл жасуша тиімділігі мен қуат өндірісін төмендетеді. Электрод кинетикасын және көміртегі тотығы сияқты отын ластаушы заттарға төзімділікті оңтайландыру үшін жоғары температурада (120-200°C) жұмыс істеген жөн. Дегенмен, дәстүрлі гидратталған мембраналар бұл жағдайда жұмыс істей алмайды. Екіншіден, механикалық және химиялық тұрақтылыққа қатысты алаңдаушылық әлі де бар. Мембрананың жұқаруы, тесіктердің пайда болуы және сайып келгенде апатты істен шығу полимер тізбектерінің сыдырмасының ашылуынан және жұмыс істеп тұрған отын элементінің ішіндегі қатал электрохимиялық ортадан, соның ішінде катодта пайда болатын радикалды түрлердің (мысалы, OH,

ООН) болуынан туындаған терминалдық топтардың ыдырауынан туындауы мүмкін. Бұл кемшіліктер химиялық тұрақтылығы жоғары, ұзақ мерзімді беріктігі бар және температура мен ылғалдылықтың кең ауқымында тамаша протон өткізгіштігі бар жаңа мембраналық материалдарды әзірлеудің шұғыл және үздіксіз қажеттілігін көрсетеді.

Осы кедергілерді жеңу үшін ғылыми қауымдастық бірқатар әртүрлі тәсілдерді қолданып көрді. Оларға механикалық беріктікті және суды ұстап тұруды жақсарту үшін бейорганикалық толтырғыштармен (мысалы, кремний диоксиді немесе цирконий фосфаты) композиттік немесе гибридті мембраналар жасау, балама көмірсутек негізіндегі полимерлерді синтездеу және имидазол немесе фосфор қышқылы сияқты балама протон тасымалдаушыларын пайдаланатын сусыз протон өткізгіш жүйелерді әзірлеу кіреді [4–6]. Әрбір стратегияның белгілі бір артықшылықтары болғанымен, олар көбінесе күрделіліктің жоғарылауы, икемділіктің төмендеуі немесе қоспаларды шаймалау сияқты жаңа компромистермен бірге келеді. Осыған байланысты, цвиттерионды полимерлер қазір ПАМ қолдану үшін өте перспективалы, бірақ аз зерттелген материалдар тобы ретінде танылды.

Үлкен дипольдік моменттері мен кулондық өзара әрекеттесулеріне байланысты, бір мономерлік блокта тұрақты катиондық және аниондық топтары бар цвиттериондар керемет гидратациялық қабілеттерге және иондарды үйлестіру қасиеттеріне ие. Әсіресе, төрттік аммоний катиондық топтары мен сульфонат аниондық топтары бар ерекше кіші класс полисульфобетаиндер (ПСБ) тартымды [5–8]. Тұрақты, ковалентті байланысқан иондық топтар қышқылмен легирленген жүйелерге тән қоспаларды шаймалау проблемаларын азайтуы мүмкін, ал олардың құрылымы Grotthuss (секіру) механизмі арқылы тиімді протон тасымалдау үшін жақсы анықталған, гидрофильді наноарналарды жасаудың бірегей әлеуетін ұсынады. Сонымен қатар, полимер негізі химиялық төзімділікті жақсарту үшін өзгертілуі мүмкін. Ал зарядталған топтар гидроний иондары (H_3O^+) сияқты маңызды протон тасымалдайтын түрлерді тұрақтандыратын орындарды қамтамасыз етуі ықтимал.

Дегенмен, ең маңызды, атомистік деңгейде ПСБ функционалды топтары мен гидратталған жүйелердегі негізгі протон тасымалдаушысы болып табылатын гидроний ионы арасындағы өзара әрекеттесуді басқаратын негізгі механизмдер туралы ештеңе белгісіз. Жақсартылған ПСБ негізіндегі мембраналардың логикалық дизайны бұл өзара әрекеттесудің мұқият кванттық-химиялық түсіндірмесін талап етеді. Біздің мақсатымыз – осы негізгі білім алшақтығын жою [6–10]. Біз күшті есептеу кванттық химия әдісі болып табылатын тығыздық функционалдық теориясын (ТФТ) қолдана отырып, айқын су молекулаларының қатысуымен гидроний ионымен әрекеттесетін модельдік полисульфобетаин мономерінің атомистік масштабтағы зерттеуін жүргіземіз.

Біз ТФТ-оңтайландырылған пішінді зерттеу арқылы нақты байланыстыру конфигурациясы мен беріктігін анықтаймыз. Кешен түзілуден туындаған зарядтың берілуі және поляризациясы кейінірек Мулликен зарядының таралуы мен байланыс ұзындықтарын талдау арқылы өлшенеді. Гидроний ионының қалаған байланысу орындары Молекулалық электростатикалық потенциал (МЭП) карталарымен визуалды және сандық түрде көрсетіледі. Соңында, шекаралық молекулалық орбитальдар (HOMO және LUMO) арасындағы энергия алшақтығын зерттеу ПСБ-H_3O^+-H_2O кешенінің электрондық құрылымы, тұрақтылығы және химиялық реактивтілігі туралы маңызды ақпарат береді. Бұл іргелі зерттеуден алынған білім болашақта жоғары өнімді, ұзақ мерзімді протон алмасу мембраналары үшін полисульфобетаин негізіндегі материалдарды синтездеу мен оңтайландыруды басқару үшін берік теориялық негіз болады деп күтілуде.

Әдіснама

Бұл жұмыста барлық кванттық химиялық есептеулер үшін B3LYP/6-311++G(d,p) теория деңгейіндегі ТФТ қолданылды. Бекке үш параметрлі алмасу функционалдығы және Ли-Ян-Парр корреляциялық функционалдығы біріктіріліп, B3LYP гибридті функционалдығы құрылды, ол органикалық және органометалл жүйелерінің молекулалық геометриялары мен электрондық сипаттамаларын болжаудағы дәлдігімен танымал. Сулы ортада молекулааралық өзара әрекеттесулерді, зарядтың таралуын және гидроний ионы мен сульфонат тобы сияқты аниондық түрлерді дәл модельдеу үшін 6-311++G(d,p) базалық жиынтығы үштік дзета сапасына және барлық атомдардағы диффузиялық және поляризация функцияларын қамтуына байланысты таңдалды.

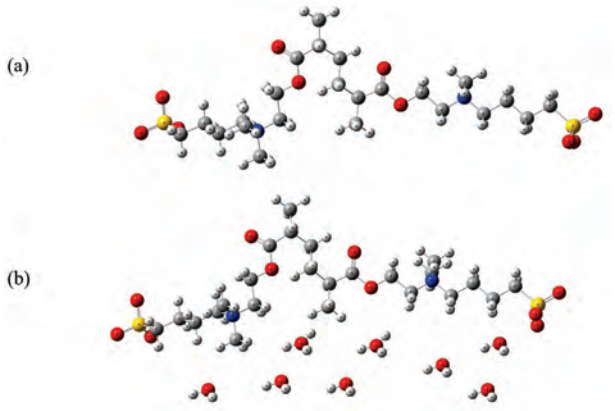
H_3O^+, айқын су молекулалары және ПСБ мономерінің барлығының негізгі молекулалық құрылымдары құрылып, алдын ала оңтайландырылды. Потенциалдық энергия бетіндегі жергілікті минимумға сәйкес келетін шынайы тепе-теңдік геометриясын табу үшін, негізгі жүйе – айқын су молекулаларының кластерімен шешілген бір гидроний ионы бар PSB мономерінің кешені – газ фазасында толығымен оңтайландырылды. Кейінгі тербелмелі жиілік талдауы ешқандай жорамал жиіліктердің жоқ екенін растады. Барлық есептеулер үшін Gaussian 16 бағдарламалық жиынтығы пайдаланылды.

Зерттеу нәтижелерін кейінгі өңдеу және терең талдау үшін GaussView 6.0 пайдаланылды. Оңтайландырылған геометриялар көрсетілді, тербелмелі режимдер тексерілді және осы бағдарламалық жасақтаманы пайдаланып маңызды

деректер шығысы жасалды. Молекулааралық өзара әрекеттесуді сипаттау үшін біз оңтайлы декарттық координаттарды, байланыс ұзындықтарын және бұрыштарын арнайы бөліп алдық. Атомдық заряд-тар мен заряд алмасуы Mulliken популяциялық талдауын қолдана отырып бағаланды. Электрофильді және нуклеофильді реактивтілік аймақтарын көру үшін электрон тығыздығының бетіне МЭП карталары проекцияланды. Энергия алшақтығын анықтау және жүйенің химиялық тұрақтылығы мен реактивтілігін бағалау үшін шекаралық молекулалық орбитальдардың (HOMO және LUMO) энергиялары мен кеңістіктік таралуы конвергенттелген SCF есептеулерінен тікелей алынды.

Нәтижелер және талқылау

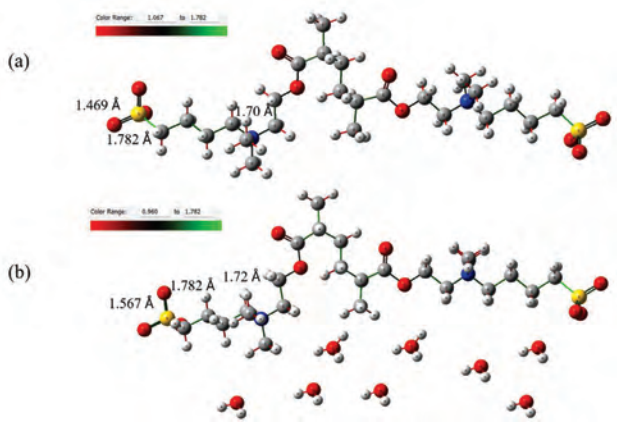
ПСБ мономерінің жеке түрінде (a) және H_3O^+ (b) кешеніндегі ТФТ-оңтайландырылған геометриялары 1-суретте көрсетілген. ПСБ протон өткізгіш материал ретіндегі әлеуетінің алғашқы тікелей атомдық дәлелі кешен түзілу кезінде болатын маңызды құрылымдық өзгеріспен қамтамасыз етіледі. Оқшауланған ПСБ мономеріндегі (1a) төрттік аммоний катионы және сульфонат аниондары (SO_3^-) молекулаішілік электростатикалық итеруді азайтатын геометрияны қабылдайды, ал зарядталған топтар алкил аралық шекарасында бір-бірінен алыс орналасқан. Бұл орналасу жоғары полярлы, алдын ала ұйымдастырылған байланыстыру орнын ұсынады.



1-сурет. (a) Полибетаин, (b) Полибетаин + гидроний ионымен байланыскан кездегі оңтайланған құрылымы

1b-суретте гидроний ионы сульфонат тобымен тікелей тығыз байланысқан, бұл геометриядағы айтарлықтай өзгерісті айқын көрсетеді. H_3O^+ бір немесе бірнеше сутегі атомдары SO_3^- тобының оттегі атомдарымен қысқа, бағытталған өзара әрекеттесуді түзетін сутектік байланыс негізгі байланыс түрі болып табылады. Электростатикалық және сутектік байланыс желісін барынша арттыру үшін бұл ПСБ бүйір тізбегінде айтарлықтай конформациялық ығысуды тудырады, осылайша сульфонат тобын ашық позицияға «тартады». Аммоний катионы жақын жерде қалатынын, бірақ гидрониймен тікелей байланыспайтынын ескеру маңызды; оның орнына ол жалпы цвиттериондық өрісті тұрақтандырады және қоршаған ортаны алдын ала поляризациялайды.

Бұл пішін қарапайым механизмді көрсетеді: протон тасымалдайтын гидроний ионы негізінен теріс зарядталған сульфонатпен бекітіледі. Ол H_3O^+ гидрофильді арнада орналасқандықтан, бұл тұрақты үйлестіру протонды тасымалдау механизміндегі маңызды бастапқы қадам болып табылады. Бұл байланысқан күй протонның жақын маңдағы су молекуласына немесе сульфонат тобына (Гроттус механизмі арқылы) тасымалдануын жеңілдету арқылы полимер тізбегі бойымен көлік және құрылымдық диффузияны қамтамасыз ете алады. Нәтижесінде, оңтайландырылған құрылым ПСБ гидронийді үйлестіру үшін арнайы, энергетикалық тұрғыдан тиімді орындарды ұсынады деген негізгі теорияны қолдайды, бұл тиімді протон өткізгіштігі үшін қажет.

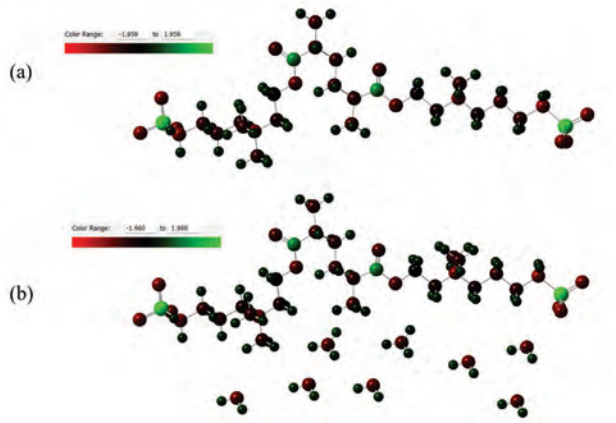


2-сурет. (a) Полибетаин, (b) Полибетаин + гидроний ионымен байланысқан кездегі оңтайланған құрылымының байланыс ұзындықтары (қызыл түс қысқа байланыс ұзындығы, ал жасыл түс ұзын байланыс ұзындығын сипаттайды)

ПСБ мономеріндегі байланыс ұзындықтары 2-суретте H_3O^+ байланысуы кезінде пайда болған кешенді (b) оқшауланған күймен (a) салыстыру арқылы сандық түрде талданады. Оңтайландырылған пішіннен алынған күшті электростатикалық және сутектік байланысы осы деректермен расталады, бұл өзара әрекеттесудің сипаты мен күші туралы маңызды ақпарат береді.

Сульфонат тобымен байланысқан байланыстар (S=O) ең үлкен өзгерістерді көрсетеді. Бұл байланыстар H_3O^+-мен комплекс түзілген кезде сандық ұзаруға ұшырайды (1.469-дан 1.567 Å-ге дейін). Гидроний ионының сутегі атомдары мен сульфонаттың оттегі атомдары арасындағы сутегі байланысы бұл ұзаруды тікелей тудырады. S=O байланысының электрон тығыздығы сутегі-байланыс өзара әрекеттесуіне

тартылады, осылайша байланыс ұзарады және қос байланыстың сипаты төмендейді. Күшті молекулааралық өзара әрекеттесу осымен сипатталады.



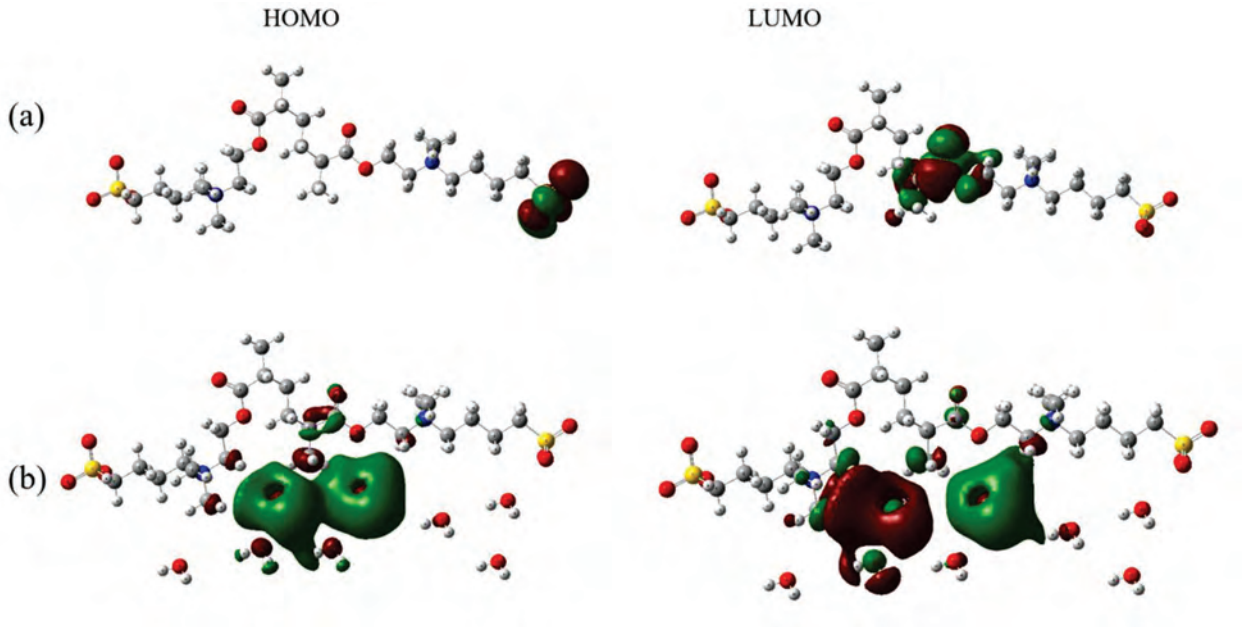
3-сурет. (a) Полибетаин, (b) Полибетаин + гидроний ионымен байланысқан кездегі оңтайланған құрылымының зарядтары

Оқшауланған ПСБ мономерінің және оның H_3O^+ кешенінің Малликен атомдық зарядының таралуы 3-суретте көрсетілген. Бұл зерттеу кешен түзілумен бірге жүретін зарядтың берілуі мен электрондық қайта бөлу процестерін сандық бағалау арқылы молекулааралық өзара әрекеттесудің сипаты туралы маңызды дәлелдер келтіреді.

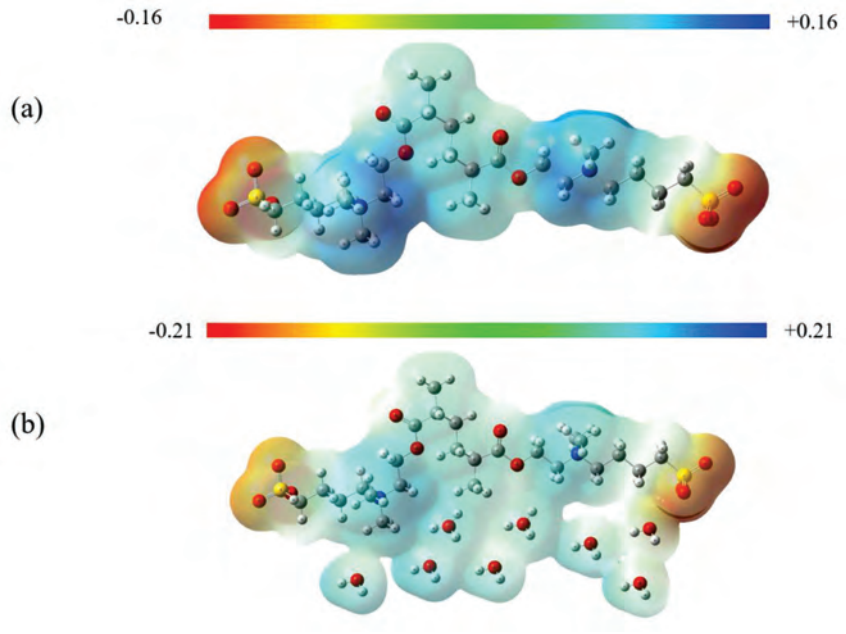
Төрттік аммоний азотында айтарлықтай оң заряд және сульфонат тобының үш оттегі атомында (SO_3^-) делокализацияланған сәйкес теріс зарядпен оқшауланған ПСБ мономері (3a) болжамды цвиттериондық зарядтың бөлінуін көрсетеді. Бұл мономердің ішкі дипольдік моментін анықтайды.

Осындай заряд алмасуының екі маңызды салдары бар. Біріншіден, байланыстыру аффинділігін арттыратын заряд ығысу сутегі байланысы негізгі өзара әрекеттесудің тек электростатикалық ғана емес, сонымен қатар ковалентті сипаттың айтарлықтай дәрежесін қамтитынын растайды. Екіншіден, және протон өткізгіштігі үшін одан да маңыздысы, байланыс ұзындығын зерттеу сульфонаттан гидроний ионына электрондардың бұл ауысуы H_3O^+ ішіндегі O-H байланыстарын әлсіретететінін растайды.

Бөлінген ПСБ мономері және оның H_3O^+ кешені үшін 4-суретте молекулалық орбитальдарының кеңістіктік таралуы мен энергия деңгейлері көрсетілген, сонымен қатар ең жоғары орналасқан толған молекулалық орбиталь (HOMO) және ең төмен орналасқан бос (толмаған) молекулалық орбиталь (LUMO). Комплекстену нәтижесінде пайда болатын электрлік құрылым, тұрақтылық және химиялық реактивтілік өзгерістері осы зерттеуде өте маңызды түрде көрсетілген. HOMO әдетте оқшауланған ПСБ мономеріндегі (4a) электронға бай сульфонат тобында, әсіресе оттегі атомдарында байқалады, бұл оның электрон доноры ретіндегі қызметін көрсетеді. Молекула орбитальдары ПСБ-H_3O^+ кешені (4b) пайда болған кезде айтарлықтай қайта бөлінуге ұшырайды. Кешеннің HOMO-сы енді сульфонатпен шектелмей, гидроний ионы мен сульфонат оттегілерін қоса алғанда, бүкіл өзара әрекеттесу аймағында



4-сурет. (a) Полибетаин, (b) Полибетаин + гидроний ионымен байланысқан кездегі оңтайланған құрылымының HOMO-LUMO орбитальдары



5-сурет. (а) Полибетаин, (b) Полибетаин + гидроний ионымен байланысқан кездегі оңтайланған құрылымының молекулалық электростатикалық потенциалдар картасы

делокализацияланған. Негізгі электростатикадан тыс күшті, коваленттік тәрізді байланыс осы делокализациямен расталады, бұл екі түр арасындағы орбиталық араластыру мен электрондық байланысының тікелей нәтижесі. HOMO-LUMO саңылауының азаюынан айтарлықтай салдары пайда болады. Бұл жүйенің кинетикалық тұрақтылығының төмендегенін және оның химиялық реактивтілігінің артқанын көрсетеді. Бұл протон алмасуы жағдайында өте қажет нәтиже. Кешен поляризацияланады және саңылау аз болған кезде электрондық қозулар немесе заряд тасымалдау процестері үшін аз энергияны қажет етеді. Протонды гидроний ионынан жақын орналасқан акцепторға (су молекуласы немесе басқа сульфонат) жылжыту үшін қажетті электрондық қайта бөлу нәтижесінде энергетикалық тұрғыдан қолжетімді болады, бұл протон тасымалдау процесін жеңілдетеді.

Оқшауланған ПСБ мономері мен оның H_3O^+ кешенінің молекулалық электростатикалық потенциалы (МЭП) карталары 5-суретте электрон тығыздығының изобетіне проекцияланған. Өзара әрекеттесу орындарын және байланысу аффиндіктерін түсінудің тиімді визуалды және математикалық құралы – кеңістіктегі белгілі бір орындарда молекула ядролары мен электрондарының таза электростатикалық әсерін көрсететін МЭП. Карта оқшауланған ПСБ мономеріндегі (5а) күшті цвиттериондық табиғатты анық көрсетеді. Сульфонат тобы (SO_3^-) күшті теріс потенциал аймағымен (қызыл/қызғылт сары) қоршалған, бұл оның күшті нуклеофильді орын екенін көрсетеді.

1-кесте. Дереккөздермен салыстыру кестесі

Дереккөз	Жүйе/тәсіл	Негізгі нәтиже	Осы мақаладағы ТФТ жұмыспен байланысы
[11]	Полимерлік ПАМ жүйелері және протон тасымалы	Гидратация мен иондық арналардың тұрақтылығы протон өткізгіштікке тікелей әсер етеді	ТФТ есебі гидронийдің полисульфобетаиндағы тұрақтануын молекулалық деңгейде дәлелдейді
[12]	ПСБ-құрамды мембраналар	Ішкі иондық топтар су молекулаларын тартып, протондық жолдарды күшейтеді	Заряд талдауыңыз осы эффектінің электрондық табиғатын көрсетеді
[13]	Полимерлі протон-алмасу мембраналары	Гидратация, иондық кластерлер және су арналары протон өткізгіштікті анықтайды	Осы мақаладағы жүйеде гидронийдің полисульфобетаинмен байланысуы осы иондық-су желісін молекулалық деңгейде түсіндіреді
[14]	ПАМ-дердегі протон тасымалы	Протон тасымалы Гроттус механизмімен, H3O+ және су молекулалары арқылы жүреді	Су молекулаларының ортасы мен гидронийді тұрақтандыруы осы механизмге сәйкес келеді
[15]	Графенмен модификацияланған мембраналар	Графен су ұстауды және протон өткізгіштікті арттырады	Сульфонат орталығы да протонды берік ұстап, тасымалдауға жағдай жасайды

Екінші жағынан, төрттік аммоний тобы күшті оң потенциалмен (көк) қоршалған, бұл оның электрофильді орталық екенін көрсетеді. Мономердің зарядталған және полярлы нысандармен жоғары әрекеттесу қабілеті осы экстремалды полярлықпен анықталады. ПБС-H_3O^+ кешенінің молекулалық электростатикалық потенциалы 5b-суретте көрсетілген. Бейтарап (жасыл) немесе төмен теріс (сары) потенциал, айқын қызыл түсті айтарлықтай алмастырады. Сонымен қатар, гидроний ионының оң потенциалы да жанасу интерфейсі бойымен таралады және басқарылады. Электростатикалық ландшафттағы бұл өзгерістің маңызды функционалдық салдары бар. Сульфонат әлі де оң зарядталған H_3O^+ үшін күшті бастапқы байланыс орыны болып табылады. Протонның бөлінуі мен берілуінің динамикалық процесі реттелетін потенциал арқылы жеңілдетіледі. Бұл протонды бастапқы электростатикалық ұстаудан кейін гидратталған полимер тізбегі бойымен жақын маңдағы су молекуласына немесе жақын маңдағы сульфонат орнына оңай «беруге» болатынын көрсетеді. Осылайша, МЭП карталары ПСБ қолайлы электростатикалық ортаны ұсынатынын растайды, себебі оның потенциалы протонды ұстап қалмау үшін кешеннің өзімен мұқият реттеледі.

Бұл кестеде полисульфобетаиндағы гидроний ионының байланысуы мен протон тасымалына қатысты ТФТ нәтижелері бұрынғы эксперименттік және теориялық еңбектермен салыстырылды. Салыстыру МЭП, заряд, HOMO-LUMO және гидратация әсері арқылы жасалды. 1-кестеден байқағанымыздай, осы мақаладағы есептеу деректері әдебиеттегі протон өткізгіш мембраналар туралы тұжырымдармен үйлесетінін көрсетеді.

Қорытынды

ПСБ мономері мен H_3O^+ ионы арасындағы негізгі кванттық-химиялық өзара әрекеттесулер ТФТ қолдана отырып ғылыми тұрғыда зерттелді. Бұл зерттеу ПСБ-нің келесі буын ПАМ материалы ретіндегі әлеуетіне маңызды молекулалық деңгейдегі түсініктер береді. Оңтайлы геометрияларды, байланыс ұзындықтарын, заряд үлестірімдерін, шекаралық орбитальдарды және электростатикалық потенциалдарды талдау арқылы қажетті ғылыми нәтижелер алдынды. Заряд және де байланыс ұзындығын талдау кешен түзілудің ерітіндіні белсенді түрде поляризациялайтынын, гидроний ионының O-H байланыстарын әлсіретететінін және протон диссоциациясын күшейтетінін көрсетеді. Маңыздысы, реактивтілік үшін электронды түрде «белсендірілген» жүйе HOMO-LUMO энергия саңылауының және кешенді сульфонат тобын қоршаған орташа электростатикалық потенциалдың өзгерістерімен көрсетіледі. Бұл протон тасымалдаушысы сульфонатпен тұрақты түрде ұсталмайтынын көрсетеді. Керісінше, ол төмен энергиялы аралық өнім шығарады. Осылайша, ПСБ молекуласының құрылымы протон өткізгіш орта үшін күшті жергілікті үйлестіруді де, тиімді ұзақ қашықтықтағы тасымалдау талаптарын да қанағаттандыратыны көрсетілген. Дәстүрлі ПАМ-дердің гидратацияға тәуелділік мәселесі гидрофильді, жоғары полярлы нано-орталы тудыратын цвиттериондық топтармен шешіледі, олар гидроний иондарын тиімді түрде ерітеді және тұрақтандырады. Ылғалды мембраналық матрицада бұл үйлестіру бір мезгілде жақын маңдағы сульфонат орындары мен аралық су молекулалары арасындағы протонның секіруіне арналған энергия кедергісін (Гроттус механизмі) төмендетеді. Қорытындылай келе, біздің теориялық жұмысымыз полисульфобетаинге негізделген ПЭМ-дерді жасау үшін ғылыми атомдық негіздеме береді. Зерттеу нәтижелері ПСБ-нің ішкі цвиттериондық құрылымы протон өткізгіштігінің маңызды молекулалық процестерін, соның ішінде ұстап алуды, тұрақтандыруды және босатуды үйлестіре алатынын көрсетеді. Бұл нәтижелер протон өткізгіштігін жақсартуға, химиялық тұрақтылықты жақсартуға және төмен ылғалдылық пен жоғары температура жағдайында жоғары өнімділікке қол жеткізу үшін бейімделген бүйір тізбектері мен магистральдық химиясы бар ПСБ полимерлері мен сополимерлерін синтездеу және оңтайландыру үшін негізгі жобалау принципін ұсыну арқылы ұзақ мерзімді, жоғары тиімді отын элементтерін іздеуді алға ілгерілетеді.

Алғыс білдіру, мүдделер қақтығысы

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитетінің AP26100243 «Композиттерге негізделген Протон алмасу мембраналарын жобалау және дамыту металлорганикалық жақтау – терең эвтектикалық еріткіштері бар полимер: біріктірілген есептеу және эксперименттік зерттеу» гранты арқылы қаржыландырылды.

Қолданылған әдебиет тізімі / References

1. Дежаткин М. Е. и др. Износ элементов системы топливной аппаратуры //Теоретические и практические аспекты развития современной науки. – 2015. – С. 16-18.
2. Ye X. et al. Cucurbit [6] uril-Driven Supramolecular Enhancement of OPBI Membranes for High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells //Journal of Membrane Science. – 2025. – С. 124847.
3. Hu C. et al. NiP2 as an efficient non-noble metal cathode catalyst for enhanced hydrogen isotope separation in proton exchange membrane water electrolysis //Separation and Purification Technology. – 2025. – Т. 352. – С. 128249.
4. Li N. et al. Dual-Functional Sulfonated Nanocellulose for Proton Exchange Membranes With High Proton Conductivity at Low Humidity //Energy & Environmental Materials. – 2026. – С. e70298.
5. Liu B. et al. The proton exchange membrane with a nanosilica-phosphate-quaternary ammonium type proton

transport structure for cross-temperature range applications //Journal of Membrane Science. – 2025. – Т. 724. – С. 123991.
6. Мажукин В. И. и др. Модификация кинетической модели Вильсона–Френкеля и атомистическое моделирование скорости плавления/кристаллизации металлов //Математическое моделирование. – 2023. – Т. 35. – №. 11. – С. 103-121.
7. Zhang S., Cheng X., Wang L. Morphology and proton transport in sulfonated poly (ether ether ketone) membranes: a molecular dynamics and DFT study //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2026.
8. Rana V. A. et al. Ionically crosslinked alginate/PVA hydrogel as proton exchange membrane: synthesis, ionic conductivity, and DFT modelling //Chemistry Africa. – 2026. – Т. 9. – №. 2. – С. 91.
9. Павлишин К. Ю. и др. Атомистическое моделирование работы элементов энергонезависимой памяти на основе технологии FeRAM //Материалы VII международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов». – 2025. – С. 147-150.
10. Урусов В. С., Еремин Н. Н. Атомистическое моделирование структуры и свойств твердых растворов замещения //Минералы: строение, свойства, методы исследования. – 2009. – №. 1. – С. 10-12.
11. Rimon S. T. A., Mourshed M., Kibria M. G. Proton exchange membrane fuel cells: advances in materials development, performance optimization, and future outlook //Energy Conversion and Management: X. – 2025. – Т. 27. – С. 101102.
12. Kabdrakhimova G. et al. Atomistic insight into molecular structure and hydronium ion transport in proton exchange membranes of hydrogen fuel cells: effect of solvent hydrophobicity //Open Engineering. – 2026. – Т. 16. – №. 1. – С. 20250160.
13. Nurmanova S. et al. Atomistic insights into intermolecular formation of deep eutectic solvents and poly (acrylate) matrix and its application for the enhancing hydronium ion dynamics in proton-exchange membranes of fuel cells // Ionics. – 2024. – Т. 30. – №. 10. – С. 6293-6304.
14. Aimaganbetov K., Ospanov K., Almas N. Mobility of hydronium ion for graphene oxide–and poly (acrylate)-based proton exchange membranes at the molecular level //Ionics. – 2023. – Т. 29. – №. 12. – С. 5405-5415.
15. Aimaganbetov K., Ospanov K., Almas N. A molecular insight into formation of deep eutectic solvents and their application for the enhancement of proton transportation via graphene oxide-based proton exchange membranes // Bulletin of Materials Science. – 2023. – Т. 46. – №. 4. – С. 194.

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИОНОВ ГИДРОКСОНИЯ С ПОЛИСУЛЬФОБЕТАИНОМ ДЛЯ СРЕД ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

А. А. Темирбаева[1], Г. Д. Кабдрахимова[1*], Г. У. Абуова[2], Ф. У. Абуова[1], Е. Б. Усен[1]

[1] Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан
[2] №42 средней школы, г. Тараз, Казахстан

** E-mail для контактов: kabdrakhimova_gd@enu.kz*

Существующие недостатки протонно-обменных мембран (ПОМ), которые часто обладают низкой ионной проводимостью и недостаточной химической стабильностью в рабочих условиях, серьезно препятствуют развитию технологии топливных элементов. Исследования сосредоточены на создании инновационных полимерных материалов с улучшенным переносом протонов и прочными молекулярными каркасами для решения этих проблем. В данной работе предлагается использовать полисульфобетаин (ПСБ), цвиттерионный полимер, в качестве жизнеспособного варианта для ПОМ следующего поколения благодаря его способности образовывать гидрофильные протонпроводящие каналы, сохраняя при этом структурную целостность. Мы использовали моделирование методом теории функционала плотности (ТФП) для изучения фундаментальных взаимодействий между ионом гидроксония (H_3O^+) и мономером полисульфобетаина в явной водной среде на атомном уровне. Согласно исследованию оптимизированной методом ТФП структуры, ион гидроксония и отрицательно заряженная сульфонатная группа бетаинового звена демонстрируют сильный электростатический контакт. Значительный перенос заряда и поляризация при комплексообразовании подтверждаются исследованиями распределения заряда по Малликену и длин связей. Выгодные места связывания для переносчика протонов графически представлены картами молекулярного электростатического потенциала (МЭП). Кроме того, анализ орбиталей HOMO-LUMO и их энергетического зазора позволяет оценить стабильность электрической структуры и реакционную способность системы. Эти результаты предоставляют фундаментальное квантово-химическое доказательство того, что молекулярная структура полисульфобетаина может эффективно координировать и стабилизировать ионы гидроксония, что является важным шагом для развития механизмов переноса протонов (Гроттуса) и повышения общей эффективности мембран.

Ключевые слова: *полисульфобетаин, ион гидроксония, протонообменная мембрана, теория функционала плотности, квантово-химические свойства*

ATOMISTIC SIMULATION OF HYDRONIUM ION INTERACTIONS WITH POLYSULFOBETAINE: INSIGHTS FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE ENVIRONMENTS

A. A. Temirbaeva[1], G. D. Kabdrakhimova[1*], G. U. Abuova[2], F. U. Abuova[1], E. B. Usen[1].

[1] N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
[2] Secondary school №42, Taraz, Kazakhstan

** E-mail for contacts: kabdrakhimova_gd@enu.kz*

The ongoing shortcomings of existing proton exchange membranes (PEMs), which frequently have poor ionic conductivity and insufficient chemical stability under operating circumstances, seriously impede the development of fuel cell technology. Research has concentrated on creating innovative polymeric materials with improved proton transport and strong molecular frameworks in order to address these issues. The use of polysulfobetaine (PSB), a zwitterionic polymer, is suggested in this work as a viable option for next-generation PEMs because of its capacity to form hydrophilic proton-conducting channels while preserving structural integrity. We used Density Functional Theory (DFT) simulations to study the fundamental interactions between a hydronium ion (H_3O^+) and a polysulfobetaine monomer in an explicit water solvent environment at the atomistic scale. According to the study of the DFT-optimized structure, the hydronium ion and the negatively charged sulfonate group of the betaine unit exhibit strong electrostatic interaction. Significant charge transfer and polarization upon complexation are confirmed by Mulliken charge distribution and bond length studies. The advantageous binding locations for the proton carrier are graphically represented by molecular electrostatic potential (MEP) maps. Additionally, analysis of the HOMO-LUMO orbitals and their energy gap provides insight into the system's electronic structure stability and reactivity. These findings provide fundamental quantum-chemical evidence that the molecular structure of polysulfobetaine can efficiently coordinate and stabilize hydronium ions, an essential step for promoting proton-hopping (Grotthuss) mechanisms and enhancing membrane performance in general.

Keywords: *polysulfobetaine, hydronium ion, proton exchange membrane, density functional theory, quantum chemical properties*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-37-46
УДК 538.9

REVIEW: OPTICAL PROPERTIES OF SILICON CARBIDE-BASED COMPOSITE MATERIALS

S. N. Hamidova*, V. U. Mammadov

Baku State University, Baku, Azerbaijan

** E-mail for contacts: hamidova.sevinc.natiq@bsu.edu.az*

This review provides a comprehensive analysis of the optical properties of silicon carbide (SiC) across various structural forms, from bulk crystals to 0D nanostructures and depending on different parameters and factors. The study systematically evaluates the dependence of SiC's intrinsic optical response on its polytypism, where the indirect band gap is shown to scale with hexagonality from 2.36 eV (3C-SiC) to 3.23 eV (4H-SiC). For thin films and heterostructures, it is observed that processing parameters, such as annealing at 800°C and increasing layer thickness to 250 nm, optimize crystallinity and reduce the absorption coefficient by nearly 20%. At the nanoscale, quantum confinement effects induce a significant blue shift in optical transitions, with band gaps reaching 4.5 eV in 0D quantum dots. The review further details the impact of excitonic binding energies, which reach values of 0.5–1.0 eV in 2D SiC monolayers, highlighting the necessity of GW+BSE many-body corrections for accurate optical modeling over standard DFT methods. Finally, the investigation of SiC nanofluids reveals a 150% enhancement in solar absorption efficiency and 98% long-term durability, confirming SiC as a robust candidate for direct absorption solar collectors. The work concludes by identifying current gaps between theoretical predictions and experimental validation, emphasizing the need for integrated modeling in future SiC-based photonic research.

Keywords: *SiC, optical properties, band gap value, polytypism, quantum confinement, excitonic effects, thin films, nanofluids, solar absorption.*

1. Introduction

Silicon carbide (SiC) is a wide-bandgap semiconductor valued for its exceptional optical, electronic, thermal, and mechanical properties [1, 2]. Its high thermal conductivity, chemical stability, and radiation hardness make it a cornerstone material for high-power electronics, harsh-environment photonics, and emerging quantum technologies [3–5]. Recent advances have enabled SiC synthesis from renewable precursors, such as rice husk, offering sustainable production routes [6]. Beyond photonics, SiC-based materials also show promise as electrodes for high-performance supercapacitors [7].

A defining feature of SiC is its rich polytypism, with over 200 known polytypes (primarily 3C, 4H, and 6H) [8, 9]. Variations in stacking sequences lead to distinct electronic band structures and optical responses. Extensive studies using spectroscopic ellipsometry and first-principles calculations have clarified the role of crystallographic structure, temperature, and surface treatment on the optical constants of bulk SiC [2, 10, 11]. Similarly, the optical properties of SiC thin films and heterostructures are highly sensitive to deposition methods, annealing conditions, and interface effects, which allow for precise tuning of refractive index and absorption [12–18].

At the nanoscale, low-dimensional structures (nanosheets, nanowires, and quantum dots) exhibit properties governed by quantum confinement and surface effects [19, 20]. These phenomena, which include tunable band gaps and pronounced excitonic effects, are typically elucidated through many-body approaches like GW and the Bethe–Salpeter equation [21-23]. Concurrently, optically active defects and color centers (e.g., divacancies and vanadium impurities) have positioned SiC as a leading platform for quantum sensing and room-temperature qubits [4, 5]. Notably, vanadium defects in 4H-SiC provide emission in the telecommunication O-band (1.28–1.33 μm), enabling direct integration with fiber-optic networks [24]. Additionally, SiC nanoparticles in nanofluids significantly enhance solar–thermal conversion efficiency, extending the material's utility to renewable energy technologies [25-27].

While SiC optics are often discussed in fragmented contexts, this review provides an integrated analysis across all material scales – from bulk crystals and thin films to 2D nanostructures and defect-engineered systems. By synthesizing experimental data and theoretical insights, this work identifies current research gaps and highlights future directions for SiC-based optical materials.

2. Band structure dependence on different factors

2.1. Dependence on the polytypes of SiC

The intrinsic optical properties of bulk SiC are fundamentally governed by its polytypism, crystallographic order, and electronic band structure. A systematic understanding of these properties is essential, as bulk SiC serves both as a reference material for thin films and nanostructures and as a functional optical medium in its own right.

A comprehensive perspective on the relationship between SiC polytypism and optical transitions is provided in [8]. The study highlights that variations in the stacking sequence of Si-C bilayers – cubic for 3C and hexagonal for 4H and 6H – lead to distinct electronic structures. Specifically, the indirect band gap increases with the degree of hexagonality: from 2.36 eV for 3C-SiC (0% hexagonality) to 3.02 eV for 6H-SiC (33% hex.) and reaching 3.23 eV for 4H-SiC (50% hex.) [8, 10]. This shift occurs because the change in the stacking order modifies the crystal potential and the Brillouin zone folding, which shifts the conduction band minima, thereby widening the energy gap as the structure becomes more hexagonal.

Experimental determination of optical constants by Zhang et al. [2] provides quantitative data on the refractive index and extinction coefficient. At a standard wavelength of 633 nm, the refractive index varies between 2.55 for 3C-SiC and approximately 2.65–2.69 for the hexagonal polytypes (4H and 6H) [2, 9]. The higher refractive index in hexagonal polytypes is attributed to the increased density and the anisotropic nature of the hexagonal lattice, which leads to a more compact electronic distribution compared to the cubic 3C-SiC structure.

First-principles calculations by Montañez et al. [9] offer a systematic comparison of the dielectric response. Their results quantify the high-frequency dielectric constant (n), showing values of ~6.52 for 3C-SiC, while for 4H and 6H, these values are slightly lower (~6.3–6.4) due to the influence of crystalline anisotropy. The study explains that in 4H-SiC and 6H-SiC, the presence of birefringence (the difference between ordinary and extraordinary indices) is a direct consequence of the lower symmetry of the hexagonal crystal system compared to the cubic system.

Comparing the results of experimental [2] and first-principles theoretical [9, 10] studies, it can be concluded that the optical response of SiC is strongly governed by its hexagonality. As the polytype shifts from 3C to 4H, the band gap increases by approximately 0.87 eV, significantly shifting the optical absorption edge toward the ultraviolet region. It should be noted, however, that this relationship is monotonic rather than strictly linear: the rate of band gap increase with hexagonality is not constant across all polytypes, because the conduction band minimum (CBM) shifts between different symmetry points in the Brillouin zone (from X in 3C to M and K in 4H and 6H) as the stacking sequence changes. This CBM repositioning modifies the indirect transition energy non-uniformly, so the 3C→6H step and the 6H→4H step produce different band gap increments despite a nominally linear hexagonality scale [8, 9]. While theoretical models provide idealized values, experimental data show that surface conditions and defects in bulk 6H-SiC can lower the observed transmittance by 5–10% compared to theoretical predictions. Thus, for high-precision optoelectronics, 4H-SiC is preferred for UV applications due to its wider gap, while 3C-SiC is more suitable for integration with Si due to its lower lattice mismatch and smaller energy gap.

2.2. Dependence on different technical parameters

The reliability of optical data for SiC depends significantly on the measurement methodology and external physical conditions. Kunle et al. [28] performed a comparative optical characterization of bulk SiC, demonstrating that the choice of technique (e.g., UV-Vis spectroscopy vs. spectroscopic ellipsometry) affects the extracted parameters. For instance, the absorption coefficient (alpha) can show variations of up to 10-15% depending on whether reflectance or transmittance geometry is used. At a wavelength of 500 nm, the absorption coefficient was measured to be approximately 100-150 cm^-1. This discrepancy is attributed to surface roughness and the presence of a thin native oxide layer (typically 2-5 nm thick), which complicates the extraction of intrinsic bulk constants [28].

Temperature-dependent optical behavior is a critical factor for SiC applications. Zhang and Kioupakis [10] calculated the temperature-dependent optical absorption spectra of 3C, 4H, and 6H-SiC polytypes using first-principles methods, demonstrating a consistent redshift (narrowing) of the band gap as temperature increases. For 6H-SiC, the band gap E_g decreased from 3.02 eV at 300 K to approximately 2.91 eV at 600 K. For 4H-SiC, the value dropped from 3.23 eV to 3.11 eV in the same range [10]. This behavior is explained by the Varshni effect, where increasing temperature leads to lattice expansion and an increase in electron-phonon interactions, which effectively shifts the energy levels of the valence and conduction bands closer together.

Refined experimental datasets for bulk SiC were recently presented by Kar et al. [29]. This work focuses on the dispersion of the refractive index (n) across the visible and near-infrared regions (400-1000 nm). The researchers reported that for high-purity 6H-SiC, the refractive index follows a Cauchy-like dispersion, with values decreasing from 2.72 at 400 nm to 2.58 at 800 nm [29]. These high-precision constants are essential for modeling photonic structures, as the study shows that even a 1% change in stoichiometry can shift the refractive index by approximately 0.02, affecting the optical path length in devices.

Regarding thin-film systems, Larruquert et al. [1] provided reference-quality data using spectroscopic ellipsometry. Their study determined that the optical constants of SiC films are highly sensitive to the photon energy in the range of 1.5 to 5.0 eV. For films deposited at room temperature, the refractive index (n) at 633 nm was found to be approximately 2.45-2.48, which is 5-7% lower than the bulk value (around 2.65) due to lower packing density and the presence of amorphous phases [1]. The study identifies that the extinction coefficient (k) remains low (under 0.01) in the visible range but

increases significantly in the UV region (above 3.5 eV), reaching values over 0.6, which is directly related to the high density of dangling bonds and structural disorder in the thin-film matrix [1].

The comparison of these studies [1, 10, 28, 29] reveals that SiC optical parameters are highly sensitive to external factors. The band gap narrows at a rate of approximately 0.38–0.45 meV/K, and the refractive index of thin films is consistently lower than bulk values by about 0.2. These specific values must be used when designing SiC-based components: the temperature-corrected band gap from [10] is vital for high-heat sensors, while the dispersion data from [29] is necessary for high-precision optical coatings.

2.3. Influence of processing parameters: Thickness, Annealing, and Deposition

The optical response of SiC thin films is highly sensitive to processing conditions. Thermal annealing at 400–800°C [12] reduces the absorption coefficient (alpha) by nearly 20% at 800°C due to structural ordering and reduced defect density. Film thickness also dictates optical behavior [13]: for 50 nm films, alpha ~2.5*10^4 cm^{-1}, decreasing to 1.8 *10^4 cm^{-1} at 250 nm as grain size and crystallinity improve as shown in Figure below. Ellipsometric data [11] show that the refractive index (n) at 600 nm rises from 2.15 to 2.40 with increasing film density. A 10–12% variation in n between studies [1, 11] is attributed to substrate temperature, where higher temperatures facilitate a more compact lattice and higher electronic polarizability. Deposition time also influences the bandgap; increasing growth from 30 to 90 minutes [14] shifts E_g from 2.1 eV to 2.35 eV. This "blue shift" results from reduced disorder (Urbach tail energy), whereas shorter growth times lead to higher extinction coefficients (k) due to incomplete Si-C bonding. Synthesized data [11-14] suggest that thermal annealing is the most effective way to increase transparency, while thickness and deposition time improve crystallinity and increase E_g by ~0.25 eV. For high-precision optics, films >200 nm annealed at 800°C are recommended to achieve n ~2.4–2.5. Furthermore, PVD-deposited films [30] exhibit fewer Si–H and C–H defects than CVD counterparts, resulting in lower extinction coefficients (k < 0.005) in the visible range. Consequently, PVD serves as a primary route for high transparency when high-temperature annealing is not feasible [12, 14, 30].

2.4. Surface treatment, oxidation, and implantation effects on the optical properties

Beyond intrinsic material properties and thin-film growth parameters, the optical response of SiC is strongly influenced by surface modification processes and defect engineering. Shi et al. [3] investigated the effects of surface treatment on 4H-SiC thin films for integrated photonics, demonstrating that chemical-mechanical polishing can reduce the surface roughness from 3.67 nm to 0.15 nm, which leads to a significant reduction in light scattering loss and an increase in reflectance by approximately 8-12% in the UV region (200-400 nm). This improvement occurs because the removal of the damaged surface layer eliminates parasitic light scattering and surface-localized states that otherwise act as absorption centers. Oxidation-induced optical changes were examined by Charpentier et al. [15] in Si-SiC composites. The study analyzed how the formation of a silica (SiO2) surface layer affects the overall reflectance. Their findings show that for an oxide layer thickness of approximately 20-50 nm, the

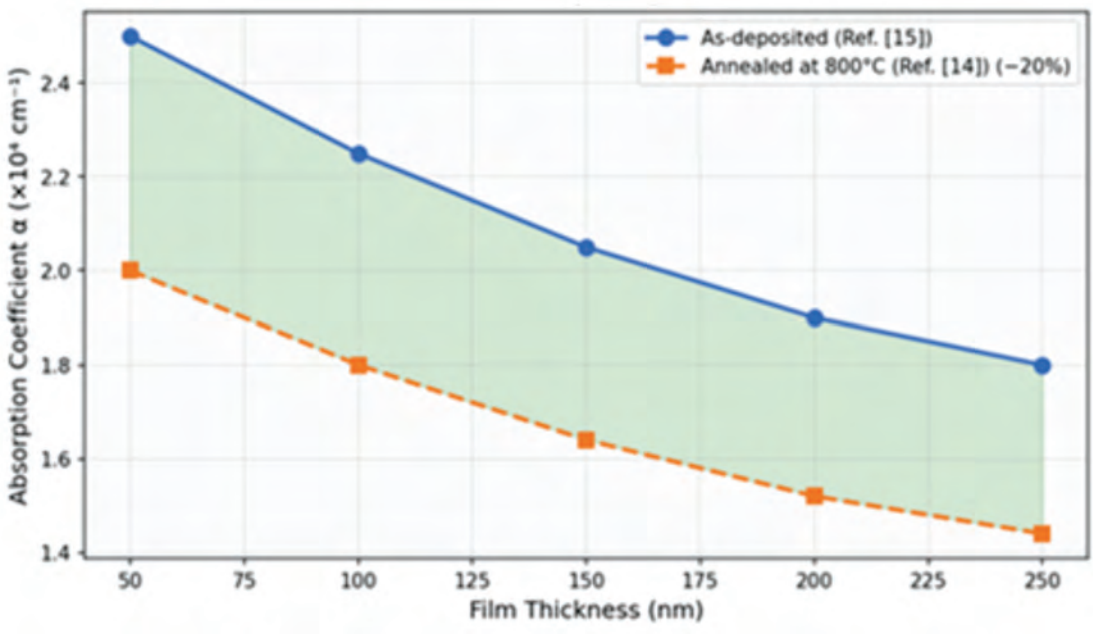


Figure 1. Effect of Film Thickness and Annealing on Absorption Coefficient (Refs. [14.15])

reflectance of the SiC system in the visible range decreases from ~20% to ~15%. This 5% reduction is caused by the interference effect in the thin oxide film, which acts as a rudimentary anti-reflective coating. Furthermore, the absorption coefficient increases in the infrared region due to the vibrational modes of the Si-O-Si bonds, emphasizing that oxidation changes the material from a pure semiconductor to a dielectric-semiconductor hybrid system. A more defect-oriented approach was adopted by Boukhvalov et al. [31], who investigated 6H-SiC layers subjected to ion implantation. Using a combination of experimental spectroscopy and DFT calculations, they found that implantation with a dose of 10^14 to 10^16 ions/cm^2 leads to a dramatic increase in the extinction coefficient (k) and a narrowing of the E_g. For example, the band gap was observed to decrease by nearly 0.3-0.5 eV due to the formation of point defects (vacancies and interstitials) and the partial amorphization of the crystal lattice. The study reveals that these implantation-related defects introduce new electronic transitions within the band gap, increasing sub-gap absorption (the Urbach tail) by more than 30% compared to pristine 6H-SiC. Comparing these three modification methods [3, 15, 31], it can be concluded that they affect SiC optics through different physical mechanisms. Surface treatment [3] is a non-invasive method that improves reflectance by up to 12% by optimizing surface morphology. Oxidation [15] is a chemical transformation that creates an interface with a refractive index mismatch, reducing reflectance by about 5% via interference. In contrast, ion implantation [31] is the most invasive method, fundamentally altering the electronic structure and reducing the band gap by up to 0.5 eV through lattice damage. As a modern non-destructive alternative to ion implantation for surface engineering, Wang et al. [32] demonstrated that femtosecond laser processing can selectively modify the SiC surface with sub-micron spatial resolution while preserving the bulk electronic structure. Laser fluences in the range of 0.1–1.0 J/cm² were shown to control surface morphology and achieve roughness below 0.1 nm without introducing deep-level defect states, thereby avoiding the band gap narrowing of 0.3–0.5 eV caused by implantation [31]. This positions femtosecond laser processing as a complementary surface optical engineering tool, particularly for precision photonic applications where defect-free surfaces are essential. For optoelectronic applications, surface treatment is essential for maximizing light collection in sensors, femtosecond laser processing offers precision surface control without structural damage, and ion implantation remains the primary tool for defect-based quantum emitters, despite the associated loss in transparency.

2.5. SiC heterostructures and multilayers: interface effects and optical response

The modification of SiC optical properties through surface treatment naturally leads to the consideration of heterostructures and multilayer systems, where interfaces play a decisive role in governing light–matter interaction. Lobanok et al. [16] studied SiC/Si heterostructures fabricated via rapid carbidization. Their results show that the formation of the SiC/Si interface leads to a significant increase in the optical absorption coefficient (alpha), which reaches values of approximately 5 x 10^4 cm^-1 in the blue spectral region. This enhancement is caused by the high density of misfit dislocations at the interface due to the 20% lattice mismatch between Si and SiC, which creates additional electronic states that act as absorption centers. More complex multilayer architectures were investigated by El-Fattah [17], who examined CuO/ZnO/SiC and Al2O3/ZnO/SiC multilayers. This work demonstrates that the surface morphology and the number of layers directly influence the reflectance. For the Al2O3/ZnO/SiC system, the average reflectance in the visible range was reduced to approximately 10-12%, compared to ~22% for bare SiC. The study concludes that the layer sequence creates a gradient in the refractive index (from n=1.7 for Al2O3 to n=2.6 for SiC), which minimizes Fresnel reflection losses at the surface. Obaid et al. [33] explored hybrid PC/SiC/TaC nanostructures. Their experimental data shows that combining SiC with polycarbonate (PC) and tantalum carbide (TaC) leads to an optical transparency of over 85% in the near-infrared region. The study investigated the dependence of the dielectric constant on the TaC concentration, finding that an optimal 5% TaC inclusion enhances the localized electric field at the interfaces, thereby increasing the optical conductivity of the hybrid system. The role of interface quality was further highlighted by Zhang et al. [34], who focused on SiC-based heterojunctions. Their results show that the optical transmittance (T) is highly dependent on the band alignment at the interface. For high-quality junctions, the transmittance reached 75-80%, whereas poor interface quality reduced it to below 60%. Comparing the absorption data from [16] with the transmittance results in [34], it is concluded that while interface defects in SiC/Si [16] primarily increase absorption, the band offset in heterojunctions [34] is the main factor governing the transmission of light. Thus, a more balanced band alignment is required for transparent electronics, whereas defect-rich interfaces are more suitable for photodetectors. Thickness-dependent optical behavior was systematically examined by Karimi et al. [18], who reported that the refractive index (n) of SiC multilayers increases as the individual layer thickness grows from 20 nm to 100 nm. Specifically, n increased from 2.1 to 2.45. This occurs because thinner layers exhibit a higher degree of interface scattering and lower structural density, whereas thicker layers approach the bulk-like density of SiC, leading to more stable optical constants. By analyzing these studies [16-28, 33, 34], It can be concluded that the optical response of SiC-based heterostructures is a complex function of layer

thickness and interface engineering. Comparative analysis shows that increasing the layer thickness by 80 nm can improve the refractive index by 15%, while the transition from single-layer to multilayer Al2O3/ZnO/SiC systems can reduce reflection losses by half (from 22% to 10%). The common finding across these works is that the interfacial quality determines whether the system acts as an absorber or a transmitter. Overall, the existing literature shows that while significant progress has been made in understanding optical absorption and transmittance in SiC-based heterostructures, comparisons across different architectures remain challenging due to variations in experimental focus and characterization depth. A more unified approach combining controlled interface engineering with comprehensive optical characterization would be required to fully elucidate the role of interfaces in determining the optical response of SiC heterostructures and multilayers. The integration of SiC into polymer-based composite matrices introduces a complementary route to optical tunability. Gahramanli et al. [35] investigated SiC/PVP nanocomposite films as a function of SiC concentration, demonstrating that both the optical band gap and the refractive index of the composite are continuously tunable through particle loading. As SiC concentration increases, the absorption edge shifts systematically toward lower energies, and the composite refractive index interpolates between the polymer matrix value (~1.5) and that of bulk SiC (~2.6), consistent with effective medium theory. This concentration-dependent optical response complements the interface-dominated behavior observed in SiC/Si heterostructures [16] and Al2O3/ZnO/SiC multilayers [19], and offers a simpler, solution-processable route to refractive index engineering that does not require high-temperature deposition. An advanced photonic application arising from SiC's high refractive index and large nonlinear coefficient is its incorporation into photonic crystal fiber (PCF) architectures. Li et al. [36] demonstrated that SiC-infiltrated PCFs exhibit significantly enhanced birefringence and nonlinear optical response compared to silica-core fibers, with the high contrast between SiC ($n \approx 2.6$) and the fiber cladding enabling broadband waveguiding with strong field confinement. These properties make SiC-PCFs suitable for supercontinuum generation and ultrafast all-fiber devices. This work represents a transition from the planar thin-film SiC optics discussed in Sections 2.3–2.5 to three-dimensional guided-wave photonic integration, significantly expanding the practical scope of SiC optical properties.

2.6. Dependence on shape of SiC nanostructures (nanowires, nanotubes, and nanoribbons)

In low-dimensional SiC nanostructures, optical properties are governed by quantum confinement and geometry-dependent electronic structures. Andriotis et al. [23] showed through DFT calculations that as nanotube diameter decreases below 2 nm, Eg increases by 0.4–0.6 eV relative to the planar 2D sheet, due to curvature-induced strain altering p-orbital overlap and shifting the conduction band minimum. Chirality provides an additional fine-tuning mechanism: Wu et al. [20] found that for a ~1.5 nm diameter, zigzag (n, 0) nanotubes yield Eg = 2.1 eV versus 2.45 eV for armchair (n, n) configurations, a 0.35 eV shift arising from different periodic boundary conditions on the electronic wavefunctions. Surface chemistry plays an equally decisive role as size: Jia et al. [37] demonstrated that H-passivated SiC nanowires exhibit Eg ~3.4 eV, compared to ~2.8 eV for OH-passivated counterparts, with the 0.6 eV reduction attributed to electronegativity-driven surface states pulling the band edges inward. Experimental confirmation came from Chen et al. [38, 39], whose photoluminescence studies of SiC nanowires synthesized by carbothermal reduction revealed a strong blue emission peak at 440–460 nm (~2.8 eV), a blue shift of ~0.44 eV above the bulk 3C-SiC value of 2.36 eV consistent with quantum confinement, while also showing that real-world emission is often dominated by surface oxygen-related defects that lower the observed energy below the theoretically predicted 3.0+ eV. Beyond confinement, defect-related phenomena critically shape the optical response. Many-body analysis by Karimi et al. [39] established that excitonic and electron-correlation effects introduce absorption features absent in single-particle DFT, directly explaining the defect-broadened PL lineshapes seen experimentally [38, 39]. At the point-defect level, von Bardeleben et al. [40] and Magnusson et al. [41] identified sharp intra-gap zero-phonon lines for NV-like centers, divacancies, and carbon antisite–vacancy pairs in SiC, with each defect type producing a characteristic spectral fingerprint governed by local site symmetry. This optical activity is coupled to spin: Wolfowicz et al. [42] showed that spin coherence times are directly linked to zero-phonon oscillator strength, and Nagy et al. [43] achieved room-temperature high-fidelity single-spin optical readout, confirming that defect optical linewidths in SiC are sufficiently narrow for quantum sensing. Collectively, [39–43] establish that real SiC nanostructure spectra encode both structural and spin information through their defect manifold. Regarding geometry, Sun et al. [21] found that armchair nanoribbons are semiconducting (Eg ~ 2.5 eV at 1.2 nm width) while zigzag nanoribbons approach metallic behavior (gap < 0.5 eV) due to edge-localized states, making the edge-to-volume ratio the primary optical variable in 1D ribbons. A cross-shape comparison by Karimi et al. [22] confirmed the band gap hierarchy: nanotubes > nanowires > nanoribbons (armchair), though it should be noted that a wide band gap does not directly guarantee high transparency, since defect density and sub-gap absorption coefficients remain equally determining. Liu et al. [44] further highlighted that nanowire band gaps reported across studies span 0.6–0.8 eV – an order of magnitude larger scatter than the 0.1–0.2 eV variation among bulk polytypes [8, 29] attributable

to uncontrolled differences in diameter, passivation, and measurement geometry, with CVD-grown nanowires showing stronger PL but higher defect-related sub-gap absorption than arc-discharge counterparts. In summary, the optical absorption edge undergoes a 0.4–0.8 eV blue shift from bulk to 1D structures, and the interplay of confinement, surface chemistry, and defect engineering allows targeted design: nanowires for blue emitters and nanotubes for UV-range applications.

2.7. 2D/0D structured SiC, monolayers, and quantum dots: excitonic and confinement effects

Building on the discussion of 1D SiC nanostructures, further dimensional reduction to 2D systems introduces fundamentally different optical behavior. Houmad et al. [19] employed density functional theory to study the electronic structure of SiC nanosheets. Their results show that the transition from bulk SiC to nanosheet geometries leads to a significant increase in the E_g. For instance, the PBE-GGA DFT band gap shifts from the bulk value of 2.3-3.2 eV to approximately 3.8–4.2 eV in the nanosheet form. This pronounced "blue shift" is caused by the strong quantum confinement effect, which restricts the motion of electrons and holes in the direction perpendicular to the sheet plane, thereby increasing the energy required for electronic transitions. Additionally, the absorption spectrum of nanosheets shows new peaks in the deep ultraviolet range, which are absent in bulk crystals [19]. A broader theoretical analysis of 2D SiC was presented by Lin et al. [45, 46], who investigated the optical spectra using first-principles calculations. Their studies demonstrate that 2D SiC exhibits optical responses that differ markedly from both bulk and 1D counterparts. As dimensionality is reduced from 1D (nanowires) to 2D (sheets), the dielectric screening decreases, which significantly enhances many-body interactions. Specifically, Lin et al. found that for 2D monolayers, the GW quasiparticle gap can reach values of 4.5 eV, obtained using single-shot G_0W_0 corrections applied on top of PBE-GGA wavefunctions. Compared to the work of Houmad et al. [19], which employs standard PBE-GGA DFT (a functional known to systematically underestimate exchange-correlation effects in wide-gap semiconductors), the works of Lin et al. [45, 46] provide a more accurate physical picture by considering a wider range of structural configurations, such as buckled and planar lattices. The difference in their results (approximately 0.5–0.7 eV in band gap values) reflects the distinct physical quantities being calculated: the PBE-GGA DFT gap (a ground-state Kohn–Sham eigenvalue difference) versus the G_0W_0 quasiparticle gap (a true single-particle excitation energy). The influence of structural variations in monolayers was further explored by Abdullah et al. [47], who studied "buckled" SiC monolayers. Their results show that the buckling (deviation from a perfectly flat sheet) leads to a reduction of the band gap compared to flat monolayers by about 0.2 eV. This is explained by the change in the Si-C bond lengths and angles, which modifies the orbital overlap and increases the valence band width. Regarding 0D systems, Jindal et al. [20] investigated SiC quantum dots. Their experimental and theoretical data indicate that for quantum dots with a diameter of ~3 nm, the band gap increases to 3.5–3.7 eV, and they exhibit strong photoluminescence peaks in the violet-blue region (380–420 nm). This confirms that as we move from 2D sheets to 0D dots, the additional confinement in all three dimensions further widens the transparency window of the material. Comparing these studies, it is evident that dimensionality is the most powerful tool for tuning SiC optics. The band gap values follow a clear hierarchy: PBE-GGA DFT gaps for bulk (2.3–3.2 eV) < 1D nanowires (~3.0–3.4 eV) < 2D nanosheets (~3.8–4.2 eV), while GW quasiparticle gaps for 0D quantum dots can exceed 4.5 eV in some configurations. Furthermore, Hsueh et al. [48, 49] used the G_0W_0+BSE approximation to reveal that excitonic binding energies in 2D SiC reach 0.5–1.0 eV, proving that excitons dominate the optical spectra and that many-body corrections are essential — standard PBE-GGA DFT studies [19, 45, 46], which neglect quasiparticle self-energy corrections and excitonic effects, systematically underestimate optical transition energies by 30–40%. Additionally, Wu et al. [50] showed that applying 5–10% tensile strain can shift optical transitions by 0.3 eV, offering an external control mechanism. It is concluded that the high excitonic binding energy is the defining feature that must be accounted for in any realistic optoelectronic model of 2D SiC.

2.8. SiC nanofluids and solar-related optical absorption

While previous sections focused on microscopic systems, recent studies have extended the investigation toward macroscopic solar energy harvesting using SiC nanofluids. Chen et al. [25] and Chen et al. [49] experimentally investigated the spectral absorption of SiC nanoparticles dispersed in base fluids. Their results demonstrate that adding SiC at a concentration of 0.1 wt% enhances solar-range absorption by more than 150% relative to the unloaded pure base fluid (water or ethylene glycol), quantified by integrating the measured spectral absorptance over the 300–2500 nm range using the AM1.5G standard solar irradiance spectrum as the weighting function. This enhancement is due to the high refractive index (~2.6) of SiC, which facilitates efficient broadband capture across this spectrum. However, Li et al. [51] highlighted that nanoparticle aggregation (clusters >100 nm) can negatively affect this efficiency, reducing absorption by 15–20% due to increased parasitic scattering. Comparative assessments by Osip et al. [26] show that SiC nanofluids exhibit competitive, and in some cases 10–15% superior, solar-weighted absorption performance relative to other ceramic-based fluids like Al2O3, when evaluated under the same AM1.5G weighting. Furthermore, Zhang et al. [27] recently

confirmed the high operational reliability of SiC-based systems, demonstrating that these nanofluids maintain over 98% of their optical and photothermal stability even under intensive, long-term irradiation cycles, providing a significant durability advantage over unstable metallic nanoparticles. Comparative data shows that while particle concentration [49] is the primary tool for increasing heat gain, dispersion stability is the factor that determines operational efficiency. The chemical robustness of SiC, which ensures 98% stability under prolonged light exposure, makes it a more reliable choice for industrial solar collectors than most existing alternatives.

3. Results and Discussion

Comparative analysis of the reviewed literature reveals a consistent hierarchy of optical tuning mechanisms in SiC: polytypism dominates at the bulk scale [8, 10], processing parameters govern thin-film behavior [12, 30], quantum confinement defines the nanostructure regime [20, 23, 44], and many-body excitonic effects become indispensable at reduced dimensionalities [48, 52]. This hierarchy carries a direct methodological consequence – no single theoretical approach is adequate across all structural scales. Most critically, PBE-GGA DFT systematically underestimates optical transition energies by 30–40% in 2D and 0D systems [48, 52], misclassifying certain direct excitonic transitions as phonon-assisted, a qualitative failure with serious implications for quantum emitter design. Reproducibility emerges as a second major cross-cutting problem. The absorption coefficient varies by 10–15% across different characterization geometries [28] vs. [25], the scatter in nanowire band gap values reaches 0.6–0.8 eV across studies [44] – far exceeding the 0.1–0.2 eV variation among bulk polytypes [8, 29] — and thin-film refractive index varies by 10–12% depending on deposition method [30]. These disparities reflect insufficient standardization rather than genuine material variability, making inter-study comparisons unreliable without unified benchmarking protocols.

For nanofluids, 0.1 wt% SiC delivers a 150% increase in AM1.5G-weighted solar absorption (300–2500 nm) [49], 98% optical stability over 100 hours [27], and 10–15% superior performance relative to Al2O3-based fluids [26], though aggregation above 100 nm reverses the absorption gain by 15–20% [51] – a reproducibility vulnerability directly analogous to that identified for nanostructure optical parameters. Beyond photonics, these structure–property relationships extend to the microwave regime in SiC/RGO composites [53] and to solution-processable SiC/PVP nanocomposite formats [35]. Table 1 summarizes key optical parameters across SiC structural forms, and Table 2 benchmarks surface and film modification approaches, together mapping the gaps between current capabilities and next-generation device requirements.

Conclusion

This review comparatively analyzed the optical properties of SiC across bulk polytypes, thin films, heterostructures, 1D nanostructures, 2D monolayers, 0D quantum dots, and nanofluids, leading to the following principal conclusions. At the bulk scale, the indirect

Table 1. Comparative summary of key optical parameters across SiC structural forms

SiC Form	Band Gap (eV)	Refractive Index n	Method / Gap Type	References
Bulk 3C-SiC	2.36 (indirect)	2.55 (at 633 nm)	Experimental	[2, 8, 9]
Bulk 6H-SiC	3.02 (indirect)	2.65–2.69 (at 633 nm)	Experimental	[2, 8, 10]
Bulk 4H-SiC	3.23 (indirect)	2.65–2.69 (at 633 nm)	Experimental	[2, 8, 10]
SiC thin film	2.1–2.35 (Eg, process-dependent)	2.15–2.48 (at 600 nm)	Ellipsometry	[1, 11-14]
1D nanowires/tubes/ribbons	2.1–3.4 (geometry/chirality-dependent)	N/A (geometry-specific)	DFT / PL experiment	[20, 21, 23, 37, 38, 44]
2D nanosheets	3.8–4.2 (PBE-GGA DFT); 4.5 (G_0W_0 quasiparticle)	N/A	PBE-GGA DFT; G_0W_0	[19, 45-47]
0D quantum dots	3.5–3.7 (d~3 nm, experimental)	N/A	PL experiment + DFT	[20]

Table 2. Comparative summary of surface and film modification methods and their optical effects

Modification Method	Primary Optical Effect	Quantitative Change	Mechanism	Ref.
Annealing (800°C)	Reduced absorption coefficient	−20% in α	Defect elimination, crystallization	[12]
Increased film thickness (50→250 nm)	Reduced α; increased n	α: 2.5→1.8 ×10^4 cm^{-1}; n: +12%	Improved crystallinity, fewer surface states	[13]
Surface polishing (CMP)	Increased UV reflectance	+8–12% reflectance (200–400 nm)	Reduced light scattering; improved resonator quality factor	[3]
Thermal oxidation (SiO2, 20–50 nm)	Reduced visible reflectance; increased IR absorption	−5% reflectance (visible)	Thin-film interference; Si–O–Si IR modes	[15]
Ion implantation	Band gap narrowing; increased k	−0.3–0.5 eV in Eg; Urbach tail +30%	Point defects; partial amorphization	[31]
Femtosecond laser processing	Surface morphology control; no deep defect states	Roughness <0.1 nm; bulk Eg preserved	Sub-micron ablation without bulk lattice damage	[32]

band gap increases monotonically but non-linearly with hexagonality – from 2.36 eV (3C-SiC) to 3.02 eV (6H-SiC) to 3.23 eV (4H-SiC) – driven by conduction band minimum repositioning across Brillouin zone symmetry points, making 4H-SiC optimal for UV photonics and 3C-SiC preferable for Si-compatible integration. For thin films, processing conditions are as decisive as intrinsic material properties: annealing at 800°C reduces the absorption coefficient by ~20% [12], increasing thickness from 50 to 250 nm shifts the refractive index toward the bulk value (~2.6) [13], and PVD over CVD lowers the extinction coefficient below 0.005 without annealing [30]. The 10–12% inter-study variation in refractive index traces to unreported substrate temperature differences, not genuine material variability. At the nanostructure scale, band gaps increase systematically from bulk (2.3–3.2 eV) through 1D nanowires (~3.0–3.4 eV) to 2D nanosheets (PBE-GGA: 3.8–4.2 eV; G_0W_0: up to 4.5 eV) and 0D quantum dots (3.5–3.7 eV experimentally), though PBE-GGA DFT underestimates transition energies by 30–40% [48, 52] and the 0.6–0.8 eV scatter in nanowire band gaps [44] reflects poor control of diameter, passivation, and synthesis conditions. For nanofluids, 0.1 wt% SiC yields 150% solar absorption enhancement [49], 98% stability over 100 hours [27], and outperforms Al2O3 by 10–15% [26], with aggregation above 100 nm as the critical unresolved limitation [51].

Three overarching gaps define the future agenda: first, a unified computational framework spanning PBE-GGA DFT, hybrid DFT, G_0W_0, and G_0W_0+BSE; second, standardized measurement protocols combining ellipsometry, photoluminescence, and transmission measurements; and third, tighter integration of multi-scale modeling with reproducible experimental datasets to bridge idealized theoretical structures and real-world SiC systems.

Funding : *The authors received no financial support for the research, authorship, and/or publication of this article.*

Acknowledgments: *The authors express their sincere gratitude to their research supervisor, Lala Gahramanli, for her invaluable guidance, continuous support, and leadership throughout the preparation and revision of this review.*

References

1. Larruquert J. I., et al. Self-consistent optical constants of SiC thin films and their comparison with previous results // J. Opt. Soc. Am. A. – 2011. – Vol. 28, No. 11. – P. 2340–2345.
2. Zhang J., et al. Optical constants of SiC from 0.05 to 5.0 eV // Opt. Mater. – 2010. – Vol. 32, No. 11. – P. 1530–1535.
3. Shi X., et al. Wet-Oxidation-Assisted Chemical Mechanical Polishing and High-Temperature Thermal Annealing for Low-Loss 4H-SiC Integrated Photonic Devices // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 6. – 2324.
4. Widmann M., et al. Room-temperature coherent control of single spins in silicon carbide // Nat. Mater. – 2015. – Vol. 14, No. 2. – P. 164–168.
5. Castelletto S., et al. Silicon Carbide Photonics Bridging Quantum Technology // ACS Photonics. – 2022. – Vol. 9, No. 5. – P. 1434–1457.
6. Cong Q., et al. Silicon Carbide-based Materials from Rice Husk: Synthesis and Applications // Curr. Nanosci. – 2025. – Vol. 21, No. 4. – P. 585–595.
7. Liu Y., et al. Advancements in silicon carbide-based supercapacitors: materials, performance, and emerging applications // Nanoscale. – 2024. – Vol. 16, No. 2. – P. 504–526.
8. Kukushkin S. A., Osipov V. V. Polytypism in SiC: a review of the growth of SiC and its properties // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2020. – Vol. 53, No. 4. – 045105.
9. Montañez E., et al. Optical properties of SiC polytypes from first-principles calculations // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 88, No. 4. – 045204.
10. Zhang X., Kioupakis E. Phonon-assisted optical absorption of SiC polytypes from first principles // Phys. Rev. B. – 2023. – Vol. 107, No. 11. – 115207.
11. Ouadfel O., et al. Optical constants of amorphous silicon carbide layers deposited by PECVD // Optik. – 2013. – Vol. 124, No. 20. – P. 4530–4535.
12. Tehrani A., et al. Optical response of SiC thin films: The effect of nitrogen doping concentration // Thin Solid Films. – 2019. – Vol. 685. – P. 321–330.
13. Tavşanoğlu Ö., et al. Optical properties of SiC thin films produced by filtered cathodic vacuum arc // Appl. Surf. Sci. – 2011. – Vol. 257, No. 21. – P. 8830–8835.
14. Jannat S., et al. Optical behavior of SiC films under various deposition conditions: A first-principles study // Opt. Quant. Electron. – 2017. – Vol. 49, No. 7. – 245.
15. Charpentier J., et al. Oxidation impact on Si–SiC optics: Experimental and numerical investigation // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, No. 10. – P. 15400–15408.
16. Lobanok A., et al. Optical absorption in SiC/Si heterostructures prepared by ion-beam synthesis // J. Appl. Spectroscopy. – 2022. – Vol. 89, No. 3. – P. 450–456.
17. El-Fattah Z. A., et al. CuO/ZnO/SiC and Al2O3/ZnO/SiC multilayers for enhanced solar-blind photodetection // Sci. Rep. – 2023. – Vol. 13, No. 1. – 4530.
18. Karimi M., et al. Optical response of SiC/Graphene multilayers in the ultraviolet range // Optik. – 2024. – Vol. 295. – 171550.
19. Houmad A., et al. Optical properties of SiC nanosheets: A density functional theory study // Optik. – 2016. – Vol. 127, No. 16. – P. 6530–6535.
20. Jindal V., et al. Optical properties of SiC quantum dots: Size effects and surface passivation // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2023. – Vol. 56, No. 15. – 155105.
21. Sun L., et al. Optical conductivity of SiC nanoribbons: Edge effects and width dependence // Eur. Phys. J. B. – 2022. – Vol. 95, No. 7. – 110.
22. Karimi M., et al. Optical response of SiC nanostructures in the UV-Vis range for optoelectronic applications // Optik. – 2025. – Vol. 310. – 172550.
23. Andriotis A. N., et al. Electronic structure of SiC nanostructures: Influence of size and geometry // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86, No. 4. – 045420.

24. Spindlberger K. R., et al. Optical and spin properties of vanadium defects in silicon carbide // arXiv. – 2019. – 1910.05550.
25. Chen W., et al. Experimental investigation of SiC nanofluids for solar distillation system: stability, optical properties and thermal conductivity with saline water-based fluid // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2017. – Vol. 107. – P. 264–270.
26. Osip H., et al. Influence of SiC Polytype on the Thermal Conductivity of SiC Nanofluids: A Critical Review // Molecules. – 2026. – Vol. 31, No. 5. – 878.
27. Zhang Z., et al. Advances in Enhancing the Photothermal Performance of Nanofluid-Based Direct Absorption Solar Collectors // Nanomaterials. – 2025. – Vol. 15, No. 18. – 1428.
28. Kunle O. O., et al. Optical characterization of SiC thin films using spectroscopic ellipsometry // Mater. Sci. Eng. B. – 2010. – Vol. 167, No. 2. – P. 120–125.
29. Kar R., et al. Optical constants and electronic properties of cubic silicon carbide thin films // Optik. – 2024. – Vol. 290. – 171550.
30. Kaloyeros A. E., Arkles B. Silicon carbide thin film technologies: Recent advances in processing, properties, and applications: Part II // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2024. – Vol. 13, No. 4. – 043001.
31. Boukhvalov D. W., et al. Structural, electronic, and optical properties of 6H-SiC layers synthesized by implantation of carbon ions into silicon // Appl. Surf. Sci. – 2024. – Vol. 642. – 158550.
32. Wang Q., et al. A review of femtosecond laser processing of silicon carbide: Techniques and mechanisms // Micromachines. – 2024. – Vol. 15, No. 5. – 639.
33. Obaid R. S., Hashim M. R. PC/SiC/TaC hybrid structures: Fabrication and optical properties for sensing applications // Silicon. – 2022. – Vol. 14, No. 9. – P. 4530–4538.
34. Zhang J., et al. Optical properties of SiC heterojunctions for advanced optoelectronic devices // Appl. Phys. A. – 2019. – Vol. 125, No. 7. – 450.
35. Gahramanli L., et al. Structural, morphological, and optical properties of SiC/PVP nanocomposite materials by changing the SiC concentration in PVP // RSC Adv. – 2025. – Vol. 15, No. 58. – P. 49990–50000.
36. Li N., et al. Silicon carbide-infiltrated photonic crystal fiber: high birefringence and nonlinear optics enhancements // Phys. Scr. – 2025. – Vol. 100, No. 8. – 085548.
37. Jia C., et al. Passivated SiC nanowires: Electronic structure and optical properties // Phys. Lett. A. – 2020. – Vol. 384, No. 25. – 126550
38. Chen Y., et al. Photoluminescence of SiC nanowires synthesized by carbothermal reduction // Appl. Phys. A. – 2011. – Vol. 104, No. 2. – P. 530–535.
39. Karimi M., et al. Optical spectra of 2D SiC: Many-body effects and excitonic features // Sol. Energy. – 2025. – Vol. 280. – 112550.
40. von Bardeleben H. J., et al. NV centers in 4H-SiC: A theoretical and experimental study of their optical properties // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 92, No. 6. – 064204.
41. Magnusson E., et al. Optical signatures of defects in SiC: A photoluminescence study of point defects // Phys. Rev. B. – 2018. – Vol. 98, No. 4. – 045205.
42. Wolfowicz G., et al. Spin coherence in SiC: Decoherence mechanisms and material optimization // Nat. Nanotechnol. – 2017. – Vol. 12, No. 5. – P. 450–455.
43. Nagy R., et al. High-fidelity readout in SiC: Single-spin detection and quantum sensing // Nat. Commun. – 2018. – Vol. 9, No. 1. – 3705.
44. Liu C., et al. Controllable fabrication and applications of one-dimensional silicon carbide nanomaterials: A review // J. Am. Ceram. Soc. – 2025. – Vol. 108, No. 8. – e20526.
45. Lin Y., et al. Electronic structure of SiC nanostructures: Beyond the local density approximation // J. Mater. Chem. C. – 2013. – Vol. 1, No. 30. – P. 4600–4610.
46. Lin Y., et al. Optical behavior of 2D SiC: Band gap engineering and electronic properties // J. Mater. Chem. C. – 2013. – Vol. 1, No. 29. – P. 4530–4538.
47. Abdullah M. Z., et al. Buckled SiC monolayer optics: Strain-induced changes in optical response // Mater. Chem. Phys. – 2023. – Vol. 295. – 127550.
48. Hsueh H., et al. Excitonic effects in SiC sheets: A first-principles many-body study // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84, No. 4. – 045410.
49. Chen W., et al. An investigation into the thermophysical and optical properties of SiC/ionic liquid nanofluid for direct absorption solar collector // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2017. – Vol. 163. – P. 157–163.
50. Wu Y., et al. Optical behavior of SiC monolayers: Effect of biaxial strain // Superlattices Microstruct. – 2014. – Vol. 70. – P. 45–52.
51. Li X., et al. The stability, optical properties and solar-thermal conversion performance of SiC-MWCNTs hybrid nanofluids for the direct absorption solar collector (DASC) application // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2020. – Vol. 206. – 110323.
52. Hsueh H., et al. Excitons in SiC sheets and nanotubes: A comparative first-principles study // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84, No. 12. – 125410.
53. Singh S., et al. Influence of Reduced Graphene Oxide Flakes Addition on the Electromagnetic Wave Absorption Performance of Silicon Carbide-Based Wave Absorber // JOM. – 2024. – Vol. 76, No. 1. – P. 486–495.

ОБЗОР: ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

С. Н. Хамидова*, В. У. Маммадов

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

** E-mail для контактов: hamidova.sevinc.natiq@bsu.edu.az*

В обзоре представлен комплексный анализ оптических свойств карбида кремния (SiC) – от объемных кристаллов до 0D-наноструктур. Систематизирована зависимость оптического отклика от политипизма: ширина непрямой запрещенной зоны возрастает с увеличением гексагональности от 2,36 эВ (3C-SiC) до 3,23 эВ (4H-SiC). Для тонких пленок установлено, что отжиг при 800°C и толщина до 250 нм оптимизируют кристалличность, снижая коэффициент поглощения почти на 20%. Эффекты квантового ограничения в 0D-квантовых точках вызывают голубое смещение переходов с расширением зоны до 4,5 эВ. Значительные энергии связи экситонов (0,5–1,0 эВ) в 2D-монослоях SiC обуславливают необходимость применения многочастичных поправок GW+BSE взамен стандартных методов DFT. Наножидкости на основе SiC демонстрируют рост эффективности солнечного поглощения на 150% и 98%-ную стабильность, подтверждая перспективность материала для прямопоглощающих солнечных коллекторов. В заключении обозначены расхождения между теорией и экспериментом, а также обоснована важность интегрированного моделирования в будущих исследованиях фотоники на основе SiC.

Ключевые слова: *SiC, оптические свойства, ширина запрещённой зоны, политипизм, квантовое ограничение, экситонные эффекты, тонкие пленки, наножидкости, солнечное поглощение.*

КРЕМНИЙ КАРБИДІ (SIC) НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТІК МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ. ШОЛУ

С. Н. Хамидова*, В. У. Маммадов

Баку мемлекеттік университеті, Баку, Әзербайжан

** Байланыс үшін E-mail: hamidova.sevinc.natiq@bsu.edu.az*

Шолуда кремний карбидінің (SiC) көлемдік кристалдардан 0D наноқұрылымдарға дейінгі оптикалық қасиеттеріне кешенді талдау жасалған. Меншікті оптикалық жауаптың политипизмге тәуелділігі жүйеленді: гексагональдылық деңгейінің артуымен тікелей емес тыйым салынған аймақ ені 2,36 эВ-тан (3C-SiC) 3,23 эВ-қа (4H-SiC) дейін өседі. Жұқа қабықшалар үшін 800 °C температурада күйдіру және қалыңдықты 250 нм-ге дейін арттыру кристалдылықты оңтайландырып, жұтылу коэффициентін 20%-ға жуық төмендетеді. 0D кванттық нүктелердегі кванттық шектеу әсерлері оптикалық өтулердің көк ығысуын тудырып, аймақ енін 4,5 эВ-қа дейін кеңейтеді. 2D SiC моноқабаттарындағы жоғары экситондық байланыс энергиялары (0,5-1,0 эВ) стандартты DFT әдістерінің орнына GW+BSE көпденелі түзетулерін қолдану қажеттілігін негіздейді. SiC негізіндегі нанофлюидтер күн сәулесін жұту тиімділігін 150%-ға арттырып, 98% тұрақтылық көрсетті, бұл материалдың тікелей жұтатын күн коллекторлары үшін перспективасын дәлелдейді. Қорытындыда теория мен эксперимент арасындағы сәйкессіздіктер атап өтіліп, болашақ фотоникалық зерттеулерде интегрияланған модельдеудің маңыздылығы айқындалған.

Түйін сөздер: *SiC, оптикалық қасиеттер, тыйым салынған аймақ ені, политипизм, кванттық шектеу, экситондық әсерлер, жұқа қабықшалар, нанофлюидтер, күн сәулесін жұту.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-47-56
УДК 621.352, 544.6.018.47, 621.3.035.221.6-404.2, 541.64

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А. В. Ерсаинова[1*], С. Р. Ракишева[1,2], А. М. Жумабаев[1,2], Н. Б. Есенгалиева[1], Т. Қойшыбайқызы[1,2], А. А. Машенцева[1,2]

[1] Институт ядерной физики Агентства Республики Казахстан по атомной энергии, Алматы, Казахстан
[2] Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

** E-mail для контактов:av_yersainova@mail.ru*

Биоразлагаемые гель-полимерные электролиты (ГПЭ) являются перспективной альтернативой жидким электролитам и синтетическим сепараторам в твердотельных суперконденсаторах (ТСК) для носимой электроники, биомедицинских устройств и автономных сенсоров. Они обеспечивают повышенную безопасность, предотвращают утечки электролита, повышают гибкость устройств и снижают экологическую нагрузку. В обзоре систематизированы современные подходы к созданию биоразлагаемых ГПЭ на основе хитозана, альгината, желатина, целлюлозы и ее производных, крахмала, лигнина, полимолочной кислоты и других полимеров. Рассмотрены методы модификации (сшивка, функционализация, композитирование, введение нанонаполнителей) и механизмы ионного транспорта в гелевых матрицах. Особое внимание уделено влиянию электролита на ионную проводимость, эквивалентное последовательное сопротивление (ESR), рабочее напряжение и циклическую стабильность. Обсуждены основные ограничения биоразлагаемых ГПЭ и перспективы разработки “зеленых« твердотельных энергонакопительных устройств.

Ключевые слова: *твердотельные суперконденсаторы; гель-полимерные электролиты; биоразлагаемые полимеры; ионная проводимость; эквивалентное последовательное сопротивление; гибкая электроника; экологически устойчивые материалы.*

1. Введение

Рост интереса к экологически устойчивым источникам и системам накопления энергии обусловлен активным развитием носимой электроники, биомедицинских устройств и одноразовых автономных сенсоров, требующих безопасных, компактных и экологически приемлемых источников питания [1-4]. В этих условиях особое внимание уделяется устройствам накопления энергии, сочетающим высокую удельную мощность, быструю зарядку/разрядку и длительный ресурс, что критично для автономных и гибких электронных систем.

Твердотельные суперконденсаторы (ТСК) выгодно отличаются от традиционных аккумуляторов высокой эксплуатационной безопасностью, механической стабильностью и длительным сроком службы [5,6]. Однако их широкое внедрение по-прежнему ограничено применением синтетических полимерных сепараторов и жидких электролитов, не соответствующих современным требованиям экологичности и биосовместимости [5–7]. Использование жидких электролитов может сопровождаться риском утечек, а также усложняет реализацию гибких устройств. При этом традиционные синтетические мембраны характеризуются низкой биоразлагаемостью и формируют устойчивый экологический след [5,7]. В этом контексте биоразлагаемые мембранные и гель-полимерные электролиты (ГПЭ) на основе природных полимеров рассматриваются как ключевой компонент нового поколения ТСК, позволяющий одновременно снизить экологическую нагрузку и расширить функциональные возможности энергонакопительных устройств. Использование таких материалов обеспечивает эффективный ионный транспорт и стабильный контакт электрод/электролит, повышает гибкость и эксплуатационную безопасность устройств, а также снижает их экологический след за счет применения возобновляемого и биоразлагаемого сырья [8,9].

Особую актуальность в последние годы приобретают ГПЭ, сочетающие в себе функции электролита и сепаратора и обеспечивающие компромисс между высокой ионной проводимостью и механической устойчивостью [8,9]. В отличие от жидких систем, гелевые электролиты позволяют повысить герметичность и снизить вероятность деградации характеристик за счет утечек, сохраняя при этом достаточную подвижность ионов в электролитной фазе. Перспективность использования биоразлагаемых полимеров (например, хитозана, альгината, желатина, целлюлозных производных) обусловлена также возможностью функционализации полимерной матрицы и формирования устойчивых ионопроводящих сетей, что способствует улучшению рабочих характеристик твердотельных устройств [8,10].

Значение мембранных и ГПЭ в ТСК определяется их прямым влиянием на удельную мощность, эквивалентное последовательное сопротивление (ESR) и стабильность при высоких токовых нагрузках [11,12].

Именно эти параметры в существенной степени задают энергоэффективность и долговечность устройства в режиме многократного циклирования, что является ключевым отличием суперконденсаторов от аккумуляторных источников энергии.

В данном обзоре рассматриваются современные достижения в области разработки, модификации и практического применения ГПЭ на основе биоразлагаемых полимеров для ТСК. Особый акцент сделан на хитозане благодаря его доступности, биоразлагаемости, пленкообразующей способности и наличию функциональных групп, обеспечивающих ионный транспорт и возможность модификации.

Быстрое накопление экспериментальных данных в этой области, особенно в части составов электролитных матриц, методов структурной и химической модификации, а также оптимизации интерфейса электрод/электролит, требует регулярной систематизации и обновления существующих подходов к проектированию подобных систем. Отдельный раздел посвящен анализу наиболее перспективных направлений применения биоразлагаемых ГПЭ в гибкой и носимой электронике, биомедицинских устройствах и экологически устойчивых автономных сенсорных системах, а также обсуждению ключевых ограничений и будущих тенденций развития данной области.

2. Роль гель-полимерных электролитов в твердотельных суперконденсаторах

В твердотельных суперконденсаторах ГПЭ выполняет функции ионопроводящей среды и разделительного слоя, обеспечивая перенос ионов между электродами, удержание электролитной фазы и стабильность устройства при деформациях [8,13]. Использование биоразлагаемых полимерных матриц позволяет рассматривать такие системы как перспективные для экологически ориентированных и потенциально биосовместимых энергонакопителей.

Ключевые свойства ГПЭ – ионная проводимость, степень набухания, пористость и механическая прочность – определяют ESR, динамику заряд–разрядных процессов и устойчивость интерфейса электрод–электролит. Наиболее исследованными матрицами являются хитозан, желатин и целлюлозные полимеры, содержащие полярные группы (–OH, –NH_2, –COOH), а их функционализация (сшивка, введение ионных групп, композитирование) позволяет регулировать характеристики электролита [8,13–15]. На рисунке 1 представлены основные биоразлагаемые полимеры и природные источники, применяемые для формирования ГПЭ.

Выбор биоразлагаемой полимерной матрицы определяет структуру ионопроводящей сети ГПЭ и,

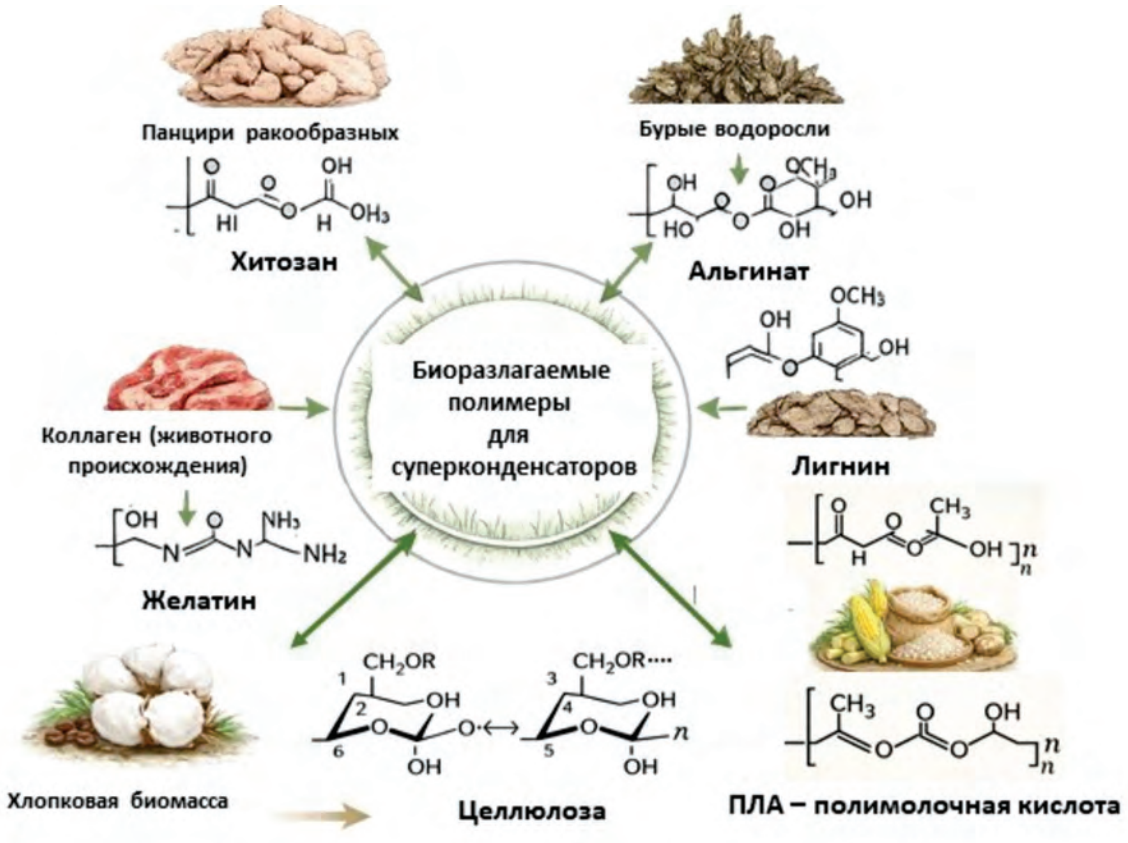


Рисунок 1 – Биоразлагаемые полимеры для суперконденсаторов

как следствие, параметры твердотельных суперконденсаторов: ионную проводимость, электрохимическое окно стабильности и ресурс при циклировании. Наиболее перспективные биополимеры включают полисахариды и белковые полимеры (целлюлоза, альгинаты, желатин, хитозан), а также биоразлагаемые полиэфиры (PLA), которые позволяют формировать электролиты с регулируемым сроком службы и экологическим профилем [16].

Целлюлоза и ее производные являются наиболее распространенными природными полимерами. Наноцеллюлоза и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) часто используются как каркасные матрицы ГПЭ, обеспечивая механическую прочность и развитую водородносвязанную сеть, благоприятную для формирования ионопроводящих каналов. Целлюлозные матрицы особенно перспективны для гибких устройств благодаря комбинации прочности и стабильности структуры [17].

Желатин – белковый биополимер (производное коллагена), содержащий $–NH_2$/–COOH группы, которые участвуют в комплексообразовании и стабилизации ионов в электролитной матрице, обеспечивая эластичность и хорошее межфазное сцепление. Желатиновые ГПЭ подходят для эластичных и «мягких» энергосистем, где важны деформируемость и долговечность [18].

Альгинаты – анионные полисахариды бурых водорослей с карбоксильными группами, обеспечивающими ионное сшивание и формирование гидрогелевой сети с выраженной гидрофильностью и высокой водоудерживающей способностью. Альгинат является перспективной основой для гидрогелевых и квазитвердотельных электролитов благодаря своей способности поддерживать ионную проводимость, зависящую от уровня влагосодержания [14].

Лигнин — ароматический биополимер из растительной биомассы и побочный продукт биорефайнинга; рассматривается как функциональная добавка или матрица ГПЭ, способная улучшать механические свойства и формировать дополнительные центры взаимодействия за счет фенольных групп. Лигнин является перспективной основой для «зеленых» ГПЭ с усиленными механическими свойствами при сохранении высокой проводимости [19].

Полимолочная кислота (PLA) относится к биоразлагаемым полиэфирам, получаемым из биоосновных мономеров. PLA в системах ГПЭ применяется преимущественно в композитном дизайне, поскольку для повышения ионного транспорта требуется пластификация/смешение/введение наполнителей. PLA особенно перспективна для высоковольтных твердотельных устройств и архитектур с контролируемым жизненным циклом [20].

Хитозан является одним из наиболее распространенных природных биополимеров и занимает второе место по распространенности после целлюлозы [21]. Его структура образована чередующимися звеньями N-ацетилглюкозамина и глюкозамина [22], а ключевым преимуществом является возобновляемость сырьевой базы, поскольку хитозан получают из биомассы, включая отходы морской промышленности и микроорганизмы [23]. Варьирование молекулярной массы и степени деацетилирования позволяет управлять физико-химическими свойствами материала и формировать различные морфологии — от плотных пленок до пористых и гелевых структур [24].

Растворимость и реологическое поведение хитозана определяются значением pH, природой растворителя и распределением функциональных групп вдоль полимерной цепи. На практике растворение чаще всего осуществляют в слабых органических кислотах, таких как уксусная кислота [4], однако показана возможность формирования стабильных водных систем при нейтральном pH в присутствии глицерол-2-фосфата [5,6]. При повышении температуры такие системы способны к обратимому гелеобразованию, что представляет особый интерес для получения гидрогелевых мембран.

По сравнению с хитином хитозан демонстрирует более выраженную способность к комплексообразованию, что связано с наличием свободных аминогрупп ($–NH_2$), равномерно распределенных вдоль основной цепи полимера [7]. Структурно хитозан представляет собой частично деацетилированный хитин — сополимер β-(1→4)-2-ацетамидо-D-глюкозы и β-(1→4)-2-амино-D-глюкозы [8]. Наличие гидроксильных и аминных групп играет ключевую роль в механизмах ионного транспорта, гидратации и взаимодействия с электролитами, напрямую влияя на ионную проводимость, электрохимическую стабильность и характеристики интерфейса электрод–электролит в твердотельных суперконденсаторах.

Для исследования структуры и свойств хитозана и его производных в литературе широко используются электронная микроскопия, спектроскопические, термические и рентгеноструктурные методы анализа, позволяющие комплексно оценивать морфологию, степень кристалличности, функциональный состав и стабильность материалов [7,9].

Таким образом, современные данные подтверждают, что выбор матрицы позволяет целенаправленно регулировать параметры биоразлагаемых ГПЭ: целлюлоза и желатин обеспечивают механическую стабильность и циклическую долговечность, альгинат формирует гидрогелевые сети с эффективным переносом ионов, лигнин повышает проводимость и устойчивость, а PLA открывает путь к расширенному электрохимическому окну. В контексте темы настоящего обзора («состояние и перспективы») дальнейшее развитие биоразлагаемых ГПЭ будет связано с композитным дизайном, оптимизацией межфазного

контакта и управлением компромиссом между биоразлагаемостью и электрохимической эффективностью

3. Электрохимические характеристики биоразлагаемых ГПЭ

Электрохимические характеристики биоразлагаемых ГПЭ определяют эффективность и надежность твердотельных суперконденсаторов, включая ионную проводимость, электрохимическое окно стабильности, ESR и циклическую долговечность. Для систем на основе природных полимеров (хитозан, целлюлоза, желатин и их производные) ионная проводимость в гелевом/увлажненном состоянии обычно составляет 10^{-3}–10^{-2} $S \cdot cm^{-1}$, что сопоставимо с синтетическими электролитами PVA/PEO [16]. Параметры ГПЭ оцениваются методами CV, GCD и EIS; импедансный анализ позволяет определить ESR, напрямую влияющее на удельную мощность. В литературе сообщается, что удельная емкость твердотельных суперконденсаторов с биоразлагаемыми ГПЭ достигает 100–300 $F \cdot g^{-1}$ [17], а сохранение емкости составляет 80–95% после 10^3–10^4 циклов заряд–разряд при устойчивой работе устройства в условиях механических деформаций. Несмотря на то, что синтетические системы на основе PVA, PVDF и Nafion часто обеспечивают более высокую химическую стабильность, расширенное окно и более низкий ESR, биоразлагаемые ГПЭ выигрывают благодаря возобновляемости и функциональным группам, улучшающим ионный транспорт и межфазный контакт, а современные композитные подходы позволяют снижать компромисс между биоразлагаемостью и электрохимической эффективностью.

Сравнительные электрохимические параметры биоразлагаемых ГПЭ и пленочных электролитов обобщены в таблице 1. Представленные данные демонстрируют возможность достижения характеристик, близких к синтетическим аналогам, при повышении экологической устойчивости материалов.

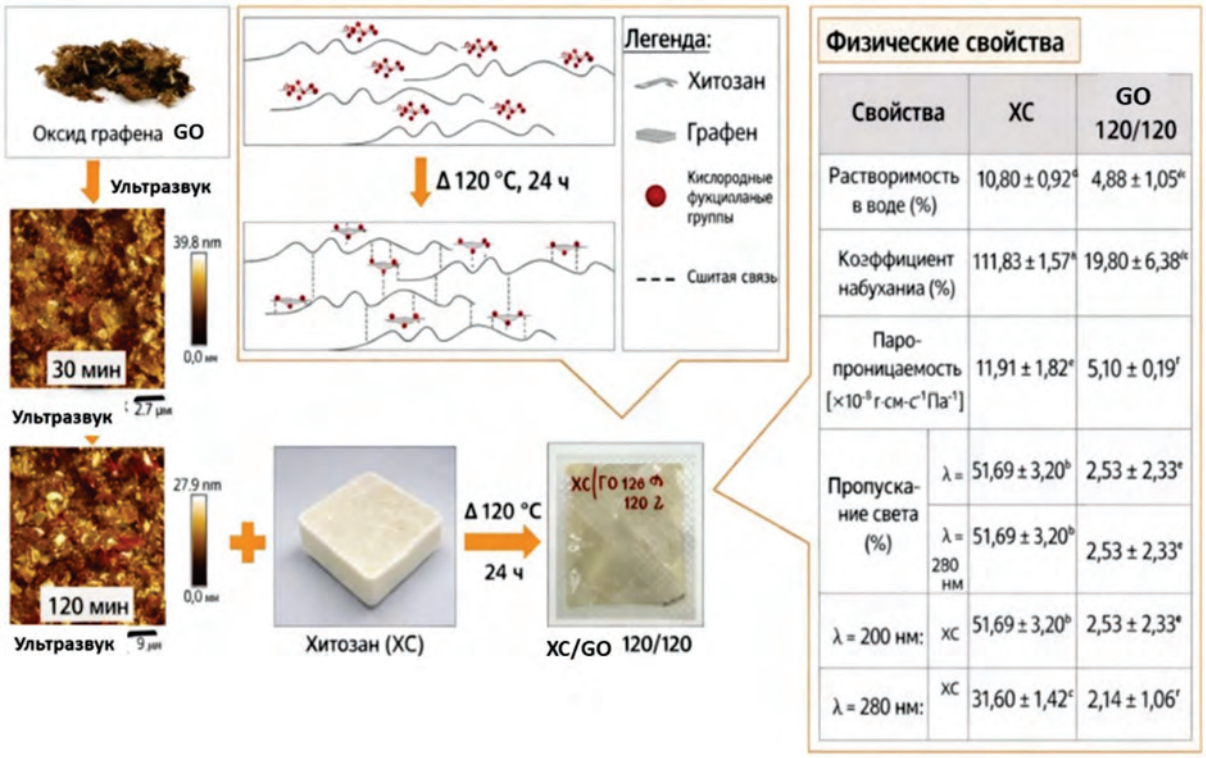
4. Био-нанокомпозиты на основе хитина, хитозана и графена

Оксид графена (GO) представляет собой окисленную и гидрофильную модификацию графена, которая значительно расширяет функциональные возможности полимерных матриц [33]. Как графен, так и GO широко применяются в качестве нанонаполнителей при создании полимерных нанокомпозитов. Химическая модификация графеновых структур позволила получить материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками и высокой функциональностью [34]. Для равномерного распределения графена или GO в хитозановой матрице были разработаны различные подходы, основанные на формировании физических и химических связей между компонентами [35].

Хитозан относится к экологически безопасным, возобновляемым и экономически доступным материалам. Нанокомпозиты на его основе привлекают значительное внимание исследователей благодаря сочетанию высоких химических и физико-механических свойств [36]. Развитие нанотехнологий способствовало внедрению наночастиц как на поверхность хитозана, так и в объем полимерной матрицы. Наличие гидроксильных (–OH) и аминных ($–NH_2$) функци-

Таблица 1. Сравнительные электрохимические характеристики биоразлагаемых мембранных электролитов для твердотельных суперконденсаторов

Биоразлагаемый полимер (матрица)	Тип мембраны / электролита	Ионная проводимость, σ (S·см-1)	Электрохимическое окно, В	Циклическая стабильность	Источник
Хитозан	Пленка (мембранный электролит)	~10^{-4}–10^{-3}	~1,0–1,2	>80% после 10^3 циклов	[10]
Хитозан + PVA	Гидрогель / гель-полимерный	~10^{-3}	~1,2–1,5	>85% после 10^3–10^4 циклов	[25]
Хитозан / GO	Композитная пленка	~10^{-3}–10^{-2}	~1,2–1,6	>90% после 10^3–10^4 циклов	[26]
Целлюлозные мембраны	Пленка	~10^{-4}–10^{-3}	~1,0–1,3	>80% после 10^3 циклов	[27]
Биополимерные гидрогели	Гель	~10^{-3}–10^{-2}	~1,5–2,0	>90% после 10^4 циклов	[28]
Альгинат	Твердый полимерный электролит / гелевый электролит	~$3{,}31 \cdot 10^{-4}$ (при 20wt% LiTFSI)	~1,85	>90% после 10^4 циклов	[29]
Желатин	Гидрогель-электролит	~10^{-3}–10^{-1}	~1	>90% после 10^4 циклов	[30]
Целлюлоза / КМЦ	Пленка / мембранный электролит	~10^{-4}–10^{-3}	~1,0–1,3	>80% после 10^3 циклов	[27]
Лигнин	Гидрогель / лигнин - содержащий гелевый электролит	~$5{,}7 \cdot 10^{-2}$	~1,93	97,5% после $5 \cdot 10^3$ циклов	[31]
PLA (полимолочная кислота)	Композитный гель - полимерный электролит на основе ПЛА	$(3{,}13\text{-}4{,}18) \cdot 10^{-3}$	~4,5	>90% после 10^4 циклов	[32]



Физические свойства

Свойства		ХС	GO 120/120
Растворимость в воде (%)		10,80 ± 0,92[d]	4,88 ± 1,05[e]
Коэффициент набухания (%)		111,83 ± 1,57[a]	19,80 ± 6,38[e]
Паро-проницаемость [$\times 10^{-8}$ г·см·с$^{-1}$Па$^{-1}$]		11,91 ± 1,82[e]	5,10 ± 0,19[f]
Пропускание света (%)	λ =	51,69 ± 3,20[b]	2,53 ± 2,33[a]
	λ = 280 нм	51,69 ± 3,20[b]	2,53 ± 2,33[a]
λ = 200 нм:	ХС	51,69 ± 3,20[b]	2,53 ± 2,33[a]
λ = 280 нм:	ХС	31,60 ± 1,42[c]	2,14 ± 1,06[f]

Рисунок 2. Схема формирования нанокомпозитной пленки хитозан/GO (ультразвуковая обработка) [26]

циональных групп в структуре хитозана способствует образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей [37]. Это, в свою очередь, обеспечивает возможность введения как неорганических, так и органических наполнителей и расширяет потенциал функционализации материала [38].

В исследованиях нанокомпозитов на основе хитозана и восстановленного оксида графена (rGO) показано, что rGO интегрируется в кристаллическую решетку хитозана, способствуя улучшению адсорбционных свойств и способности к взаимодействию с красителями [39]. При содержании rGO около 6 %мас. наблюдалось увеличение прочности на разрыв, модуля Юнга, относительного удлинения при разрыве и электрической проводимости нанокомпозитных пленок. Однако дальнейшее увеличение концентрации rGO до 7 мас.% приводило к агрегации наполнителя и снижению электропроводности материала [40].

На рисунке 2 представлена схема получения нанокомпозита хитозан/GO с использованием ультразвуковой обработки продолжительностью 30 и 120 минут, а также результаты анализа морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии (AFM). В ходе исследования была проведена оценка характера сшивки между хитозаном и оксидом графена, а также проанализированы физические свойства полученных нанокомпозитных материалов [26].

В работе Cobos и соавторов были получены самонесущие нанокомпозитные пленки на основе хитозана и оксида графена [41]. В процессе синтеза GO равномерно распределялся в хитозановой матрице за счет образования амидных связей между карбоксильными группами оксида графена и аминогруппами хитозана. По сравнению с чистым хитозаном, температура стеклования нанокомпозита хитозан–графен увеличивалась с 118 до 158 °C [42]. Кроме того, для синтезированного нанокомпозита отмечен существенный рост механических характеристик: прочность на растяжение и модуль Юнга возрастали в 2,5 и 4,6 раза соответственно [43].

В более позднем исследовании Zhang и соавт. синтезировали функционализированный оксид графена (fGO) путем комбинирования хитозана с ионной жидкостью для применения в электрохимическом сенсоре, представленном на рисунке 3. Разработанный сенсор продемонстрировал высокую чувствительность и был успешно использован для определения амаранта в коммерческих напитках, показав высокую эффективность аналитических характеристик [44].

5. Биодеградация и экологическая устойчивость

Одним из ключевых преимуществ биоразлагаемых ГПЭ является их способность к разложению в природных и биологических средах. В отличие от традиционных синтетических электролитных систем и полимерных сепараторов, биоразлагаемые ГПЭ могут деградировать без образования стойких токсичных продуктов, что делает их перспективными

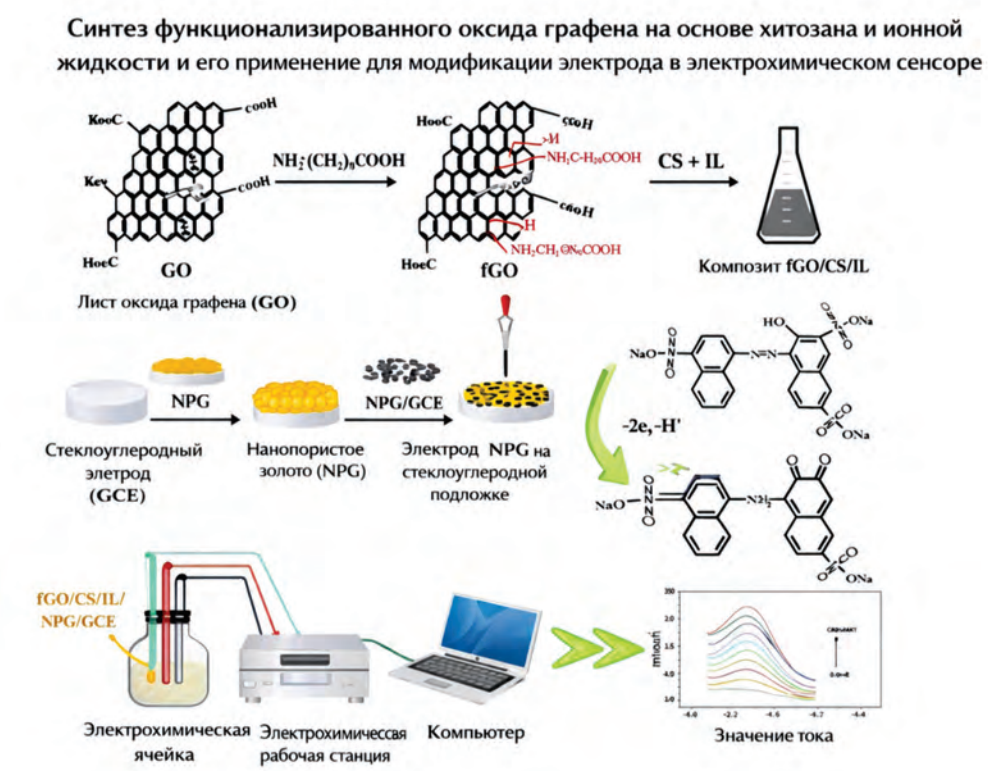


Рисунок 3. Схема электрохимического сенсора на основе нанокомпозита GO/хитозан/ионная жидкость [44]

для временных устройств, одноразовых автономных сенсоров и имплантируемых энергетических систем [45–47].

При этом принципиально важно соблюдать баланс между скоростью биодеградации и эксплуатационной стабильностью материала, поскольку преждевременное разрушение полимерной матрицы может привести к ухудшению ионного транспорта, росту ESR и снижению эффективности энергонакопителя [46,48].

С точки зрения механизмов разложения биоразлагаемых ГПЭ на основе природных полимеров ключевую роль играют процессы гидролиза и ферментативной деградации, интенсивность которых определяется химической природой полимера, степенью сшивки и доступностью воды [48–50]. В водных и биологических средах гидролитическое расщепление гликозидных или амидных связей приводит к снижению молекулярной массы материала, тогда как ферментативные процессы, инициируемые микроорганизмами, способны существенно ускорять деградацию полимерной сети [49,50]. Существенное влияние оказывает также pH среды, определяющий степень ионизации функциональных групп и, соответственно, скорость разрушения структуры электролита [10,51]. Согласно данным литературы, временной масштаб биодеградации биополимерных ГПЭ для энергетических устройств обычно составляет от нескольких недель до нескольких месяцев, что позволяет адаптировать срок службы материала под конкретные задачи — от временных сенсорных систем до имплантируемых устройств [45,47,52]. Таким образом, оптимизация биодеградации при одновременном сохранении электрохимической и механической стабильности является важнейшей задачей при проектировании биоразлагаемых гель-полимерных электролитов для ТСК [10,46,52].

6. Основные проблемы и перспективы развития

Несмотря на значительный прогресс в области ГПЭ для ТСК, их практическое применение по-прежнему сопровождается рядом ограничений. К ключевым проблемам относятся сравнительно более низкая ионная проводимость по сравнению с синтетическими полимерными электролитами, ограниченное электрохимическое окно стабильности, а также необходимость повышения механической прочности и долговечности при сохранении способности к контролируемой биодеградации [10,16,53]. Дополнительными вызовами остаются чувствительность биополимерных ГПЭ к условиям окружающей среды (влажность, pH, температура) и отсутствие унифицированных методик оценки электрохимических и деградационных характеристик, что затрудняет корректное сравнение данных различных исследований [51,53–56].

Перспективными направлениями развития являются создание композитных гель-полимерных электролитов, основанных на сочетании природных полимеров с функциональными наполнителями (оксид графена, углеродные нанотрубки и др.), что позволяет повысить ионную проводимость, снизить эквивалентное последовательное сопротивление и расширить рабочие параметры электролита [54,55,57]. Существенный потенциал также демонстрируют структурированные электролитные матрицы (волокнистые, иерархически пористые, трековые), обеспечивающие направленный транспорт ионов и более стабильное формирование интерфейса электрод–электролит [51,53,55]. В совокупности данные подходы позволяют частично нивелировать компромисс между биоразлагаемостью и электрохимической эффективностью, который остается одной из ключевых научных и инженерных задач [16,54].

Таким образом, дальнейшее развитие биоразлагаемых ГПЭ для твердотельных суперконденсаторов будет определяться успешной оптимизацией баланса между ионной проводимостью, электрохимической и механической стабильностью, а также управляемым сроком службы материала. Эти аспекты формируют основу для обобщающих выводов и определения направлений дальнейших исследований, рассматриваемых в заключительном разделе настоящего обзора.

Заключение

ГПЭ представляют собой одно из наиболее перспективных направлений развития твердотельных суперконденсаторов, ориентированных на экологически устойчивые, гибкие и потенциально биосовместимые энергетические системы. Проведенный обзор показывает, что ГПЭ на основе природных полимеров – хитозана, целлюлозы, желатина и их производных – способны обеспечивать ионную проводимость, электрохимическую стабильность и механическую надежность, сопоставимые с характеристиками традиционных синтетических электролитных систем. Наличие полярных функциональных групп, а также возможность химической и структурной модификации биополимерной матрицы позволяют эффективно управлять транспортом ионов, формированием интерфейса электрод–электролит и эквивалентным последовательным сопротивлением устройства.

В то же время сохраняются нерешенные задачи, связанные с ограниченным электрохимическим окном стабильности, чувствительностью биополимерных ГПЭ к условиям эксплуатации (влажность, pH, температура), а также необходимостью оптимального баланса между скоростью биодеградации и долговечностью энергонакопителя. Современные подходы, основанные на создании композитных гель-полимерных электролитов, введении функциональных наполнителей и формировании структурированных электролитных матриц, демонстрируют значительный потенциал для преодоления указанных ограничений и повышения эксплуатационных характеристик ТС.

В перспективе дальнейшее развитие биоразлагаемых ГПЭ будет определяться не только оптимизацией их электрохимических и механических свойств, но и переходом к масштабируемым и воспроизводимым технологиям получения, а также разработкой унифицированных методик оценки биоразлагаемости, деградации и надежности. Реализация данных направлений может привести к формированию нового класса твердотельных энергонакопительных устройств для носимой, имплантируемой и временной электроники, где экологическая безопасность и биосовместимость становятся сопоставимыми по значимости с энергетической эффективностью.

Работа выполнена в рамках проектов ГФ AP23487226 и ПЦФ BR28713053, финансируемых Комитетом наукиМинистерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Список используемой литературы:

1. Holla B. R., Kanthraj M., Vaishali N.& V.K.A. Greening Energy Storage: Harnessing Bio-Based Materials as Supercapacitor Membranes // Journal of the Indian Chemical Society. – 2025. – Vol. 102, № 9. – P. 101948.
2. Xu Z. et al. A biodegradable and flexible solid-state supercapacitor based on a natural polymer dual network hydrogel electrolyte // Journal of Materials Chemistry A. – 2025. – Vol. 13. – P. 34938–34947.
3. M. Basheer Ahamed C.M.H. Biodegradable Materials for Energy Storage Applications. – 2024.
4. Cheung, R.C.F.; Ng, T.B.; Wong, J.H.; Chan W.Y. Chitosan: An update on potential biomedical and pharmaceutical applications // Mar. Drugs. – 2015. – Vol. 13. – P. 5156–5186.
5. Choi, C.; Nam, J.P.; Nah J.W. Application of chitosan and chitosan derivatives as biomaterials // J. Ind. Eng. Chem. – 2016. – Vol. 33. – P. 1–10.
6. Zhang, L.; Zeng, Y.; Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review // J. Mol. Liq. – 2016. – Vol. 214. – P. 175–191.
7. Cavallaro, G.; Micciulla, S.; Chiappisi, L.; Lazzara G. Chitosan-based smart hybrid materials: A physico-chemical perspective // J. Mater. Chem. B. – 2021. – Vol. 9. – P. 594–611.
8. Karimi-Maleh, H.; Ayati, A.; Davoodi, R.; Tanhaei, B.; Karimi, F.; Malekmohammadi, S.; Orooji, Y.; Fu, L.; Sillanpää M. Recent advances in using of chitosan-based adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: A review // J. Clean. Prod. – 2021. – P. 125880.
9. Simsir, H.; Eltugral, N.; Karagoz S. Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization // Bioresour. Technol. – 2017. – Vol. 246. – P. 82–87.

10. Ding J. et al. Recent Advances in Biopolymer-Based Hydrogel Electrolytes for Supercapacitors // ACS Energy Letters. – 2024. – Vol. 9, № 4. – P. 1803–1825.
11. Vicentini et al. How to Measure and Calculate Equivalent Series Resistance (ESR) of Supercapacitors // Energies. – 2019. – Vol. 24, № 8. – P. 1452.
12. Li et al. Studies on the equivalent serial resistance of carbon based supercapacitors // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 174, № 20. – P. 596–600.
13. Shuaibu A.D. et al. Advancing gel polymer electrolytes for next-generation solid-state supercapacitors (Review). // Journal of Energy Storage. – 2025. – Vol. 107, № 30. – P. 114851.
14. Klobukoski V., Riegel-Vidotti I.C. V.M. Characterization of alginate hydrogel electrolytes // Electrochimica Acta. – 2023. – P. 143013.
15. Hou Z. et al. Sodium Alginate/Zwitterionic Polymer Gel Electrolyte for Integrated All-Solid-State Supercapacitors // Carbon Neutrality / CNMA. – 2024. – Vol. 10, № 2. – P. e202300422.
16. Jain A. et al. Biopolymer Derived Gel Polymer Electrolytes: Current Status and Future Perspectives // Macromolecular Rapid Communications. – 2025. – P. e00472.
17. Jain A. et al. Comparative Electrochemical Properties of various electrolyte compositions // Macromolecular Rapid Communications. – 2025. – P. 1832.
18. Tordi P. et al. Ionically Tunable Gel Electrolytes Based on Gelatin-Alginate Biopolymers for High-Performance Supercapacitors // Small. – 2025. – Vol. 21, № 33. – P. e2503937.
19. Li X.-Y. et al. Recent advances in lignin-based gel electrolytes for energy storage // Applied Energy. – 2025. – Vol. 401 Part B, № 15. – P. 126711.
20. Lu Y. et al. Solid-state supercapacitors with shape-moldable polymer gel electrolyte and graphene paste electrodes // Electrochimica Acta. – 2025. – Vol. 651, № 30. – P. 237569.
21. Wang, W.; Meng, Q.; Li, Q.; Liu, J.; Zhou, M.; Jin, Z.; Zhao K. Chitosan derivatives and their application in biomedicine // Int. J. Mol. Sci. – 2020. – Vol. 21. – P. 487.
22. Kumar, M.R.; Muzzarelli, R.; Muzzarelli, C.; Sashiwa, H.; Domb A.J. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – P. 6017–6084.
23. Shariatinia Z. Pharmaceutical applications of chitosan // Adv. Colloid Interface Sci. – 2019. – Vol. 263. – P. 131–194.
24. Sahariah, P.; Masson M. Antimicrobial chitosan and chitosan derivatives: A review of the structure—Activity relationship // Biomacromolecules. – 2017. – Vol. 18. – P. 3846–3868.
25. Samsudin A.S. et al. Alginate/PVA solid polymer blend electrolytes with LiTFSI for EDLC applications // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2024. – Vol. 61, № 4. – P. 1341.
26. Han, C.P.; Zawawi, R.M.; ZA N.H. Effect of sonication time and heat treatment on the structural and physical properties of chitosan/graphene oxide nanocomposite films // Food Packag. Shelf Life. – 2021. – Vol. 28. – P. 100663.
27. Pour G.B., Fard H.N., Aval L.F. A Comparison of the Electrical Properties of Gel Polymer Electrolytes. – 2024. – Vol. 10, № 12. – P. 803.
28. Vieira D.F. et al. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 53, № 4. – P. 1404–1408.
29. Samsudin A.S. et al. The ionic conductivity and electrochemical performance of Alginate-PVA based polymer electrolyte with Li+ charge carriers for supercapacitor // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2024. – Vol. 967, № 15. – P. 118463.
30. Choudhury N.A., Sampath S. S.A.. Gelatin Hydrogel Electrolytes and Their Application to Electrochemical Supercapacitors // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – Vol. 155, № 1. – P. A71-A81.
31. Gao C. et al. Double Crosslinked Lignin/Hydrogel Electrolyte with High Ion Conductivity and Super Ductility for High Voltage Window Supercapacitor // SSRN. – 2022.
32. Yang C. et al. Porosity Tunable Poly(Lactic Acid)-Based Composite Gel Polymer Electrolyte with High Electrolyte Uptake for Quasi-Solid-State Supercapacitors // Polymers. – 2022. – P. 191654.
33. Fan, H.; Wang, L.; Zhao, K.; Li, N.; Shi, Z.; Ge, Z.; Jin Z. Fabrication, mechanical properties, and biocompatibility of graphene reinforced chitosan composites // Biomacromolecules. – 2010. – Vol. 11. – P. 2345–2351.
34. Sayyar, S.; Murray, E.; Thompson, B.C.; Chung, J.; Officer, D.L.; Gambhir, S.; Spinks, G.M.; Wallace G.G. Processable conducting graphene/chitosan hydrogels for tissue engineering // J. Mater. Chem. B. – 2015. – Vol. 3. – P. 481–490.
35. Liu, B.; Lian, H.T.; Yin, J.F.; Sun X.Y. Dopamine molecularly imprinted electrochemical sensor based on graphene–Chitosan composite // Electrochim. Acta. – 2012. – Vol. 75. – P. 108–114.
36. Kim, D.S.; Dhand, V.; Rhee, K.Y.; Park S.J. Study on the effect of silanization and improvement in the tensile behavior of graphene-chitosan-composite // Polymers. – 2015. – Vol. 7. – P. 527–551.
37. Fan, L.; Luo, C.; Li, X.; Lu, F.; Qiu, H.; Sun M. Fabrication of novel magnetic chitosan grafted with graphene oxide to enhance adsorption properties for methyl blue // J. Hazard. Mater. – 2012. – Vol. 215. – P. 272–279.
38. Geng, L.; Lin, Y.; Chen, S.; Shi, S.; Cai, Y.; Li, L.; Peng X. Superior strength and toughness of graphene/chitosan fibers reinforced by interfacial complexation // Compos. Sci. Technol. – 2020. – Vol. 194. – P. 108174.
39. Terzopoulou, Z.; Kyzas, G.Z.; Bikiaris D.N. Recent advances in nanocomposite materials of graphene derivatives with polysac charides // Materials. – 2015. – Vol. 8. – P. 652–683.
40. Layek, R.K.; Samanta, S.; Nandi A.K. Graphene sulphonic acid/chitosan nano biocomposites with tunable mechanical and conductivity properties // Polymer. – 2012. – Vol. 53. – P. 2265–2273.
41. Cobos, M.; González, B.; Fernández, M.J.; Fernández M.D. Study on the effect of graphene and glycerol plasticizer on the properties of chitosan-graphene nanocomposites via in situ green chemical reduction of graphene oxide // Int. J. Biol. Macromol. – 2018. – Vol. 114. – P. 599–613.
42. Kumar, S.; Wani, M.Y.; Koh, J.; Gil, J.M.; Sobral A.J. Carbon dioxide adsorption and cycloaddition reaction of epoxides using chitosan–graphene oxide nanocomposite as a catalyst // J. Environ. Sci. – 2018. – Vol. 69. – P. 77–84.

43. Huang, J.; Jacobsen, J.; Larsen, S.W.; Genina, N.; Van de Weert, M.; Müllertz, A.; Nielsen, H.M.; Mu H. Graphene oxide as a functional excipient in buccal films for delivery of clotrimazole: Effect of molecular interactions on drug release and antifungal activity in vitro // Int. J. Pharm. – 2020. – Vol. 589. – P. 119811.
44. Zhang, Q.; Cheng, W.; Wu, D.; Yang, Y.; Feng, X.; Gao, C.; Meng, L.; Shen, X.; Zhang, Y.; Tang X. An electrochemical method for determination of amaranth in drinks using functionalized graphene oxide/chitosan/ionic liquid nanocomposite supported nanoporous gold // Food Chem. – 2022. – Vol. 367. – P. 130727.
45. Li Dong, Liangjie Shan 1, Yafei Wang J.L. Biodegradable power sources for transient bioelectronics // Supramolecular Materials. – 2025. – Vol. 4. – P. 100082.
46. Wang E. et al. Symbiotic biodegradable flexible supercapacitor in vivo // Device. – 2025. – Vol. 3, № 6. – P. 100724.
47. Shunsuke Yamada. Recent Progress in Transient Energy Storage using Biodegradable Materials // Advanced Energy and Sustainability research. – 2023. – Vol. 4. – P. 2300083.
48. Jiansen Ding. Recent Advances in Biopolymer-Based Hydrogel Electrolytes for Flexible Supercapacitors // ACS Energy Letters. – 2024. – Vol. 9, № 7.
49. de Zoysa H.K.S. et al. Chapter 19 - Role of microbial enzymes in the degradation of plastics // Bioremediation Approaches for Environmental Clean-up. – 2025. – P. 299–322.
50. Beg M. et al. Biodegradable biopolymers for electrochemical energy storage devices in a circular economy // RSC Sustainability. – 2025. № 1.
51. Simin C. et al. Biodegradable composite polymer as advanced gel electrolyte for quasi-solid-state lithium-metal battery // eScience. – 2022. – Vol. 2, № 5. – P. 494–508.
52. Hassan M., Gondal M.A., Cevik E. B.A. Synthesis of a Molybdate-Chelated Biodegradable Gel Electrolyte for High Energy Density Supercapacitors // ACS Applied Energy Materials. – 2022. – Vol. 5, № 6. – P. 6833–6846.
53. Shuaibu A.D. et al. Advancing gel polymer electrolytes for next-generation solid-state supercapacitors: challenges and future directions // Journal of Energy Storage. – 2025.
54. Ding J. et al. Recent Advances in Biopolymer-Based Hydrogel Electrolytes for Energy Storage // ACS Energy Letters. – 2024. – Vol. 9, № 4.
55. Yang W. et al. Biopolymer-based gel electrolytes for electrochemical energy storage devices: Recent progress and perspectives // Progress in Polymer Science. – 2024.
56. Chen X. et al. Polymer Electrolytes for Supercapacitors // Polymers. – 2024.
57. Alva M.S. et al. Biopolymer-based gel electrolyte integrated with ionic liquid and carbon quantum dots for high-performance sustainable supercapacitors // Materials Chemistry and Physics. – 2026. – Vol. 350, № 15. – P. 131910.

BIODEGRADABLE GEL-POLYMER ELECTROLYTES FOR SOLID-STATE SUPERCAPACITORS: CURRENT STATUS AND PROSPECTS

A. V. Yersainova[1*], S. R. Rakisheva[1,2], A. M. Zhumabayev[1,2], N. B. Esengalieva[1,2], T. Koishybaikyzy[1,2], A. A. Mashentseva[1,2]

[1] The Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

[2] L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

E-mail for contacts: av_yersainova@mail.ru

Biodegradable gel-polymer electrolytes (GPEs) represent a promising alternative to liquid electrolytes and synthetic separators in solid-state supercapacitors for wearable electronics, biomedical devices, and autonomous sensors. They offer enhanced safety, prevent electrolyte leakage, increase device flexibility, and reduce environmental impact. This review systematizes current approaches to the development of biodegradable GPEs based on chitosan, alginate, gelatin, cellulose and its derivatives, starch, lignin, polylactic acid, and other polymers. Methods of modification (cross-linking, functionalization, compositing, incorporation of nanofillers) and mechanisms of ion transport in gel matrices are considered. Particular attention is paid to the influence of the electrolyte on ionic conductivity, equivalent series resistance (ESR), operating voltage, and cyclic stability. The main limitations of biodegradable GPEs and prospects for the development of "green solid-state energy storage devices are discussed.

Keywords*: solid-state supercapacitors; gel-polymer electrolytes; biopolymers; ionic conductivity; ESR; flexible electronics; environmentally sustainable materials.*

ҚАТТЫ КҮЙДЕГІ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЛАРҒА АРНАЛҒАН БИОЫДЫРАЙТЫН ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРЛІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕР: ҚАЗІРГІ ЖАЙ-КҮЙІ ЖӘНЕ ДАМУ ПЕРСПЕКТИВАЛАРЫ

А. В. Ерсаинова[1*], С. Р. Ракишева[1,2], А. М. Жумабаев [1,2], Н. Б.Есенгалиева[1], Т. Қойшыбайқызы[1,2], А. А. Машенцева[1,2]

[1] Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
[2] Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: av_yersainova@mail.ru*

Биоыдырайтын гель-полимерлі электролиттер (ГПЭ) киілетін электроника, биомедициналық құрылғылар және автономды сенсорлар үшін арналған қатты күйдегі суперконденсаторларда сұйық электролиттер мен синтетикалық сепараторларға перспективалы балама. Олар қауіпсіздікті арттырады, электролиттің ағуын болдырмайды, құрылғылардың икемділігін жоғарылатады және қоршаған ортаға түсетін экологиялық жүктемені төмендетеді.
Шолуда хитозан, альгинат, желатин, целлюлоза және оның туындылары, крахмал, лигнин, полимол қышқылы және басқа да полимерлер негізінде биоыдырайтын ГПЭ әзірлеудің заманауи тәсілдері жүйеленген. Модификациялау әдістері (айқаспалы байланыстыру, функционалдандыру, композиттеу, нанотолтырғыштарды енгізу) және гельді матрицалардағы иондық тасымал механизмдері талданған.
Электролиттің иондық өткізгіштікке, эквивалентті тізбектік кедергіге (ESR), жұмыс кернеуіне және циклдік тұрақтылыққа әсеріне ерекше назар аударылған. Биоыдырайтын ГПЭ-нің негізгі шектеулері мен «жасыл» қатты күйдегі энергия жинақтау құрылғыларын әзірлеудің болашағы қарастырылады.

Түйін сөздер: *қатты күйдегі суперконденсаторлар, гель-полимерлі электролиттер, биополимерлер, иондық өткізгіштік, эквивалентті тізбектік кедергі (ESR), икемді электроника, экологиялық орнықты материалдар.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-57-66
УДК 614.876:539.16:615.849.2

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ДОЗИМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПЕРСОНАЛА, РАБОТАЮЩЕГО С ^{131}I В УСЛОВИЯХ РАДИОНУКЛИДНОЙ ТЕРАПИИ И ДИАГНОСТИКИ: АНАЛИЗ РЕГУЛЯТОРНЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ И СНИЖЕНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ РИСКОВ

А. К. Дауменова[1], С. З. Танатаров[1], Б. Ж. Атантаева[1], М. Т. Идинов[1,2], Д. Н. Адильбаев[1], Б. Е. Дауменов[1,2], Р. Р. Ролланұлы[1], Л. Б. Кенжина[3]*

[1]КГП на ПХВ Центр ядерной медицины и онкологии области Абай, Семей, Казахстан
[2]Некоммерческое акционерное общество «Шәкәрім университет», г. Семей, Казахстан,
[3]Филиал Институт радиационной безопасности и экологии РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

** E-mail для контактов: laurakenzhina@yandex.kz*

В работе исследованы особенности формирования индивидуальных дозовых нагрузок у персонала группы А (n = 20), работающего с радиоактивным йодом-131 (^{131}I) в условиях радионуклидной терапии и диагностики. Целью исследования являлась оценка информативности индивидуального дозиметрического контроля при анализе как внешнего, так и внутреннего облучения в реальной клинической практике Центра ядерной медицины и онкологии области Абай. На основе ретроспективного анализа данных индивидуального дозиметрического контроля и спектрометрии излучения человека изучена вариабельность активности ^{131}I в щитовидной железе персонала и ее вклад в формирование годовой эффективной дозы. Показано, что при соблюдении регламентов радиационной безопасности профессиональные дозовые нагрузки остаются значительно ниже установленных нормативных пределов. Вместе с тем выявлено, что различия показателей внутреннего облучения в большей степени связаны с индивидуальными клинико-физиологическими особенностями функции щитовидной железы, чем с условиями профессиональной деятельности. Полученные результаты демонстрируют, что индивидуальный дозиметрический контроль может рассматриваться не только как регуляторный, но и как аналитический инструмент, позволяющий глубже интерпретировать механизмы формирования дозовых нагрузок и обосновывать направления дальнейшей оптимизации системы радиационной защиты в рамках принципа ALARA.

Ключевые слова: *щитовидная железа, радиоактивный йод (^{131}I), радиойодтерапия, индивидуальный дозиметрический контроль, радиационная безопасность, доза облучения, радионуклидная диагностика, дозовые нагрузки персонала, ALARA.*

Введение

Радионуклидная терапия, в частности лечение дифференцированного рака щитовидной железы с использованием радиоактивного йода-131 (^{131}I), является одним из ключевых направлений современной ядерной медицины [1,2]. Применение ^{131}I обусловлено его уникальными свойствами: он является одновременно источником β-частиц (с энергией 606 кэВ для терапевтического воздействия на опухолевые клетки) и γ-квантов (с энергией 364 кэВ для целей визуализации), что обеспечивает его высокую эффективность в онкологии [3].

Работа с высокими активностями ^{131}I, связанная с фасовкой, выдачей и последующим обращением с радиоактивными отходами, сопровождается повышенной вероятностью радиационного воздействия на персонал группы А [4,5]. Изотоп ^{131}I характеризуется периодом полураспада 8,02 суток и, что критически важно, характеризуется высокой летучестью при работе с растворами. Эти факторы создают потенциал как для внешнего (от контейнеров и пациентов), так и для внутреннего облучения, возникающего в результате ингаляционного поступления паров и аэрозолей [6]. Все это делает критически значимым не только контроль внешней дозы, но и мониторинг внутреннего облучения, что подтверждается выводами ICRP 137, ICRP 130, IAEA SSG-46 и UNSCEAR 2024 Report [7-10].

С 2021 года, после запуска отделения радионуклидной терапии – первого центра в Республике Казахстан, где радиотерапию по показаниям прошли более 2500 пациентов со всей страны, на Центр ядерной медицины и онкологии (ЦЯМ и О) области Абай возложена особая ответственность по обеспечению максимальной радиационной безопасности. Основные пути формирования дозовой нагрузки персонала включают ингаляцию аэрозолей радиоактивного йода, контакт с контаминированными поверхностями, а также сопровождение пациентов сразу после выдачи терапевтических активностей, достигающих 3,7-7,4 ГБк [11]. Наиболее уязвимыми оказываются радиофармацевты, медсестры и вспомогательный персонал, участвующие в подготовке, транспортировке, помещении пациентов в изолированные палаты, а также

осуществляющие контроль за состоянием пациента в первые часы после терапии.

В связи с этим, в строгом соответствии с Законом Республики Казахстан «О радиационной безопасности населения» и санитарно-эпидемиологическими требованиями [12,13], служба радиационной безопасности Центра регулярно проводит комплексный мониторинг персонала. Несмотря на то, что международные нормативы детально регламентируют пределы доз и требования к организации работ с открытыми источниками, в ряде регионов, включая страны Центральной Азии, комплексные исследования фактических дозовых нагрузок персонала при работе с радиоактивным йодом ограничены. Это приводит к дефициту объективных данных для анализа рисков и затрудняет разработку целевых мер оптимизации радиационной безопасности.

Нормативно-правовое регулирование радиационной безопасности в ядерной медицине базируется на международных рекомендациях, прежде всего, на документах Международной комиссии по радиологической защите (МКРЗ) [14] и Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) [15]. В публикации ICRP 103 [5] установлены базовые пределы доз, а в ICRP 130 и ICRP 137 [7,8] детализированы биокинетические модели поведения ^{131}I, оценки доз на щитовидную железу при ингаляционном поступлении и базовые принципы и пределы дозовых нагрузок для персонала группы А (например, 20 мЗв/год, усредненные за 5 лет). Руководства МАГАТЭ GSR часть 3 и IAEA SSG-46 [16] детально регламентируют требования к проектированию помещений, вентиляции, размещению вытяжных шкафов и обращению с открытыми источниками ^{131}I, а также подчеркивают важность надлежащей инженерной инфраструктуры.

Внутреннее облучение представляет собой отдельное и наиболее значимое воздействие, поскольку ^{131}I селективно накапливается в щитовидной железе (ЩЖ), которая является критическим органом для данного радионуклида [17]. С целью контроля и оценки внутреннего облучения персонал группы А регулярно проходит дозиметрию с использованием специализированной установки спектрометрии излучения человека (СИЧ). Это позволяет объективно определять поглощенную активность в щитовидной железе (ЩЖ). Строгое соблюдение принципа оптимизации радиационной защиты ALARA [15] требует не только выполнения базовых санитарно-гигиенических норм, но и проведения детального, непрерывного анализа данных индивидуального дозиметрического контроля (ИДК).

Мировые исследования демонстрируют значительный разброс дозовых нагрузок персонала. Европейские центры сообщают о среднем годовом уровне внешних доз около 0,3-2,1 мЗв, но при работе с радионуклидом ^{131}I фиксируются пики до десятков микрозиверт за манипуляцию [18]. Национальное законодательство Республики Казахстан, включая Приказ Министра здравоохранения «Об утверждении гигиенических нормативов к обеспечению радиационной безопасности», гармонизировано с этими глобальными стандартами. Однако, учитывая статус КГП на ПХВ «Центр ядерной медицины и онкологии» (ЦЯМ и О) как первого центра в стране, начавшего терапевтическое применение ^{131}I в 2021 году, функционирующего в условиях роста клинической нагрузки, возникает острая необходимость в комплексном исследовании, подтверждающем или корректирующем применение общих нормативов в специфических локальных условиях, особенно при работе с жидкой формой радиоактивного йода ^{131}I. Детальное изучение и количественная оценка дозовых нагрузок, включающая как внешний, так и внутренний компонент, позволяют определить ключевые этапы технологического процесса, где необходимы дополнительные меры защиты.

Актуальность настоящего исследования продиктована необходимостью эмпирического обоснования и совершенствования мер радиационной защиты в условиях медицинского центра, работающего с жидкой формой ^{131}I, и обусловлена потребностью в объективной оценке эффективности действующих ИДК в реальной клинической практике. Особую актуальность приобретает изучение индивидуальной вариативности захвата ^{131}I щитовидной железой персонала, обусловленного состоянием ее функции и сопутствующей эндокринной патологией, что является неконтролируемым фактором риска в стандартных протоколах защиты. Научная гипотеза исследования заключается в том, что при соблюдении регламентов радиационной безопасности, индивидуальные показатели внутреннего облучения персонала при работе с радиоактивным йодом-131 формируются преимущественно под влиянием функционального состояния щитовидной железы и особенностей гормональной регуляции, тогда как вклад профессиональной внешней дозовой нагрузки носит вторичный характер.

Целью настоящего исследования является проведение ретроспективного анализа индивидуальных дозовых нагрузок персонала, работающего с ^{131}I в отделении ядерной медицины, за период с 2022 по 2025 год, а также разработка научно обоснованных организационно-технических рекомендаций, направленных на снижение эффективной и эквивалентной доз облучения персонала до минимально достижимого уровня с учетом выявленной зависимости показателей внутреннего облучения от индивидуального эндокринного статуса. Для достижения поставленной цели в работе проанализированы данные ИДК внешнего облучения и СИЧ внутреннего облучения, идентифицированы наиболее дозообразующие этапы технологического процесса, оценена эффективность

существующих средств защиты и предложен комплекс профилактических мер, основанных на принципах защиты временем, расстоянием и экранированием.

Материалы и методы

Исследуемая когорта и дизайн исследования

Настоящее исследование представляет собой ретроспективный анализ данных индивидуального дозиметрического контроля персонала группы А, работающего с открытыми источниками ^{131}I в Центре ядерной медицины и онкологии. Анализ данных охватывает период с 2022 по 2025 год, с акцентом на детальный мониторинг за последние шесть месяцев 2025 года.

Объектом исследования были 20 сотрудников группы А, которые были разделены на две ключевые профессиональные подгруппы, наиболее подверженные риску внутреннего и внешнего облучения при работе с жидкой формой ^{131}I:

– в первую подгруппу вошли медицинские сестры отделения радионуклидной терапии (ОРНТ) и радиофармацевты – 12 человек. У них превалировал внутренний источник облучения (ингаляционное поступление при фасовке и выдаче радиофармацевтического лечебного препарата (РФЛП), а также внешнее облучение и локальное облучение кистей рук и хрусталиков глаза для радиофармацевтов.

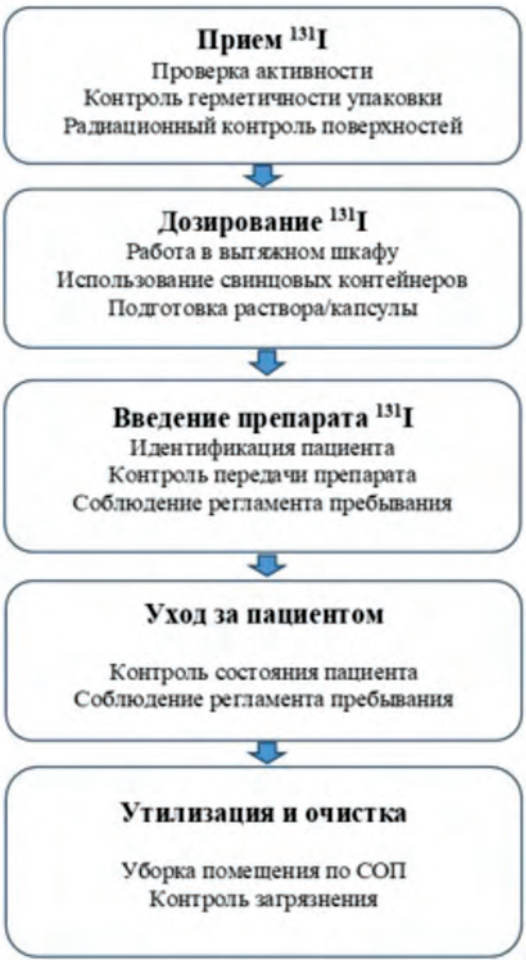


Рисунок 1. Схема технологического процесса работы с ^{131}I

– во вторую подгруппу вошли медицинские сестры и рентген-лаборанты отделения радионуклидной диагностики – 8 человек, основным источником облучения у которых было внешнее воздействие (при сопровождении и укладке пациентов ОРНТ);

Критерием включения в когорту мониторинга являлось постоянное выполнение профессиональных обязанностей на критических этапах технологического цикла лечения, продиктованного схемой терапии радиоактивным йодом. Данный цикл включает: пероральное введение радиоактивного йода (этап фасовки и выдачи), пятидневную госпитализацию пациента в специализированной «активной» палате ОРНТ (этап ухода) и проведение сцинтиграфии всего тела (СВТ) на аппарате однофотонной эмиссионной компьютерной томографии, совмещенной с рентгеновской компьютерной томографией (ОФЭКТ/КТ) в отделении радионуклидной диагностики (ОРНД) на 3-4 день. Таким образом, персонал обеих групп подвергался облучению на протяжении всего технологического цикла, что и послужило основанием для их включения в когорту мониторинга. Для наглядного представления технологической цепочки, связанной с дозовыми нагрузками, была разработана схема технологического процесса работы с ^{131}I (Рисунок 1), отражающая ключевые этапы от приема РФЛП до утилизации отходов.

Методы оценки внутреннего облучения и дозиметрия

Основным методом оценки внутреннего облучения, обусловленного инкорпорацией ^{131}I в щитовидную железу, была спектрометрия излучения человека (СИЧ).

Поглощенная активность в ЩЖ определялась с помощью спектрометрической установки CAPTUS 4000e (Capintec, США), изображенном на Рисунке 2. Прибор оснащен сцинтилляционными кристаллами NaI(Tl) (активированного таллием иодида натрия) и фотомножительными трубками. Энергетическая калибровка и контроль стабильности работы системы выполнялись по контрольному источнику ^{137}Cs (Eγ=662кэВ). Измерение содержания радиойода у персонала проводилось по основному характеристическому фотопику ^{131}I (Eγ=364 кэВ) в энергетическом диапазоне от Emin = 32 кэВ до Emax = 662 кэВ, согласно руководству по эксплуатации [19].

Определение активности ЩЖ проводилось через 24–48 часов после работ с радионуклидом ^{131}I. Данный временной интервал выбран для обеспечения максимального захвата поступившего йода щитовидной железой [15]. На основе измеренной активности в ЩЖ рассчитывалась ожидаемая поглощенная доза внутреннего облучения E (50), с использованием до-

зовых коэффициентов, утвержденных в соответствии с гигиеническими нормативами Республики Казахстан [20]. Эквивалентная доза для щитовидной железы ($H_{щж}$) рассчитывалась как промежуточный этап оценки с применением взвешивающих коэффициентов для тканей согласно методологии, изложенной в Публикации 137 МКРЗ [7].



Рисунок 2. Процедура измерения йодного поглощения щитовидной железой на спектрометрическом комплексе CAPTUS 4000e.

Комплексный радиационный контроль

В ЦЯМ и О для обеспечения радиационной безопасности при работе с ^{131}I осуществляется обязательный комплекс радиационного контроля в соответствии с санитарно-эпидемиологическими требованиями [13]. Ниже приводится перечень основных компонентов радиационного контроля:

– ИДК внешнего облучения осуществляется с использованием термолюминесцентных дозиметров: DTU – для дозы всего тела, EYE-D – для дозы хрусталика глаз, Finger – для дозы кожи пальцев;

– мониторинг мощностей дозы и радиационного фона проводился непрерывно с использованием автоматизированной системы радиационного контроля СРК АТ-2327 (16 детекторов: 15 установлены в палатах, 1 – в процедурном помещении);

– контроль на рабочих местах проводился с помощью дозиметра ДКС АТ-1121. Измерения выполнялись в начале и в конце каждого рабочего дня на всех рабочих местах, связанных с обращением радиоактивного йода;

– контроль мощности дозы у пациентов осуществлялся с помощью системы измерения мощности дозы DLMon. Установлено 15 детекторов над кроватями пациентов. Система использовалась для контроля мощности дозы (МД) на расстоянии 1 метра от пациента, начиная с момента выдачи РФЛП и до выписки;

– контроль поступления радионуклида по воздуху проводился с использованием портативного расходомера-пробоотборника газоаэрозольных смесей ПВП-06 с фильтрами АФА-РСП-20. Измерения выполнялись во время выдачи радиоактивного йода в процедурном помещении для оценки возможного поступления радионуклида по воздушному пути;

– контроль поверхностного радиоактивного загрязнения персонала проводился с помощью дозиметра-радиометра МКС АТ-1117М с блоком детектирования (БД). Измерения выполнялись по окончании процедуры выдачи пациентам ^{131}I у работников, участвующих в фасовке и сопровождении пациента, включая контроль открытых участков тела, одежды и средства индивидуальной защиты (СИЗ);

– СИЗ персонала, участвующего в процессе выдачи радиофармпрепарата и сопровождения пациентов: жилет с юбкой (свинцовый эквивалент ≥ 0,25 мм Pb), односторонние и двусторонние фартуки, защитные воротники, шапочки и очки. Все СИЗ проходят проверку на эффективность свинцового эквивалента один раз в два года [13].

Радиационная безопасность при работе с высокими активностями ^{131}I со строгим зонированием помещений и наличием систем для выдержки жидких радиоактивных отходов (РАО) обеспечивалась в соответствии с санитарными правилами [21].

Статистический анализ

Статистический анализ дозиметрических данных проводился с использованием стандартных методов описательной статистики. Были рассчитаны ключевые параметры распределения – среднее арифметическое значение $\underline{x}$, а также минимальные и максимальные значения. Основной целью анализа являлось сравнение полученных фактических индивидуальных эффективных доз Е 50 и поступления активности с нормативными значениями, установленными в соответствии с гигиеническими нормативами Республики Казахстан, а также оценка соответствия дозовых нагрузок принципу оптимизации (ALARA).

Результаты

Комплексный анализ данных ИДК персонала, работающего с открытыми источниками ^{131}I, показал, что при существующей организации технологического процесса все зарегистрированные значения дозовых нагрузок находятся в пределах действующих нормативов радиационной безопасности. При этом полученные результаты позволили детально охарактеризовать структуру внешнего и внутреннего облучения персонала, а также выявить особенности распределения дозовых нагрузок в зависимости от профессиональных функций и условий работы.

По данным операционного мониторинга установлено, что средневзвешенная активность радиофармпрепарата, обрабатываемая в ходе одной смены, составляет 53,83 ГБк при проведении радионуклидной терапии и 1,64 ГБк при выполнении диагностических процедур. Эти значения отражают суммарную клиническую нагрузку отделений и не являются прямым

Таблица 1. Сравнительная оценка операционных нагрузок и внешней мощности дозы в критических точках технологического цикла (6 месяцев 2025 г.)

Профессиональная группа	Доминирующий этап работы	Средняя мощность дозы в точке измерения* (м^{3}в/ч)	Фактор, определяющий уровень нагрузки
Радиофармацевты (Группа 1)	Фасовка и выдача жидкого ^{131}I	4,66	Риск локального облучения и потенциального ингаляционного поступления.
Персонал ОРНТ (Группа 1)	Выдача РФЛП и уход за пациентами	3,34	Пребывание рядом с пациентом-источником.
Персонал ОРНД (Группа 2)	Сопровождение и укладка пациентов на ОФЭКТ/КТ	8,39 · 10-3	Внешнее облучение от пациента-источника после терапии.

* Примечание: значения МЭД получены в ходе рабочего процесса по результатам прямых измерений, выполненных показывающими дозиметрами.

показателем индивидуальной дозы персонала, формирование которой определяется временем контакта, расстоянием до источника и инженерными характеристиками помещений. Анализ мощности эквивалентной дозы (МЭД), регистрируемой персональными дозиметрами в критических точках технологического цикла, выявил ожидаемую дифференциацию дозовых нагрузок между профессиональными группами (Таблица 1).

Установлено, что средние значения МЭД у персонала ОРНД существенно ниже по сравнению с аналогичными показателями персонала ОРНТ. Данное различие обусловлено особенностями организации лечебно-диагностического процесса: персонал ОРНД контактирует с пациентами, как правило, однократно и в ограниченный промежуток времени (это сопровождения и позиционирования при выполнении ОФЭКТ/КТ), тогда как персонал ОРНТ осуществляет постоянное пребывание с пациентами в течение всего посттерапевтического периода до их выписки, включая уход, наблюдение и сопровождение, что приводит к увеличению времени радиационного воздействия.

При этом зарегистрированные значения мощности дозы выражены в микрозивертном диапазоне и при пересчете на годовую эффективную дозу не приводят к превышению установленного предела 20 мЗв. Результаты мониторинга дозовой обстановки в «грязной зоне» отделения радионуклидной диагностики показали, что средние значения мощности дозы в воздухе составляют 2,46 мкЗв/ч на третьи сутки и 8,39 мкЗв/ч на четвертые сутки после проведения радиойодтерапии, что соответствует ожидаемым уровням внешнего облучения от пациентов-источников и не выходит за рамки санитарных норм.

Для оценки внутреннего облучения персонала проведен ретроспективный анализ данных СИЧ за период 2022–2025 гг. Сопоставление среднегодовых значений активности ^{131}I, зарегистрированной в щитовидной железе, с нормативной величиной предела годового поступления (ПГП = 2,6 МБк/год) показало следующую динамику (Таблица 2).

Таблица 2. Среднегодовая активность ^{131}I в щитовидной железе персонала

Период	Среднегодовая активность, кБк
2022 год	0,068
2023 год	0,151
2024 год	1,522
2025 год	4,837

Полученные данные свидетельствуют, что даже максимальное зарегистрированное среднегодовое значение активности ^{131}I в щитовидной железе персонала составляет менее 0,3 % от установленного предела годового поступления, что подтверждает отсутствие превышений нормативных уровней и наличие значительного запаса по радиационной безопасности. Визуализация динамики (Рисунок 3) демонстрирует, что нормативный ПГП находится за пределами используемого масштаба оси, что подчеркивает его ограниченную чувствительность к регистрации малых, но систематически повторяющихся поступлений радионуклида, представляющих интерес преимущественно с позиций оптимизации условий труда.



Рисунок 3. Динамика среднегодовой активности ^{131}I в щитовидной железе персонала в сравнении с нормативами

Детализированный анализ данных спектрометрии излучения человека показал, что низкоуровневые значения активности ^{131}I, регистрируемые у части пер-

сонала ОРНД, вероятнее всего, формируются за счет вторичного присутствия радионуклида в клинической среде при работе с пациентами в посттерапевтический период. Это подтверждается выявлением следовых уровней активности в щитовидной железе медицинских сестер при отсутствии непосредственного контакта с жидкой формой ^{131}I. Возможным объяснением таких фоновых величин является естественное выведение крайне малых количеств радиоактивного йода пациентами с выдыхаемым воздухом и кожными выделениями во время диагностических процедур. Согласно международным рекомендациям МАГАТЭ и МКРЗ, подобные процессы рассматриваются как ожидаемое сопутствующее явление при работе с летучими радионуклидами и не интерпретируются как индикатор радиационного риска или несоответствия требованиям радиационной безопасности [16].

Анализ индивидуальных дозиметрических показателей

В продолжение анализа общих дозиметрических характеристик была выполнена оценка индивидуальных наблюдений, направленная на выявление роли физиологических факторов и состояния щитовидной железы в формировании низкоуровневой инкорпорации ^{131}I у персонала. Представленные ниже клинические случаи не рассматриваются как отклонения от норм радиационной безопасности, а используются в качестве иллюстрации индивидуальной вариабельности показателей ИДК при сопоставимых условиях профессиональной деятельности.

Случай 1 *(Рисунок 4). Особенности показателей ИДК при постоянной заместительной гормональной терапии.*

Сотрудник с установленным диагнозом гипотиреоза, получающий постоянную заместительную терапию левотироксином (Эутирокс 75 мкг). Заместительная гормональная терапия направлена на компенсацию дефицита тиреоидных гормонов и снижение стимуляции щитовидной железы тиреотропным гормоном, что, как правило, сопровождается уменьшением захвата йода. Вместе с тем по данным дозиметрического контроля в отдельные периоды регистрировалось поступление ^{131}I в щитовидную железу с максимальным значением активности 4,990 кБк (январь). Данный результат указывает, что даже на фоне стабильной заместительной терапии сохраняется физиологическая способность щитовидной железы к захвату йода, что имеет значение для корректной интерпретации индивидуальных дозиметрических данных. Наблюдение подчеркивает обоснованность регулярного мониторинга для всего персонала группы А, включая сотрудников, находящихся на гормональной коррекции.

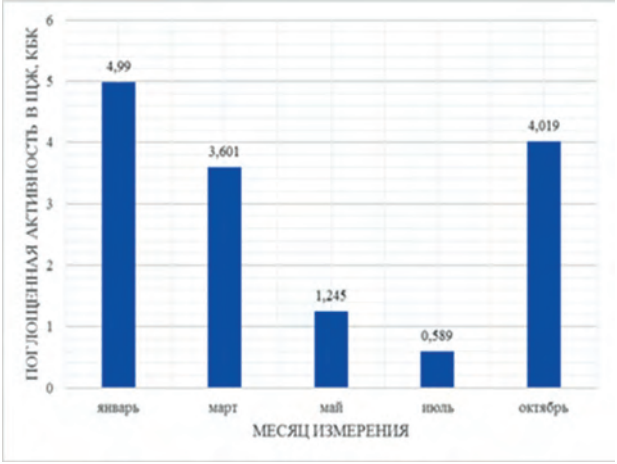


Рисунок 4. Динамика значений активности ^{131}I в щитовидной железе для Сотрудника №1

Случай 2 *(Рисунок 5). Особенности показателей индивидуального дозиметрического контроля при временной коррекции гормонального статуса*

Сотрудник с гипотиреозом, получавший левотироксин (Эутирокс 25 мкг) в течение ограниченного периода (три месяца с июля по сентябрь). По результатам ИДК зафиксировано кратковременное увеличение активности ^{131}I в щитовидной железе с пиковым значением 5,392 кБк в июне, совпадающее по времени с последующим периодом изменения режима терапии. В дальнейшем, после завершения курса лечения, отмечено повторное, но менее выраженное увеличение активности (2,667 кБк в октябре). Подобная динамика отражает влияние гормональной регуляции функции щитовидной железы на захват йода и свидетельствует о чувствительности показателей ИДК к изменениям эндокринного статуса. В условиях профессионального контакта с ^{131}I это требует учета клинического фона при интерпретации результатов мониторинга, но не указывает на превышение нормативных уровней.

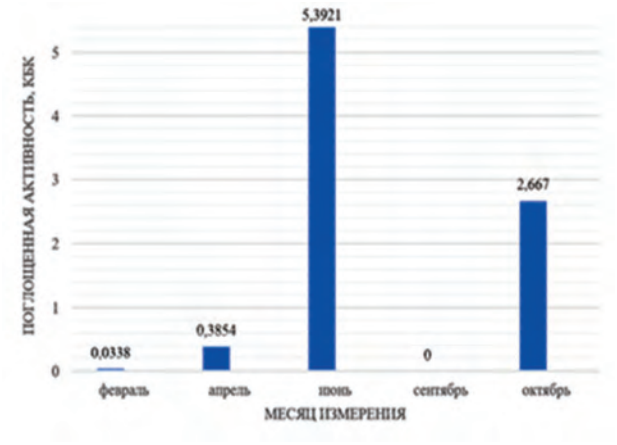


Рисунок 5. Динамика значений активности ^{131}I в щитовидной железе для Сотрудника №2

Случай 3 *(Рисунок 6). Особенности показателей индивидуального дозиметрического контроля при воспалительных изменениях щитовидной железы.*

Клинический фон сотрудника №3 связан с проведенным углубленным обследованием функции щитовидной железы, по результатам которого выявлены признаки тиреоидита (аутоиммунного воспалительного процесса). По данным индивидуального дозиметрического контроля за последние 6 месяцев зарегистрировано увеличение измеренной активности ^{131}I в щитовидной железе с максимальным значением 48,536 кБк (октябрь). Выявленные воспалительные изменения ткани щитовидной железы могут сопровождаться повышенной способностью органа к захвату йода, что является вероятным объяснением наблюдаемой динамики показателей. Следует подчеркнуть, что даже при данном уровне активности значения остаются существенно ниже установленного предела годового поступления и не приводят к увеличению годовой эффективной дозы.

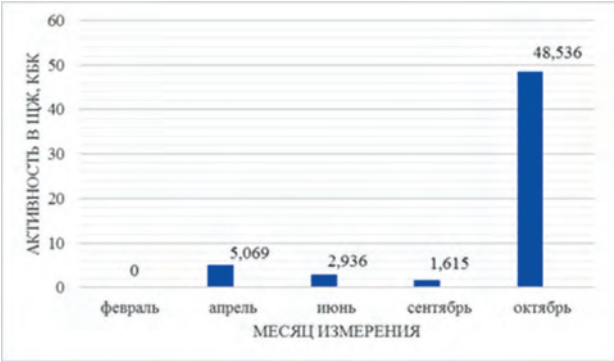


Рисунок 6. Динамика значений активности ^{131}I в щитовидной железе для Сотрудника №3

Проведенный анализ показал, что вариабельность показателей индивидуального дозиметрического контроля в большей степени обусловлена функциональным состоянием щитовидной железы и клиническими особенностями персонала, чем различиями во внешней дозовой нагрузке при соблюдении регламентированных условий труда. Представленные клинические наблюдения подтверждают влияние эндокринного статуса, характера и стабильности заместительной гормональной терапии, а также наличия воспалительных изменений ткани органа на уровни регистрируемой активности ^{131}I. Полученные данные подчеркивают значимость учета клинического фона при интерпретации результатов ИДК и подтверждают роль планового медицинского наблюдения как составной части системы радиационной защиты.

Обсуждение

Проведенное исследование индивидуальных дозиметрических показателей персонала, работающего с ^{131}I в отделениях радионуклидной терапии и радионуклидной диагностики, показало, что эффективные дозы во всех наблюдаемых случаях соответствуют установленному годовому пределу (20 мЗв). Полученные данные подтверждают, что действующая система радиационной защиты обеспечивает стабильное соблюдение нормативных требований и поддерживает профессиональные дозовые нагрузки на уровнях, существенно ниже предельных значений.

Научная значимость настоящего исследования заключается не в выявлении превышений, а в более глубоком анализе факторов, формирующих индивидуальные показатели дозиметрического контроля в условиях клинической практики. В частности, показано, что при формальном соблюдении нормативных ограничений вариабельность показателей ИДК определяется не только особенностями профессиональной деятельности, но и индивидуальными физиологическими и клиническими характеристиками персонала.

Отдельного внимания заслуживает анализ применимости нормативной величины предела годового поступления (ПГП) для задач практической оптимизации. Поскольку фактически регистрируемые уровни активности ^{131}I находятся на порядки ниже установленного ПГП, данная величина выполняет свою функцию как защитный норматив, однако обладает ограниченной информативностью в качестве оперативного инструмента для реализации принципа оптимизации радиационной защиты. В этой связи представляется целесообразным рассматривать индивидуальный дозиметрический контроль не как механизм выявления превышений, а как инструмент наблюдения и анализа низкоуровневых, физиологически обусловленных вариаций. Структурный анализ дозовых нагрузок показал, что распределение доз внутри персонала группы А не является полностью однородным, что соответствует данным международных исследований. Небольшие различия между профессиональными группами обусловлены характером выполняемых функций, прежде всего длительностью и частотой контакта с пациентами в первые часы после введения радиофармацевтического препарата. При этом выявленные особенности не выходят за рамки ожидаемых и не сопровождаются увеличением годовой эффективной дозы.

Анализ клинических наблюдений продемонстрировал, что функциональное состояние щитовидной железы и особенности гормональной регуляции оказывают значимое влияние на показатели внутреннего облучения, даже при сопоставимых условиях труда. Заместительная гормональная терапия снижает, но не полностью исключает физиологическую способность щитовидной железы к захвату йода, а воспалительные изменения ткани органа могут сопровождаться более выраженной вариабельностью показателей ИДК. Эти наблюдения подчеркивают необходимость учитывать клинический фон персонала при интер-

претации результатов дозиметрического контроля и подтверждают роль планового медицинского наблюдения как важного элемента системы радиационной защиты. Таким образом, результаты исследования расширяют представления о факторах, формирующих индивидуальные дозиметрические показатели, и подчеркивают, что эффективный подход, основанный на оптимизации дозовых нагрузок в клинических условиях, требует не только соблюдения нормативов, но и взвешенной интерпретации данных с учетом физиологических особенностей персонала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ индивидуального дозиметрического контроля персонала, работающего с ^{131}I, показал, что действующая система радиационной защиты Центра ядерной медицины и онкологии области Абай обеспечивает надежное соблюдение международных и национальных требований и поддерживает профессиональные дозовые нагрузки значительно ниже установленных пределов. Это свидетельствует о корректной организации рабочих процессов и эффективности базовых мер радиационной безопасности. Выявленные в ходе исследования индивидуальные колебания активности ^{131}I в щитовидной железе персонала носят характер низкоуровневых, контролируемых величин и не оказывают существенного влияния на годовую эффективную дозу. Эти колебания отражают, прежде всего, индивидуальные особенности функции щитовидной железы, характер гормональной регуляции и клинический фон сотрудников, а также специфику кратковременных контактов с пациентами в первые часы после диагностических и терапевтических процедур. По данным международных публикаций, подобные наблюдения являются ожидаемыми при работе с радиоактивным йодом и не рассматриваются как индикатор повышенного радиационного риска.

Вместе с тем, полученные результаты указывают на перспективные направления для дальнейшего совершенствования системы радиационной защиты, направленного на повышение ее устойчивости и предсказуемости. К таким направлениям относятся мягкая оптимизация инженерных решений (корректировка режимов воздухообмена и отрицательного давления в отдельных помещениях), а также развитие практики интерпретации данных ИДК с учетом клинического статуса персонала. Подобные меры не направлены на устранение выявленных угроз, а служат инструментом дополнительного повышения комфорта и технологической стабильности работы подразделений. В целом результаты исследования подтверждают, что индивидуальный дозиметрический контроль является не только регуляторным, но и аналитическим инструментом, позволяющим глубже понимать механизмы формирования дозовых нагрузок и использовать полученные данные для планомерной оптимизации рабочих процессов в рамках принципа ALARA. Реализация предложенных подходов будет способствовать дальнейшему укреплению системы радиационной безопасности и формированию устойчивой, научно обоснованной модели защиты персонала в условиях современной ядерной медицины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rais J., Gambhir S., Dixit M. The role of 131I in the treatment and management of thyroid cancer // Current Radiopharmaceuticals – 2026 – 19 (1) – art. no. 100009. doi: 10.1016/j.craph.2025.100009
2. F. Eilsberger, A. Pfestroff // Theranostics in thyroid cancer - PET Clin. – 2021. - 16 (3) - pp. 375-382. doi: 10.1016/j.cpet.2021.03.007
3. Fakih TM, Novitasari D, Syaifudin M, Meiyanto E, Astirin OP, Mohd Gazzali A, Muchtaridi M. Role of Radioiodine in Cancer Therapy: A Review of the Design and Challenges in Selecting Radioligands from Natural Sources. // Drug Des Devel Ther. – 2025 – 19 – PP. 8009-8039. doi: 10.2147/DDDT.S524612.
4. Liu G, Li Y, Zhang H, Zhang X, Liu YY, Wu XQ, Niu LM, Zhang R. Thyroid dose assessments due to inhalation of 131I for nuclear medicine workers. // Front Public Health. – 2022. - 10:1027782. doi: 10.3389/fpubh.2022.1027782.
5. The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP publication 103 // Ann ICRP. – 2007. - 37(2-4) - 1-332. doi: 10.1016/j.icrp.2007.10.003. PMID: 18082557.
6. Krajewska G, Krajewski P. Evaluation of internal exposure of nuclear medicine staff working with radioiodine in Poland. // Int J Occup Med Environ Health. – 2023 - 36(5) – PP. 587-595. doi: 10.13075/ijomeh.1896.02136.
7. ICRP, 2017. Occupational Intakes of Radionuclides: Part 3. ICRP Publication 137. Ann. ICRP 46(3/4). https://www.icrp.org/page.asp?id=5
8. ICRP, 2015. Occupational Intakes of Radionuclides: Part 1. ICRP Publication 130. Ann. ICRP 44(2). https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1177/ANIB_44_2
9. Radiation Protection and Safety in Medical Uses of Ionizing Radiation, IAEA Safety Standards, safety standards series, ISSN 1020-525X ; no. SSG-46, IAEA, Vienna, 2018 https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/PUB1775_web.pdf
10. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources, effects and risks of ionizing radiation UNSCEAR 2024 Report. // ANNEX A: Second primary cancer after radiotherapy. - Volume I https://www.unscear.org/unscear/uploads/documents/unscear-reports/UNSCEAR_2024_Report_Vol.I.pdf
11. Mench A, Winters C, Mittra E, Szidonya L, Hess C, Barbon D, Mallak N. Navigating Radiation Safety After Radiopharmaceutical Therapies: Proposed Workflow and Essential Guidelines for Nonspecialists. // J Nucl Med. – 2025. – 66(7) – P. 990-994. doi: 10.2967/jnumed.124.268522.
12. О радиационной безопасности населения : закон Республики Казахстан от 23 апреля 1998 года № 219-I (с изменениями и дополнениями по состоянию на 2025 г.). – Текст : электронный // Информационно-правовая система нормативных правовых актов РК «Әділет». – URL: adilet.zan.kz_ (дата обращения: 18.12.2025).

13. Об утверждении Санитарных правил «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности» : приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 15 декабря 2020 года № ҚР ДСМ-275/2020 (с изменениями и дополнениями по состоянию на 2025 г.). – Текст : электронный // Информационно-правовая система нормативных правовых актов РК «Әділет». – URL: adilet.zan.kz (дата обращения: 18.12.2025).
14. ICRP, 2015. Radiation Dose to Patients from Radiopharmaceuticals: A Compendium of Current Information Related to Frequently Used Substances. ICRP Publication 128. – Ann. ICRP 44(2S).
15. Радиационная защита и безопасность источников излучения: Международные основные нормы безопасности : серия норм МАГАТЭ по безопасности № GSR Part 3. – Вена : МАГАТЭ, 2014. – 519 с.
16. Radiation Protection and Safety in Medical Uses of Ionizing Radiation: Specific Safety Guide No. SSG-46. – Vienna: International Atomic Energy Agency (IAEA), 2019. – P. 318
17. Yoshitomi H, Nishino S, Tanimura Y, Takahashi M. A study of a calibration technique for a newly developed thyroid monitor and its uncertainties due to body size for radioiodine measurements. // Radiat Meas. – 2020 - 133:106279. doi: 10.1016/j.radmeas.2020.106279.
18. Struelens L, Aalbersberg E, Beels L, Cherbuin N, D'Asseler Y, De Monte F. [et all.] How much do 68Ga-, 177Lu- and 131I-based radiopharmaceuticals contribute to the global radiation exposure of nuclear medicine staff? // EJNMMI Phys. – 2024 - 11(1):95. doi: 10.1186/s40658-024-00695-3.
19. CAPTUS 4000e Thyroid Uptake System. Operator's Manual: [Руководство оператора системы захвата щитовидной железы CAPTUS 4000e]. – Ramsey, NJ: Capintec, Inc., 2015. – P. 240
20. Об утверждении Гигиенических нормативов к обеспечению радиационной безопасности : Приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 2 августа 2022 года № ҚР ДСМ-71. – Текст : электронный // Информационно-правовая система нормативных правовых актов РК «Әділет». – URL: adilet.zan.kz (дата обращения: 18.12.2025).
21. Об утверждении Санитарных правил «Санитарно-эпидемиологические требования к радиационно-опасным объектам» : приказ Министра здравоохранения Республики Казахстан от 25 августа 2022 года № ҚР ДСМ-90. – Текст : электронный // Информационно-правовая система нормативных правовых актов РК «Әділет». – URL: https://adilet.zan.kz/rus/docs/V2200029292 (дата обращения: 18.12.2025).

РАДИОНУКЛИДТІК ТЕРАПИЯ ЖӘНЕ ДИАГНОСТИКА ЖАҒДАЙЫНДА ^{131}I-МЕН ЖҰМЫС ІСТЕЙТІН ПЕРСОНАЛДЫҢ ЖЕКЕ ДОЗИМЕТРИЯЛЫҚ БАҚЫЛАУ ТИІМДІЛІГІН БАҒАЛАУ: РЕТТЕУШІ ШЕКТЕУЛЕРДІ ТАЛДАУ ЖӘНЕ КӘСІБИ ТӘУЕКЕЛДЕРДІ ТӨМЕНДЕТУ

А. К. Дауменова[1], С. З. Танатаров[1], Б. Ж. Атантаева[1], М. Т. Идинов[1,2], Д. Н. Адильбаев[1], Б. Е. Дауменов[1,2], Р. Р. Ролланұлы[1], Л. Б. Кенжина[3]*

[1] Абай облысының Ядролық медицина және онкология орталығы, Семей, Қазақстан,
[2] Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан,
[3] Радиациялық қауіпсіздік және экология институтының филиалы, Курчатов, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail:laurakenzhina@yandex.kz*

Бұл жұмыста радионуклидтік терапия және диагностика жағдайында радиоактивті йод-131 (^{131}I)-мен жұмыс істейтін А санатындағы персоналдың (n = 20) жеке дозалық жүктемелерінің қалыптасу ерекшеліктері зерттелді. Зерттеудің мақсаты – Абай облысының Ядролық медицина және онкология орталығының нақты клиникалық тәжірибесінде сыртқы және ішкі сәулелендіруді талдау кезінде жеке дозиметриялық бақылаудың ақпараттық құндылығын бағалау. Жеке дозиметриялық бақылау деректері мен адам сәулеленуін спектрометриялық өлшеу нәтижелеріне негізделген ретроспективтік талдау арқылы персоналдың қалқанша безіндегі ^{131}I белсенділігінің өзгергіштігі және оның жылдық тиімді дозаның қалыптасуына қосатын үлесі зерделенді. Радиациялық қауіпсіздік регламенттері сақталған жағдайда кәсіби дозалық жүктемелер белгіленген нормативтік шектерден едәуір төмен деңгейде қалатыны көрсетілді. Сонымен қатар ішкі сәулелену көрсеткіштеріндегі айырмашылықтар кәсіби қызмет жағдайларына қарағанда, қалқанша без функциясының жеке клиникалық-физиологиялық ерекшеліктерімен тығызырақ байланысты екені анықталды. Алынған нәтижелер жеке дозиметриялық бақылауды тек реттеуші құрал ретінде ғана емес, сонымен қатар дозалық жүктемелердің қалыптасу механизмдерін тереңірек түсіндіруге және ALARA қағидаты аясында радиациялық қорғаныс жүйесін одан әрі оңтайландыру бағыттарын негіздеуге мүмкіндік беретін аналитикалық құрал ретінде қарастыруға болатынын көрсетеді.

Түйін сөздер: *қалқанша без, радиоактивті йод (^{131}I), радиойодтерапия, жеке дозиметриялық бақылау, радиациялық қауіпсіздік, сәулелену дозасы, радионуклидтік диагностика, персоналдың дозалық жүктемелері, ALARA.*

ASSESSMENT OF THE EFFECTIVENESS OF INDIVIDUAL DOSIMETRIC CONTROL OF PERSONNEL WORKING WITH ^{131}I UNDER CONDITIONS OF RADIONUCLIDE THERAPY AND DIAGNOSTICS: ANALYSIS OF REGULATORY LIMITATIONS AND REDUCTION OF OCCUPATIONAL RISKS

A. K. Daumenova[1], S. Z. Tanatarov[1], B. Zh. Atantaeva[1], M. T. Idinov[1,2], D. N. Adilbaev[1], B. E. Daumenov[1,2], R. Rollanuly[1], L. B. Kenzhina[3]*

[1] Center for Nuclear Medicine and Oncology, Abai Region Health Department, Semey, Kazakhstan
[2] Shakarim University, Semey, Kazakhstan
[3] Branch of the Institute of Radiation Safety and Ecology, National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan

** E-mail for contacts: laurakenzhina@yandex.kz*

This study investigates the characteristics of individual dose formation in Category A personnel (n = 20) working with radioactive iodine-131 (^{131}I) under conditions of radionuclide therapy and diagnostics. The aim of the study was to assess the informative value of individual dosimetric monitoring for the analysis of both external and internal exposure in the real clinical practice of the Center of Nuclear Medicine and Oncology of the Abai Region. Based on a retrospective analysis of individual dosimetric monitoring data and in vivo spectrometry measurements, the variability of ^{131}I activity in the thyroid gland of personnel and its contribution to the annual effective dose were evaluated. It was demonstrated that, when radiation safety regulations are complied with, occupational dose levels remain significantly below established regulatory limits. At the same time, differences in internal exposure indicators were found to be more strongly associated with individual clinical and physiological characteristics of thyroid function than with the conditions of professional activity. The obtained results demonstrate that individual dosimetric monitoring can be considered not only a regulatory tool but also an analytical instrument that enables deeper interpretation of dose formation mechanisms and supports the justification of further optimization of radiation protection systems in accordance with the ALARA principle.

Keywords*: thyroid gland, radioactive iodine (^{131}I), radioiodine therapy, individual dosimetric monitoring, radiation safety, radiation dose, radionuclide diagnostics, occupational dose exposure, ALARA.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-67-73
УДК 54.19

STUDY OF THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF THE MECHANICALLY ACTIVATED SYSTEM Pd-Ti-Mg

Sh. R. Kurbanbekov[1], M. K. Skakov[2], A. B. Tokezhanov[2]*, Yu. O. Amangeldieva[1]

[1] Khoja Ahmed Yasawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan
[2] Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

** E-mail for contacts: tokezhanov1995@mail.ru*

This work examines the structural–phase state and microstructural organization of mechanically activated ternary Pd-Ti-Mg powders as candidate materials for solid-state hydrogen storage. Elemental powders were processed by high-energy planetary milling (Pulverisette 7, 500 rpm; BPR=10:1) in Ar. X-ray diffraction (Cu Kα) reveals fcc-Pd (Fm-3m, a=3.887 Å), α-Ti (hcp, $P6_3/mmc$, a=2.950 Å, c=4.681 Å), a metastable fcc-Ti fraction (Fm-3m, a=4.060 Å), and minor hcp-Mg (P63/mmc, a=3.209 Å, c=5.211 Å); no distinct intermetallic peaks are resolved at the bulk level. Laser diffraction shows a multimodal size distribution with D10≈5 μm, D50≈20 μm, D90≈50 μm (span≈2.25), a fine sub-5 μm mode, and a coarse 300-600 μm tail attributed to Mg. SEM-EDS mapping evidences a mosaic microstructure: isometric Pd-rich domains (~10-60 μm), platy Ti-rich fragments (~20–80 μm), local Pd-Ti colocalization at interfaces (interpreted as a prereaction state for Pd-Ti intermetallics), and predominantly intergranular, dispersed Mg. The combined data indicate abundant high-energy interfaces and shortened diffusion paths created by mechanical activation, which are favorable for accelerating (de)hydrogenation while avoiding premature formation of bulk intermetallics. The results provide a microstructure-guided route to tune capacity, kinetics, and cycling stability via controlled milling parameters and targeted thermal schedules that promote beneficial Pd↔Ti interfacial reactions while limiting Mg segregation and oxidation.

Keywords: *Pd-Ti-Mg, mechanical activation, XRD; SEM-EDS, granulometry, interphase boundaries, hydrogen storage.*

Introduction

Contemporary research in hydrogen energy focuses on developing materials that provide efficient solid-state storage and transportation of hydrogen. Intermetallic and nanostructured systems attract attention due to their high capacity and stability in cyclic absorption/desorption processes [1-3]. In particular, alloys with rare-earth metals, titanium and aluminum compounds, as well as carbon nanomaterials, show encouraging results. Achieving the target characteristics requires a deep understanding of the structural-phase state and physicochemical properties of such materials, as well as optimization of synthesis and post-processing methods to improve specific capacity, (de)hydrogenation kinetics, and durability [4,5].

When choosing a material for hydrogen storage, the following key parameters are usually considered: operating temperatures and pressures, reaction rate, and sorption capacity [6-10]. In this regard, as noted above, the creation of new materials for hydrogen energy requires detailed investigation of physical and mechanical properties, as well as complex processes occurring both in the bulk of the material and on its surface. Although numerous experimental studies have been reported, the theoretical understanding of the influence of alloying additions on the hydrogen absorption process in alloys is still insufficiently developed [11-14]. In this context, palladium and its alloys have traditionally been considered benchmark materials due to their high hydrogen permeability and pronounced catalytic properties. Palladium possesses several exceptional properties that allow it to be integrated into various hydrogen technologies. Pd is considered a unique material with a strong affinity for hydrogen, owing to both its catalytic and hydrogen-absorbing properties [15], and it plays a key role in the hydrogen economy [16]. One of the promising intermetallic systems for applications in hydrogen energy is the ternary Pd-Ti-Mg system. Interest in these materials is driven by their unique hydrogen absorption properties, as well as the possibility of their use for hydrogen storage and in fuel cells. Extensive studies of Pd hydrides have been conducted in various areas of fundamental science and engineering. An important characteristic of palladium is the ability to form hydrides of composition PdH_x (where $0 < x < 1$), which makes it one of the prime candidates for the development of hydrogen storage devices. Unlike their bulk counterparts, nanostructured materials appear to exhibit faster charge and discharge kinetics, longer lifetimes, and size-tunable thermodynamics [17]. Also, Mg-based materials, owing to their high theoretical capacity (7.6 wt.% for MgH_2), are considered promising candidates for hydrogen storage [18]. At the same time, they require modifications of crystal chemistry and defect structure in order to accelerate mass transport and lower the decomposition temperature of the hydride. Additional advantages of magnesium hydride include the abundance and low cost of Mg, its non-toxicity, and its low atomic and molar mass [19]. Titanium is widely investigated as an effective catalytic additive to MgH_2-based systems

[20-26]. It is known that in multicomponent systems of the $Mg_xTi_yH_z$ type, improved thermodynamic and kinetic parameters of (de)hydrogenation are achieved compared to the individual hydrides of Mg and Ti: for a number of compositions, hydrogen release is observed at lower desorption temperatures from the solid phase [27,28]. In this case, titanium is a suitable element not only as an activator of molecular hydrogen dissociation on the surface, but also due to its low reactivity toward Pd and Mg even at elevated temperatures; it promotes the formation of beneficial interfaces without excessive formation of secondary intermetallics and can serve as a diffusion "bridge" for H atoms [29-31].

From a mechanistic point of view, in ternary Pd-Ti-Mg systems a key role is played by the engineering of interphase boundaries and defect states. Palladium ensures rapid surface dissociation of molecular hydrogen and the delivery of atomic H to interfaces; titanium, possessing low chemical activity toward Mg and Pd, prevents the formation of "dead-end" phases, while simultaneously acting as a trap for H and as nucleation centers for hydrides. Magnesium serves as the main bulk reservoir, where hydrogen diffusion is governed by dislocation density, grain size, the degree of microstructural heterogeneity, and the presence of elastic lattice strains. Mechanical activation creates a combination of fine comminution, high-angle misorientations, supersaturation of solid solutions, and metastable intermetallics; collectively, this reduces diffusion paths, increases the fraction of high-energy grain boundaries, and facilitates the transition states required for (de)hydrogenation [32]. For the binary Mg-Pd subsystem, the possibility of forming intermetallic phases (Mg_6Pd, $Mg_{0.9}Pd_{1.1}$., etc.) has been demonstrated, which substantially influence hydrogen-absorbing properties; stable phases are observed already at the stage of mechanical alloying according to XRD data [33]. The addition of Ti further lowers the energy barrier for hydrogen diffusion and accelerates hydride formation; Ti-containing additives in MgH_2 systems improve the kinetics and enhance cyclic stability. In the powdered ternary system, this manifests as a combination of: (i) catalytic Pd nodes for H_2 dissociation; (ii) Ti-enriched interfaces facilitating H transport and partially gettering oxygen; (iii) an Mg matrix as the main bulk reservoir, in which shortened diffusion paths and a high defect fraction accelerate (de)hydrogenation.

In this context, mechanical activation of Pd-Ti-Mg appears particularly attractive: it enables far-from-equilibrium states with fine dispersity (tens to hundreds of nanometers), a high defect fraction, and a developed interphase contact Pd↔Ti↔Mg at moderate processing costs and without prolonged high-temperature treatments. Moreover, fine tuning of the processing parameters (mill speed and energy, time, BPR, atmosphere, interval/pause milling) makes it possible to control the competition between fragmentation and cold welding, regulate the rate of formation of Mg-Pd intermetallics, and the distribution of Ti.

Based on the outlined premises, the aim of the present work is to investigate the structural–phase state and its evolution after mechanical activation of Pd-Ti-Mg system powders as a candidate material for solid-state hydrogen storage and transportation. The focus is on the role of Pd/Ti/Mg interphase boundaries, the formation of intermetallic constituents and their contribution to the thermodynamics and kinetics of (de)hydrogenation, as well as the potential for subsequent optimization of synthesis and processing regimes to achieve the required balance of capacity, rate characteristics, and long-term stability.

Materials and methods

The powder mixtures studied in this work were fabricated from elemental powders of Pd, Ti, and Mg with particle sizes <50 μm and a purity of 99%, obtained from Hebei Suoyi New Material Technology, Hebei Province, China. According to the manufacturer's technical datasheet, the initial powders had a particle size of less than 30 μm. The use of micron-sized tungsten carbide powders was due to the need to form a fine-grained structure capable of improving the strength characteristics of the resulting hard alloys.

For mechanical activation, ~9 g of the pre-prepared charge was loaded into a 45 mL stainless-steel vessel with stainless-steel milling balls (10 mm in diameter) at a ball-to-powder mass ratio of 10:1. Loading was carried out in an argon glove box VGB-3C to avoid oxidation. The vessel was sealed and mounted on a Pulverisette 7 Premium Line planetary micro mill, Fritsch GmbH, Germany. Grinding was performed at a rotation speed of 500 rpm. This speed, according to the literature, is optimal for efficient mechanical alloying without excessive cold welding or risk of ignition, providing a high-energy impact regime sufficient for particle fragmentation and alloying at a controlled temperature.

Surface morphology was studied using high-resolution scanning electron microscopy (SEM, Tescan Mira). The obtained micrographs enabled visualization of particle aggregation and shape characteristics. To determine the phase composition of the Pd-Ti-Mg powder mixtures after mechanochemical activation, X-ray phase analysis was performed using an XpERT-PRO Panalytics diffractometer with a (Cu) Kα radiation source (λ = 1.5406 Å) in the 2θ range of 20° to 90° at room temperature. The particle size distribution of the powders was measured using laser diffraction with an automated particle size analyzer (Analysette-22 NeXT Nano, Fritsch, Germany), based on the principles of measuring the intensity of scattered radiation induced by particles of various diameters. Measurements were carried out in a liquid dispersion medium with ultrasonic treatment to break up agglomerates and obtain a representative distribution.

Results and discussion

On the obtained diffraction pattern (CuK_α, 2θ≈30-90°), a set of reflections is recorded that can be confidently indexed to the elemental metal phases of the Pd-Ti-Mg system (Figure 1). The highest intensity is shown by the peak in the region of 2θ≈40° (narrow, with a high signal-to-background ratio), corresponding to the (111) reflection of fcc palladium (Fm-3m, a=3.887 Å). Additional palladium reflections are traced in the regions 2θ≈46-47° ((200)), 67-69° ((220)), 81-83° ((311)), 85-87° ((222)), which is consistent with the JCPDS reference cards for fcc-Pd. The intensity ratios of the Pd reflections are close to the tabulated values, and there are no signs of pronounced texture (preferred orientation).

Titanium is present in two modifications. First, a cubic Ti phase is identified (denoted as Ti_c), interpreted as a metastable fcc modification (Fm-3m, a=4.060 Å), the formation of which is possible as a result of high-energy mechanical activation/mechanical alloying. Its reflections overlap the regions 2θ≈41-42° ((200)), ≈70° ((220)) and ≈82° ((311)), partially superimposing on the Pd peaks and contributing to the observed shoulders/asymmetry of the profiles. Second, the hexagonal α-form of titanium is present (Mg-type structure, $P6_3/mmc$, a=2.950 Å, c=4.681 Å): characteristic reflections are recorded in the regions 2θ≈35-36° ((100)), 38-39° ((002)) and 40-41° ((101)), where they partially coincide with the strong (111) Pd. This overlap explains the slight asymmetry of the main peak at ~40° and the presence of weak satellite maxima.

Magnesium is identified as a hexagonal phase (Mg-type structure, $P6_3/mmc$, a=3.209 Å, c=5.211 Å). For it, the (100) reflection is expected in the region of 2θ≈32-33°, (002) ~34-35°, (101) ~36-37°, as well as higher-angle (102), (110), (103) and others. Within the working scanning range, weak Mg peaks are visible on the low-angle edge (starting at approximately 32-33°) and several low-intensity maxima in the interval 58-75°, which is consistent with a small fraction of magnesium and the comparatively low scattering coefficient for a light element.

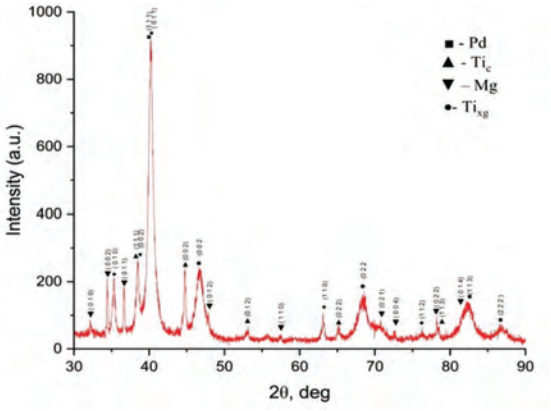


Figure 1. X-ray powder diffraction pattern of the Pd-Ti-Mg system

From the Q3(x) curve, the characteristic quantile diameters are determined: D10≈5 μm, D50≈20 μm, D90≈50 μm, which corresponds to a fairly wide, polydisperse system with span=(D90-D10)/D50≈2.25. The main contribution to the volume (≈70-80%) is formed by particles of the mid-size class 10-40 μm; the histogram in this zone is close to log-normal and shows a pronounced maximum around 15-25 μm. This interval is typical for the initial Pd and Ti powders and provides an acceptable compromise between bulk density and specific surface area. In the 0.8-5 μm region, a fine, low-intensity mode is recorded. Its origin may be associated with finely dispersed Pd/Ti fragments formed during sieving, transportation, or initial mechanical treatment, as well as with partial breakup of agglomerates in the analyzer's dispersing medium. The noted fine fraction increases the specific surface area and reactivity of the mixture; however, it can worsen rheology (caking, dusting) and accelerate oxidation of the active components. At the opposite end of the scale, a narrow coarse-grained mode of ~300-600 μm is observed (cumulative increment ≈5-10%). Taking into account particle morphology and density, it is reasonable to attribute it to the initial Mg powder. The presence of such a "tail" leads to bi-/multimodality of the mixture and potential segregation during storage and feeding (separation by fractions and density), and in mechanical activation processes to nonuniform transfer of impact energy: large Mg particles act as "hard inclusions," locally intensifying comminution, but at the same time worsening reproducibility and increasing the risk of cold welding.

The Q3(x) curve reaches a "plateau" around 50 μm (≈90-95% of the volume) and then makes a second step in the 300-600 μm zone, which is in good agreement with the visually multimodal histogram (Figure 2). There are practically no significant signs of oversized particles >1 mm; the upper tail is cut off near 1-1.5 mm.

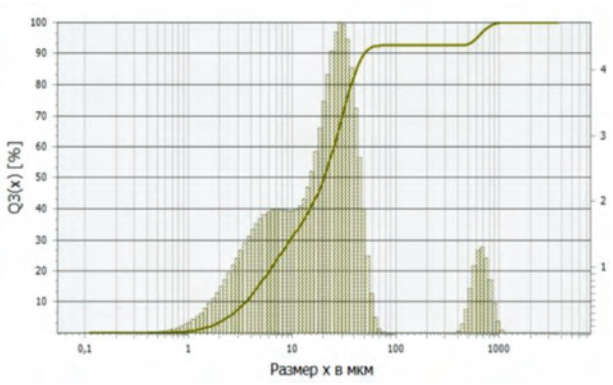


Figure 2. Particle size distribution of the Pd-Ti-Mg system

SEM-EDS mapping (Figure 3) demonstrates pronounced phase heterogeneity of the initial mixture, consistent with the results of X-ray phase analysis. Palladium forms compact isometric domains about 10-60

μm in size with smooth boundaries and limited intradomain variability of the Pd Lα1 intensity, which indicates a nearly single-phase nature of these areas. Titanium, in contrast, is represented by platy-scaly fragments of 20-80 μm, often forming packets with partial mutual overlap, which is typical of mechanically deformed hcp-Ti particles. Comparison of the Pd and Ti channels reveals regions of spatial overlap of signals, interpreted as zones of close interfacial contact. Given the thermodynamic stability of Pd-Ti intermetallics (PdTi, Pd2Ti, Pd3Ti), such colocalization can be considered a prereaction state, where the nucleation of ordered compounds is limited by small sizes and volume fraction and therefore does not manifest itself as separate lines in powder XRD.

The distribution of magnesium is qualitatively different. The Mg Kα1,2 intensity is low and fragmented; the signal is enhanced along intergranular regions and pores, which is consistent with the extremely low mutual solubility of Mg in Pd and Ti and the tendency toward interfacial segregation. The absence of large "pure" Mg inclusions in the field of view agrees with XRD, where magnesium appears as a minor phase with weak reflections. Analytical limitations should be taken into account: the low-energy Mg line is subject to absorption in the matrix and oxide films, therefore the quantitative contribution of Mg by EDS is likely underestimated; nevertheless, the topology of the distribution unambiguously indicates predominantly intergranular localization.

The morphological features visualized by the EDS maps are in good agreement with the granulometry (D10≈5 μm, D50≈20 μm, D90≈50 μm): the dominance of the 10-40 μm class corresponds to the volume fraction

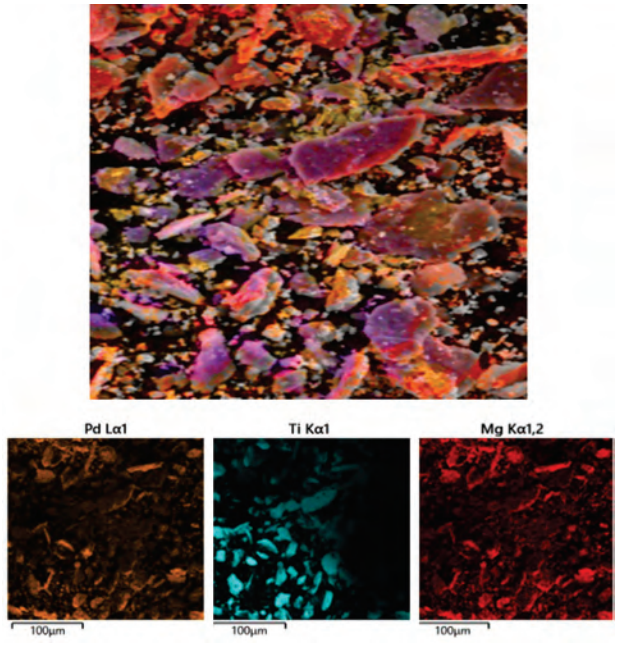


Figure 3. SEM-EDS maps of element distribution in Pd-Ti-Mg powder

of Pd/Ti particles, whereas finely dispersed fragments <5 μm form an intergranular "interlayer", increasing the Pd↔Ti contact area. Such an architecture favors solid-state interaction during subsequent thermomechanical treatment: coarsened domains provide stable heat supply, while the fine fraction provides short diffusion paths and an increased density of active boundaries.

Taken together, the observations confirm: (i) the presence of separated metallic phases Pd and Ti with stable interfacial contacts; (ii) dispersed intergranular localization of Mg; (iii) the absence of developed intermetallics at the bulk level, while maintaining a high probability of their nucleation at Pd↔Ti contact sites. These findings determine the strategy of subsequent processing-controlled heating/holding to intensify Pd-Ti diffusion while simultaneously limiting oxidation and segregation of Mg.

Conclusion

The conducted study shows that mechanical activation of the ternary Pd-Ti-Mg system forms a multicomponent microstructure in which the elemental phases fcc-Pd, α-Ti (hcp), and minor hcp-Mg with a small metastable fraction of fcc-Ti stably coexist. At the current processing stage, distinct reflections of intermetallics do not appear, which indicates either their extremely small volume fraction or submicron sizes of potential nuclei lying below the detection limit of powder XRD without profile analysis. At the same time, SEM–EDS mapping records local colocalization of Pd and Ti at contact areas, which can be interpreted as a prereaction state for the nucleation of ordered compounds such as PdTi/Pd_2Ti. This combination the absence of massive intermetallics in the presence of developed interphase boundaries is a favorable starting state for accelerated (de)hydrogenation.

Granulometry indicates a polydisperse, multimodal nature of the powder (D10≈5 μm, D50≈20 μm, D90≈50 μm) with a fine sub-5-μm mode and a coarse tail of ~300-600 μm attributed to Mg particles. This "architecture" of particles sets technological constraints and opportunities: the fine fraction increases specific surface area and defect density, shortens diffusion paths for H, and promotes rapid saturation; the medium class of 10-40 μm provides acceptable bulk density and packing reproducibility; the large Mg tail, by contrast, increases the risk of segregation and nonuniform energy transfer during milling. Consequently, controlled narrowing of the coarse tail (presieving/deagglomeration of Mg) and dosed retention of the fine fraction (with control of aggregation and oxidation) appear to be key for property stability and process scalability.

From the mechanistic standpoint, the body of data indicates that mechanical activation creates shortened diffusion paths, increases the fraction of high-energy boundaries, and forms a network of Pd↔Ti↔Mg interfaces. In this network, Pd acts as a catalyst for H_2

dissociation and as the "entry gates" for atomic hydrogen; Ti serves as a "diffusion bridge" and a potential nucleation center for hydride phases; Mg is the main bulk reservoir for hydrogen storage. The absence of massive intermetallics at the start helps avoid "dead-end" phases that block transport and preserves flexibility for subsequent fine tuning by heat treatment.

Overall, the results obtained confirm the feasibility of using mechanically activated Pd-Ti-Mg powders as a platform for solid-state hydrogen storage. The strategy for further optimization should rely on: (a) fine tuning of dispersity and the Pd↔Ti contact network with minimal loss of defectiveness; (b) controlled "turn-on" of intermetallic activity at interfaces without transition to bulk ordering; (c) engineering control of the surface chemistry of Mg to reduce mass-transfer barriers. Implementation of this strategy through controlled milling modes and thermocycling with in-situ diagnostics opens a pathway to materials with tunable capacity, accelerated (de)hydrogenation kinetics, and enhanced cycling stability, which is critical for practical applications in hydrogen energy.

Conflict of interest: *The authors declare that there is no conflict of interest.*

Funding: *The author(s) declare that financial support was received for the research and/or publication of this article. this research is funded by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (GRANT NO. AP26194265).*

References

1. Mekonnin A. S. et al. Hydrogen storage technology, and its challenges: a review //Catalysts. – 2025. – T. 15. – №. 3. – C. 260. https://doi.org/10.3390/catal15030260
2. Xu Y. et al. Engineering LiBH4-Based Materials for Advanced Hydrogen Storage: A Critical Review of Catalysis, Nanoconfinement, and Composite Design //Molecules. – 2024. – T. 29. – №. 23. – C. 5774. https://doi.org/10.3390/molecules29235774
3. Giza K. et al. Hydrogen Materials and Technologies in the Aspect of Utilization in the Polish Energy Sector //Applied Sciences. – 2024. – T. 14. – №. 21. – C. 10024. https://doi.org/10.3390/app142110024
4. Yang X. et al. Hydrogen storage performance of Mg/MgH2 and its improvement measures: research progress and trends //Materials. – 2023. – T. 16. – №. 4. – C. 1587. https://doi.org/10.3390/ma16041587
5. Jung, Hwaebong, Sungmee Cho, and Wooyoung Lee. "Enhanced hydrogen storage properties of Pd/Ti/Mg/Ti multilayer films using the catalytic effects of Pd." *Applied Physics Letters* 106.19 (2015).
6. Dębski A. et al. Mechanical synthesis and calorimetric studies of the enthalpies of formation of chosen Mg-Pd alloys //Molecules. – 2024. – T. 29. – №. 23. – C. 5734. https://doi.org/10.3390/molecules29235734
7. Nivedhitha K. S. et al. Enhancing hydrogen storage capacity: MWCNT-infused Mg–Ti alloy synthesized via mechanical alloying //International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – T. 67. – C. 351-360. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.135
8. Altaf M., Demirci U. B., Haldar A. K. Review of solid-state hydrogen storage: Materials categorisation, recent developments, challenges and industrial perspectives // Energy Reports. – 2025. – T. 13. – C. 5746-5772. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2025.05.034
9. Zhang Y. et al. A review on advances, strategies, and future perspectives of solid-state hydrogen storage materials // Sustainable Chemistry for Energy Materials. – 2025. – C. 100014. https://doi.org/10.1016/j.scenem.2025.100014
10. Chen G. et al. Review of Hydrogen Storage in Solid-State Materials //Energies. – 2025. – T. 18. – №. 11. – C. 2930. https://doi.org/10.3390/en18112930
11. Kalibek M. R. et al. Solid-state hydrogen storage materials //Discover Nano. – 2024. – T. 19. – №. 1. – C. 195. https://doi.org/10.1186/s11671-024-04137-y
12. Xu Y. et al. Magnesium-based hydrogen storage alloys: advances, strategies, and future outlook for clean energy applications //Molecules. – 2024. – T. 29. – №. 11. – C. 2525. https://doi.org/10.3390/molecules29112525
13. Guan S. et al. Progress and perspectives on hydrogen storage and release in negative hydrogen medium //Energy & Environmental Science. – 2025. https://doi.org/10.1039/D5EE04149J
14. Alasali F. et al. A review of hydrogen production and storage materials for efficient integrated hydrogen energy systems //Energy Science & Engineering. – 2024. – T. 12. – №. 5. – C. 1934-1968. https://doi.org/10.1002/ese3.1723
15. Alkhabet M. M. et al. Palladium (Pd) coated fiber optic hydrogen sensors: A review //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2025. – T. 188. – C. 109204. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.109204
16. Bannenberg L. J. et al. Palladium-PTFE Metal–Polymer Nanocomposite Film Produced by Cosputtering for Hydrogen Sensing Applications //ACS Applied Energy Materials. – 2025. – T. 8. – №. 9. – C. 5664-5674. https://doi.org/10.1021/acsaem.4c03202
17. Fovanna T. et al. Preparation, quantification, and reaction of Pd hydrides on Pd/Al2O3 in liquid environment //Acs Catalysis. – 2023. – T. 13. – №. 5. – C. 3323-3332. https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04791
18. Setayandeh S. S., Webb C. J., Gray E. M. A. Electron and phonon band structures of palladium and palladium hydride: a review //Progress in Solid State Chemistry. – 2020. – T. 60. – C. 100285. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100285
19. Camuti L. et al. Phase-Stable Palladium Hydride Derived from PdCoO2 for Sustainable Hydrogen Evolution Reaction //Advanced Functional Materials. – 2025. – C. e14366. https://doi.org/10.1002/adfm.202514366
20. Liu C. et al. Review on improved hydrogen storage properties of MgH2 by adding new catalyst //Journal of Energy Storage. – 2024. – T. 97. – C. 112786. https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112786
21. Jangir M., Jain I. P., Mirabile Gattia D. Effect of Ti-based additives on the hydrogen storage properties of MgH2: a review //Hydrogen. – 2023. – T. 4. – №. 3. – C. 523-541. https://doi.org/10.3390/hydrogen4030034
22. Sun Z. et al. Enhancing hydrogen storage properties of MgH2 by transition metals and carbon materials: A brief

review //Frontiers in Chemistry. – 2020. – T. 8. – C. 552. https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00552
23. Xu Y. et al. Ball milling innovations advance Mg-based hydrogen storage materials towards practical applications // Materials. – 2024. – T. 17. – №. 11. – C. 2510. https://doi.org/10.3390/ma17112510
24. Lobo N., Klimkowicz A., Takasaki A. Effect of TiO2+ Nb2O5+ TiH2 Catalysts on Hydrogen Storage Properties of Magnesium Hydride //MRS Advances. – 2020. – T. 5. – №. 20. – C. 1059-1069. https://doi.org/10.1557/adv.2020.29
25. Wu Z. et al. The Improvement in Hydrogen Storage Performance of MgH2 Enabled by Multilayer Ti3C2. Micromachines 2021; 12 https://doi.org/10.3390/mi12101190
26. Yang M. et al. Incorporating in-situ formed Ti3+ and oxygen vacancies to TiO2 via Ni loading for superior hydrogen storage in magnesium hydride //International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – T. 169. – C. 151158. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.151158
27. Bu F. et al. Synergistic effect of multivalent Ti, Zr, and oxygen vacancies to significantly enhance the hydrogen sorption properties of MgH2 //Journal of Materials Chemistry A. – 2025. – T. 13. – №. 21. – C. 16102-16111. https://doi.org/10.1039/D5TA01302J
28. Luo W. et al. Multivalent Ti/Nb catalysts with oxygen vacancies: Bridging electron transfer pathways to enhance MgH2 hydrogen desorption property //Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – C. 181070. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181070
29. Sun H. et al. Hydrogen storage properties of TiFe-based composite with Ni addition //Heliyon. – 2024. – T. 10. – №. 24. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e41022
30. Czujko T., Oleszek E. E., Szot M. New aspects of MgH2 morphological and structural changes during high-energy ball milling //Materials. – 2020. – T. 13. – №. 20. – C. 4550. doi: https://doi.org/10.3390/ma13204550
31. Polanski M., Bystrzycki J., Plocinski T. The effect of milling conditions on microstructure and hydrogen absorption/desorption properties of magnesium hydride (MgH2) without and with Cr2O3 nanoparticles //International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – T. 33. – №. 7. – C. 1859-1867. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.043
32. Liu Y., Chabane D., Elkedim O. Intermetallic compounds synthesized by mechanical alloying for solid-state hydrogen storage: a review. Energies 2021; 14: 5758. https://doi.org/10.3390/en14185758
33. Hwang K. et al. Enhanced initial hydrogenation of TiFe-based hydrogen storage alloys containing C //Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – C. 183716. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.183716

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ PD-TI-MG

Ш. Р. Курбанбеков[1], М. К. Скаков[2], А. Б. Токежанов[2*], Ю. О. Амангельдиева[1]

[1] Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан
[2] Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

** E-mail для контактов: tokezhanov1995@mail.ru*

В работе исследованы структурно-фазовое состояние и микроструктура тройных порошков Pd-Ti-Mg после механической активации как кандидатов для твёрдофазного хранения водорода. Исходные элементы подвергали высокоэнергетическому планетарному помолу (Pulverisette 7, 500 об/мин; BPR=10:1) в атмосфере аргона. По данным рентгенофазового анализа (CuKα) фиксируются фазы fcc-Pd (Fm-3m, a=3,887 Å), α-Ti (hcp, P63/mmc, a=2,950 Å, c=4,681 Å), метастабильная доля fcc-Ti (Fm-3m, a=4,060 Å) и минорный hcp-Mg (P63/mmc, a=3,209 Å, c=5,211 Å); отчётливые линии интерметаллидов в объёме не выявлены. Лазерная дифракция показала мультимодальное распределение размеров с D10≈5 мкм, D50≈20 мкм, D90≈50 мкм (span≈2,25), тонкой модой <5 мкм и грубозернистым «хвостом» 300-600 мкм, атрибутируемым Mg. SEM-EDS-картирование выявляет мозаичную микроструктуру: изометричные Pd-обогащённые домены (≈10-60 мкм), пластинчатые Ti-обогащённые фрагменты (≈20-80 мкм), локальную колокализацию Pd-Ti на интерфейсах (предреакционное состояние для Pd-Ti-интерметаллидов) и преимущественно межзеренную дисперсную локализацию Mg. Совокупность данных указывает на формирование укороченных диффузионных путей и высокоэнергетических границ, благоприятных для ускорения (де)гидрирования при отсутствии массивного образования интерметаллидов на текущей стадии. Показано, что управление параметрами помола позволяет целенаправленно усиливать полезные Pd↔Ti интерфейсные реакции при одновременном ограничении сегрегации и окисления Mg, настраивая ёмкостно-кинетические характеристики и циклическую стабильность.

Ключевые слова: *Pd-Ti-Mg; mechanical activation; XRD; SEM-EDS; granulometry; interphase boundaries; hydrogen storage.*

МЕХАНИКАЛЫҚ АКТИВАЦИЯЛАНҒАН PD-TI-MG ЖҮЙЕСІНІҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ-ФАЗАЛЫҚ КҮЙІН ЗЕРТТЕУ

Ш. Р. Курбанбеков[1], М. К. Скаков[2], А. Б. Төкежанов[2*], Ю. О. Амангельдиева[1]

[1] Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан
[2] Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан

[*] Байланыс үшін E-mail: tokezhanov1995@mail.ru

Бұл жұмыста сутекті қатты күйде сақтауға арналған үміткер материал ретінде механикалық активтендірілген үштік Pd-Ti-Mg ұнтақтарының құрылымдық-фазалық күйі мен микроқұрылымы зерттелді. Бастапқы элементтік ұнтақтар аргон атмосферасында жоғарыэнергиялы планетарлық диірменде өңделді (Pulverisette 7, 500 айн/мин; BPR=10:1). Рентгенфазалық талдау (CuKα) fcc-Pd (Fm-3m, a=3.887 Å), α-Ti (hcp, P63/mmc, a=2.950 Å, c=4.681 Å), метатұрақты fcc-Ti (Fm-3m, a=4.060 Å) және аз мөлшердегі hcp-Mg ($P6_3/mmc$, a=3.209 Å, c=5.211 Å) фазаларын көрсетті; көлемде айқын интерметаллидтік шыңдар байқалмады. Лазерлік дифракция бөлшек өлшемдерінің мультимодальды таралуын анықтады: D10≈5 мкм, D50≈20 мкм, D90≈50 мкм (span≈2.25), <5 мкм майда мода және 300-600 мкм ірі «құйрық» (Mg-ге тән). SEM–EDS карталау мозаикалық микроструктураны айқындады: Pd-ға бай изометриялық домендер (≈10-60 мкм), Ti-ға бай жапырақша-пластиналы фрагменттер (≈20-80 мкм), интерфейстерде Pd-Ti колокализациясы (Pd-Ti интерметаллидтерінің алдындағы реакцияға дейінгі күй) және негізінен түйір аралық аймақтарда дисперсті Mg. Жиынтық деректер механикалық активтендіру нәтижесінде диффузиялық жолдардың қысқаратынын және жоғарыэнергиялы шекаралар үлесінің артатынын көрсетеді, бұл (де)сутектену кинетикасын жеделдетуге қолайлы, әрі көлемдік интерметаллидтердің ерте түзілуін болдырмайды. Процестік параметрлерді дәл баптау Pd↔Ti интерфейстік реакцияларын күшейтіп, Mg-дің сегрегациясы мен тотығуын шектей отырып, сыйымдылық-кинетикалық сипаттамаларды және циклдік тұрақтылықты оңтайландыруға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: *Pd-Ti-Mg, механикалық активтендіру, РФА, SEM-EDS, гранулометрия, фазааралық шекаралар, сутекті сақтау.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-74-82
УДК 615.07:615.849.2:616.65-006.6-07

АДАПТАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ РАДИОСИНТЕЗА [18F] PSMA-1007 И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА В УСЛОВИЯХ КЛИНИЧЕСКОГО ЦЕНТРА ОБЛАСТИ АБАЙ

Б. А. Калияскарова[1,3], Б. А. Абдигамитов[1,3], А. Ш. Сарсекеев[1], Б. Ж. Атантаева[1], К. Б. Серікқанова[2], С. З. Танатаров[1], М. Т. Идинов[1,3], Л. Б. Кенжина[4*]

[1] КГП на ПХВ «Центр ядерной медицины и онкологии» УЗ области Абай, г. Семей, Казахстан,
[2] НАО Медицинский университет Астана, г. Астана, Казахстан,
[3] Некоммерческое акционерное общество «Шәкәрім университет», г. Семей, Казахстан,
[4] Филиал Институт радиационной безопасности и экологии РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

** E-mail для контактов:laurakenzhina@yandex.kz*

Радиофармпрепараты на основе лигандов к простат-специфическому мембранному антигену (PSMA) признаны «золотым стандартом» в диагностике рака предстательной железы (РПЖ) методом позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ). В данной работе впервые в Республике Казахстан представлены результаты адаптации технологии автоматизированного одностадийного синтеза и всесторонней оценки качества радиофармпрепарата [^{18}F]PSMA-1007 на базе Центра ядерной медицины и онкологии (г. Семей, области Абай). В ходе исследования был оптимизирован протокол прямого нуклеофильного радиофторирования, что позволило достичь стабильного радиохимического выхода (в среднем 48%) при сокращении времени процесса до 35–40 минут. Проведенный цикл контроля качества подтвердил, что полученный препарат соответствует показателям и критериям, сопоставимым с требованиями Европейской фармакопеи и Государственной фармакопеи Республики Казахстан, включая радиохимическую чистоту (97–98%), стерильность и апирогенность. Успешная реализация проекта является стратегическим этапом в развитии отечественной ядерной медицины. Подтвержденные параметры стабильности и качества [^{18}F]PSMA-1007 создают научно-методическую базу для масштабирования высокотехнологичного производства на будущих циклотронных комплексах страны. Внедрение данного РФП в клиническую практику позволяет существенно повысить точность стадирования и выявления рецидивов РПЖ в Казахстане в соответствии с международными стандартами.

***Ключевые слова**: радиосинтез, [18F]PSMA-1007; рак предстательной железы; ПЭТ-визуализация; радиофармацевтический лекарственный препарат; одностадийный синтез; контроль качества, ядерная медицина, Казахстан.*

Введение

Рак предстательной железы относится к числу ведущих онкологических заболеваний у мужчин и занимает второе место по частоте встречаемости в мире. Согласно данным GLOBOCAN 2022, ежегодно регистрируется около 1,47 млн новых случаев данного заболевания, при этом в Республике Казахстан данная нозология также входит в число ведущих злокачественных опухолей мужского населения — с более чем 1,3 тыс. впервые выявленных случаев в год [1]. Ранняя и точная диагностика, определение распространенности процесса (стадирования) и своевременное выявление рецидивов имеют решающее значение для выбора оптимальной тактики лечения и прогноза [2]. Традиционные методы, такие как измерение простат-специфического антигена (PSA) и пальцевое ректальное исследование, в современных условиях дополняются высокотехнологичной позитронно-эмиссионной томографией, совмещенной с компьютерной томографией (ПЭТ/КТ), которая стала незаменимым инструментом в онкологии [3,4]. Ключевым компонентом успешной работы ПЭТ-центра является доступность радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП), меченных подходящими позитронно-излучающими радиоизотопами [5].

В отличие от [^{18}F]ФДГ, обладающей ограниченной чувствительностью к медленно растущим опухолям РПЖ, лиганды к простат-специфическому мембранному антигену (PSMA) кардинально улучшили качество визуализации благодаря высокой аффинности к опухолевым клеткам [6, 7]. Молекулы [^{18}F]PSMA-1007 прочно связываются с этим гликопротеином, обеспечивая высококонтрастные изображения, отражающие агрессивность и распространенность процесса [8,9]. Данный РФЛП обладает оптимальными физическими характеристиками фтора-18 ($T_{1/2}$ = 110 минут), что облегчает логистику препарата. С точки зрения радиофизики, преимуществом ^{18}F перед ^{68}Ga является значительно меньший пробег позитрона в тканях (0,6 мм против 3,5 мм), что обеспечивает более высокое пространственное разрешение и позволяет визуализировать очаги сверхмалого размера при раннем биохимическом рецидиве. Также важным достоинством [^{18}F] PSMA-1007 является его преимущественно не моче-

вой клиренс, обусловленный умеренной липофильностью молекулы и гепатобилиарным путем выведения, что минимизирует фон в мочевом пузыре и облегчает интерпретацию состояния ложа предстательной железы [9]. В условиях развития ядерной медицины в Республике Казахстан все большую роль играет внедрение радиофармацевтических препаратов, производимых непосредственно в региональных центрах ядерной медицины. Локализация радиосинтеза в клинической среде снижает зависимость от логистических факторов и обеспечивает стабильное снабжение региона диагностическими радиофармацевтическими препаратами при соблюдении международных требований к качеству.

В рамках доклинических и клинических исследований [^{18}F]PSMA-1007 определен как ведущий диагностический кандидат, в том числе для планирования терапии с использованием его терапевтического аналога PSMA-617 [7,10]. Внедрение данного радиофармпрепарата в практику ядерной медицины Казахстана расширяет возможности диагностики и развития тераностического подхода у пациентов с РПЖ [11].

Учитывая критическую важность радиофармацевтических препаратов, методы их синтеза должны быть эффективными и валидированными [12,13]. Для [^{18}F]PSMA-1007 существуют как двухстадийные, так и одностадийные методы синтеза. Исторически применявшиеся многостадийные протоколы (синтез промежуточного звена 6-[^{18}F]-фторникотиновой кислоты с последующей конъюгацией) являются трудоемкими, требуют сложной очистки с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), занимают около 80 минут и характеризуются низким радиохимическим выходом (5–12%).

В настоящее время одностадийный синтез рассматривается как наиболее распространенный и практически предпочтительный подход для рутинного получения [^{18}F]PSMA-1007 в клинических условиях. Его принцип заключается в прямом нуклеофильном введении фтора-18 в структуру прекурсора в одну стадию, что позволяет сократить продолжительность процесса и упростить схему очистки. По данным литературы, параметры радиохимического выхода могут варьировать в зависимости от используемого модуля синтеза, состава реакционной смеси и конфигурации очистки, тогда как в условиях настоящего исследования был получен стабильный средний выход около 48% при радиохимической чистоте более 95% [14].

Важным этапом производства радиофармацевтических препаратов является система контроля качества, обеспечивающая подтверждение соответствия химической чистоты, радиационной безопасности и иных показателей установленным требованиям. Проверка аналитических параметров в соответствии с фармакопейными критериями необходима для допуска препарата к клиническому применению и подтверждения его диагностической пригодности. В контексте современной тераностики эти требования имеют особое значение для ПСМА-таргетных лигандов, спецификация которых была закреплена в официальной монографии Европейской фармакопеи [13, 15].

Исходя из вышеизложенного, целью исследования является адаптация одностадийного протокола радиосинтеза [^{18}F]PSMA-1007 к техническим условиям Центра ядерной медицины и онкологии области Абай (ЦЯМ и О), его внедрение в производственный процесс и проведение полного цикла контроля качества на соответствие международным спецификациям для его безопасного клинического применения. Настоящая работа ориентирована на практическую реализацию и воспроизводимость технологии радиосинтеза в условиях клинических ПЭТ-центров.

Материалы и методы

Синтез радиофармпрепарата [^{18}F]PSMA-1007 и проведение всех аналитических испытаний выполнялись на базе ЦЯМ и О. В работе использовались реагенты высокой степени чистоты, коммерчески доступные и примененные без дополнительной очистки.

Для аналитических процедур применялись этанол и ацетонитрил (квалификация для ВЭЖХ), диметилсульфоксид (ДМСО) производства Sigma-Aldrich (США), изопропанол (Экос, Россия), тетрафторуксусная кислота (квалификация для ВЭЖХ и УФ-спектроскопии, SRL, Индия), калий йодистый (ВостокХимЛаб, Казахстан), референтный образец PSMA-1007 (MedChemExpress, США), гексахлороплатиновая кислота (UIVChem, Китай), вода «AlPYRWater» (АльгимедТехно, Россия), а также картриджи для определения бактериальных эндотоксинов (Charles River, США).

Для приготовления всех растворов использовалась бидистиллированная вода с дополнительной очисткой в системе Milli-Q (Merck Millipore, США). Расходные материалы для синтеза, включая наборы реагентов и картриджей для получения [^{18}F]PSMA-1007, были предоставлены Huayi Isotopes Co. (Китай).

Производственная и аналитическая платформа включала циклотрон Cyclone KIUBE 100 (IBA, Бельгия), автоматизированный модуль синтеза SYNTHERA V2 (IBA, Бельгия), систему дозирования Theodorico 2 (COMECER, Италия), а также оборудование для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), тонкослойной хроматографии (ТСХ), газовой хроматографии (ГХ), гамма-спектрометрии и определения бактериальных эндотоксинов.

Наработка радионуклида [^{18}F]фторида осуществлялась на циклотроне Cyclone KIUBE 100 (IBA, Бельгия) путем облучения 1,8 мл воды, обогащенной по изотопу кислород-18 ($H_2{}^{18}O$) (степень обогащения

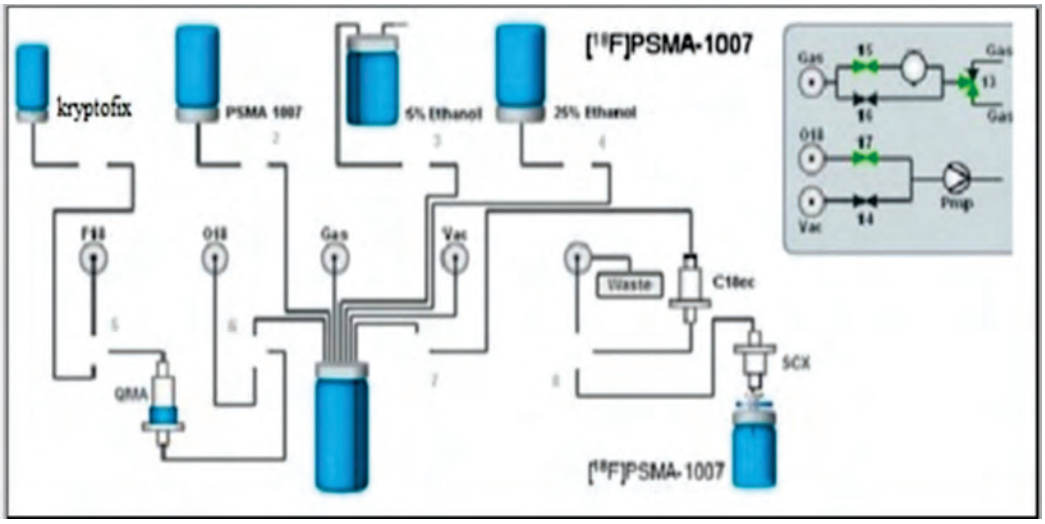


Рисунок 1. Схема одностадийного синтеза [^{18}F]-PSMA-1007 с картриджной ТФЭ-очисткой на автоматизированном модуле SYNTHERA V2 (IBA, Бельгия)

98%, Huayi Technology, Китай), посредством ядерной реакции $^{18}O(p,n)\rightarrow{}^{18}F^-$. Облучение проводилось протонным пучком с максимальной энергией Emax = 18 МэВ и током до 40 мкА в водной ниобиевой мишени.

Радиохимический синтез выполнялся полностью автоматически на модуле SYNTHERA V2 (IBA, Бельгия), а дозирование готового продукта осуществлялось автоматической системой Theodorico 2 (COMECER, Италия).

Контроль качества включал применение методов ВЭЖХ, ТСХ, ГХ и гамма-спектрометрии, а также определение бактериальных эндотоксинов с использованием картриджной тест-системы. Методика радиосинтеза реализована по протоколу одностадийного нуклеофильного замещения с последующей картриджной твердофазной экстракцией (ТФЭ) (Рисунок 1).

Процесс радиосинтеза [^{18}F]PSMA-1007 включал последовательные этапы. Все перечисленные ниже стадии синтеза выполнялись в полностью автоматизированном режиме на модуле SYNTHERA V2; приведенное описание отражает последовательность технологических и химических процессов, а не ручное выполнение операций.

1. Фторид-ион [$^{18}F^-$] был получен ядерной реакцией $^{18}O(p,n)\rightarrow{}^{18}F^-$. Облученная вода, содержащая изотоп фтор-18 в форме акватированного [$^{18}F^-$] фторид-иона, по капиллярам под давлением гелия транспортировалась в горячую камеру BBS-1SY, где проводили радиохимический синтез.

2. Для сорбции [$^{18}F^-$] фторид-иона из облученной воды использовали картридж, заполненный анионообменной смолой QMA, который предварительно активировали 5 мл бидистиллированной воды. После пропускания облученной воды через картридж, [$^{18}F^-$] фторид-ионы элюировали из картриджа в реакционный сосуд раствором Криптофикса 222 (состав элюента представлен в таблице (Таблица 1).

Таблица 1. Состав элюента на основе Криптофикс-222 (раствор Криптофикса)

Название	Состав	Назначение
Элюент на основе криптофикса-222	Вода	Компонент растворителя
	Криптофикс-222	Фазовый переносчик
	Безводный ацетонитрил	Органический компонент элюирующей смеси
	Карбонат калия	Депротонирование и активация радиоактивного фторида

3. Смесь в реакционном сосуде подвергалась азеотропной осушке током азота при температуре 95°C в течение 3 минут. В результате получали комплекс, освобожденный от следов влаги и обладающий высокой реакционной способностью ([K^+/Kry]$^{18}F^-$). После завершения процесса сушки в реакционный сосуд добавили 1,0 мг прекурсора PSMA-1007, разбавленного в 1,5 мл диметилсульфоксида (ДМСО), выбранного ввиду его апротонных свойств и высокой температуры кипения. Смесь нагревали при температуре 105°C в течение 10 минут для проведения реакции радиоактивного мечения.

4. По окончании реакции содержимое реакционного сосуда растворили в 5%-ном растворе этанола и пропустили через колонку C18ec для очистки. Картридж C18ec, представляющий собой модифицированный диоксид кремния с цепями C^{18} использовался для эффективного удаления полярных примесей. Процесс очистки проводился с использованием 20 мл 5% раствора этанола, что позволяло максимально удалить нежелательные примеси, задерживая конечный продукт на колонке. Для элюирования и разделения

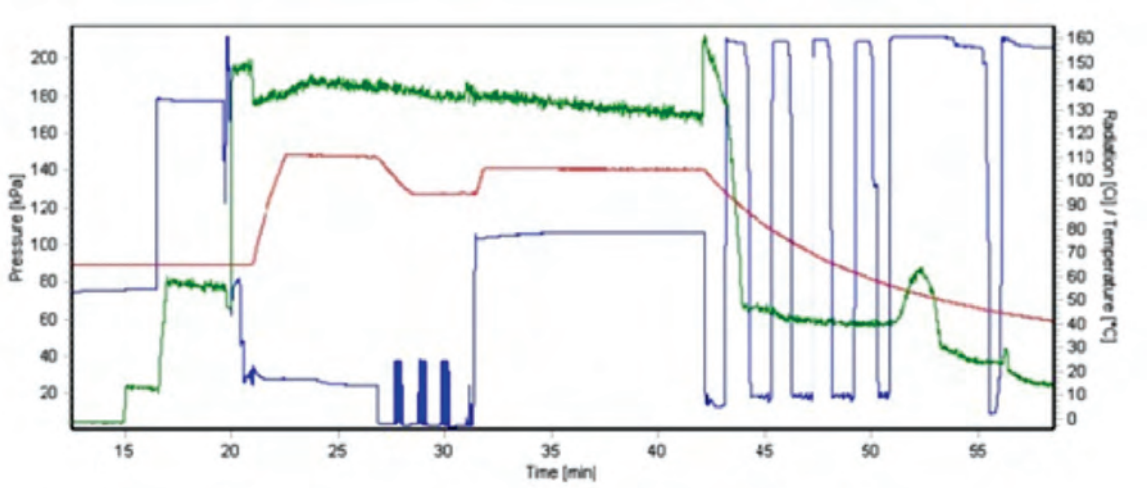


Рисунок 2. Временная динамика радиосинтеза [¹⁸F]PSMA-1007: последовательность ключевых этапов (мечение, очистка, элюирование) на автоматизированном модуле SYNTHERA V2.

конечного продукта использовали 6 мл 25% раствора этанола. Элюированный продукт переносился в стерильный флакон, содержащий 75 мг аскорбата натрия в 12 мл фосфатного буферного солевого раствора.

Общая динамика синтеза [¹⁸F]PSMA-1007, отражающая временные параметры ключевых стадий (мечение, очистка, элюирование) на автоматизированном модуле, представлена на рисунке 2. Важным моментом является контроль ключевых параметров в процессе синтеза для поддержания стабильного и надежного производства, это приводит к получению продукта, соответствующего требуемым характеристикам качества [14,15].

Полученный продукт дозировался во флаконы автоматической системой Theodorico 2. Затем соответствие готового РФЛП заявленным характеристикам проверялось с помощью различных аналитических методов в лаборатории контроля качества.

Результаты

Для обеспечения клинической безопасности каждая серия синтезированного радиофармпрепарата подвергалась полному циклу контроля качества на соответствие утвержденной спецификации. Оценка качества [¹⁸F]PSMA-1007 проводилась с использованием критериев качества, гармонизированных с требованиями Государственной фармакопеи Республики Казахстан и Европейской фармакопеи [13,15], с применением валидированных методик [12,14]. Основные параметры и критерии приемлемости представлены в таблице 2. Проведенные серии радиосинтеза продемонстрировали стабильность технологического процесса и воспроизводимость основных показателей, включая радиохимический выход и радиохимическую чистоту готового препарата.

Активность готового продукта и период полураспада определялись с помощью дозкалибратора

Таблица 2. Основные показатели качества для РФЛП [¹⁸F] PSMA-1007 произведенного в ЦЯМ и О

Параметр	Метод	Критерии приемлемости
Внешний вид	Визуальный	Прозрачный бесцветный или слегка желтоватый раствор
Прозрачность	Визуальный	Прозрачный без осадка и помутнений
Водородный показатель (pH)	Потенциометрический/ индикаторная бумага	От 4,5-8,5
Радионуклидная чистота	Период полураспада, гамма-спектроскопия	105 - 115 минут (T1/2 18F), энергия гамма-спектра 511кэВ
Радиохимическая чистота	ВЭЖХ	[18F]PSMA-1007 не менее 91%
Остаточные растворители	ГХ	Ацетонитрил: ≤0,41мг/ мл Диметилсульфоксид: ≤5мг/ мл
Этанол (компонент лекарственной формы)	ГХ	Контролируемое содержание
Радиохимическая чистота	ТСХ	[18F]PSMA-1007 ≥95% (от общей радиоактивности)
Бактериальные эндотоксины	Определение бактериальных эндотоксинов (картриджная тест-система на основе LAL-принципа)	Не более 17,5 ЕЭ/мл
Наличие катализатора межфазного переноса	ТСХ	Криптофикс не более 0,22 мг/мл
Стерильность	Контроль стерильности после выпуска серии	Стерильный

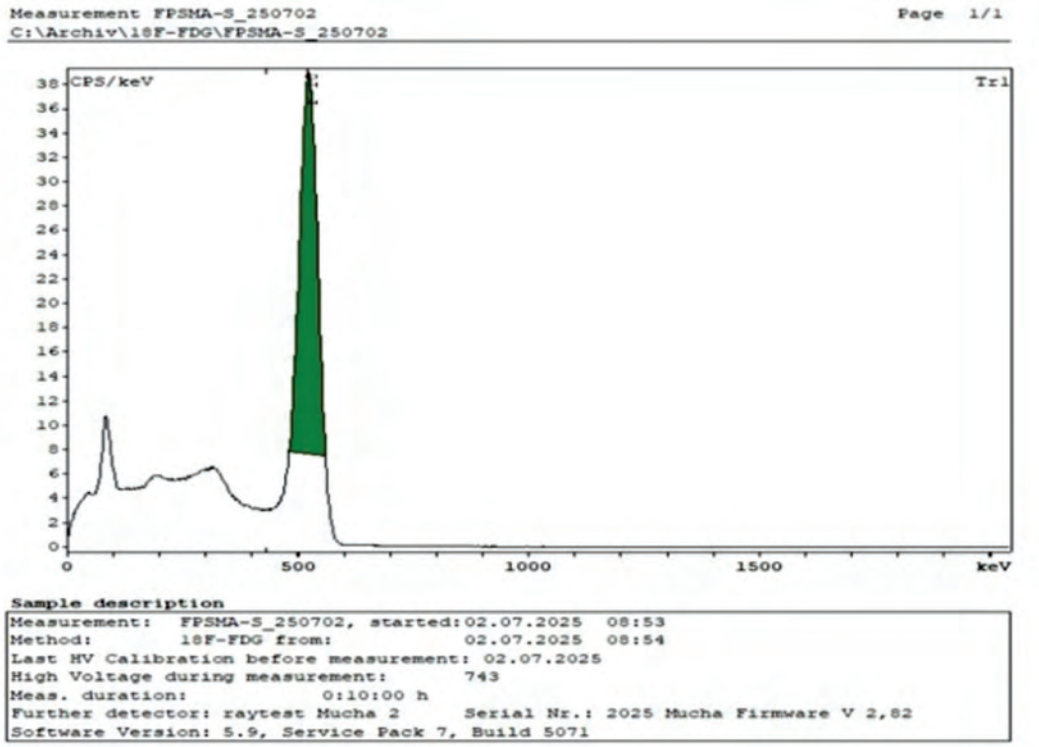


Рисунок 3. Результат анализа радионуклидной чистоты [^{18}F]PSMA-1007 на многоканальном спектрометре гамма-излучения

Isomed 2010 (Германия). Период полураспада РФЛП [^{18}F]PSMA-1007 составил 110 минут, что соответствует теоретическому значению для фтора-18. Радионуклидная чистота препарата была подтверждена методом гамм-спектрометрии: на спектре зафиксирован единственный фотопик с энергией 511 кэВ (Рисунок 3), что доказывает отсутствие посторонних гамма-излучающих примесей и моноизотопный состав препарата.

Радиохимическая чистота (РХЧ) препарата определялась параллельно методами ВЭЖХ и ТСХ.

Анализ проводился на жидкостном хроматографе Logi-Chrom One (Lab Logic, Великобритания) под управлением программного обеспечения Laura Radiopharma. Использовалась колонка ZORBAX Eclipse Plus C_{18} (4,6 ×100 мм, 3,5 мкм, Agilent, США). Стандартные образцы и препарат хроматографировали в одинаковых условиях. Для разделения применялся

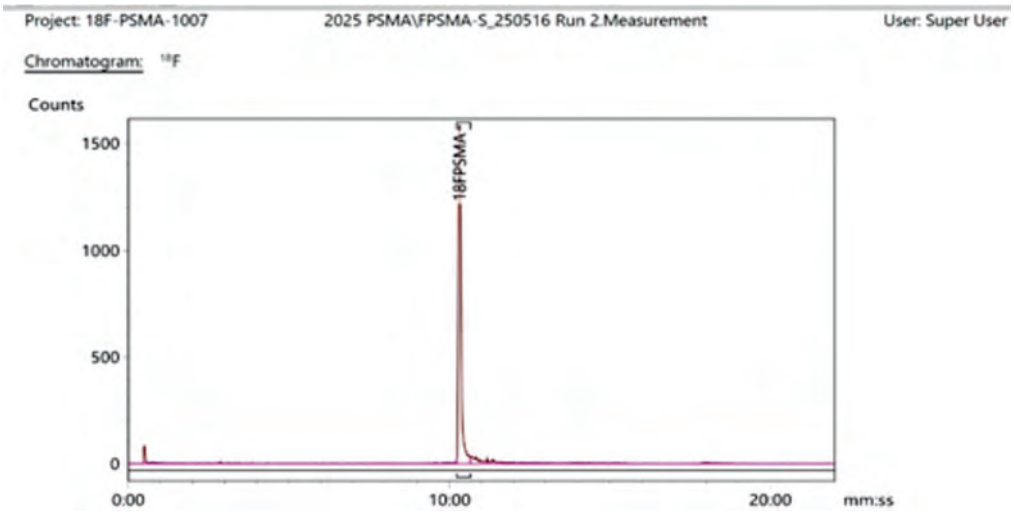


Рисунок 4. Результат анализа радиохимической чистоты [^{18}F]PSMA-1007 на высокоэффективном жидкостном хроматографе.

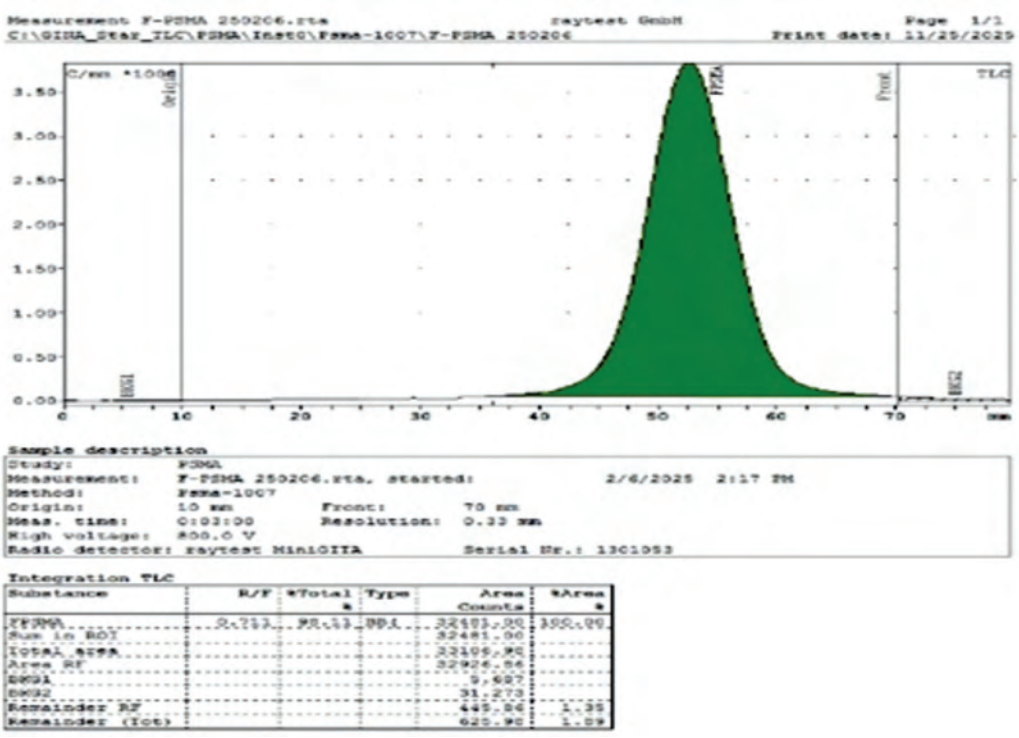


Рисунок 5. Хроматограмма, полученная методом тонкослойной хроматографии, демонстрирующая радиохимическую чистоту [18F]PSMA-1007 (РХЧ = 98%, R_f = 0,7).

многоступенчатый градиент растворителей, при этом скорость потока составляла 1,3 мл/мин, а детектирование велось при длине волны УФ-излучения 225 нм. Хроматограмма, отражающая время удерживания препарата, представлена на рисунке (Рисунок 4). Время выхода произведенного РФЛП идентично времени выхода стандартного образца. Время удерживания пика [18F]PSMA-1007 составило около 11 минут, радиохимическая чистота продукта достигла 97%. Полученный результат соответствует установленному критерию приемлемости (требования по нормативной документации к радиохимической чистоте не менее 91%).

Анализ РХЧ продукта методом ТСХ проводили на сканере ТСХ Mini Gita (Elysia-Raytest). В качестве неподвижной фазы использовались классические ТСХ пластины с силикагелем с предварительной активацией, а мобильная фаза представляла смесь ацетонитрила и воды в соотношении 60:40. Обработанные полоски анализировали авторадиографией. Радиохимическая чистота продукта составила 98% с фактором удерживания R_f = 0,7, что полностью соответствует критериям качества (Рисунок 5).

Содержание катализатора межфазового переноса Криптофикса 222 определялось методом полуколичественного колориметрического анализа. Установлено, что его концентрация в готовом продукте не превышает допустимый предел 0,22 мг/мл.

Анализ содержания ацетонитрила и диметилсульфоксида как остаточных органических растворителей, а также контролируемого содержания этанола в готовом препарате, выполненный методом газовой хроматографии на Agilent 6850 с пламенно-ионизационным детектором и программным обеспечением ChemStation 32, подтвердил соответствие полученных значений установленным критериям безопасности [12, 14] (Рисунок 6).

Оценка биологической безопасности включала определение бактериальных эндотоксинов с использованием картриджной тест-системы Endosafe PTS (Charles River, США), основанной на LAL-принципе, с предварительным разбавлением образца 1:100. Полученные результаты подтвердили, что содержание

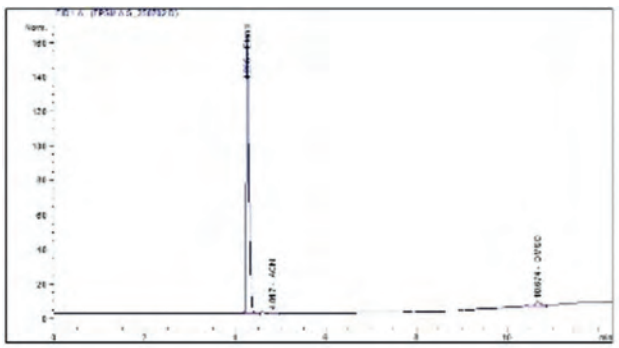


Рисунок 6. Результаты анализа на содержание остаточных органических растворителей в [18F]PSMA-1007 методом газовой хроматографии

бактериальных эндотоксинов не превышало допустимого уровня (<17,5 ЕЭ/мл). Контроль стерильности после выпуска серии, выполненный внешней лицензированной организацией, подтвердил стерильность готового препарата. На основании динамического наблюдения за сохранением физико-химических свойств, срок стабильности [^{18}F]PSMA-1007 был установлен в шесть часов. Разработанные и валидированные методы анализа продемонстрировали высокую воспроизводимость результатов, что критически важно для оперативного выпуска короткоживущих радиофармпрепаратов в клиническую практику.

Обсуждение

Выбор одностадийного метода прямого нуклеофильного радиофторирования для синтеза [^{18}F]PSMA-1007 на базе Центра ядерной медицины и онкологии (г. Семей) позволил существенно оптимизировать производственный цикл. Сравнительный анализ с традиционными двухстадийными методами показывает преимущество внедренного протокола как по времени синтеза, так и по радиохимическому выходу целевого продукта, что подтверждает воспроизводимость и практическую применимость предложенной технологии в условиях клинического ПЭТ-центра.

Таблица 3. Сравнение методов синтеза [^{18}F]PSMA-1007, составлено авторами по данным литературы [14]

Характеристика	Двухстадийный метод	Одностадийный метод
Время синтеза	~80 мин	35–55 мин
Радиохимический выход	Низкий (5–15%)	Высокий (25–80%)
Очистка	Требует ВЭЖХ-очистки	Часто достаточно картриджной очистки методом твердофазной экстракции

Сокращение времени синтеза до 35–45 минут имеет существенное значение для условий Республики Казахстан. Высокая скорость процесса в сочетании с подтвержденной шестичасовой стабильностью препарата обосновывает возможность реализации «сателлитной» модели снабжения удаленных региональных ПЭТ-центров, не имеющих собственной циклотронной базы. Это указывает на перспективность использования подобной модели снабжения для обеспечения диагностическими радиофармацевтическими препаратами региональных ПЭТ-центров.

Высокая радиохимическая чистота препарата (97–98%), достигнутая в ходе работы, существенно превосходит минимальный фармакопейный порог (91%). С физико-химической точки зрения это гарантирует отсутствие свободного [^{18}F]-фторида, что минимизирует фоновое накопление радиоактивности в костных тканях и обеспечивает высокую контрастность изображений. Такая чистота критически важна для обнаружения метастатических очагов сверхмалого размера при диагностике ранних биохимических рецидивов. Успешная очистка методом твердофазной экстракции обеспечила удаление катализатора Криптофикс 222 и остаточных растворителей до следовых концентраций, подтверждая технологическую зрелость и соответствует современным требованиям к производству радиофармпрепаратов.

Настоящая работа представляет собой один из первых в Казахстане примеров внедрения технологии производства [^{18}F]PSMA-1007 в условиях клинического центра с подтверждением воспроизводимости радиосинтеза и соответствия показателей качества установленным требованиям. Полученные данные могут быть использованы при разработке локальных стандартных операционных процедур и дальнейшем развитии производства ПСМА-таргетных радиофармпрепаратов в других центрах ядерной медицины страны.

Заключение

В результате проведенного исследования была достигнута поставленная цель – адаптирован и внедрен одностадийный протокол радиосинтеза [^{18}F]PSMA-1007 в производственный цикл Центра ядерной медицины и онкологии города Семей области Абай. Использование автоматизированной системы синтеза позволило получить препарат с высоким радиохимическим выходом и характеристиками, полностью соответствующими техническим условиям и международным стандартам. Проведенный цикл контроля качества подтвердил соответствие синтезированного [^{18}F]PSMA-1007 показателям и критериям, гармонизированным с требованиями Европейской фармакопеи [13,15]. Подтверждение радиохимической чистоты, стерильности, содержания бактериальных эндотоксинов и стабильности препарата свидетельствует о его пригодности для клинического применения. Настоящая работа демонстрирует возможность воспроизводимого внедрения технологии радиосинтеза [^{18}F]PSMA-1007 в условиях клинического центра и может служить основой для дальнейшего развития производства аналогичных радиофармацевтических препаратов в Республике Казахстан.

Литература

1. Global Cancer Observatory: Cancer Today (GLOBOCAN 2022). — Lyon : International Agency for Research on Cancer, 2024. - URL: https://gco.iarc.who.int/today
2. Albers P., Franiel T., Kötter T., Kristiansen G., Herrmann K., Wiegel T.. The Early Detection, Diagnostic Evaluation, and Local Treatment of Prostate Cancer: A Paradigm Shift. // Dtsch Arztebl Int. – 2025. – Vol.122, No. 15 – P. 420-426. - doi: 10.3238/arztebl.m2025.0099
3. Mottet N., van den Bergh R.C.N., Briers E., Van den Broeck T., Cumberbatch M.G., De Santis M. et al. Eau-Eanm-Estro-Esur-Siog guidelines on prostate cancer – 2020 update. Part 1: Screening, diagnosis, and local treatment

with curative intent // Eur Urol. – 2021. – Vol. 79, No. 2. – P. 243–262. – doi:10.1016/j.eururo.2020.09.042
4. Tan Y., Fang Z., Tang Y., Liu K., Zhao H. Clinical advancement of precision theranostics in prostate cancer // Front Oncol. – 2023. – Vol. 13. – doi:10.3389/fonc.2023.1072510
5. Lau J., Rousseau E., Kwon D., Lin K.S., Benard F., Chen X. Insight into the development of PET radiopharmaceuticals for oncology // Cancers (Basel). – 2020. – Vol. 12, No. 5. – P. 1312. – doi:10.3390/cancers120513126.
6. Oprea-Lager D., MacLennan S., Bjartell A., Briganti A., Burger I., de Jong I. et al. European Association of Nuclear Medicine Focus 5: consensus on molecular imaging and theranostics in prostate cancer // Eur Urol. – 2024. – Vol. 85. – P. 49–60. – doi:10.1016/j.eururo.2023.09.003
7. Capasso G., Stefanucci A., Tolomeo A. A systematic review on the current status of PSMA-targeted imaging and radioligand therapy // Eur J Med Chem. – 2024. – Vol. 263. – P. 115966. – doi:10.1016/j.ejmech.2023.115966
8. Armany D., Vo L., Self D., Baskaranathan S., Hossack T., Bariol S. et al. The role of 18F-PSMA-1007 PET/CT in the staging and detection of recurrence of prostate cancer: a scoping review // Cancers (Basel). – 2025. – Vol. 17, No. 6. – P. 1049. – doi:10.3390/cancers17061049
9. Hong J.J., Liu B.L., Wang Z.Q., Tang K., Ji X.W., Yin W.W., Lin J., Zheng X.W. The value of 18F-PSMA-1007 PET/CT in identifying non-metastatic high-risk prostate cancer // EJNMMI Res. – 2020. – Vol. 10, No. 1. – P. 138. – doi:10.1186/s13550-020-00730-1
10. Kim S.B., Song I.H., Kim S.Y., Ko H.Y., Kil H.S., Chi D.Y. et al. Preclinical evaluation of a companion diagnostic radiopharmaceutical [18F]PSMA-1007 in a subcutaneous prostate cancer xenograft mouse model // Mol Pharm. – 2022. – Vol. 20, No. 2. – P. 1050–1060. – doi:10.1021/acs.molpharmaceut.2c00788
11. Abdel-Wahab M., Giammarile F., Carrara M., Paez D., Hricak H., Ayati H. et al. Radiotherapy and theranostics: a Lancet Oncology Commission // Lancet Oncol. – 2024. – Vol. 25, Suppl. 2. – doi:10.1016/S1470-2045(24)00407-8
12. Production and quality control of fluorine-18 labelled radiopharmaceuticals. – Vienna: International Atomic Energy Agency, 2021. – (IAEA TECDOC No. 1968).
13. Quality control in the production of radiopharmaceuticals. – Vienna: International Atomic Energy Agency, 2018. – (IAEA TECDOC No. 1856).
14. Oliveira A.P., Castro A.C.F., Costa C.L.S. et al. Development and validation of methods to evaluate the chemical purity, radiochemical purity, and residual solvents of the automated synthesis of [18F]PSMA-1007 // Microchem J. – 2025. – Vol. 213. – P. 113874. – doi:10.1016/j.microc.2025.113874
15. European Pharmacopoeia. PSMA-1007 (18F) Injection (Monograph No. 07/2021:3116). – 10th ed. – Strasbourg: EDQM, 2020. – URL: https://www.edqm.eu

АБАЙ ОБЛЫСЫНЫҢ КЛИНИКАЛЫҚ ОРТАЛЫҒЫ ЖАҒДАЙЫНДА [^{18}F]PSMA-1007 РАДИОСИНТЕЗІ ТЕХНОЛОГИЯСЫН БЕЙІМДЕУ ЖӘНЕ САПАНЫ БАҚЫЛАУ

Б. А. Калияскарова [1,3*], Б. А. Абдигамитов [1,3], А. Ш. Сарсекеев[1], Б. Ж. Атантаева[1], К. Б. Серікқанова[2], С. З. Танатаров[1], М. Т. Идинов [1,3], Л. Б. Кенжина[4*]

[1] Абай облысының Ядролық медицина және онкология орталығы, Семей, Қазақстан,
[2] Астана медицина университеті, Астана, Қазақстан,
[3] Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан,
[4] Радиациялық қауіпсіздік және экология институтының филиалы, Курчатов, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: laurakenzhina@yandex.ru*

Простат-спецификалық мембраналық антигенге (PSMA) бағытталған лигандтар негізіндегі радиофармацевтикалық препараттар позитронды-эмиссиялық томография (ПЭТ) әдісімен куықасты безі обырын (ҚБО) диагностикалауда «алтын стандарт» ретінде танылған. Осы жұмыста Қазақстан Республикасында алғаш рет Абай облысы Семей қаласындағы Ядролық медицина және онкология орталығы базасында [^{18}F]PSMA-1007 радиофармацевтикалық препаратының автоматтандырылған бірсатылы синтез технологиясын бейімдеу және оның сапасын кешенді бағалау нәтижелері ұсынылған. Зерттеу барысында тікелей нуклеофильді радиофторлау хаттамасы оңтайландырылып, радиохимиялық шығымның тұрақты деңгейіне (орташа 48%) қол жеткізілді, сонымен қатар синтез уақыты 35–40 минутқа дейін қысқартылды. Сапаны бақылаудың толық циклі алынған препараттың Еуропалық фармакопея талаптарына толық сәйкес келетінін, оның ішінде радиохимиялық тазалығының (97–98%), стерильділігі мен апирогенділігін растады. Жобаның сәтті іске асырылуы отандық ядролық медицинаны дамытудың стратегиялық кезеңі болып табылады. [^{18}F]PSMA-1007 препаратының расталған тұрақтылық және сапа көрсеткіштері елдегі болашақ циклотрондық кешендерде жоғары технологиялық өндірісті кеңейтуге арналған ғылыми-әдістемелік негіз қалыптастырады. Аталған радиофармацевтикалық препаратты клиникалық практикаға енгізу Қазақстанда ҚБО-ны сатылау мен рецидивтерді анықтау дәлдігін халықаралық стандарттарға сәйкес айтарлықтай арттыруға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: *радиосинтез, [^{18}F]PSMA-1007, куықасты безі обыры, ПЭТ-визуализация, радиофармацевтикалық дәрілік препарат, бірсатылы синтез, сапаны бақылау, ядролық медицина, Қазақстан.*

ADAPTATION OF [^{18}F]PSMA-1007 RADIOSYNTHESIS TECHNOLOGY AND QUALITY CONTROL IN A CLINICAL CENTER OF THE ABAI REGION

B. A. Kaliyaskarova[1,3], B. A. Abdigamitov[1,3], A. Sh. Sarsekeev[1], B. Zh. Atantayeva[1], K. B. Serikkanova[2], S. Z. Tanatarov[1], M. T. Idinov[1,3], L. B. Kenzhina[4]*

[1] Center for Nuclear Medicine and Oncology, Abai Region Health Department, Semey, Kazakhstan
[2] Astana Medical University, Astana, Kazakhstan
[3] Shakarim University, Semey, Kazakhstan
[4] Branch of the Institute of Radiation Safety and Ecology, National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan

**E-mail for contacts:laurakenzhina@yandex.kz*

Radiopharmaceuticals based on ligands targeting the prostate-specific membrane antigen (PSMA) are recognized as the "gold standard" for prostate cancer (PCa) imaging using positron emission tomography (PET). This study presents, for the first time in the Republic of Kazakhstan, the results of adapting an automated one-step radiosynthesis technology and performing a comprehensive quality assessment of the [^{18}F]PSMA-1007 radiopharmaceutical at the Center for Nuclear Medicine and Oncology (Semey, Abai Region). During the study, the direct nucleophilic radiofluorination protocol was optimized, resulting in a stable radiochemical yield (mean 48%) while reducing the total synthesis time to 35–40 minutes. A full quality control cycle confirmed complete compliance of the final product with the European Pharmacopoeia specifications, including radiochemical purity (97–98%), sterility, and apyrogenicity. The successful implementation of this project represents a strategic milestone in the development of nuclear medicine in Kazakhstan. The validated stability and quality parameters of [^{18}F]PSMA-1007 provide a scientific and methodological basis for scaling up high-technology production at future cyclotron facilities across the country. The introduction of this radiopharmaceutical into clinical practice significantly improves the accuracy of prostate cancer staging and recurrence detection in Kazakhstan in accordance with international standards.

Keywords: *radiosynthesis, [^{18}F]PSMA-1007, prostate cancer, PET imaging, radiopharmaceutical, one-step synthesis, quality control, nuclear medicine, Kazakhstan.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-83-93
УДК 620.22:620.17; 620.22:620.18

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИК $CoTiO_3$ ПРИ ВВЕДЕНИИ ОКСИДНЫХ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК

А. Т. Жумажанова*, Р. И. Шакирзянов

НАО «Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева», Астана, Казахстан

** E-mail для контактов: ainashzhumazhanova@gmail.com*

В работе проведено комплексное исследование влияния типа кобальтосодержащей компоненты и стабилизирующих оксидных добавок на фазовый состав, микроструктуру и прочностные характеристики керамик на основе титаната кобальта, полученных методом механохимического твердофазного синтеза. В качестве исходных кобальтосодержащих соединений использовались нитрат, сульфат и хлорид кобальта, смешиваемые с диоксидом титана в эквимолярных соотношениях с последующим механохимическим перемалыванием и термическим спеканием при 1000 °C. Методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии установлено, что во всех образцах формируется двухфазная система $CoTiO_3$-TiO_2 (рутил), при этом соотношение фаз и характер микроструктуры существенно зависят от типа исходной кобальтосодержащей компоненты. Показано, что использование хлорида кобальта способствует увеличению весового вклада фазы $CoTiO_3$ до ~60 % и формированию более плотной и однородной микроструктуры по сравнению с керамиками, синтезированными с применением нитрата и сульфата кобальта, для которых доминирует фаза рутила. Установлено, что введение стабилизирующих оксидных добавок ZrO_2, MgO и Y_2O_3 приводит к подавлению роста зерен и увеличению плотности межфазных границ. Добавление оксида иттрия сопровождается формированием вторичной фазы $Y_2Ti_2O_7$ и обеспечивает наиболее выраженный эффект структурного упрочнения. Максимальное значение микротвёрдости (742 ± 14 HV) достигнуто для образцов, модифицированных Y_2O_3. Полученные результаты показывают, что целенаправленный выбор кобальтосодержащей компоненты и стабилизирующих оксидных добавок позволяет эффективно управлять фазовым составом, микроструктурой и прочностными свойствами $CoTiO_3$-керамик, синтезированных механохимическим методом.

Ключевые слова. *Механохимический синтез, $CoTiO_3$-керамики, титанат кобальта, твердофазное спекание, стабилизирующие оксидные добавки, Y_2O_3, MgO, ZrO_2, микроструктура, микротвёрдость.*

Введение

В последние годы оксидные керамические материалы на основе титанатов, содержащих катионы переходных металлов, остаются объектом интенсивных исследований благодаря их широкому спектру функциональных свойств и высоким перспективам практического применения в энергетике, электронике и электрохимических устройствах. В частности, такие материалы рассматриваются в качестве электродных и функциональных компонентов твердооксидных топливных элементов, газочувствительных сенсоров, а также элементов, работающих в условиях повышенных температур и агрессивных сред [1,2]. Современные обзорные исследования подчёркивают, что перовскитные и родственные им оксидные структуры обладают высокой чувствительностью свойств к дефектному состоянию кристаллической решётки, включая кислородные вакансии и катионную нестехиометрию, химическому составу и микроструктурным параметрам, что создаёт возможности для целенаправленного управления их характеристиками путём варьирования условий синтеза и модификации состава [2].

Среди титанатных керамик особый интерес представляет титанат кобальта $CoTiO_3$- функциональный оксидный материал, содержащий катионы переходного металла кобальта. Наличие ионов кобальта с частично заполненными 3d-орбиталями и способностью к изменению валентного состояния (Co^{2+}/Co^{3+}) обуславливает формирование дефектно-зависимых структурных состояний, определяющих особенности фазообразования, микроструктуры и механической устойчивости материала [3-6]. Показано, что дефектное состояние $CoTiO_3$, связанное с кислородной нестехиометрией и перераспределением валентных состояний кобальта, оказывает существенное влияние на параметры кристаллической решётки и степень искажения октаэдров TiO_6, что отражается на формировании микроструктуры керамик [7].

Экспериментальные исследования подтверждают тесную взаимосвязь между фазовым составом, микроструктурными параметрами и механическими характеристиками $CoTiO_3$-керамик. Размер зерен, плотность межзеренных границ и степень их дефектности оказывают значительное влияние на структурную однородность и устойчивость материала [8,9]. В

частности, уменьшение среднего размера зерен и увеличение плотности межфазных границ способствуют структурному упрочнению керамик, что особенно важно для материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях повышенных температур и механических нагрузок.

Одним из эффективных подходов к управлению фазовым составом и микроструктурой оксидных керамик является механохимический синтез, основанный на интенсивном деформационном воздействии на порошковые смеси. Высокоэнергетическое перемалывание и механическое легирование способствуют интенсификации твердофазных реакций, формированию неравновесных дефектных состояний и повышению химической однородности системы [10,11]. Согласно литературным данным, механохимические методы особенно эффективны при синтезе сложных оксидных соединений, включая титанаты с переходнометаллическими катионами, поскольку позволяют снизить температуру последующего спекания и обеспечить тонкий контроль фазообразования и микроструктуры [12].

Дополнительным инструментом целенаправленной модификации свойств $CoTiO_3$-керамик является введение стабилизирующих и легирующих оксидных добавок. Экспериментально установлено, что допирование может приводить к изменению фазового состава, подавлению роста зерен, перераспределению дефектов в объёме зерен и межзеренных областях и, как следствие, к повышению прочностных характеристик керамик [13]. Вместе с тем, характер структурных изменений в значительной степени определяется не только типом допанта, но и условиями синтеза материала.

В то же время влияние химической природы кобальтосодержащего исходного соединения на процессы механохимического синтеза $CoTiO_3$-керамикам остаётся недостаточно изученным. Использование различных солей кобальта (хлорид, нитрат и сульфат) сопровождается различными механизмами разложения и перераспределения дефектов на стадии термообработки, что может оказывать существенное влияние на фазообразование и структурные характеристики конечного материала [14,15]. Однако систематические исследования, направленные на установление взаимосвязи между химической природой кобальтосодержащих компонент, фазовым составом, микроструктурой и механическими свойствами $CoTiO_3$-керамик, полученных методом механохимического синтеза, в литературе представлены ограниченно.

В отличие от ранее опубликованных работ, в которых влияние исходных компонент и допантов, как правило, рассматривается раздельно, в настоящем исследовании впервые проведено системное сопоставление влияния химической природы кобальтосодержащих компонент ($CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$ и $CoSO_4$) и стабилизирующих оксидных добавок (ZrO_2, MgO, Y_2O_3) на процессы фазообразования, микроструктурной эволюции и механические свойства $CoTiO_3$-керамик, полученных механохимическим методом. Особое внимание уделено установлению взаимосвязи «компонент → механизм разложения → фазовый состав → микроструктура → механические свойства», что позволяет выявить ключевые факторы формирования структуры и упрочнения титанатных керамик.

Материалы и методы

Отработка режимов получения керамик на основе титаната кобальта на первом этапе включала оценку возможности использования различных кобальтосодержащих соединений при их смешивании с диоксидом титана в эквимолярных стехиометрических соотношениях с целью определения оптимального состава, обеспечивающего формирование устойчивой фазы титаната кобальта. В качестве исходных компонентов использовались диоксид титана TiO_2 со структурой анатаза и кобальтосодержащие соединения: нитрат кобальта ($Co(NO_3)_2$), сульфат кобальта ($CoSO_4$) и хлорид кобальта ($CoCl_2$). Все реагенты были приобретены у компании Sigma Aldrich (США). Химическая чистота исходных веществ составляла 99.95 %.

Навеска порошковых компонентов осуществлялась с использованием высокоточных аналитических весов с точностью взвешивания ±0.0001 г. Механохимическое перемалывание и смешивание проводилось в планетарной мельнице PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия) при скорости вращения 250 об/мин в течение 30 минут. Выбранные режимы соответствуют подходам механохимической активации, широко используемым для интенсификации твердофазных реакций и повышения однородности распределения компонентов, а также согласуются с данными по механохимическому синтезу титанатов на примере $CaTiO_3$.

Термический отжиг образцов с целью инициализации фазовых превращений и формирования устойчивой фазы титаната кобальта осуществлялся в муфельной печи Nabertherm LE 4/11/R6 (Nabertherm, Лилиенталь, Германия). Отжиг проводился в кислородосодержащей атмосфере при температуре 1000 °C в течение 5 часов. Скорость нагрева составляла 20 °C/мин. После выдержки при максимальной температуре нагрев отключался, и образцы охлаждались вместе с печью в течение 20 – 24 часов до достижения комнатной температуры.

Исследование морфологических особенностей полученных керамик проводилось методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа Phenom™ ProX (Thermo Fisher Scientific, Эйндховен, Нидерланды).

Для обеспечения проводимости поверхности образцы перед исследованием подвергались напылению

тонкого слоя золота толщиной ~5-10 нм. Следует отметить, что энергетические линии характеристического излучения золота частично перекрываются с линиями циркония, что может приводить к завышению содержания Zr при EDX-анализе. В связи с этим количественные значения концентрации циркония носят оценочный характер и интерпретируются с учётом данного ограничения метода.

Определение фазового состава проводилось методом рентгеновской дифракции (XRD) в геометрии Брегга-Брентано (CuKα, λ=1.5406 Å, 2θ=20-90°, шаг 0.05°, время накопления 1 секунда) на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker). Количественный фазовый анализ выполнялся методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Diffrac.EVA с уточнением параметров кристаллической решетки, объемных долей фаз, а также параметров профиля рефлексов. Дополнительно оценка весовых вкладов фаз проводилась методом коррундовых чисел, что позволило сопоставить результаты количественного анализа.

Оценка прочностных характеристик (микротвердости) исследуемых керамик проводилась методом микротвердометрии на твердомере Duroline M1 (Metkon, Бурса, Турция). Значения микротвердости представлены в единицах HV и приведены как средние значения с указанием погрешности (±).

Пористость образцов определяли методом Архимеда на основе измерения массы в сухом, насыщенном и погружённом состояниях. Перед измерениями образцы высушивали при 100-110 °C до постоянной массы и насыщали дистиллированной водой в течение 24 часов. Измерения проводили не менее чем в трёх независимых сериях с расчётом среднего значения и стандартного отклонения. Метод позволяет оценить только открытую пористость.

Открытую пористость *P* рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса сухого образца,
m_2 – масса насыщенного образца,
m_3 – масса в жидкости.

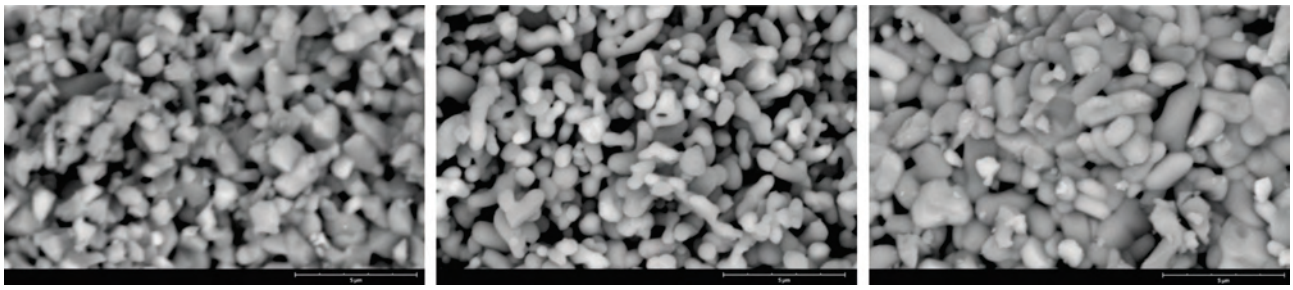
Статистическую обработку данных проводили с использованием t-критерия Стьюдента при уровне значимости $\alpha = 0.05$. Микротвёрдость определяли по результатам пяти измерений ($n = 5$) с расчётом среднего значения и стандартного отклонения (SD). Для оценки воспроизводимости дополнительно рассчитывали относительное стандартное отклонение (RSD). Различия считались статистически значимыми при $\rho < 0.05$.

Результаты и обсуждения

Проведённый анализ морфологических особенностей показал, что тип кобальтосодержащей компоненты оказывает существенное влияние на форму, размер и плотность упаковки зерен. Использование хлорида кобальта обеспечивает наиболее плотную микроструктуру и наибольший весовой вклад фазы $CoTiO_3$. Введение стабилизирующих добавок способствует измельчению зерна, увеличению числа межфазных границ и подавлению роста зерен, что положительно влияет на механические свойства. На рисунке 1 приведены РЭМ изображения полученных керамик при вариации кобальтосодержащей компоненты в составе керамик после термического спекания.

Согласно данным РЭМ изображений исследуемых керамик, в случае использования в качестве кобальтосодержащей компоненты нитрата кобальта, форма получаемых частиц представлена неоднородными ромбовидными частицами с сильно искаженной формой, при этом оценка градации контрастов цветов при формировании электронных изображений отчетливо отражает формирования частиц двух типов, отличающихся фазовым составом.

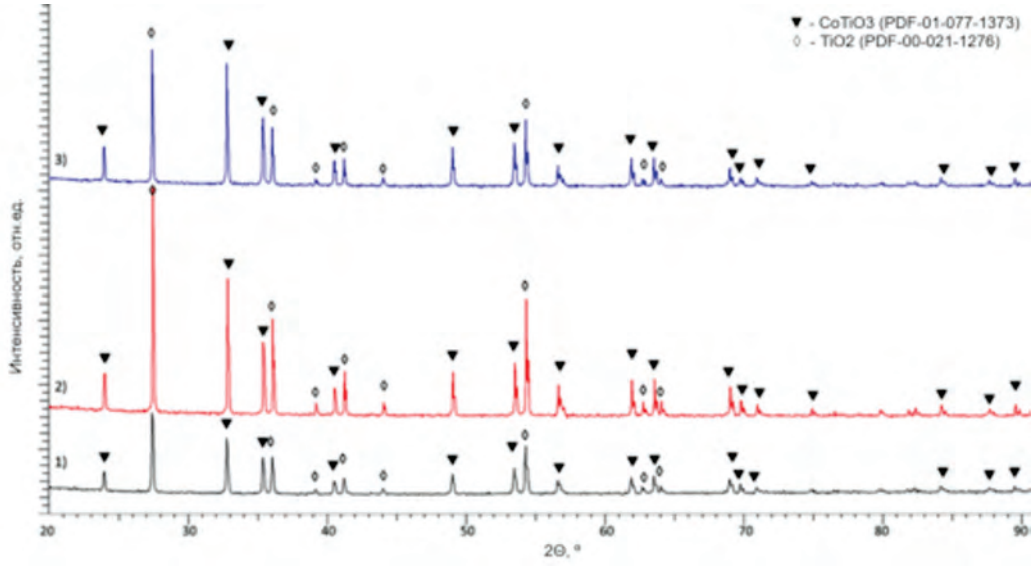
При использовании в составе керамик сульфата кобальта, форма частиц после термического спекания, представлена сфероподобными агломератами, представляющими собой скопление более мелких частиц и их слияния в агломерации дендритоподобной формы. При этом оценка градации контраста изображений также свидетельствует о различии в фазовом составе получаемых керамик.



а) *б)* *в)*

а) при добавлении нитрата кобальта; б) при добавлении сульфата кобальта; в) при добавлении хлорида кобальта

Рисунок 1. Морфология исследуемых керамик на основе титаната кобальта в случае вариации кобальтосодержащей компоненты в составе керамик



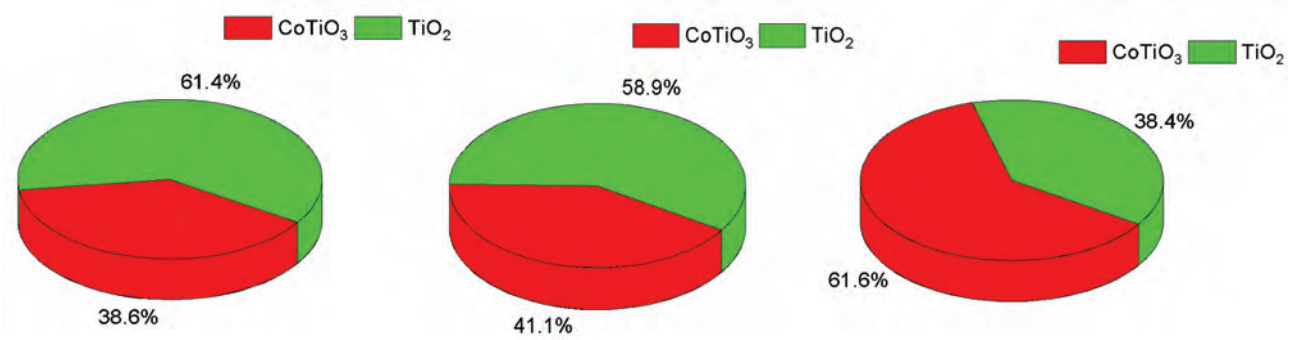
1) при добавлении нитрата кобальта; 2) при добавлении сульфата кобальта; Θ°▼◊ 3) при добавлении хлорида кобальта

Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов керамик при вариации типа кобальтосодержащей компоненты

При использовании для синтеза керамик в качестве кобальтосодержащей компоненты хлорида кобальта, керамики представлены смесью овальных вытянутых частиц с включениями в виде сферических мелких зерен. При этом плотность упаковки частиц в случае использования хлорида кобальта наибольшая среди всех используемых составов.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что во всех образцах формируется двухфазная система $CoTiO_3$-TiO_2 (рутил), при этом соотношение фаз определяется типом исходного кобальтосодержащего соединения. Полученные результаты согласуются с экспериментальными и теоретическими данными о структурной устойчивости $CoTiO_3$. Добавление стабилизирующих допантов приводит к дополнительным структурным и фазовым изменениям, включая формирование вторичной фазы $Y_2Ti_2O_7$ при введении Y_2O_3. На рисунке 2 приведены серии дифрактограмм, отражающих вариации фазового состава при изменении состава исходных смесей порошков, подвергнутых спеканию. Согласно представленным данным рентгеновских дифрактограмм, вне зависимости от типа используемой кобальтосодержащей компоненты полученные керамики характеризуются наличием двух фаз в составе: ромбоэдрической фазой $CoTiO_3$ (PDF-01-077-1373) с пространственной сингонией R-3(148) и тетрагональной фазой TiO_2 – рутила (PDF-00-021-1276) с пространственной сингонией P42/mnm(136). Наличие включений в виде фазы TiO_2 - рутила в составе керамик на основе титаната кобальта обусловлено процессами фазовых трансформаций при термическом воздействии выше 700 °C, которые происходят при большой концентрации анатаза в составе исходных смесей, подвергнутых механическому деформационному воздействию, и возникающих при этом полиморфных трансформаций типа анатаз → рутил. Основной фазой в составе керамик является фаза $CoTiO_3$ с различным весовым вкладом, изменение которого напрямую связано с типом используемых кобальтосодержащих компонент при механохимическом твердофазном перемалывании.

На рисунке 3 приведены результаты оценки изменений весовых вкладов установленных фаз $CoTiO_3$ и TiO_2 – рутила в составе исследуемых керамик в зависимости от вариации типа кобальтосодержащей компоненты в составе. Согласно представленным данным, использование нитрата кобальта для синтеза приводит к доминированию фазы рутила в составе, а весовой вклад фазы титаната $CoTiO_3$ составляет не более 41 %. При использовании в качестве кобальтосодержащей компоненты сульфата кобальта весовой вклад фазы $CoTiO_3$ составляет менее 40 %, а доминирующую роль в составе керамик играет фаза рутила. При использовании хлорида кобальта весовой вклад фазы $CoTiO_3$ составляет порядка 60 %. Сопоставление с данными РЭМ показывает, что использование $CoCl_2$ приводит к формированию более плотной микроструктуры с равномерным распределением фаз, тогда как системы на основе нитрата и сульфата характеризуются повышенной пористостью и неоднородностью. Наблюдаемые различия в фазовом составе обусловлены особенностями термического разложения используемых кобальтосодержащих компонент. Нитрат и сульфат кобальта разлагаются с выделением газообразных продуктов (NO_x и SO_x), что приводит к формированию пористой структуры, локальной нестехиометрии



а) *б)* *в)*

а) при добавлении нитрата кобальта; б) при добавлении сульфата кобальта; в) при добавлении хлорида кобальта

Рисунок 3. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов керамик при вариации типа кобальтосодержащей компоненты

и ухудшению контакта реагентов, вследствие чего реакция взаимодействия с TiO_2 протекает неполно и сохраняется значительное количество фазы рутила. В отличие от этого, хлорид кобальта характеризуется более равномерным распределением кобальта в объёме смеси и более простой схемой разложения, что обеспечивает: эффективный контакт с TiO_2; интенсификацию твердофазной реакции $CoO + TiO_2 \rightarrow CoTiO_3$; снижение остаточного содержания TiO_2. Кроме того, высокая диффузионная подвижность хлоридных соединений при термической обработке способствует ускорению процессов фазообразования, что приводит к увеличению доли фазы $CoTiO_3$ и формированию более плотной микроструктуры.

Данные результаты дополнительно подтверждают ранее установленные закономерности, согласно которым механохимический синтез оксидных керамик характеризуется высокой чувствительностью к химической природе исходных соединений [8,10]. В частности, показано, что использование соединений, сопровождающихся газовыделением при разложении, может приводить к формированию неоднородных фазовых систем. В отличие от этих работ, в настоящем исследовании дополнительно установлена взаимосвязь между типом кобальтосодержащей компоненты, микроструктурной плотностью и механическими свойствами $CoTiO_3$-керамик. Это расширяет существующие представления о роли кобальтосодержащих компонент в механохимическом синтезе титанатных систем.

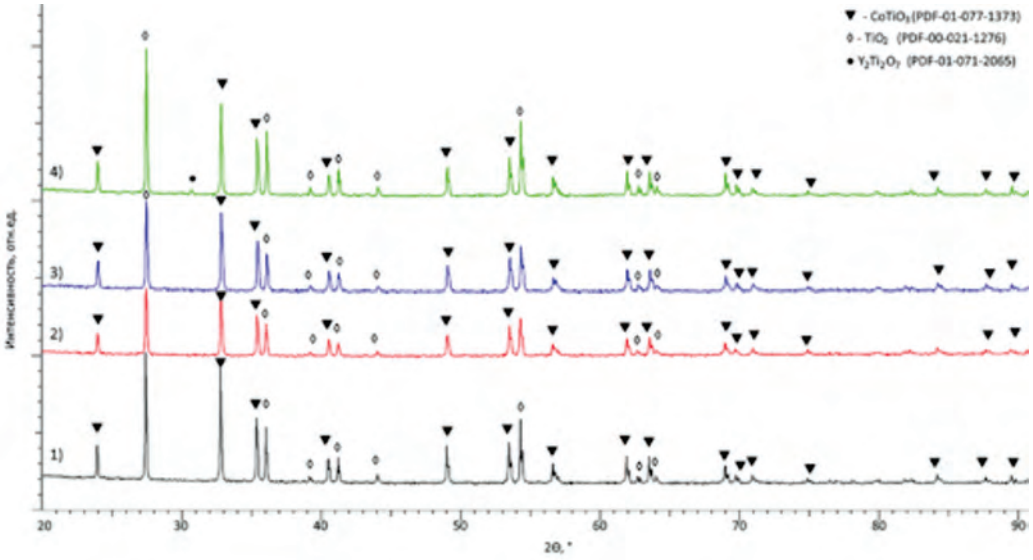
Следует отметить, что высокая фазовая стабильность $CoTiO_3$ подтверждена также в работах, посвящённых разработке оксидных пигментных систем, где материал демонстрирует устойчивость структуры при термическом воздействии [16,17]. Добавление стабилизирующих допантов ZrO_2, MgO и Y_2O_3 приводит к дополнительным структурным и фазовым изменениям. При введении Y_2O_3 наблюдается формирование вторичной фазы $Y_2Ti_2O_7$.

В таблице 1 приведены результаты оценки структурных параметров исследуемых образцов керамик в зависимости от вариации типа кобальтосодержащей компоненты. Согласно полученным данным видно, что изменение параметров кристаллической решетки не имеет прямой зависимости от типа кобальтосодержащей компоненты в составе, а характер изменений параметров имеет явно деформационный характер, обусловленный механическим воздействием при перемалывании образцов.

Таким образом, анализируя полученные данные можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальным кобальтосодержащим компонентом для синтеза керамик на основе титаната с применением метода механохимического синтеза является использование хлорида кобальта при использовании которого доминирующей фазой в составе является титанат кобальта $CoTiO_3$, а плотность упаковки частиц наиболее прочная и представлена структурой сфероподобных частиц вытянутой формы с заполненным межзеренным пространством частицами рутила.

Таблица 1. Данные структурных параметров исследуемых керамик

Фаза	Параметры кристаллической решетки		
	Тип кобальтосодержащей компоненты		
	$CoNO_3$	$CoSO_4$	$CoCl_2$
$CoTiO_3$	a = 5.0679 Å, c = 13.9448 Å, V = 310.18 Å^3	a = 5.0653 Å, c = 13.9149 Å, V = 309.19 Å^3	a = 5.0682 Å, c = 13.9424 Å, V = 310.15 Å^3
TiO_2 – рутил	a = 4.5996 Å, c = 2.9609 Å, V = 62.64 Å^3	a = 4.5905 Å, c = 2.9552 Å, V = 62.27 Å^3	a = 4.6016 Å, c = 2.9593 Å, V = 62.66



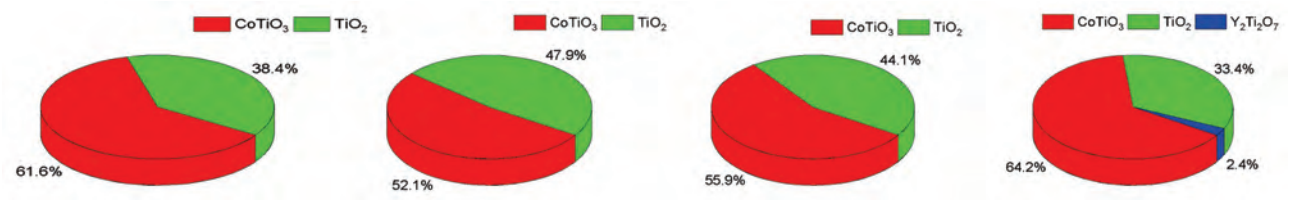
1) исходный образец; 2) добавление в состав диоксида циркония;
3) добавление в состав оксида магния; 4) добавление в состав оксида иттрия

Рисунок 4. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов керамик на основе титаната кобальта при добавлении в состав стабилизирующих допантов

На рисунке 4 приведены рентгеновские дифрактограммы, позволяющие оценить влияние добавления в состав керамик различных стабилизирующих допантов в виде оксидов циркония, магния и иттрия в концентрации 0.05 М от общей массы, добавление которых направлено на оценку возможностей модификации структурных и прочностных свойств керамик без внесения существенных изменений в фазовый состав с сохранением основной фазы керамик. В качестве исходных образцов использовались керамики, полученные путем механохимического смешивания диоксида титана и хлорида кобальта, использование которого, как показали ранее проведенные эксперименты, приводит к формированию двухфазных керамик с доминированием фазы $CoTiO_3$ в составе. Согласно представленным данным видно, что основные изменения на дифрактограммах наблюдаются только для образцов с добавлением в состав оксида иттрия и связаны с появлением новых слабоинтенсивных рефлексов, характерных для кубической фазы $Y_2Ti_2O_7$ (PDF-01-071-2065). При этом основные изменения на дифрактограммах двух других образцов связаны только с изменением интенсивности рефлексов и их формой, изменение которой свидетельствует о деформационном характере структурных изменений, связанных с процессами катионного замещения.

На рисунке 5 приведены результаты оценки весовых вкладов установленных фаз в составе керамик, полученных путем добавления различных типов стабилизирующих допантов. Данные представлены в виде круговых диаграмм, расчеты выполнены с применением метода оценки весовых вкладов всех дифракционных рефлексов на дифрактограмме с использованием коррундовых чисел.

Согласно полученным данным установлено, что добавление в состав диоксида циркония приводит к увеличению весового вклада фазы рутила в составе керамик с 38.4 % до 47.9 %, при этом оценка струк-



а) *б)* *в)* *г)*

а) исходный образец; б) добавление в состав диоксида циркония;
в) добавление в состав оксида магния; г) добавление в состав оксида иттрия

Рисунок 5 – Результаты рентгенофазового анализа исследуемых керамик на основе титаната кобальта при добавлении в состав стабилизирующих допантов

Таблица 2. Результаты локального EDX-анализа исследуемых керамик (средние значения)

Образец	O (ат.%)	Ti (ат.%)	Co (ат.%)	Mg (ат.%)	Y (ат.%)	Zr (ат.%)	O (мас.%)	Ti (мас.%)	Co (мас.%)	Mg (мас.%)	Y (мас.%)	Zr (мас.%)
$CoTiO_3$ + MgO	53.13	31.65	14.35	0.87	–	–	26.43	46.80	26.10	0.67	–	–
$CoTiO_3$+ Y_2O_3	59.02	31.59	8.85	–	0.55	–	31.20	50.00	17.20	–	1.60	–
$CoTiO_3$+ ZrO_2	58.75	29.31	10.63	–	–	1.31	30.43	45.47	20.23	–	–	3.87

турных параметров, результаты которой приведены в таблице 2, свидетельствуют об уплотнении основной фазы $CoTiO_3$ (параметры кристаллической решетки для стабилизированного образца меньше, чем для образца керамик без стабилизатора).

Подобные изменения могут быть объяснены эффектом замещения, а также различиями в ионных радиусах, что, в свою очередь, приводит к изменению параметров и объема кристаллической решетки. При использовании в качестве допанта оксида магния, весовой вклад фазы $CoTiO_3$ увеличивается по сравнению с результатами, полученными для системы с диоксидом циркония, при этом уменьшение параметров кристаллической решетки свидетельствуют об уплотнении и замещении катионов кобальта и титана магнием в составе основной фазы. При использовании в качестве стабилизирующей добавки оксида иттрия в составе керамик наблюдается формирование включений в виде мелкодисперсных зерен, распределённых в объёме матрицы. Оценка РЭМ-изображений показывает наличие двух типов частиц: крупных зерен основной фазы и мелких сферических включений, локализованных преимущественно в межзеренном пространстве. Результаты локального EDX-анализа показали, что мелкодисперсные включения характеризуются повышенным содержанием иттрия (~0.55 ат.% / ~1.6 мас.%) и титана (~31.6 ат.% / ~50 мас.%), что характерно для областей, обогащённых фазой $Y_2Ti_2O_7$. При этом наличие данной фазы достоверно подтверждено методом рентгенофазового анализа (РФА). Следует подчеркнуть, что EDX используется для анализа локального элементного состава, тогда как фазовая идентификация выполнена на основе данных РФА.

Результаты локального EDX-анализа, представленные в таблице 2, отражают элементный состав исследуемых керамик в зависимости от типа стабилизирующей добавки. Установлено, что во всех образцах основными элементами являются O, Ti и Co, соответствующие фазе $CoTiO_3$, при этом присутствие добавок фиксируется в виде незначительных концентраций Mg, Y и Zr. Для образцов, модифицированных MgO, содержание магния составляет ~0.87 ат.% (~0.67 мас.%), что свидетельствует о его распределении в структуре без образования отдельных фаз. Введение Y_2O_3 сопровождается появлением иттрия (~0.55 ат.% / ~1.6 мас.%), локализованного в отдельных областях, что согласуется с формированием вторичной фазы $Y_2Ti_2O_7$, подтверждённой методом РФА. Для образцов с добавлением ZrO_2 фиксируется наличие циркония (~1.31 ат.% / ~3.87 мас.%), однако полученные значения носят оценочный характер вследствие возможного перекрытия спектральных линий Zr и Au. В целом, данные EDX-анализа подтверждают наличие легирующих элементов в исследуемых системах и согласуются с результатами рентгенофазового анализа и морфологических исследований.

Подобные изменения могут быть объяснены эффектом замещения, а также различиями в ионных радиусах, что в свою очередь приводит к изменению параметров и объема кристаллической решетки. При использовании в качестве допанта оксида магния, весовой вклад фазы $CoTiO_3$ увеличивается по сравнению с результатами, полученными для системы с диоксидом циркония, при этом уменьшение параметров кристаллической решетки (см. данные в таблице 3) свидетельствуют об уплотнении и замещении катионов кобальта и титана магнием в составе основной фазы. При использовании в качестве стабилизирующей добавки оксида иттрия в составе керамик наблюдается формирование включений в виде кубической фазы $Y_2Ti_2O_7$ (PDF-01-071-2065), весовой вклад которой составляет порядка 2.4 %. При этом в составе доминирующей фазой является $CoTiO_3$, весовой вклад которой составляет 64.2%.

Полученные результаты согласуются с литературными данными, согласно которым механохимический синтез оксидных керамик характеризуется высокой чувствительностью к химической природе исходных соединений [8,10]. В частности, показано, что использование соединений, сопровождающихся газовыделением при разложении, может приводить к формированию неоднородных фазовых систем. В настоящем исследовании дополнительно установлена

Таблица 3. Результаты оценки параметров кристаллической решетки

Фаза	Параметры кристаллической решетки		
	Тип стабилизирующего допанта		
	ZrO_2	MgO	Y_2O_3
$CoTiO_3$	a = 5.0672 Å, c = 13.9068 Å, V = 309.24 Å^3	a = 5.0622 Å, c =1 3.9044 Å, V = 308.58 Å^3	a = 5.0672 Å, c = 13.9174 Å, V = 309.47 Å^3
TiO_2	a = 4.5944 Å, c = 2.9627 Å, V = 62.54 Å^3	a = 4.5907 Å, c = 2.9575 Å, V = 62.33 Å^3	a = 4.5889 Å, c = 2.9569 Å, V = 62.27 Å^3
$Y_2Ti_2O_7$	-	-	a = 10.0837 Å, V = 1025.31 Å^3

взаимосвязь между типом стабилизирующего допанта, микроструктурной плотностью и механическими свойствами $CoTiO_3$-керамик.

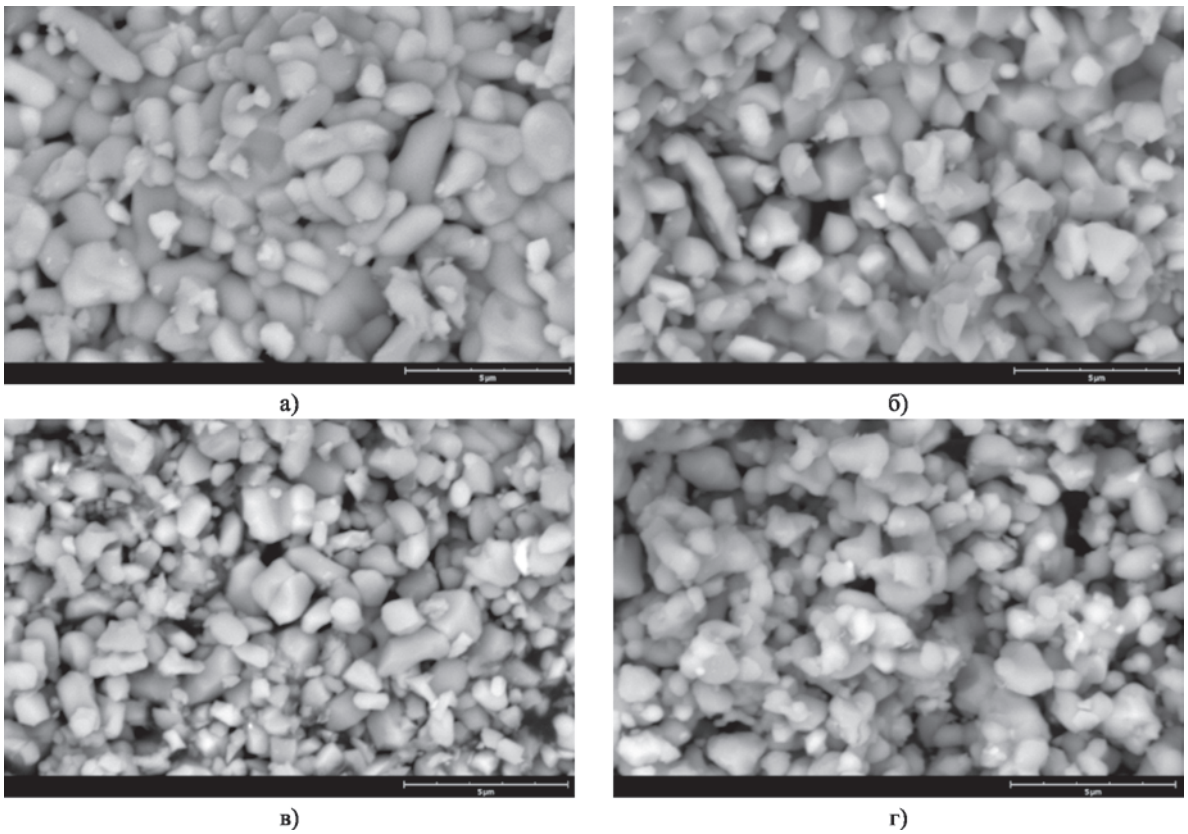
Рисунок 6 показывает морфологические особенности исследуемых керамик в зависимости от вариации типа стабилизирующего допанта в их составе. Как видно из представленных данных, при добавлении в состав керамик оксида циркония, морфология полученных керамик характеризуется формированием ромбовидных зерен, имеющих большое количество граней, при этом наблюдается агломерация зерен с образованием дендритных включений, состоящих из трех – пяти ромбовидных зерен.

Согласно оценке контраста изображений видно, что более мелкие зерна представляют собой включения фазы оксида титана, которые располагаются в межзеренном пространстве, создавая эффект упрочнения, обусловленного формированием дополнительных межфазных границ и различий в размерах зерен в составе керамик. Добавление в состав оксида магния приводит к увеличению мелкодисперсной фракции в составе керамик, которая состоит из частиц ромбовидной или сфероподобной формы. Согласно полученным данным можно сделать вывод о том, что добавление в состав керамик оксида магния приводит к сдерживанию процессов роста зерен с образованием мелкодисперсной фракции в составе.

Оценка РЭМ изображений показала, что при добавлении в состав керамик оксида иттрия структура керамик может быть представлена двумя типами частиц – сферическими или ромбовидными зернами с включениями в виде мелких сферических зерен, вкраплениями включенными в крупные частицы. Оценка элементного состава данных вкраплений позволила сделать вывод о том, что данные включения представляют собой зерна фазы $Y_2Ti_2O_7$, формирование которых происходит при замещении кобальта иттрием в составе основной фазы $CoTiO_3$.

Полученные данные согласуются с результатами исследований магнитной анизотропии и колебательных свойств $CoTiO_3$, указывающих на чувствительность материала к структурным искажениям и дефектному состоянию. Дополнительное подтверждение роли катионного замещения и локальных искажений кристаллической решётки приводится в рамановских исследованиях твердых растворов на основе $CoTiO_3$.

Оценка прочностных характеристик показала, что введение стабилизирующих оксидных добавок в состав $CoTiO_3$ – керамик приводит к заметному росту твердости по сравнению с исходным образцом



а) исходный образец; б) добавление в состав диоксида циркония; в) добавление в состав оксида магния; г) добавление в состав оксида иттрия

Рисунок 6. РЭМ–изображения морфологии поверхности исследуемых керамик при добавлении в состав различных стабилизирующих допантов

(580±16 HV). Добавление диоксида циркония обеспечивает увеличение твердости до 663±12 HV, тогда как введение оксида магния приводит к росту твердости до 656±16 HV. Наиболее выраженный эффект упрочнения достигается при добавлении оксида иттрия, при котором твердость возрастает до 742±14 HV, что обусловлено фазовыми и морфологическими изменениями, связанными с формированием вкраплений вторичной фазы $Y_2Ti_2O_7$ и увеличением плотности межфазных границ Наблюдаемое повышение микротвёрдости коррелирует с увеличением доли фазы $CoTiO_3$ и плотности межфазных границ, что подтверждает реализуемый механизм структурного упрочнения. Следует подчеркнуть, что взаимосвязь «фазовый состав – микроструктура – механические свойства» для $CoTiO_3$-керамик, полученных механохимическим методом, установлена впервые.

Для объяснения наблюдаемого упрочнения проведена оценка пористости методом Архимеда (таблица 4). Установлено, что образцы, полученные с использованием $CoCl_2$, характеризуются более низкой открытой пористостью (~10-12%) по сравнению с образцами на основе нитрата и сульфата кобальта (~16-20%). Минимальные значения пористости (~8-10%) наблюдаются для образцов, модифицированных Y_2O_3, что сопровождается повышением относительной плотности до ~90-92%. Снижение пористости коррелирует с ростом микротвёрдости, что подтверждает влияние микроструктурной плотности на механические свойства. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РЭМ-анализа, свидетельствующими о формировании более плотной и однородной микроструктуры.

Для количественной оценки значимости различий между исследуемыми образцами был проведён статистический анализ с использованием t-критерия Стьюдента. Установлено, что различия в значениях микротвёрдости между исходным образцом и образцами, модифицированными стабилизирующими добавками, являются статистически значимыми ($p < 0.001$). При этом различия между образцами с добавками ZrO_2 и MgO статистически незначимы ($p > 0.05$), тогда как введение Y_2O_3 приводит к достоверному увеличению твёрдости по сравнению со всеми остальными составами ($p < 0.001$). Это подтверждает то, что основной вклад в упрочнение связан с формированием вторичной фазы $Y_2Ti_2O_7$ и увеличением плотности межфазных границ. Полученные результаты подтверждают корректность предложенной интерпретации механизма упрочнения.

Синтез каждого состава проводился в пяти сериях ($n = 5$). Воспроизводимость оценивали по результатам измерения микротвёрдости, представленным в виде среднего значения, стандартного отклонения (SD) и относительного стандартного отклонения (RSD). Для всех образцов RSD не превышает 2.0%, что подтверждает хорошую воспроизводимость синтеза и стабильность полученных свойств.

Заключение

В работе проведено комплексное исследование влияния типа кобальтосодержащей компоненты и стабилизирующих оксидных добавок на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства $CoTiO_3$-керамик, полученных методом механохимического синтеза. Установлено, что химическая природа кобальтосодержащей компоненты определяет характер фазообразования. Показано, что использование $CoCl_2$ обеспечивает более полное протекание твердофазной реакции, увеличение доли фазы $CoTiO_3$ до ~60% и формирование более плотной и однородной микроструктуры по сравнению с системами на основе $Co(NO_3)_2$ и $CoSO_4$, разложение которых сопровождается газовыделением, повышенной пористостью и сохранением фазы TiO_2. Установлено, что добавки ZrO_2 и MgO способствуют измельчению зерна и уплотнению структуры, тогда как введение Y_2O_3 приводит к формированию вторичной фазы $Y_2Ti_2O_7$, увеличению плотности межфазных границ и наиболее выраженному эффекту упрочнения. Максимальное значение микротвёрдости (742 ± 14 HV) получено для образцов с Y_2O_3. Показано, что снижение открытой пористости (до ~8-10%) и увеличение относительной плотности (до ~90-92 %) напрямую коррелируют с ростом микротвёрдости, что подтверждает ключевую роль микроструктурной плотности в формировании механических свойств. Статистический анализ подтвердил значимость различий ($p < 0.001$), при этом добавление Y_2O_3 обеспечивает достоверное повышение твёрдости по сравнению с другими составами.

Впервые для $CoTiO_3$-керамик, полученных механохимическим методом, установлена взаимосвязь «тип компоненты → механизм разложения → фазовый состав → микроструктура → механические свой-

Таблица 4. Воспроизводимость результатов измерения микротвёрдости исследуемых образцов

Образец	HV1	HV2	HV3	HV4	HV5	Среднее значение, HV	SD	RSD, %
Исходный $CoTiO_3$-TiO_2	564	578	585	596	577	580	11.7	2.02
$CoTiO_3$-TiO_2+ ZrO_2	648	659	671	676	661	663	11.2	1.69
$CoTiO_3$-TiO_2+ MgO	639	652	661	674	654	656	12.7	1.94
$CoTiO_3$-TiO_2 + $Y2O_3$	724	736	744	758	748	742	13.2	1.78

ства», что позволяет целенаправленно управлять характеристиками материала.

Полученные результаты расширяют представления о механизмах фазообразования и структурного упрочнения титанатных систем и могут быть использованы при разработке функциональных оксидных материалов для высокотемпературных и конструкционных применений.

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (No. BR28713365).

Литература / References

1. Carter C. B., Norton M. G. Ceramic materials: science and engineering. – Springer., 2007. – Vol. 716.
2. Barsoum M. Fundamentals of ceramics. – CRC press, 2019.
3. West A. R. Solid state chemistry and its applications. – John Wiley & Sons, 2022.
4. Moos R., Hardtl K. H. Defect chemistry of donor-doped and undoped strontium titanate ceramics between 1000 and 1400 C //Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – Vol. 80. – №. 10. – P. 2549-2562. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03157.x
5. Mohamed M. J. S. et al. Surface oxygen vacancy defects induced CoTiO3-x perovskite nanostructures for highly efficient catalytic activity from acidic and seawater electrolysis //Results in Physics. – 2023. – Vol. 44. – P. 106179. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.106179
6. Dubrovin R. M. et al. Lattice dynamics and spontaneous magnetodielectric effect in ilmenite CoTiO3 //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 858. – C. 157633. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157633
7. Shi M. et al. Effects of oxygen vacancy on bond ionicity, lattice energy, and microwave dielectric properties of CeO 2 ceramics with Yb 3+ substitution //Journal of Advanced Ceramics. – 2024. – Vol. 13. – №. 2. https://doi.org/10.26599/jac.2024.9220848
8. Zhang Y. et al. Mechanochemical synthesis of nanostructured and composite oxide ceramics: From mechanisms to tailored properties //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2024. – Vol. 21. – №. 2. – P. 616-654. https://doi.org/10.1111/ijac.14598
9. Mohanty H. S. et al. Insight of the Influence of Cobalt Substitution on the Structural, Microstructural, Optical and Electrical Properties of Tetragonal Barium Titanate Ceramics //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2023. – Vol. 12. – №. 9. – P. 093001. https://doi.org/10.1149/2162-8777/acf2c7
10. Shakirzyanov R. I. et al. Study of the Relationship Between Microstructure, Phase Composition and Strength Characteristics in Composite Ceramics Based on ZrO2-Al2O3 System //Journal of Composites Science. – 2025. – Vol. 9. – №. 10. – P. 519. https://doi.org/10.3390/jcs9100519
11. Wang K. et al. A defect-chemistry-informed phase-field model of grain growth in oxide ceramics: application to Fe-doped SrTiO3 //arXiv preprint arXiv:2407.17650. – 2024. https://doi.org/10.48550/arXiv.2407.17650
12. Shin Y. B. et al. Novel transparent high-entropy sesquioxide ceramics with high physicochemical plasma etching resistance //Journal of Advanced Ceramics. – 2025. – Vol. 14. – №. 1. –P. 9221013. https://doi.org/10.26599/JAC.2024.9221013
13. De Souza R. A. et al. Defect chemistry of grain boundaries in proton-conducting solid oxides //Solid State Ionics. – 2011. – Vol. 196. – №. 1. –P. 1-8. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.07.001
14. Suryanarayana C. Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials //Research. – 2019. – Vol. 2019. –P. 4219812. http://doi.org/10.34133/2019/4219812
15. Boldyrev V. V., Tkáčová K. Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects //Journal of materials synthesis and processing. – 2000. – Vol. 8. – №. 3. – P. 121-132. https://doi.org/10.1023/A:101134770672116/
16. Przepiera A. et al. Preparation of cobalt titanates via co-precipitation while using industrial intermediates as titanium precursors //Polish Journal of Chemical Technology. – 2009. – Vol. 11. – №. 2. – P. 51-54. https://doi.org/10.2478/v10026-009-0024-z
17. Klemme S. et al. New thermodynamic data for CoTiO3, NiTiO3 and CoCO3 based on low-temperature calorimetric measurements //Chemistry Central Journal. – 2011. – Vol. 5. – №. 1. – P. 54. https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-54

ОКСИДТІ ТҰРАҚТАНДЫРҒЫШ ҚОСПАЛАРДЫ ЕНГІЗУ КЕЗІНДЕГІ $CoTiO_3$ КЕРАМИКАСЫНЫҢ ҚАЛЫПТАСУЫ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІ

А. Т. Жұмажанова*, Р. И. Шакирзянов

«Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан.

** Байланыс үшін E-mail: ainashzhumazhanova@gmail.com*

Бұл жұмыста механохимиялық қаттыфазалық синтез әдісімен алынған кобальт титанаты негізіндегі керамикалардың фазалық құрамы, микроструктурасы және беріктік сипаттамаларына кобальткұрамды компоненттің түрі мен тұрақтандырғыш оксидтік қоспалардың әсері жан-жақты зерттелді. Бастапқы кобальткұрамды қосылыстар ретінде кобальт нитраты, сульфаты және хлориді пайдаланылып, олар титан диоксидімен эквимолярлық қатынаста араластырылды, кейіннен механохимиялық ұнтақтау және 1000 °C температурада термиялық күйдіру жүргізілді. Рентгендік дифракция және растрлық электрондық микроскопия әдістерінің нәтижелері бойынша барлық үлгілерде $CoTiO_3$–TiO_2 (рутил) екіфазалы жүйесінің қалыптасатыны анықталды, бұл ретте фазалардың арақатынасы мен микроструктуралық ерекшеліктері бастапқы кобальткұрамды компоненттің түріне айтарлықтай тәуелді екені көрсетілді. Кобальт хлоридін қолдану $CoTiO_3$ фазасының массалық үлесінің шамамен ~60 масс.%

дейін артуына және кобальт нитраты мен сульфаты қолданылған керамикалармен салыстырғанда тығызырақ әрі біртекті микроструктураның қалыптасуына ықпал ететіні анықталды; соңғы жағдайда рутил фазасы басым болады. ZrO_2, MgO және Y_2O_3 тұрақтандырғыш оксидтік қоспаларын енгізу дәндердің өсуін тежеуге және фазалар арасындағы шекаралардың тығыздығын арттыруға әкелетіні көрсетілді. Иттрий оксидін қосу $Y_2Ti_2O_7$ екіншілік фазасының түзілуімен қатар жүреді және құрылымдық упрочнениенің ең айқын әсерін қамтамасыз етеді. Микротвёрдылықтың максималды мәні (742 ± 14 HV) Y_2O_3-пен модификацияланған үлгілер үшін тіркелді. Алынған нәтижелер кобальткұрамды компоненттер мен тұрақтандырғыш оксидтік қоспаларды мақсатты түрде таңдау механохимиялық әдіспен синтезделген $CoTiO_3$-керамикалардың фазалық құрамын, микроструктурасын және беріктік қасиеттерін тиімді басқаруға мүмкіндік беретінін көрсетеді.

***Түйін сөздер**: Механохимиялық синтез, кобальт титанаты, $CoTiO_3$-керамикалар, қатты фазалық күйежентектеу, тұрақтандырушы оксидтік қоспалар, Y_2O_3, MgO, ZrO_2, микроқұрылым; микрокаттылық.*

FORMATION AND PROPERTIES OF $COTIO_3$ CERAMICS WITH THE INTRODUCTION OF OXIDE STABILIZING ADDITIVES

А. Т. Жумажанова*, Р. И. Шакирзянов

NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Astana, Kazakhstan

** Байланыс үшін E-mail: ainashzhumazhanova@gmail.com*

A comprehensive study was carried out to investigate the influence of the type of cobalt-containing component and stabilizing oxide additives on the phase composition, microstructure, and mechanical properties of cobalt titanate-based ceramics synthesized by mechanochemical solid-state processing. Cobalt nitrate, cobalt sulfate, and cobalt chloride were used as cobalt-containing precursors and mixed with titanium dioxide in equimolar ratios, followed by mechanochemical milling and thermal sintering at 1000 °C. X-ray diffraction and scanning electron microscopy revealed that a two-phase $CoTiO_3$-TiO_2 (rutile) system is formed in all samples, while the phase ratio and microstructural features strongly depend on the type of the initial cobalt-containing component. The use of cobalt chloride was shown to increase the weight fraction of the $CoTiO_3$ phase up to ~60 wt.% and to promote the formation of a denser and more homogeneous microstructure compared with ceramics synthesized using cobalt nitrate and cobalt sulfate, in which the rutile phase dominates. It was established that the introduction of stabilizing oxide additives ZrO_2, MgO, and Y_2O_3 suppresses grain growth and increases the density of interphase boundaries. The addition of yttrium oxide is accompanied by the formation of a secondary $Y_2Ti_2O_7$ phase and provides the most pronounced structural strengthening effect. The maximum microhardness value (742 ± 14 HV) was achieved for Y_2O_3-modified samples. The obtained results demonstrate that a targeted selection of the cobalt-containing components and stabilizing oxide additives enables effective control over the phase composition, microstructure, and mechanical properties of $CoTiO_3$-ceramics synthesized by the mechanochemical method.

***Keywords**: Mechanochemical synthesis, cobalt titanate, $CoTiO_3$-ceramics, solid-state sintering, stabilizing oxide dopants, Y_2O_3, MgO, ZrO_2, microstructure, microhardness.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-94-103
УДК 621.039.74

АНАЛИЗ ПОДКРИТИЧНОСТИ В КОНТЕЙНЕРАХ ОЯТ РЕАКТОРА БН-350

А. А. Прозоров*, И. В. Прозорова, А. К. Мухамедиев, А. С. Акаев

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

** E-mail для контактов: paa@nnc.kz*

Актуальность исследований связана с необходимостью анализа подкритичности при всех регламентированных и аварийных сценариях в условиях долговременного хранения отработавшего топлива (ОЯТ) реактора БН-350. Хотя все основные расчеты и исследования были выполнены при разработке и проектировании хранилища, уточненные расчеты необходимы для подтверждения безопасного хранения ОЯТ БН-350 как реального и деградирующего объекта. Целью работы является оценка хранения контейнеров с точки зрения ядерной безопасности при соблюдении условий гарантированной подкритичности при некоторых аварийных ситуациях. Результаты исследования упаковочного комплекта хранения (УКХ) с восемью чехлами показывают, что при нахождении УКХ с ОЯТ в механически неповрежденном, либо поврежденном состоянии и даже в окружении группы УКХ величина эффективного коэффициента размножения нейтронов $k_{эфф}$ меняется незначительно, но начинает возрастать при появлении воды в расчетных конфигурациях. Наиболее критичной является ситуация при образовании в полостях контейнера и чехлов пароводяной смеси, что может произойти при деградации защитных оболочек контейнеров.

***Ключевые слова**: ОЯТ, метод сухого хранения, хранилище, реактор БН-350, эффективный коэффициент размножения нейтронов* $k_{эфф}$.

Введение

Все хранилища отработавшего топлива содержат большое количество радиоактивных материалов. Их эксплуатация осуществляется в строгом соответствии с требованиями компетентных национальных органов в сфере ядерной безопасности. Вопросы безопасности всех операций по хранению отработавшего топлива рассматриваются в серии международных руководств по безопасности, выпущенных МАГАТЭ и рядом других международных организаций и используемых в качестве основы для соответствующих национальных нормативных документов [1]. Каждое государство вводит собственные национальные правила ядерной безопасности на основе указанных нормативных документов. В своей совокупности они образуют свод строгих критериев и правил ядерной безопасности и радиационной защиты для достижения главной цели безопасности − защиты людей и окружающей среды от вредного воздействия ионизирующего излучения [2].

В соответствии с требованиями МАГАТЭ, изложенными в документе «Безопасность установок ядерного топливного цикла» №. SSR-4 [3], основная ответственность за безопасность установки ядерного топливного цикла на всех стадиях ее жизненного цикла возлагается на эксплуатирующую организацию. Эта ответственность включает обеспечение выполнения требований безопасности, в том числе на этапах проектирования, сооружения, ввода в эксплуатацию, эксплуатации и подготовки к выводу из эксплуатации.

Физическая компоновка и размещение ОЯТ в хранилище должны обеспечивать поддержание подкритичности в эксплуатационных состояниях и в аварийных условиях за счет геометрически безопасных конфигураций хранения (например, УКХ, стеллажей для хранения и пеналов). В проекте хранилища также должны быть указаны все дополнительные средства, необходимые для обеспечения безопасного хранения ОЯТ, такие как стационарные поглотители нейтронов, также использование запаса выгорания для достижения условий подкритичности в той степени, в какой это допускается регулирующим органом.

Для долговременного хранения ОЯТ реактора БН-350 выбран способ сухого хранения. При реализации такого способа хранения отработавшие топливные сборки (ОТВС), упакованные в герметичные чехлы, размещаются в герметичных контейнерах на площадке долговременного контейнерного хранения ОЯТ.

Системы сухого хранения обеспечивают те же функции безопасности, что и системы мокрого хранения, но без использования воды для целей охлаждения и защиты. Защита обеспечивается корпусом транспортно-упаковочного контейнера (ТУК) или транспортного пакета, а в некоторых случаях − экранированной камерой или специально оборудованным местом хранения. Локализация радионуклидов обеспечивается границами системы сухого хранения. Граница хранилища также играет важную роль в обеспечении безопасности по критичности, поскольку она исключает возможность появления в месте хранения ОЯТ замедлителя.

Оценка безопасности [4] должна систематически проводиться на протяжении всего жизненного цикла хранения ОЯТ с целью обеспечения соблюдения всех

соответствующих требований безопасности в предлагаемой (или фактической) конструкции.

Необходимо регулярно оценивать ожидаемые при эксплуатации события как «отклонение эксплуатационного процесса от нормальной эксплуатации, которое предположительно может произойти как минимум один раз в течение срока эксплуатации (эксплуатационного ресурса) хранилища, но которое благодаря соответствующим предусмотренным в проекте мерам не нанесет значительного повреждения узлам, важным для безопасности, и не приведет к аварийным условиям» [5].

Отработавшее ядерное топливо реакторов на быстрых нейтронах (ОЯТ РБН) имеет ряд отличий от топлива тепловых реакторов. Во-первых, это различия в геометрии и материалов (топливо реакторов на быстрых нейтронах – металлическое, нитридное, МОХ – обладает другими физико-химическими характеристиками, влияющими на его поведение во время хранения). Во-вторых, топливо БН характеризуется высоким содержанием актинидов и плутония – в ОЯТ РБН более высокая доля плутония и трансурановых элементов, что влияет на радиационную и критическую безопасность контейнеров. В-третьих, интенсивность дозы излучения и тепловыделение в топливе БН, как правило, более высокие, что обусловлено большей плотностью, и это предопределяет необходимость обеспечения усиленных мер отвода тепла и более точных расчетов нейтронно-физических характеристик. Такие особенности делают важным отдельные нормативы, методы оценки критичности и разработки защитных конструкций сухих хранилищ для ОЯТ РБН, что находит отражение в анализах подходов к управлению ОЯТ.

В статье [6] приведено обсуждение процессов пирометаллургической переработки ОЯТ РБН, ключевого элемента закрытого топливного цикла. Авторами другой статьи описан новаторский подход к оценке ОЯТ перед захоронением с точки зрения нейтронных характеристик и тепловых ограничений [7]. В мировом сообществе стратегия обращения с ОЯТ сводится к полной оценке жизненного цикла топлива: промежуточное хранение (сухие контейнеры), переработка и извлечение ценных элементов (для закрытого цикла), окончательное захоронение [8]).

Правовой основой для создания площадки долговременного контейнерного хранения отработавшего ядерного топлива (ДКХОЯТ) реакторной установки БН-350 послужило Постановление Правительства Республики Казахстан от 22 апреля 1999 года № 456 «О выводе из эксплуатации реактора БН-350 в городе Актау Мангистауской области», согласно которому РУ БН-350 должна быть приведена в состояние безопасного хранения на срок 50 лет с последующим демонтажем и захоронением [9].

В работе [10] приведены результаты расчета величин коэффициента размножения нейтронов ($k_{эфф}$) при транспортировке восьмиместного металлобетонного контейнера, содержащего чехлы с отработавшим ядерным топливом реакторной установки БН-350 Мангышлакского атомного энергокомбината, рассмотрены нормальные условия перевозки ТУК с чехлами, а также аварийные ситуации – случаи повышения температуры ТУК (температура всех материалов ТУК достигает 800 °С).

В настоящее время все отработавшее ядерное топливо реактора БН-350 размещено на площадке долговременного контейнерного хранения отработанного ядерного топлива (ДКХОЯТ) в металлобетонных контейнерах, обеспечивающих возможность надежного, безопасного хранения ОЯТ в течение 50 лет [11]. Однако, в соответствии с рекомендациями МАГАТЭ [12], концепция долговременного хранения не может рассматриваться в качестве окончательной «конечной точки» обращения с ОЯТ, а должна рассматриваться только в качестве временного решения.

Материалы и методы

Исследования направлены на оценку условий хранения ОЯТ БН-350 контейнеров с точки зрения ядерной безопасности. Актуальность этих исследований обусловлена необходимостью проверки соблюдения условий гарантированной подкритичности при рассмотренных аварийных ситуациях.

В целом проведение уточненных расчетов при хранении ОЯТ БН-350 обусловлено необходимостью учета изотопного состава топлива, возможной деградации твэлов и внутренних конструкций контейнеров, а также анализа подкритичности при некоторых аварийных сценариях хранения в условиях длительной эксплуатации, которые ранее не были рассмотрены.

Результаты исследования возможно проверить с помощью других специализированных расчетных программ (MCU, SERPENT, SCALE и др.). Значение $k_{эфф}$ не должно превышать нормативного ограничения по критерию безопасности $k_{эфф}$ $(+3\sigma) \leq 0{,}95$ при нормальных условиях эксплуатации и при рассмотренных аварийных ситуациях (без учета деформаций чехлов и решетки УКХ).

Результаты будут полезны для подтверждения безопасного хранения ОЯТ БН-350.

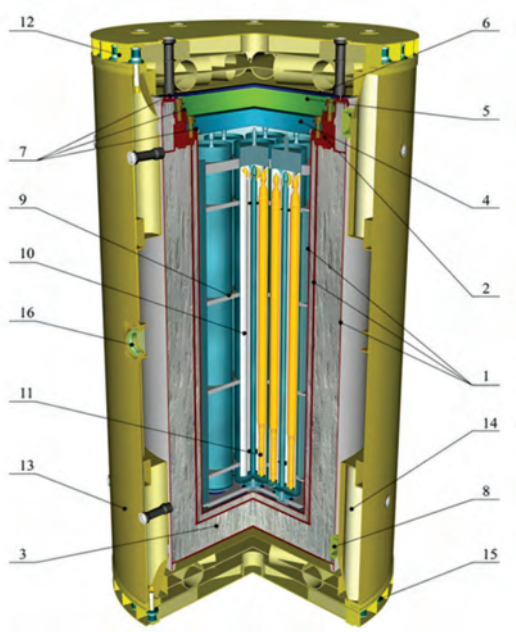
Технология хранения отработавшего топлива и конструктивное исполнение чехла предусматривают формирование нескольких последовательных барьеров на пути выхода радиоактивных продуктов и распространения ионизирующих излучений. Такой подход обеспечивает высокую степень безопасности персонала, населения, а также с необходимой степенью надежности исключает загрязнение окружающей среды.

В отчете [13] приведены разработанные в процессе анализа безопасности требования и критерии безопасности по размещению на хранение и хранению в течение 50 лет облученного ядерного топлива, которые соответствуют требованиям нормативно-технической документации, действующей в Республике Казахстан. В техническом обосновании безопасности хранилища показано, что количество барьеров на пути распространения продуктов деления достаточно для предотвращения их выхода в окружающую среду. Также обосновано сохранение целостности защитных барьеров как в условиях нормальной эксплуатации (в том числе при разогреве топливных сборок от остаточного энерговыделения), так и при авариях или стихийных бедствиях (ураган, землетрясение и т.п.). По результатам анализа безопасности разработаны планы противоаварийных мероприятий.

Для упаковки и длительного хранения ОЯТ БН-350 разработаны изделия ТУК-123 МБК (металлобетонный контейнер) БН-350. В состав изделие ТУК-123 входят следующие компоненты:

– упаковочный комплект для хранения (УКХ);

– защитно-демпфирующий кожух (ЗДК);



1 – стальные оболочки корпуса металлобетонного контейнера (МБК), 2 – комингс, 3 – особо прочный сверхтяжелый бетон, 4 – внутренняя крышка, 5 – наружная крышка, 6 – герметизирующий лист, 7 – уплотнительные элементы, 8 – гнезда для подъема и кантовки УКХ, 9 – дистанционирующая решетка, 10 – чехлы для ОЯТ БН-350, 11 – ОЯТ, 12 – верхняя крышка защитно-демпфирующего кожуха (ЗДК), 13 – цилиндрическая оболочка ЗДК, 14 – трубчатые упруго-пластические элементы, 15 – днище ЗДК, 16 – гнезда для подъема и кантовки ТУК

Рисунок 1. ТУК-123 в сборе (упаковочный комплект хранения УКХ-123 установлен в защитно-демпфирующий кожух ЗДК).

– запасные части и приспособления.

Упаковочный комплект хранения содержит:

– металлобетонный контейнер (МБК);

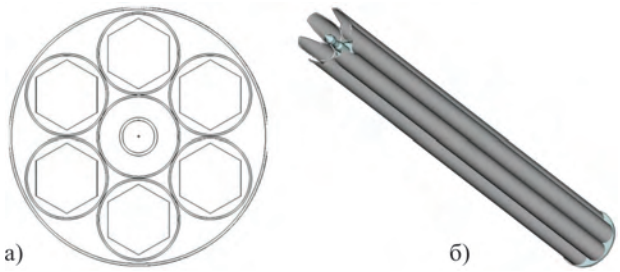
– дистанционирующую решетку.

Основные габаритно-массовые характеристики ТУК-123 и его составных частей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Габаритно-массовые характеристики ТУК-123 и его составных частей

УКХ	
Масса порожнего УКХ, т, не более	85,1
Вместимость (количество чехлов), шт.	8
ЗДК	
Наружный диаметр, мм	3140
Длина, мм	6300
Масса, т, не более	26,2
ТУК-123	
Вместимость (количество чехлов), шт.	8
Наружный диаметр, мм	3140
Длина, мм	6230
Масса с топливом, т, не более	130

Упаковка с 6 ОТВС (рисунок 2) – цилиндрическая емкость, изготовленная из нержавеющей стали и предназначенная для долговременного сухого хранения отработанного топлива БН-350. Она состоит из цилиндрической обечайки с приваренным днищем (корпуса упаковки), защитной крышки упаковки и внутренней шестиместной корзины.



а) 2D, б) 3D

Рисунок 2. Схема 6-местной упаковки

6-местные упаковки установлены в восьмиместные чехлы (рисунок 3), которые для долговременного хранения размещены в металлобетонные контейнеры УКХ.

Расчетная конфигурация ОТВС приведена на рисунке 4. Для описания твэла использовалась упрощенная модель: топливная таблетка предполагалась размещенной по всему объему внутри оболочки, без центрального отверстия диаметром 1,7 мм и зазора 0,1 мм между таблеткой и оболочкой (материал таблетки был гомогенизирован с учетом этого). Дистанционирующая проволока диаметром 1,05 мм гомогенизировалась вместе с оболочкой. Размеры оболочки

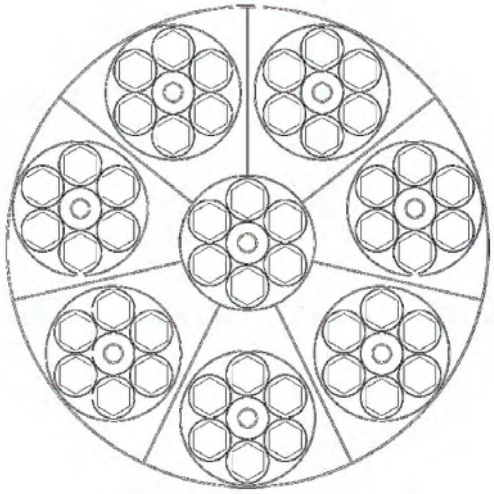
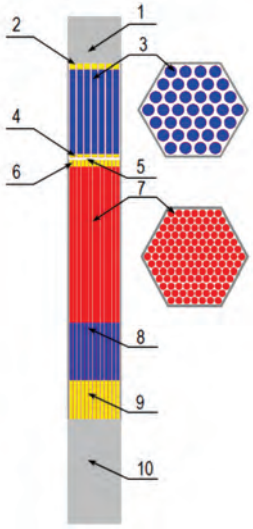


Рисунок 3. Схема восьмиместного чехла



1 – головка ТВС,
2 – газосборник,
3 – твэл верхней зоны воспроизводства,
4 – газосборник,
5 – зазор между верхними и нижними твэл,
6 – часть твэл АЗ, не содержащая топлива (заглушка, пружина и пористая пробка),
7 – твэл активной зоны,
8 – твэл нижней зоны воспроизводства,
9 – газосборник,
10 – хвостовик ТВС

Рисунок 4. Расчетная конфигурация ТВС реактора БН-350

твэла, дистанционирующей проволоки вытеснителей и шестигранного чехла ОТВС были уменьшены на величину допуска при изготовлении. Величина допуска при изготовлении для оболочки твэла принималась равной 0,04 мм и использовалась для всех элементов ОТВС. В модели вытеснители и шестигранный чехол ОТВС представлялись одним гомогенным слоем.

Технология сухого хранения, реализованная для размещения отработавшего ядерного топлива реактора БН-350, относится к сравнительно новым направлениям в области обращения с ОЯТ. В отличие от традиционных систем хранения в бассейнах выдержки, мировой опыт промышленной эксплуатации сухих контейнерных хранилищ насчитывает немногим более четырех десятилетий. В частности, первая лицензия на эксплуатацию сухого контейнерного хранилища ОЯТ была выдана в 1986 году для площадки атомной электростанции Surry (штат Вирджиния, США) [14, 15]). Для конструкторских организаций Российской Федерации, разработавших проект системы долговременного сухого хранения ОЯТ БН-350, решение подобной задачи осуществлялось фактически впервые, что обусловило необходимость опоры преимущественно на расчетные методы обоснования безопасности. Несмотря на наличие теоретических и расчетных оценок, свидетельствующих о возможности безопасного хранения ОЯТ в сухих контейнерных системах в течение 50-100 лет, фактическая экспериментальная база, подтверждающая надежность таких систем на сопоставимых временных интервалах, в настоящее время остается ограниченной. В статье [16] представлены результаты γ-спектрометрического обследования контейнеров, содержащих ОЯТ реактора БН-350.

Нейтронно-физические расчеты выполнены с использованием следующих консервативных предположений (критические конфигурации):

– «нулевой» вариант при нормальных условиях эксплуатации;

– при проведении расчетов учитывалось присутствие воды внутри ОТВС;

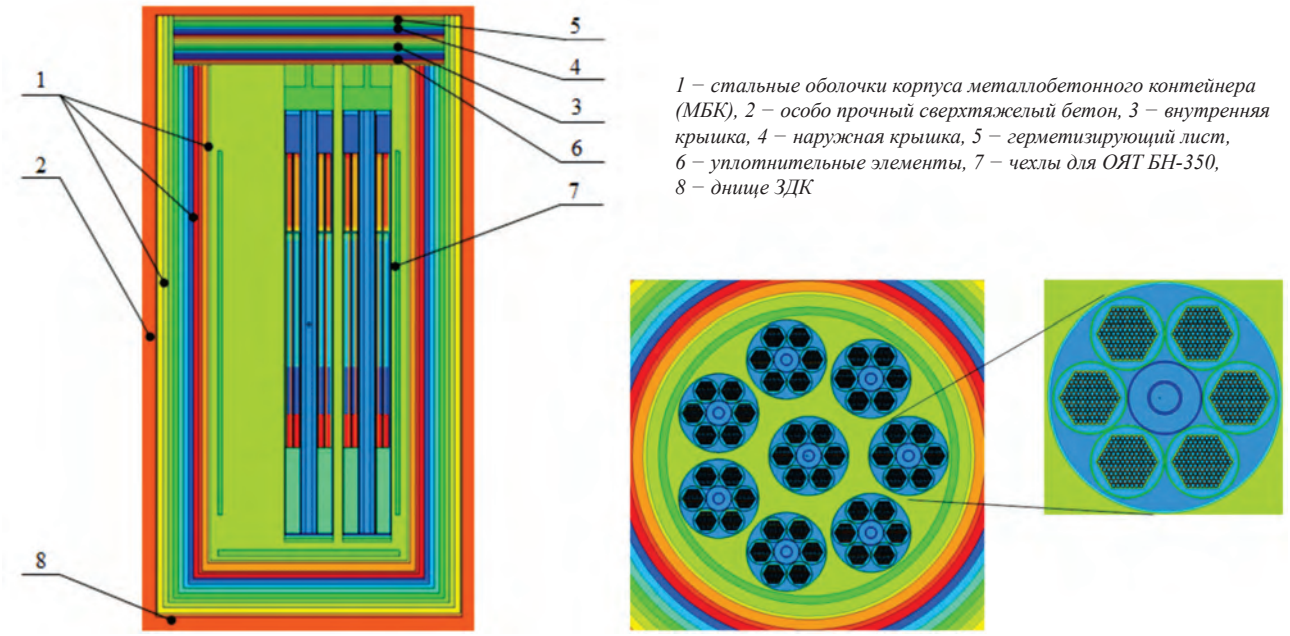
– присутствие воды вблизи делящегося материала учитывалось для имитации максимального нейтронного взаимодействия между несколькими делящимися системами;

– наиболее опасный вариант, когда вследствие разрушения защитных элементов в ТВС, находящихся в шестиместном чехле, их твэлы могут расположиться относительно друг друга на оптимальном расстоянии для возникновения СЦР.

Отражающий слой возле оборудования в нейтронно-физических расчетах был задан 200 мм слоем воды, который имитировал аварийные конфигурации или реальные отражатели и 600 мм слоем бетона.

Для расчетов $k_{эфф}$ использовался код MCNP версия 6 [17, 18]. Данный код основан на использовании метода Монте-Карло, с непрерывными сечениями по энергиям (библиотека ENDF/B версия 6), что является одним из достоинств программы. Вторым важным положительным свойством программы является то, что метод Монте-Карло не имеет геометрических ограничений. В расчетах использовались нейтронные таблицы S(α,β). Было задано свыше ста установочных циклов для создания асимптотического распределения источников деления до задания основных циклов расчетов для статистического анализа с хорошей сходимостью результатов. Рассчитанные значения $k_{эфф}$ и погрешности его вычисления (одно стандартное отклонение) для всех расчетов являются комбинацией оценок по поглощению, по длине трека и плотности столкновений.

Для расчетов на критичность был использован следующий критерий оценки критичности: эффективный коэффициент размножения должен удовлет-



1 – стальные оболочки корпуса металлобетонного контейнера (МБК), 2 – особо прочный сверхтяжелый бетон, 3 – внутренняя крышка, 4 – наружная крышка, 5 – герметизирующий лист, 6 – уплотнительные элементы, 7 – чехлы для ОЯТ БН-350, 8 – днище ЗДК

а) вертикальное сечение *б) горизонтальное сечение модели на уровне топлива*

Рисунок 5. Модель ТУК-123 в сборе (упаковочный комплект хранения УКХ-123 установлен в защитно-демпфирующий кожух ЗДК).

ворять условию $k_{эфф} + (3\sigma) \leq 0,95$ для нормальных режимов. Для аварийных ситуаций (присутствия воды или иных гидрогенизированных жидкостей, утраты защитного экранирования, сейсмического явления и т.д.) при любом единичном отказе, величина $k_{эфф}$ отдельной единицы оборудования, изолированной системы оборудования должна быть не более 0,98 [19].

Присутствие воды на площадке ДХОЯТ может изменить условия замедления и/или отражения. В качестве консервативного предположения для расчетов безопасности по критичности рассматривается присутствие воды, паров воды в ТВС. Для каждой конфигурации рассматриваются наиболее опасные с точки зрения ядерной безопасности ситуации.

На рисунке 5 представлена нейтронно-физическая модель ТУК-123, указаны основные элементы модели.

Результаты и обсуждение

Расчеты по ядерной безопасности выполнены без учета выгорания топлива, что соответствует рассмотрению топлива с максимальным содержанием делящегося изотопа (^{235}U) . Это приводит к максимально возможному значению эффективного коэффициента размножения нейтронов $k_{эфф}$ и является консервативным подходом при обосновании ядерной безопасности. Стоит учесть факт отсутствия достоверных данных о реальном выгорании, фактическое выгорание ОЯТ БН-350 неоднородно и зависит от истории облучения. Его учет без верифицированных данных может привести к некорректному снижению $k_{эфф}$, что также недопустимо с точки зрения безопасности. В практике расчетных обоснований подход с использованием «свежего» или условно малооблученного топлива широко применяется на этапах обоснования и лицензирования как наиболее консервативный.

Неучет деформаций внутренних конструкций контейнера хранения в расчетах ядерной безопасности обоснован отсутствием однозначного сценария деформации. Реальные деформации зависят от механических и термических факторов и требуют отдельного прочностного анализа. В рамках расчетов ядерной безопасности принято рассматривать предельные геометрические состояния, а не конкретные формы деформаций.

Проведены расчеты для нормальной эксплуатации – УКХ на слое бетона, внутри УКХ вода отсутствует, при этом значение $k_{эфф}$ равно 0,40652±0,00013.

Определены значения эффективного коэффициента размножения нейтронов для шестиместной упаковки (с 6 ТВС по 127 твэлов в каждой) с изменением расстояния между твэлами от минимального до максимально возможного. При этом упаковка заполнена и окружена водой, 127 твэлов располагались в узлах правильной треугольной решетки при различных шагах решетки, результаты расчетов представлены в таблице 2.

Для случая, когда пучок твэлов в ТВС, помещен в воду в плотно собранном виде (шаг решетки 0.81 см) $k_{эфф} = 0.73012±0,00023$. Для шага больше 1,6 см значение $k_{эфф}$ превышает значение 0.98 для единичного отказа. С увеличением шага решетки расчетное значение

эффективного коэффициента размножения нейтронов возрастает до максимального 1,22312±0,00033 (при шаге 2.5 см), затем уменьшается. Это не удовлетворяет требованиям по ядерной безопасности и, следовательно, требуются мероприятия по недопустимости такой ситуации. Для предотвращения катастрофического разрушения ТВС в конструкции шестиместной упаковки для ТВС предусмотрено их размещение в отдельных трубах, чтобы ограничить возможность перераспределения топлива в случае разрушения шестигранного чехла ТВС.

Таблица 2. Результаты расчета $k_{эфф}$ для аварийных ситуаций с изменением шага решетки твэлов

Шаг, см	kэфф	σ (стандартное отклонение)
0 ,81	0,73012	±0,00023
1,00	0,85142	±0,00025
1,05	0,88542	±0,00021
1,10	0,91152	±0,00023
1,20	0,97140	±0,00033
1,50	1,08452	±0,00025
2,00	1,18912	±0,00019
2,30	1,22112	±0,00031
2,50	1,22312	±0,00033
2,70	1,22212	±0,00027
3,00	1,20012	±0,00031

Таким образом, рассчитан один из опасных вариантов, когда в следствие разрушения защитных элементов в ТВС (отсутствие шестигранного чехла в ТВС), находящихся в одном шестиместном чехле, их твэлы могут расположиться относительно друг друга на оптимальном расстоянии для возникновения СЦР.

В качестве гипотетических аварийных сценариев рассмотрены случаи последовательного нарушения защитных барьеров. В частности, при попадании транспортно-упаковочного контейнера (ТУК) в водную среду рассматривается сначала разгерметизация самого контейнера, а затем потеря герметичности защитных чехлов.

Следует учитывать, что нарушение герметичности чехлов возможно еще на стадии транспортирования, например, вследствие дефектов сварных соединений на этапе упаковки. В таких условиях проникновение воды внутрь чехлов может иметь место на этапе эксплуатации. В связи с этим при анализе аварийных ситуаций дополнительно рассмотрены следующие варианты распределения воды:

• наличие воды внутри УКХ при ее отсутствии в восьмиместных чехлах и во внешней среде;

• наличие воды внутри восьмиместных чехлов при ее отсутствии вне чехлов и за пределами УКХ;

• наличие воды внутри восьмиместных чехлов и во внешней среде при отсутствии воды вне чехлов.

Отдельно рассмотрен сценарий повышения температуры ТУК, например, в условиях возгорания. Было сделано предположение о внешнем возгорании, в частности, при падении самолета или дрона на хранилище ДХОЯТ БН-350. Температура плавления стали в среднем составляет от 1370 до 1540 °С, варьируясь в зависимости от марки, содержания углерода и легирующих элементов. Температура плавления бетона составляет в среднем 1200 °С. При этом существенная потеря структурной прочности и начало разрушения бетона происходят уже при 400–600 °С. Поэтому выбран такой уровень температуры, при котором существенно превышены нормальные эксплуатационные значения сухого хранения и он соответствует диапазону, при котором деградируют механические свойства материалов, возможно нарушение герметичности, изменение нейтронных свойств среды (через температурные сечения). Предполагается, что температура всех конструкционных материалов достигает 600 °С, при этом плавление не происходит, а геометрия элементов и их взаимное расположение остаются неизменными. Изменения линейных размеров и плотности материалов в расчетах не учитывались. Также проанализированы условия, возникающие при тушении пожара, включая возможное проникновение водяного пара во внутреннюю полость контейнера. Выполнены расчеты для значений плотности паров воды в полости контейнера: 1,0; 0,75; 0,5 и 0,25 г/см³. Задаваемая плотность воды в диапазоне от 1,0 до 0,25 г/см³ отражает возможные состояния двухфазной пароводяной смеси при разгерметизации системы и кипении воды [20]. Уменьшение плотности моделирует рост паросодержания, что приводит к снижению эффективности замедления нейтронов. Критерием выбора значений плотности воды являлась необходимость проверить различные варианты и найти самый неблагоприятный.

В рамках исследования рассмотрен набор расчетных сценариев, отражающих возможные штатные и аварийные состояния упаковочного комплекта хранения (УКХ) при различных сочетаниях нарушений герметичности и внешних воздействий. Основное внимание уделено влиянию воды как эффективного замедлителя и отражателя нейтронов. Формирование сценариев выполнено по принципу последовательного отказа защитных барьеров и варьирования внешних условий, что соответствует консервативному подходу к анализу ядерной безопасности.

1. Внешнее обводнение при сохранении герметичности. УКХ рассматривается в окружении водяного отражателя при отсутствии воды во внутренних полостях. Данный сценарий моделирует внешние воздействия (атмосферные осадки, присутствие персонала), при которых вода действует исключительно как отражатель, не проникая внутрь системы.

2. Комбинированное влияние водного отражателя и отражателя из бетона. УКХ размещен на бетонном

основании и окружен водяным отражателем. Сценарий учитывает дополнительное влияние обратного рассеяния и отражения нейтронов со стороны бетона, что может увеличивать вероятность возврата нейтронов в область размещения топлива.

3. Частичная разгерметизация УКХ. Предполагается потеря герметичности корпуса УКХ с заполнением его внутренней полости водой при сохранении герметичности чехлов ТВС. Вода в данном случае выступает как замедлитель вне ТВС, не влияя непосредственно на внутреннюю структуру топливных сборок.

4. Полная разгерметизация системы. Рассматривается отказ всех барьеров герметичности: вода заполняет внутренние объемы УКХ, чехлов и ТВС. Сценарий соответствует наиболее консервативному случаю с максимальным замедлением нейтронов в топливной матрице.

5. Частичная (локальная) разгерметизация чехлов. При сохранении герметичности корпуса УКХ вода проникает только в чехлы и ТВС. Такая конфигурация может реализоваться при дефектах чехлов и характеризуется локальным увеличением замедления непосредственно в топливе.

6. Наличие паровой фазы в УКХ. Внутренний объем УКХ заполнен водяным паром. Сценарий моделирует условия неполного заполнения водой (например, после испарения), при которых плотность замедлителя внутри УКХ существенно ниже, чем у отражателя снаружи.

7. Обводнение УКХ в воздушной среде. УКХ находится в воздухе, при этом его внутренняя полость заполнена водой, а чехлы остаются герметичными. Сценарий отражает частичное проникновение воды внутрь контейнера без нарушения барьеров ТВС.

8. Полное обводнение в воздушной среде. Вода заполняет УКХ, чехлы и ТВС при отсутствии внешнего отражателя. Позволяет оценить вклад внутреннего замедления без дополнительного отражения извне.

9. Обводнение только чехлов в воздушной среде. Вода присутствует в чехлах и ТВС, но отсутствует в объеме УКХ. Рассматривается локальное изменение нейтронно-физических свойств системы без влияния внешнего замедлителя.

10. Пары воды внутри УКХ (без отражателя). Внутренний объем УКХ заполнен водяным паром при нахождении системы в воздухе. Сценарий используется для оценки промежуточных состояний между сухим и полностью обводненным режимами.

К рассмотренным ниже аварийным ситуациям отнесены случаи, связанные с проникновением воды через защитные барьеры и/или случай возникновения пожара, когда преодолеваются несколько защитных барьеров. Рассмотрены ситуации, которые могут произойти при тушении возгорания и при попадании паров воды в центральную полость УКХ. Рассматриваемые состояния соответствуют постулируемым аварийным ситуациям с тепловым воздействием, при которых возможно длительное отсутствие теплоотвода и/или последующее нарушение герметичности и поступление воды.

Сценарии 11–15 моделируют постулируемые аварийные состояния, сопровождающиеся перегревом системы хранения и последующей разгерметизацией. Температура материалов 600 °C принята в качестве консервативной оценки предельного нагрева при ухудшении теплоотвода. Предполагается, что к моменту поступления воды система разгерметизирована, вследствие чего давление в объеме близко к атмосферному, а температура пароводяной среды соответствует температуре насыщения (~100 °C). Варьирование плотности воды в диапазоне 0,25–1,0 г/см³ моделирует различные режимы двухфазной пароводяной смеси – от полностью жидкого состояния до среды с высоким паросодержанием. Такой подход позволяет оценить влияние изменения плотности замедлителя на нейтронно-физические характеристики системы и обеспечивает консервативность анализа.

УКХ в воздухе на слое бетона. Температура всех материалов 600°C. Для учета температуры была создана библиотека материалов на основе ENDF/B [21] с помощью программы NJOYпо определенной процедуре, описанной ниже.

УКХ в воздухе на слое бетона. Температура всех материалов 600°C. Все пустоты заполнены водой плотностью 1,0 г/см³. Температура паров воды 100°C, плотность водяного пара при этой температуре не учитывалась.

УКХ в воздухе на слое бетона. Температура всех материалов 600°C. Все пустоты заполнены водой плотностью 0,75 г/см³. Температура паров воды 100°C.

УКХ в воздухе на слое бетона. Температура всех материалов 600°C. Все пустоты заполнены водой плотностью 0,5 г/см³. Температура паров воды 100°C.

УКХ в воздухе на слое бетона. Температура всех материалов 600°C. Все пустоты заполнены водой плотностью 0,25 г/см³. Температура паров воды 100°C.

Температурная зависимость микроскопических сечений взаимодействия нейтронов с материалами учитывалась с использованием программного комплекса NJOY. Обработка исходных ядерных данных библиотеки ENDF/B включала реконструкцию сечений, доплеровское уширение резонансов до заданной температуры (600 °C ~ 873 K), а также формирование библиотек в формате ACE для последующего использования в коде Монте-Карло. Были сформированы температурные библиотеки для основных материалов при температуре 873 K с использованием модулей RECONR и BROADR комплекса NJOY.

Результаты расчетов по сценариям аварийных ситуаций представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты расчета $k_{эфф}$ для аварийных ситуаций

Расчетная конфигурация	kэфф	σ (стандартное отклонение)
1	0,50305	±0,00011
2	0,50469	±0,00014
3	0,61164	±0,00014
4	0,73384	±0,00013
5	0,81443	±0,00013
6	0,88146	±0,00012
7	0,61154	±0,00013
8	0,73582	±0,00012
9	0,81506	±0,00012
10	0,88231	±0,00012
11	0,28189	±0,00012
12	0,44559	±0,00014
13	0,41446	±0,00013
14	0,38667	±0,00013
15	0,35298	±0,00014

Анализ результатов показывает, что:

– значение эффективного коэффициента размножения $k_{эфф}$ не превышает 0,95 при рассмотренных аварийных ситуациях.

– при изменении обстановки снаружи УКХ значение эффективного коэффициента размножения $k_{эфф}$ почти не меняется, максимальное значение $k_{эфф}$ 0,50469±0,00014.

– при появлении в расчетных конфигурациях воды значение эффективного коэффициента размножения $k_{эфф}$ увеличивается. Наиболее критичной является ситуация при образовании в УКХ паровоздяной смеси, максимальное значение $k_{эфф}$ составляет 0,88231±0,00012.

– при увеличении температуры материалов до 600°С значение эффективного коэффициента размножения $k_{эфф}$ уменьшается, максимальное значение $k_{эфф}$ составляет 0,44559±0,00014.

Таким образом, можно сделать вывод, что критерий безопасности $k_{эфф}$ $(+3\sigma) \leq 0,95$ [22,23] не превышен при рассмотренных аварийных ситуациях.

Заключение

Проведена оценка хранения контейнеров с точки зрения ядерной безопасности, при соблюдении условий гарантированной подкритичности при некоторых аварийных ситуациях.

В целом, проведение уточненных расчетов ядерной безопасности при хранении ОЯТ БН-350 обусловлено необходимостью учета возможной деградации твэлов и внутренних конструкций контейнеров, а также анализа результатов при некоторых аварийных сценариях хранения в условиях длительной эксплуатации.

Нейтронно-физические расчеты по ядерной безопасности выполнены с использованием консервативных предположений: выгорание топлива и деформации внутренних конструкций контейнера хранения не учитывались. Принятые допущения обеспечивают завышение значения эффективного коэффициента размножения нейтронов и соответствуют практике расчетного обоснования подкритичности.

В качестве консервативного предположения для расчетов безопасности по критичности рассматривается присутствие воды, паров воды в ТВС, так как присутствие воды на площадке ДХОЯТ может изменить условия замедления и/или отражения. Для каждой конфигурации рассмотрены наиболее опасные с точки зрения ядерной безопасности ситуации.

В ходе исследований проведены расчеты в обоснование ядерной безопасности для некоторых аварийных ситуаций (заполнение водой, увеличении температуры материалов до 600 °С). Во всех рассмотренных случаях коэффициент размножения нейтронов не превышает нормативного ограничения в 0,95.

Статья подготовлена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Проект программно-целевого финансирования BR24993104 «Проведение исследований в обоснование выбора эффективных и оптимальных способов и технологий обращения с ОЯТ реакторной установки БН-350»).

Литература

1. Обращение с радиоактивными отходами перед захоронением. Серия норм безопасности МАГАТЭ, №GSR Part 5 – Вена: МАГАТЭ, 2010.
2. Руководство по вариантам и системам хранения отработавшего топлива. – Вена: МАГАТЭ, 2025.
3. Безопасность установок ядерного топливного цикла: конкретные требования безопасности. Серия норм безопасности МАГАТЭ № SSR-4. – Вена: МАГАТЭ, 2017.
4. Оценка безопасности установок и деятельности, Серия норм безопасности МАГАТЭ, № GSR Part 4 (Rev. 1), – Вена: МАГАТЭ, 2016.
5. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, IAEA Nuclear Safety and Security Glossary, Non-serial Publications, IAEA, Vienna (2022).
6. LIN Rushan, ZHONG Zhenya. Progress and Development Thinking of Dry Reprocessing Technology for Spent Nuclear Fuel from Fast Reactor[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2025, 59(S1): 41-53. DOI: 10.7538/yzk.2025.youxian.0055
7. Wainwright, Haruko & Christiaen, Chloe & Atz, Milos & Tchakerian, John & Yu, Jiankai & Ridley, Gavin & Shirvan, Koroush. (2024). Cross-disciplinary Reactor-to-Repository Framework for Evaluating Spent Nuclear Fuel from Advanced Reactors. 10.21203/rs.3.rs-4579349/v1.
8. Finland will soon bury nuclear waste in a geological tomb that's built to last for 100,000 years. Sam Meredith https://

www.cnbc.com/2024/08/29/onkalo-finland-to-bury-nuclear-waste-in-worlds-first-geological-tomb.html.
9. О выводе из эксплуатации реактора БН-350 в городе Актау Мангыстауской области Постановление Правительства Республики Казахстан от 22 апреля 1999 года № 456
10. Тур Е.С., Айсабеков А.Ж. Перевозка восьмиместного транспортно-упаковочного комплекта содержащего отработавшее ядерное топливо РУ БН-350 с точки зрения ядерной безопасности. *Вестник НЯЦ РК*. 2003;(4):94-98.
11. Mukhamedov, N.; Toleubekov, K.; Vityuk, G.; Bekmuldin, M.; Dolzhikov, S. Decommissioning of the BN-350 Fast Neutron Reactor: History Review and Current Status. Energies 2025, 18, 3486. https://doi.org/10.3390/en18133486 https://www.mdpi.com/1996-1073/18/13/3486?utm
12. Политика и стратегии обращения с радиоактивными отходами. Серия изданий МАГАТЭ по ядерной энергии № NW-G-1.1. – Вена: МАГАТЭ, 2012.
13. Обращение с отработавшим топливом реактора БН-350. Анализ и обоснование безопасности на этапе упаковки. Заключительный отчет. Том 1, 2, НЯЦ РК, 2001 г.
14. Dry Cask Storage https://www.nrc.gov/waste/spent-fuel-storage/dry-cask-storage
15. GAO-21-603 Commercial Spent Nuclear Fuel
16. Кривицкий П.Е., Мустафина Е.В., Прозорова И.В., Прозоров А.А., Чернов А.А. Оценка состояния ОЯТ реактора БН-350 в режиме долговременного хранения. *Вестник НЯЦ РК*. 2020;(2):167-170. https://doi.org/10.52676/1729-7885-2020-2-167-170
17. J. A. Kulesza, T. R. Adams, J. C. Armstrong, S. R. Bolding, F. B. Brown и др. MCNP® Code Version 6.3.1 Theory & User Manual. Los Alamos National Laboratory Technical Report LA-UR-24-24602, Rev. 1. Los Alamos, NM, USA. May 2024
18. Colvin J. Josey, R. Arthur Forster III, Fred B. Brown и др. The MCNP 6 code: A decade of progress, EPJ Nuclear Sciences and Technologies (2025). DOI: 10.1051/epjn/2025003.
19. ПБЯ-06-00-96. Основные отраслевые правила ядерной безопасности при использовании, переработке, хранении и транспортировании ядерноопасных делящихся материалов: введ. приказом Министра от 14 декабря 1996 года №737
20. А.А. Александров, Б.А. Григорьев. «Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара». Справочник. Москва, «МЭИ», 1999.
21. F. B. Brown. Fundamentals of Monte Carlo Particle Transport. Los Alamos National Laboratory Presentation LA-UR-05-4983. Los Alamos, NM, USA. 2005.
22. Технический регламент «Ядерная и радиационная безопасность» (утвержден постановлением Правительства РК № 58 от 20 февраля 2017).
23. НП-061-05 «Правила безопасности при хранении и транспортировании ядерного топлива на объектах использования атомной энергии»

БН-350 ПЯО САҚТАУ КЕЗІНДЕ ЯДРОЛЫҚ ҚАУІПСІЗДІКТІ НЕГІЗДЕУГЕ НАҚТЫЛАНҒАН ЕСЕПТЕУЛЕР

А. А. Прозоров*, И. В. Прозорова, А. К. Мухамедиев, А. С. Акаев

Атом энергиясы институтының филиалы, Курчатов, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: paa@nnc.kz*

Зерттеулердің өзектілігі БН-350 реакторының пайдаланылған отынын (ПЯО) ұзақ мерзімді сақтау жағдайында сақтаудың барлық регламенттелген және авариялық сценарийлері кезінде субкритикалық талдау қажеттілігімен байланысты. Сақтау орнын әзірлеу және жобалау кезінде барлық қажетті есептеулер мен зерттеулер жүргізілгенімен, нақты және деградациялық объект ретінде БН-350 ПЯО қауіпсіз сақталуын растау үшін нақтыланған есептеулер қажет. Жұмыстың мақсаты белгілі бір төтенше жағдайларда кепілдендірілген субкритикалық жағдайларды сақтай отырып, контейнерлерді ядролық қауіпсіздік тұрғысынан сақтауды бағалау болады. Сегіз қаптамасы бар сақтаудың қаптамалық жинағын (СҚЖ) зерттеу нәтижелері ПЯО бар СҚЖ механикалық зақымданбаған немесе зақымдалған күйде, тіпті СҚЖ тобымен қоршалған кезде, $k_{эф}$ шамасы әлсіз өзгеретінін, бірақ есептелген конфигурацияларда су пайда болған кезде өсе бастайтынын көрсетеді. Ең маңыздысы – контейнер қуыстарында және бу-су қоспасының қаптарында пайда болған жағдай, бұл қорғаныс қабықтарының деградациясы кезінде пайда болуы мүмкін.

***Түйін сөздер**: ПЯО, құрғақ сақтау әдісі, сақтау орны, БН-350 реакторы, $k_{эф}$.*

SUBCRITICALITY ANALYSIS IN SNF CONTAINERS OF THE BN-350 REACTOR

A. A. Prozorov*, I. V. Prozorova, A. K. Mukhamediev, A. S. Akaev

Institute of Atomic Energy Branch of the RSE "National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan

** E-mail for contacts: paa@nnc.kz*

The relevance of this research is associated with the need to analyze subcriticality under all regulated and accidental storage scenarios during the long-term storage of spent nuclear fuel (SNF) from the BN-350 reactor. Although all necessary calculations and studies were performed during the development and design of the storage facility, updated calculations are required to confirm the safe storage of BN-350 SNF as a real and aging facility. The objective of this work was to assess container storage from the standpoint of nuclear safety, ensuring guaranteed subcriticality under certain accident conditions The results of the storage cask system (SCS) containing eight fuel canisters show that when the SCS with SNF is in either mechanically intact or damaged condition, and even when surrounded by a group of SCS units, the effective multiplication factor k_{eff} changes insignificantly. However, it begins to increase when water appears in the calculated configurations. The most critical situation occurs when a steam–water mixture forms in the cavities of the container and canisters, which may occur due to degradation of protective barriers.

Keywords: *spent nuclear fuel (SNF), dry storage method, storage facility, BN-350 reactor, k_{eff}.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-104-111
УДК 621.6; 629.039.58

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ ЖРО РЕАКТОРА БН-350, ОТВЕРЖДЕННЫХ СОРБЕНТАМИ

В. В. Бакланов, И. В. Прозорова*, А. К. Мухамедиев, А. А. Прозоров, Ю. Ю. Бакланова, О. С. Букина

** E-mail для контактов:Prozorova@nnc.kz*

Оценка уровня активности радиоактивных отходов, находящихся в емкостях хранилища реакторной установки БН-350, необходима для количественной характеристики радиационных параметров отходов и оценки условий безопасного хранения и дальнейшего обращения. Данные по активности и радионуклидному составу позволяют оценить уровень радиационного воздействия, а также рассмотреть, как различные способы перевода жидких радиоактивных отходов в нетекучее состояние влияют на их радиационные характеристики. В работе приведена оценка удельной активности жидких радиоактивных отходов, переведенных в нетекучее состояние с использованием сорбентов, по γ-излучению на прогнозные периоды (2025 г, 2050 г и 2075 гг). В качестве сорбентов рассмотрены перлит, агровермикулит и суперабсорбент. Показано влияние сорбента на радиационные характеристики получаемых отходов. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий перевода жидких радиоактивных отходов в нетекучее состояние и оценке условий обращения с ними.

***Ключевые слова**: жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), удельная активность, иммобилизация, сорбенты, реактор БН-350*

1. Введение

Реакторная установка (РУ) БН-350, введенная в эксплуатацию в 1973 году, не оснащена технологическими комплексами для полной переработки радиоактивных отходов (РАО). В проектах реакторных установок первого поколения требования к выводу из эксплуатации и созданию соответствующей инфраструктуры по обращению с РАО не предусматривались нормативными документами.

В Республике Казахстан с 1999 года реализуется проект по выводу из эксплуатации РУ БН-350, в рамках которого предусмотрено обращение с РАО и решение задач, связанных с радиоактивными отходами. Вопросы обращения с отходами и перспективы формирования твердых форм РАО в рамках вывода из эксплуатации подробно рассмотрены в работе [1]. Исследования радиоизотопного состава и радиационных характеристик жидких радиоактивных отходов (ЖРО) проведены ранее [2].

В настоящее время в Национальном ядерном центре Республики Казахстан ведутся работы по изучению возможности перевода жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в нетекучее состояние. Хранение ЖРО в соответствии с действующим законодательством Республики Казахстан рассматривается как временная мера. Для обеспечения долговременного безопасного хранения и последующего захоронения ЖРО необходимо перевести их в нетекучее состояние, удобное для дальнейшего обращения.

В данной статье рассматривается расчетная оценка активности при переводе ЖРО, накопленных на РУ БН-350 в процессе эксплуатации, в нетекучее состояние, методом сорбции с использованием агровермикулита, перлита порошкового М-100 и полимерного суперабсорбента. Такой перевод отходов в нетекучее состояние (иммобилизация) является одним из ключевых этапов их подготовки к длительному хранению или захоронению. Основная цель иммобилизации − обеспечить минимальную подвижность радионуклидов и стабильные физико-химические характеристики конечного продукта.

Традиционно для иммобилизации применяются цементные, геополимерные, стекло- и керамические матрицы. Однако для отходов низкой и средней активности, особенно при больших объемах, более целесообразно использовать сорбционно-пористые материалы (минералы и полимеры), которые могут повышать удержание радионуклидов, а также влияют на пористость и газопроницаемость матрицы.

В качестве сорбционных материалов для перевода ЖРО в нетекучее состояние рассматривается широкий круг материалов. В данной работе в качестве модельных сорбентов выбран перлит, агровермикулит и полимерный суперабсорбент. Их выбор обусловлен высокой пористостью, способностью удерживать жидкие растворы, химической стабильностью, а также возможностью связывания радионуклидов (в первую очередь Cs и Sr) за счет сорбционных и ионообменных процессов.

Эффективность применения подобных материалов подтверждается результатами ранее проведенных исследований. Так, в работе [3] рассмотрено удаление Cs, Sr, Eu, Am и Tc из имитируемых растворов ЖРО с использованием вермикулита. Показано, что извлечение Cs и Sr достигает порядка 95%, Am − око-

ло 90%, Eu − до 80%. Там же отмечена возможность удаления радионуклида Tc-99 из водных растворов. Авторами установлено, что вермикулит сохраняет устойчивость при радиационном воздействии и может применяться не только как сорбент, но и как элемент инженерных барьеров при обращении с низкоактивными отходами.

В обзоре [4] рассмотрены глинистые минералы как адсорбенты тяжелых металлов и радионуклидов из водных растворов. Приведена классификация, проанализирована структура минералов, их поверхностные свойства и механизмы сорбции (комплексообразование и ионообмен). Отмечено, что не все из рассмотренных материалов могут быть применены к ЖРО, однако описанные методы и принципы их исследования могут быть использованы для решения задач иммобилизации ЖРО. В статье сделано заключение о том, что свойства глинистых минералов (включая перлит и вермикулит) активно исследуются как эффективные адсорбенты радионуклидов.

В тематическом специальном выпуске [5] рассмотрены различные материалы для иммобилизации, включая минеральные, композитные и гибридные матрицы. Представлен обзор современных направлений развития этой области. Отмечается, что сочетание пористых минералов с другими матричными системами (цементы, геополимеры) является перспективным, и перлит или вермикулит могут использоваться в таких смесях в качестве наполнителей или адсорбентов.

Суперабсорбенты (SAP) представляют собой полимерные гели, способные удерживать значительные объемы воды и растворов. В обзоре [6] рассмотрены их химическая природа, структура, методы синтеза и основные характеристики (емкость впитывания, скорость набухания, устойчивость ионных сред и влияние солей). По данным авторов SAP способны удерживать огромные объемы жидкости за счет гелевой структуры, что делает их потенциально применимыми для связывания ЖРО.

При этом использование SAP для радиоактивных отходов вносит ряд ограничений. К ним относится контроль удержания радионуклидов, устойчивость к радиации, изменение объема при набухании и возможное выделение жидкости под нагрузкой. В работе [7] рассмотрены подходы к модификации SAP, направленные на улучшение их свойств и повышение радиационной стойкости.

Требования к сорбентам/абсорбентам для радиоактивных сред рассмотрены в работе [8]. Обобщены требования к материалам для низкоактивных смесей (высокая поглощающая способность, химическая и физическая устойчивость, стабильность формы при радиационном воздействии и т.д.) и перечень рекомендуемых испытаний для конечной формы отходов (выщелачивание и химическая устойчивость). В заключение авторами сделан вывод о необходимости соответствия требованиям по долговечности, удержанию радионуклидов и радиационной стойкости любых сорбентов, используемых с ЖРО, включая SAP.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что сорбционно-пористые материалы обладают значительным потенциалом при обращении с ЖРО. Выбор конкретного материала и оценка его влияния на радиационные характеристики требуют дополнительного анализа с учетом состава ЖРО и условий их дальнейшего хранения.

В этой связи актуальной задачей является оценка влияния типа сорбента на радиационные характеристики ЖРО при их переводе в нетекучее состояние.

Несмотря на наличие работ, посвященных сорбционным свойствам данных материалов, их применение в задачах формирования конечных форм радиоактивных отходов требует дополнительного обоснования, в том числе с точки зрения радиационных характеристик получаемых композиций.

В рамках работы были использованы данные по составу и активности ЖРО, накопленных на РУ БН-350 [2]. Для оценки влияния сорбционных материалов рассмотрены варианты перевода ЖРО в нетекучее состояние с использованием перлита, агровермикулита и полимерного суперабсорбента. Они обладают высокой удельной поверхностью, способностью к удержанию влаги и сорбции радионуклидов, что позволяет рассматривать их не только как вспомогательные компоненты, но и как функциональную основу для иммобилизации ЖРО. Проведена подготовка расчетных моделей образцов (ЖРО без сорбента и с добавлением сорбентов), выполнены расчеты удельной активности по γ-излучению на прогнозные периоды (2025, 2050 и 2075 гг.), а также проанализированы изменения радионуклидного состава.

Целью настоящей работы является оценка радиационных характеристик ЖРО, переведенных в нетекучее состояние с использованием сорбентов. Полученные результаты могут быть использованы при обосновании выбора сорбционных материалов и разработке технологий обращения с ЖРО на объектах вывода из эксплуатации.

2. Материалы и методы

2.1. Объект исследования

Объектом исследования являлись ЖРО РУ БН-350, которые представляют собой высокосолевые растворы, и в меньшем количестве присутствуют пульпы ионообменных материалов и органические отходы (отработанные масла).

В работе использованы ранее полученные данные по физико-химическим свойствам и радиоизотопному составу ЖРО РУ БН-350 [2]. Согласно этим данным, отходы характеризуются щелочной реакцией среды (pH ≥ 12) и высоким содержанием растворенных солей. Установлено, что основным радионуклидом,

определяющим радиационные характеристики ЖРО, является ^{137}Cs.

2.2. Сорбционные материалы

Для перевода ЖРО в нетекучее состояние в рамках данной работы использовали три типа сорбционных материалов: перлит порошковый М-100, агровермикулит и полимерный суперабсорбент.

Перлит М-100 характеризуется преобладанием частиц размером 0,1-0,8 мм (около 80%) и плотностью 1,14 г/см^3. Агровермикулит представлен преимущественно частицами размером 0,4-4 мм (95%) при плотности 1,29 г/см^3. Полимерный суперабсорбент имеет размер частиц в диапазоне от 0,2 до 1,5 мм (около 89%) и плотность 1,71 г/см^3.

2.3. Подготовка расчетных моделей

Для оценки влияния сорбционных материалов на радиационные характеристики ЖРО были рассмотрены варианты перевода отходов в нетекучее состояние с использованием следующих сорбционных материалов:

– перлит порошковый М-100 (характеризуется преобладанием частиц размером 0,1-0,8 мм (около 80%) и плотностью 1,14 г/см^3);

– агровермикулит (представлен преимущественно частицами размером 0,4-4 мм (95%) при плотности 1,29 г/см^3);

– полимерный суперабсорбент (имеет размер частиц в диапазоне от 0,2 до 1,5 мм (около 89%) и плотностью 1,71 г/см^3).

В рамках работы сформированы расчетные модели образцов, включающие:

– ЖРО в исходном состоянии (без добавления сорбентов);

– ЖРО с сорбционными материалами.

2.4. Условия моделирования

Перевод ЖРО в нетекучее состояние моделировался с учетом заданных соотношений сорбент/ЖРО. Рассмотренные объемные соотношения для перлита и агровермикулита составляли 2:1, для суперабсорбента 1:1 [9].

Соотношения сорбент/ЖРО выбирались исходя из их сорбционной емкости и способности обеспечивать перевод ЖРО в нетекучее состояние. Для перлита и агровермикулита использовано объемное соотношение 2:1, обеспечивающее полное поглощение жидкой фазы с сохранением сыпучей структуры материала.

Для полимерного суперабсорбента применено соотношение 1:1, что связано с его высокой водоудерживающей способностью и способностью к набуханию, позволяющей эффективно связывать жидкую фазу при меньшем объеме сорбента.

Выбранные соотношения также соответствуют условиям формирования стабильной нетекучей формы, пригодной для дальнейшего обращения. Основные характеристики приведены в таблице 1.

2.5. Расчетные подходы

На основе исходных данных выполнены расчеты удельной активности ЖРО по γ-излучению на прогнозные периоды (2025, 2050 и 2075 гг.). Расчеты выполнялись с использованием закона радиоактивного распада с учетом периода полураспада соответствующих радионуклидов.

В расчетах учитывались радионуклиды ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn и ^{59}Fe. При этом экспериментальные данные по радионуклидам ^{60}Co, ^{54}Mn и ^{59}Fe в рамках настоящей работы отсутствуют. Указанные радионуклиды были включены в расчетную модель как типичные γ-излучающие продукты активации и деления с целью оценки их вклада в суммарную активность на прогнозные периоды.

Дополнительно проведен анализ изменения концентраций долгоживущих радионуклидов, а также оценено влияние типа сорбента на радиационные характеристики отходов.

2.6. Радиационные расчеты и измерения

Радиационные расчеты выполнены с использованием многоцелевой программы MCNP6 с применени-

Таблица 1. Данные по сорбентам, выбранным для отверждения ЖРО

Параметр	Агровермикулит	Перлит порошковый М-100	Суперабсорбент
Масса сухого сорбента, г	3,3	1,6	11,8
Объем сухого сорбента, мл	20	20	15
Масса ЖРО, г	11,1	11,1	16,7
Объем ЖРО, мл	10	10	15
Масса продукта смешения сразу после смешивания	14,4	12,7	28,5
Потеря массы через 24 ч, %	0,11	0,08	0,12
Объем продукта смешения, мл	23	25	31
Объем непрореагировавшего сорбента, %	50	63	53
Коэффициент увеличения объема ЖРО, отн. ед.	2,30	2,50	2,07
Коэффициент увеличения массы ЖРО, отн. ед.	1,29	1,14	1,71
Удельный объем, мл/г	1,60	1,97	1,09
Удельный объем, м^3/кг	0,0016	0,0020	0,0011

ем библиотек констант ENDF/B5 и ENDF/B6 [10,11]. Перевод флюенса фотонного излучения в эффективную дозу осуществлялся с помощью коэффициентов, описанных в [12].

Для расчетов была сформирована трехмерная модель контейнера с ЖРО для MCNP6, учитывающая его конструкцию, материалы и характеристики содержимого, что позволило оценить распределение излучения.

Для оценки удельной активности ЖРО, переведенных в нетекучее состояние, проведены измерения активности ^{137}Cs в образцах сорбентов, пропитанных ЖРО. Интенсивность излучения и активность сорбентов, пропитанных ЖРО, определялась с помощью сцинтилляционного детектора со спектрометром Canberra. Активность Cs-137 в сорбенте определялась по формуле:

$$A_{RS} = k_v \cdot \frac{S}{t_L \eta \varepsilon}$$

где индекс rs относится к сорбенту;

S – площадь ППП (пик полного поглощения) с энергией 662 кэВ, имп.;

t_L – время измерения, t_L = 100 с;

η – выход гамма-квантов, η = 0,85;

ε – эффективность регистрации для точечного источника, $\varepsilon = 2{,}07 \cdot 10^{-3}$;

k_v – поправочный коэффициент, учитывающий различие условий регистрации для точечного и объемного поглощающего источника.

Предел допускаемой погрешности результатов определения активности Cs-137 в сорбентах составил 7 %.

3. Результаты

3.1. Радионуклидный состав и удельная активность

Расчеты радиационных характеристик выполнены для радионуклидов ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn и ^{59}Fe [9,13].

Результаты расчетов удельной активности и концентраций радионуклидов для ЖРО в исходном состоянии и ЖРО, переведенных в нетекучее состояние с использованием сорбентов типа перлит, агровермикулит и суперабсорбент, приведены в таблице 2.

В таблице в графе 2 представлены экспериментально определенные значения удельной активности ^{137}Cs для образцов ЖРО, переведенных в нетекучее состояние с помощью сорбентов (агровермикулит, перлит и суперабсорбент). Данные соответствуют из-

Таблица 2. Радиационные характеристики ЖРО и ЖРО, отвержденных сорбентами

Нуклид	Удельная активность ЖРО, Бк/кг	Удельная активность, Бк/кг			Концентрация радионуклидов, г/кг		
	на октябрь 2023 г. – январь 2024 г.	на 1 янв. 2025 г.	на 1 янв. 2050 г.	на 1 янв. 2075 г.	на 1 янв. 2025 г.	на 1 янв. 2050 г.	на 1 янв. 2075 г.
1	2	3	4	5	6	7	8
	ЖРО						
^{137}Cs	$1{,}1 \cdot 10^{8} \pm 0{,}2 \cdot 10^{8}$[2]	$1.07 \cdot 10^{08}$	$6.01 \cdot 10^{07}$	$3.38 \cdot 10^{07}$	$3.33 \cdot 10^{-05}$	$1.87 \cdot 10^{-05}$	$1.05 \cdot 10^{-05}$
^{60}Co	$1.51 \cdot 10^{08}$	$1.28 \cdot 10^{08}$	$4.79 \cdot 10^{06}$	$1.79 \cdot 10^{05}$	$3.06 \cdot 10^{-06}$	$1.14 \cdot 10^{-07}$	$4.27 \cdot 10^{-09}$
^{54}Mn	$5.50 \cdot 10^{06}$	$1.99 \cdot 10^{06}$	$3.09 \cdot 10^{-03}$		$6.93 \cdot 10^{-09}$	$1.08 \cdot 10^{-17}$	
^{59}Fe	$5.50 \cdot 10^{06}$	$4.38 \cdot 10^{03}$			$2.38 \cdot 10^{-12}$		
Итого	$2.72 \cdot 10^{08}$	$2.37 \cdot 10^{08}$	$6.49 \cdot 10^{07}$	$3.39 \cdot 10^{07}$			
	ЖРО + агровермикулит						
^{137}Cs	$8.53 \cdot 10^{07}$	$8.28 \cdot 10^{07}$	$4.66 \cdot 10^{07}$	$2.62 \cdot 10^{07}$	$2.58 \cdot 10^{-05}$	$1.45 \cdot 10^{-05}$	$8.15 \cdot 10^{-06}$
^{60}Co	$1.17 \cdot 10^{08}$	$9.94 \cdot 10^{07}$	$3.71 \cdot 10^{06}$	$1.39 \cdot 10^{05}$	$2.37 \cdot 10^{-06}$	$8.86 \cdot 10^{-08}$	$3.31 \cdot 10^{-09}$
^{54}Mn	$4.26 \cdot 10^{06}$	$1.54 \cdot 10^{06}$	$2.40 \cdot 10^{-03}$		$5.37 \cdot 10^{-09}$	$8.35 \cdot 10^{-18}$	
^{59}Fe	$4.26 \cdot 10^{06}$	$3.40 \cdot 10^{03}$			$1.84 \cdot 10^{-12}$		
Итого	$2.11 \cdot 10^{08}$	$1.84 \cdot 10^{08}$	$5.03 \cdot 10^{07}$	$2.63 \cdot 10^{07}$			
	ЖРО + перлит порошковый М-100						
^{137}Cs	$9.65 \cdot 10^{07}$	$9.37 \cdot 10^{07}$	$5.27 \cdot 10^{07}$	$2.96 \cdot 10^{07}$	$2.92 \cdot 10^{-05}$	$1.64 \cdot 10^{-05}$	$9.22 \cdot 10^{-06}$
^{60}Co	$1.33 \cdot 10^{08}$	$1.13 \cdot 10^{08}$	$4.20 \cdot 10^{06}$	$1.57 \cdot 10^{05}$	$2.69 \cdot 10^{-06}$	$1.00 \cdot 10^{-07}$	$3.74 \cdot 10^{-09}$
^{54}Mn	$4.82 \cdot 10^{06}$	$1.74 \cdot 10^{06}$	$2.71 \cdot 10^{-03}$		$6.08 \cdot 10^{-09}$	$9.44 \cdot 10^{-18}$	
^{59}Fe	$4.82 \cdot 10^{06}$	$3.84 \cdot 10^{03}$			$2.09 \cdot 10^{-12}$		
Итого	$2.39 \cdot 10^{08}$	$2.08 \cdot 10^{08}$	$5.69 \cdot 10^{07}$	$2.98 \cdot 10^{07}$			
	ЖРО + суперабсорбент						
^{137}Cs	$6.43 \cdot 10^{07}$	$6.25 \cdot 10^{07}$	$3.51 \cdot 10^{07}$	$1.97 \cdot 10^{07}$	$1.95 \cdot 10^{-05}$	$1.09 \cdot 10^{-05}$	$6.15 \cdot 10^{-06}$
^{60}Co	$8.85 \cdot 10^{07}$	$7.50 \cdot 10^{07}$	$2.80 \cdot 10^{06}$	$1.04 \cdot 10^{05}$	$1.79 \cdot 10^{-06}$	$6.68 \cdot 10^{-08}$	$2.50 \cdot 10^{-09}$
^{54}Mn	$3.22 \cdot 10^{06}$	$1.16 \cdot 10^{06}$	$1.81 \cdot 10^{-03}$		$4.05 \cdot 10^{-09}$	$6.30 \cdot 10^{-18}$	
^{59}Fe	$3.22 \cdot 10^{06}$	$2.56 \cdot 10^{03}$			$1.39 \cdot 10^{-12}$		
Итого	$1.59 \cdot 10^{08}$	$1.39 \cdot 10^{08}$	$3.79 \cdot 10^{07}$	$1.99 \cdot 10^{07}$			

мерениям на октябрь 2023 – января 2024 г. экспериментальные данные представлены для сопоставления с расчетными.

Установлено, что значения удельной активности изменяются в зависимости от типа используемого сорбента. При этом наибольший вклад в суммарную активность во всех случаях вносит ^{137}Cs.

Значения удельной активности, полученные по результатам измерений, ниже расчетных значений на 2025 г.

3.2. Изменение активности во времени

Расчеты показали, что доля ^{137}Cs в суммарной активности составляет около 42,5% на начальный момент, увеличивается до 92,6% к 2050 г. и достигает 99,5% к 2075 г. Вклад короткоживущих радионуклидов (^{54}Mn и ^{59}Fe) быстро уменьшается и становится незначительным.

На рисунке 1 представлена динамика изменения удельной активности радионуклидов во времени, рассчитанная для ЖРО из емкости Б-02/05 (нижний уровень), характеризующейся максимальным значением активности.

3.3. Активность контейнера с ЖРО

Для оценки практических условий обращения с ЖРО, переведенными в нетекучее состояние, выполнен расчет суммарной активности контейнера типа НЗК-150-1,5П при его заполнении различными композициями «ЖРО + сорбент».

Результаты оценки активности контейнера типа НЗК-150-1,5П при заполнении смесью ЖРО с сорбентами приведены в таблице 3.

Таблица 3. Величины активности контейнера НЗК-150-1,5П

Используемый сорбент	Масса m (сорбент), кг	Масса m (ЖРО), кг	Общая масса (сорбент + ЖРО), кг	Активность, Бк
Агровермикулит	212,0	722,6	934,6	1,83·1011
Перлит порошковый	101,7	720,7	822,4	1,82·1011
Суперсорбент	572,4	804,7	1377,1	2,03·1011

Полученные значения активности используются для оценки дозовой нагрузки и обоснования условий безопасного хранения и транспортировки отходов. Значения суммарной активности контейнера составляют порядка (от 1,8 до 2,0)·10^{11} Бк в зависимости от используемого сорбента.

3.4. Дозовая нагрузка

На основе полученных значений активности контейнера выполнена оценка мощности эквивалентной дозы (МЭД) от контейнера с ЖРО и сорбентом.

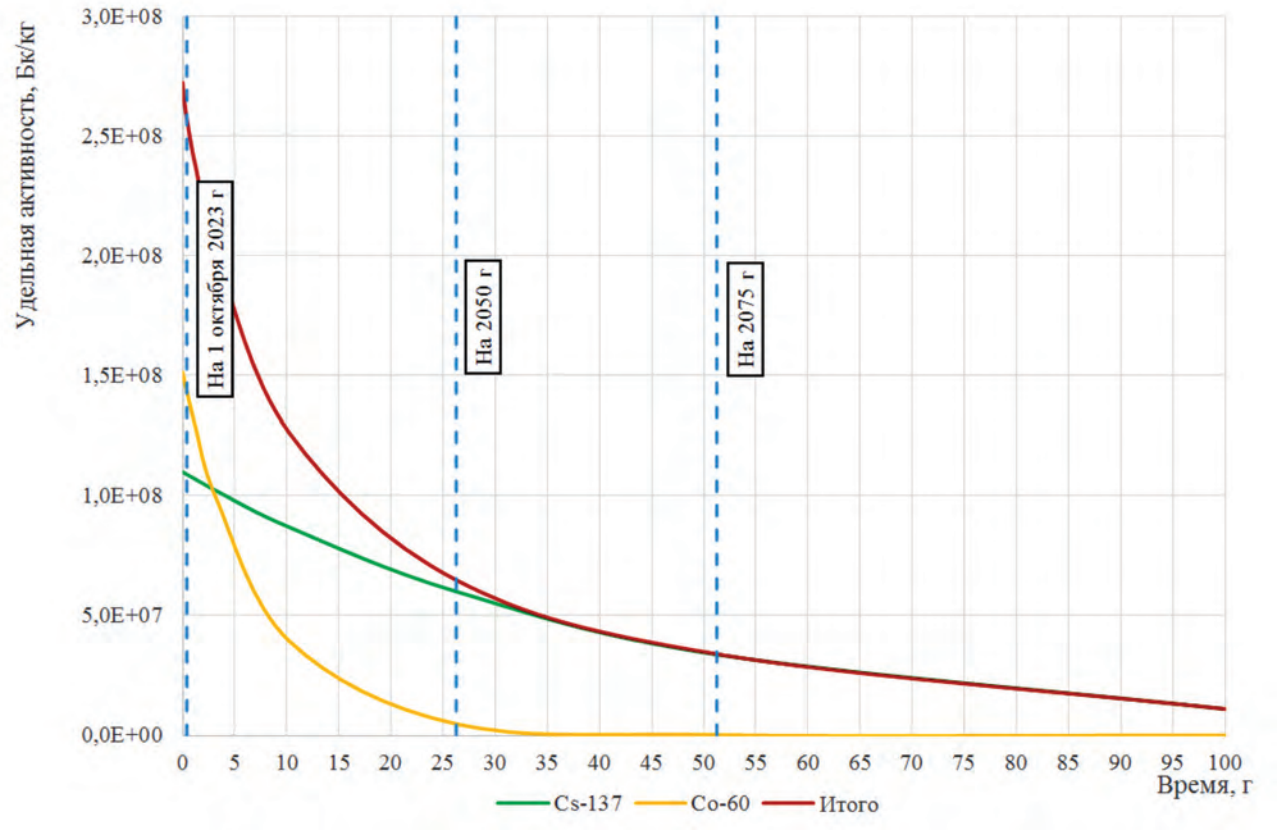


Рисунок 1. Изменение удельной активности радионуклидов во времени (на примере ЖРО из емкости Б-02/05, нижний уровень) на основе расчетных данных.

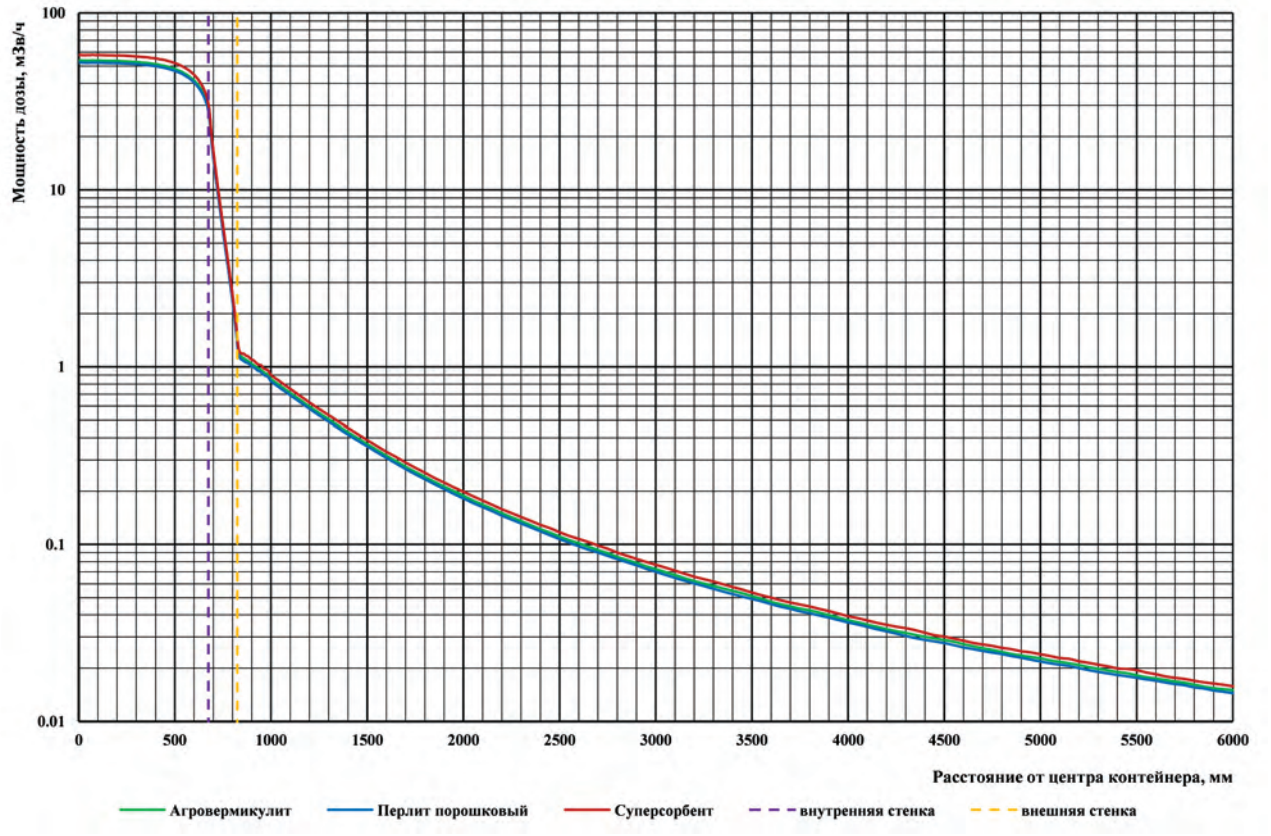


Рисунок 2. Зависимость мощности эквивалентной дозы от расстояния для контейнера НЗК-150-1,5П с ЖРО и сорбентом

Расчетное значение МЭД на поверхности контейнера составляет около 1,15 м³в/ч, на расстоянии 1 м – около 0,26 м³в/ч. При увеличении расстояния наблюдается снижение МЭД. Полученные значения МЭД характеризуют уровень радиационного воздействия при хранении и обращении с контейнером. Зависимость МЭД от расстояния представлена на рисунке 2.

4. Обсуждение

Полученные результаты позволяют оценить влияние сорбционных материалов на радиационные характеристики ЖРО при их переводе в нетекучее состояние.

Показано, что выбор исходных данных существенно влияет на расчетные значения удельной активности. В работе использован консервативный подход, основанный на максимальных значениях активности ЖРО, что приводит к некоторому завышению расчетных величин по сравнению с экспериментальными данными.

Различия между расчетными и экспериментально определенными значениями удельной активности обусловлены увеличением массы системы при введении сорбентов, что приводит к эффекту разбавления, а также влиянием геометрических факторов и особенностей регистрации γ-излучения при измерениях. Таким образом, работа направлена не только на оценку эффекта разбавления, но и на анализ радиационных параметров конечной формы отходов в условиях их практического размещения.

На основе анализа изменений радионуклидного состава во времени установлено, что вклад короткоживущих радионуклидов (^{54}Mn и ^{59}Fe) быстро уменьшается и становится пренебрежимо малым. Основной вклад в суммарную активность на всех рассматриваемых временных этапах вносит ^{137}Cs. Доля ^{137}Cs возрастает с течением времени и достигает более 90 % к 2050 г. и более 99% к 2075 г.

Установлено, что различия в значениях удельной активности для различных сорбентов обусловлены их физико-химическими характеристиками, прежде всего плотностью и способностью удерживать ЖРО (сорбционной емкостью). При этом суммарная активность системы (сорбент+ЖРО) в целом определяется исходной активностью ЖРО и слабо зависит от типа используемого сорбента.

Сравнительный анализ свойств сорбционных материалов показал, что суперабсорбент обеспечивает высокую степень удержания жидкости, однако приводит к образованию гелеобразной структуры, что может осложнять дальнейшее обращение с отходами. Перлит и агровермикулит, напротив, сохраняют стабильную твердую форму, что делает их более технологичными при транспортировке и размещении. С

учетом полученных результатов перлит и агровермикулит представляются более предпочтительными с точки зрения технологичности и формирования стабильной твердой формы отходов.

Оценка заполнения контейнера типа НЗК-150-1,5П показала, что значения суммарной активности находятся в близком диапазоне для различных сорбентов и составляют порядка 10^{11} Бк. Это подтверждает, что выбор сорбента оказывает ограниченное влияние на общий уровень активности, но существенно влияет на физическую форму отходов.

Расчеты дозовой нагрузки показали, что мощность эквивалентной дозы на поверхности контейнера составляет около 1,15 м³в/ч, а на расстоянии 1 м около 0,26 м³в/ч. Полученные значения могут быть использованы при оценке условий безопасного обращения с отходами и планировании работ.

Заключение

В представленной работе произведена оценка радиационных характеристик ЖРО РУ БН-350 при их переводе в нетекучее состояние с использованием сорбционных материалов (перлит, агровермикулит, полимерный суперабсорбент). Проведенные расчеты показали, что удельная активность ЖРО снижается со временем вследствие радиоактивного распада, при этом основной вклад в суммарную активность вносит радионуклид ^{137}Cs.

Установлено, что введение сорбентов приводит к изменению удельной активности за счет увеличения массы системы, однако выбор сорбента оказывает ограниченное влияние на суммарную активность отходов.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показало, что экспериментально определенные значения удельной активности ниже расчетных, что обусловлено использованием консервативного подхода при расчетах, а также влиянием факторов разбавления и особенностей измерений.

Оценка активностей контейнера типа НЗК-150-1,5П показала, что значения суммарной активности находятся в диапазоне порядка 10^{11} Бк. По результатам расчета мощности эквивалентной дозы установлено, что на поверхности значения около 1,15 м³в/ч, на расстоянии 1 м – 0,26 м³в/ч.

Полученные значения могут быть использованы при обосновании условий безопасного обращения с отходами.

Работа проводилась при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках программы BR24993140 «НИР по обоснованию выбора и реализации технологии переработки жидких радиоактивных отходов».

Литература

1. Mukhamedov N., Baklanov V., Moldagulov M., Toleubekov K., Surayev A., Yagudin A., Kanatnikov S. The BN-350 Reactor Decommissioning: Quantitative Analysis and Prospects for Solid Radioactive Waste Management. Energies. 2025. Vol. 18, No. 17, 4651. https://doi.org/10.3390/en18174651.
2. Samarkhanov K., Baklanov V., Koyanbayev Y., Baklanova Y., Bukina O., Popov Y., Sabitova R. Radiological characterization and dosimetric assessment of liquid radioactive waste from the BN-350 reactor. In Proceedings of the XXV International Symposium on Solid State Dosimetry (ISSSD 2025), Belo Horizonte, Brazil, 22–26 September 2025; Book of Proceedings, Volume 4, pp. 72–80.
3. Fuks L., Herdzik-Koniecko I. Vermiculite as a potential component of the engineered barriers in low- and medium-level radioactive waste repositories // Applied Clay Science. – 2018. – Vol. 161. – P. 139–150. – DOI: 10.1016/j.clay.2018.04.010.
4. Xie S., Huang L., Su C., Yan J., Chen Z., Li M., Du M., Zhang H. Application of clay minerals as adsorbents for removing heavy metals from the environment // Green and Smart Mining Engineering. – 2024. – Vol. 1, No. 3. – P. 249–261. – DOI: 10.1016/j.gsme.2024.07.002.
5. Hyatt N.C., Ojovan M.I. Special Issue: Materials for Nuclear Waste Immobilization // Materials (Basel). – 2019. – Vol. 12, No. 21. – Art. 3611. – DOI: 10.3390/ma12213611.
6. Zohuriaan-Mehr M.J., Kabiri K. Superabsorbent polymer materials: A review // Iranian Polymer Journal. – 2008. – Vol. 17, No. 6. – P. 451–477.
7. Yang Y., Liang Z., Zhang R., Zhou S., Yang H., Chen Y., Zhang J., Yin H., Yu D. Research advances in superabsorbent polymers // Polymers. – 2024. – Vol. 16. – Art. 501. – DOI: 10.3390/polym16040501.
8. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kaptakov V.O. Modern sorption materials for cesium and strontium radionuclide extraction from liquid radioactive waste // Radioactive Waste. – 2020. – No. 4 (13). – P. 80–89. – DOI: 10.25283/2587-9707-2020-4-80-89.
9. Ноқанова Ә.Д., Букина О.С., Бакланова Ю.Ю., Коянбаев Е.Т., Бакланов В.В. Определение сорбционных характеристик для перевода ЖРО в нетекучее состояние // Вестник НЯЦ РК. – 2026. – № 1. – С. 36–42.
10. Briesmeister J.F. MCNP – A General Monte Carlo Code for Neutron and Photon Transport. – Los Alamos, 1997. – LA-7396-M.
11. Chadwick M.B. et al. ENDF/B-VI nuclear data for science and technology: cross sections, covariances, fission product yields and decay data // Nuclear Data Sheets. – 2006. – Vol. 107, No. 12. – P. 2931–3060..
12. Гигиенические нормативы. Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности: утв. приказом Министра национальной экономики Республики Казахстан № 155 от 27.02.2015.
13. Радиационные характеристики продуктов деления: справочник / Н.Г. Гусев и др. – М.: Атомиздат, 1974. – 224 с.

СОРБЕНТТЕРМЕН ҚАТЫРЫЛҒАН БН-350 РЕАКТОРЫНЫҢ СРҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН БОЛЖАМДЫ БАҒАЛАУ

В. В. Бакланов, И. В. Прозорова*, А. К. Мухамедиев, А. А. Прозоров, Ю. Ю. Бакланова, О. С. Букина

Атом энергиясы институтының филиалы, Курчатов, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: Prozorova@nnc.kz*

БН-350 реакторлық қондырғысының сақтау орнының сыйымдылықтарындағы радиоактивті қалдықтардың (РАҚ) белсенділік деңгейін бағалау сақтау қауіпсіздігін қамтамасыз ету, сондай-ақ олармен жұмыс істеу үшін технологияларды таңдау үшін қажет. Бұл радиоактивті материалдарды дұрыс жіктеуді, қауіпсіз сақтауды және кейіннен жоюды қамтамасыз ететін радиациялық қауіпсіздік жүйесінің негізгі элементтерінің бірі. Зерттеу аясында 2025, 2050 және 2075 жылдарға арналған γ-сәулелену бойынша сорбенттермен қатырылған сұйық радиоактивті қалдықтардың (СРҚ) меншікті белсенділігін бағалау орындалды; сол кезеңдердегі негізгі және ұзақ өмір сүретін радионуклидтердің концентрациясы анықталды; РАҚ-тағы бөлінетін заттардың үлес салмағы есептелді. Зерттеу нысаны – перлит, агровермикулит және «суперабсорбент» сияқты сорбенттермен қатырылған СРҚ болады. Нәтижелер РАҚ-пен одан әрі жұмыс істеу кезінде сорбентті таңдау үшін пайдаланылуы мүмкін.

Түйін сөздер*: сұйық радиоактивті қалдықтар (СРҚ), меншікті белсенділік, иммобилизация, БН-350 реакторы, сорбенттер.*

ASSESSMENT OF THE ACTIVITY OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE FROM THE BN-350 REACTOR SOLIDIFIED WITH SORBENTS

V. V. Baklanov, I. V. Prozorova*, A. K. Mukhamediev, A. A. Prozorov, Yu. Yu. Baklanova, O. S. Bukina

Institute of Atomic Energy Branch of the RSE "National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan

** E-mail for contacts: Prozorova@nnc.kz*

Assessment of the activity of radioactive waste (RW) stored in the tanks of the BN-350 reactor facility is necessary to ensure safe storage and to support the selection of appropriate waste management technologies. This is one of the key elements of the radiation safety system, ensuring proper classification, safe storage, and subsequent disposal of radioactive materials. Within the framework of this study, the specific activity of liquid radioactive waste (LRW) immobilized using sorbents was evaluated based on gamma radiation for the years 2025, 2050, and 2075. The concentrations of the major long-lived radionuclides were determined for the same periods. The specific mass fraction of fissile materials in the radioactive waste was also calculated. The object of the study is liquid radioactive waste solidified using sorbents such as perlite, agrovermiculite, and superabsorbent. The results may be used to select appropriate sorbents for further radioactive waste management operations.

Keywords: *liquid radioactive waste (LRW), specific activity, immobilization, BN-350 reactor, sorbents*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-112-119
УДК 504.5:539.16

ОЦЕНКА РАДИАЦИОННОГО РИСКА ОТ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЧВЫ ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ КЫЗЫЛОРДИНСКОЙ ОБЛАСТИ В РАЙОНЕ ДОБЫЧИ УРАНА

М. В. Краснопёрова*, И. Д. Горлачев, П. В. Харкин, О. С. Мильц, М. А. Севериненко

РГП «Институт ядерной физики» Агентства РК по атомной энергии, Алматы, Казахстан

** E-mail для контактов: marina.k@inp.kz*

Представлены результаты гамма-спектрометрического исследования радионуклидного состава поверхностного слоя почв в районах добычи урана Кызылординской области (месторождения Северный и Южный Карамурун, Ирколь, Харасан-1 и Харасан-2), а также в прилегающих к ним населённых пунктах и сельскохозяйственных территориях. Исходя из значений удельной активности природных гамма-излучающих радионуклидов рядов урана и тория, а также калия, рассчитаны мощность поглощённой дозы в воздухе на высоте 1 м над поверхностью почвы, годовая эффективная доза внешнего облучения населения, индекс внешней радиационной опасности и показатель пожизненного канцерогенного риска. Показано, что для большинства обследованных площадок удельные активности природных радионуклидов и производные радиологические параметры находятся в пределах диапазонов, сопоставимых с глобальными средними значениями и ориентировочными уровнями, рекомендованными документами UNSCEAR и национальными санитарными нормативами. Локальный рост активности радионуклидов характерен для участков с повышенной урановостью и для зон непосредственного влияния уранодобывающих объектов.

Ключевые слова: *Южный Казахстан, уранодобывающие предприятия, естественные гамма-излучающие радионуклиды, радиологические параметры*

Введение

Республика Казахстан занимает одно из ведущих мест в мире по добыче урана. При этом значительная часть минерально-сырьевой базы сосредоточена в южных регионах, включая Кызылординскую область. Здесь в пределах Сырдарьинской урановорудной провинции на протяжении последних десятилетий ведётся промышленная разработка месторождений инфильтрационного типа методом подземного выщелачивания [1, 2]. Известно, что при эксплуатации урановых месторождений в окружающую среду могут поступать уран и продукты его распада, которые мигрируют по системе «атмосфера – почва – растения – пищевые продукты» и способны оказывать комбинированное радиационно-токсическое воздействие на человека и биоту [3-5]. Почва в таких районах выполняет двойную функцию: с одной стороны, она является ключевым компонентом наземных экосистем и основой аграрного производства, с другой — долговременным депо химических загрязнителей и радионуклидов [5-6]. Особую обеспокоенность вызывают участки, где горные работы и инфраструктура уранодобывающих предприятий расположены в непосредственной близости от населённых пунктов, сельскохозяйственных угодий и водных объектов, используемых местным населением [3-4]. В процессе добычи и переработки урановой руды возможны дополнительные загрязнения объектов окружающей среды естественными радионуклидами и, прежде всего, изотопом ^{238}U. Это объективно повышает экологическую значимость оценки состояния окружающей среды вблизи подобных объектов [3].

Для оценки долговременного природного и техногенного влияния мест добычи урана на экологию региона особенно информативен верхний слой почвы, в котором фиксируется характерное для данного типа почвообразующих пород содержание естественных гамма-излучающих радионуклидов рядов урана и тория, а также калия-40, и аккумулируются техногенные радионуклиды – ^{137}Cs и ^{241}Am, поступающие в результате глобальных выпадений и локальных выбросов [5, 8]. Анализ удельной активности этих радионуклидов в сочетании с расчётом производных дозиметрических и радиологических показателей (мощности поглощённой дозы в воздухе, годовой эффективной дозы внешнего облучения, индекса внешней опасности и показателя пожизненного канцерогенного риска) позволяет количественно оценить радиационную обстановку и потенциальные риски для здоровья населения [9, 10].

Схема радиоактивного распада ^{238}U включает последовательность дочерних нуклидов. Так, ^{238}U последовательно превращается в ^{234}Th, ^{234}Pa, ^{234}U, ^{230}Th, ^{226}Ra, далее через ^{222}Rn и короткоживущие дочерние изотопы до ^{210}Po и ^{210}Pb. В случае урановых месторождений, в течение времени жизни, газообразный ^{222}Rn может через имеющиеся в почве трещиноватости выйти на дневную поверхность. В результате радиоактивного распада ^{222}Rn ($T_{1/2}$ = 3,82 сут.) через цепочку короткоживущих дочерних продуктов образуется

^{210}Pb (T½ = 22 года), который оседает в поверхностном слое почвы, что приводит к обогащению верхних горизонтов этим изотопом. Избыточное содержание ^{210}Pb по сравнению с ^{238}U в верхних горизонтах почвы часто рассматривается как индикатор дополнительного поступления радона и его дочерних продуктов из глубинных слоёв, а также как чувствительный маркер атмосферных выпадений дочерних продуктов распада ^{238}U [5, 6, 8].

Проводившиеся ранее в Кызылординской области работы по гамма-дозиметрическому обследованию населённых пунктов, оценке содержания тяжёлых металлов в почвах и радиационной обстановки в зоне влияния уранодобывающих предприятий показали мозаичный характер загрязнения: локальные аномалии концентраций элементов и уровней излучения радионуклидов чередуются с участками, где параметры остаются в пределах естественного фона [3, 4, 7]. Эти исследования подтвердили роль антропогенных факторов в формировании аномальных участков, но в ряде случаев были ограничены по числу проб и набору определяемых показателей, что затрудняет выявление пространственных закономерностей распределения радионуклидов на уровне всей провинции [3, 4, 8]. Кроме того, для уранодобывающих районов Кызылординской области ранее не проводилась комплексная оценка радиационного состояния почв с учётом дозовой нагрузки на население и расчёта пожизненного канцерогенного риска, основанного на данных гамма-спектрометрии. Вместе с тем, близость крупных населённых пунктов Шиели и Жанакорган, пастбищ и орошаемых сельхозугодий к месторождениям Северный и Южный Карамурун, Ирколь, Харасан-1 и Харасан-2 вызывает обоснованную озабоченность местного населения и природоохранных органов возможными долгосрочными последствиями добычи урана для почвенного покрова и здоровья людей [2–4, 8, 11].

В этих условиях актуальной научной и практической задачей является комплексная оценка радиоэкологического состояния почвенного покрова в районах добычи урана Кызылординской области, основанная на определении радионуклидного состава поверхностного слоя почв, ключевых радиологических параметров и сравнение их с региональным геохимическим фоном, мировыми средними уровнями и действующими ориентировочными нормативами [5, 9, 10, 12].

Целью настоящей работы является оценка радиоэкологического состояния почвенного покрова территорий Кызылординской области, прилегающих к местам добычи урана, на основе определения удельных активностей природных гамма-излучающих радионуклидов рядов урана и тория, ^{40}K и техногенного ^{137}Cs, а также расчёта показателей радиационной опасности для населения и окружающей среды.

Выбор мест пробоотбора

Исследования проведены в Кызылординской области Республики Казахстан на территориях урановых месторождений Северный и Южный Карамурун, Ирколь, Харасан-1 и Харасан-2 и на прилегающих к ним территориях. Регион характеризуется резко континентальным климатом с низким уровнем атмосферных осадков, развитой аллювиально-делювиальной равниной и преобладанием песчаных и субпесчаных почв.

Для оценки радиационного состояния почв были выбраны населённые пункты, зимовки и летовки, расположенные вблизи горных отводов, а также участки вдоль потенциальных путей миграции радионуклидов, включая зоны влияния транспортировки низкоактивных отходов. Дополнительно учитывалось положение водных объектов (река Сырдарья, оросительные и сбросные каналы), способных влиять на перераспределение радионуклидов в почвенном профиле. Всего был выделен 31 объект наблюдений, в пределах которых отобрано 66 проб поверхностного слоя почвы. Выбор площадок обеспечивал представительность по типу землепользования (жилые зоны, пастбища, условно фоновые участки) и расстоянию до уранодобывающих объектов, что позволяет оха-

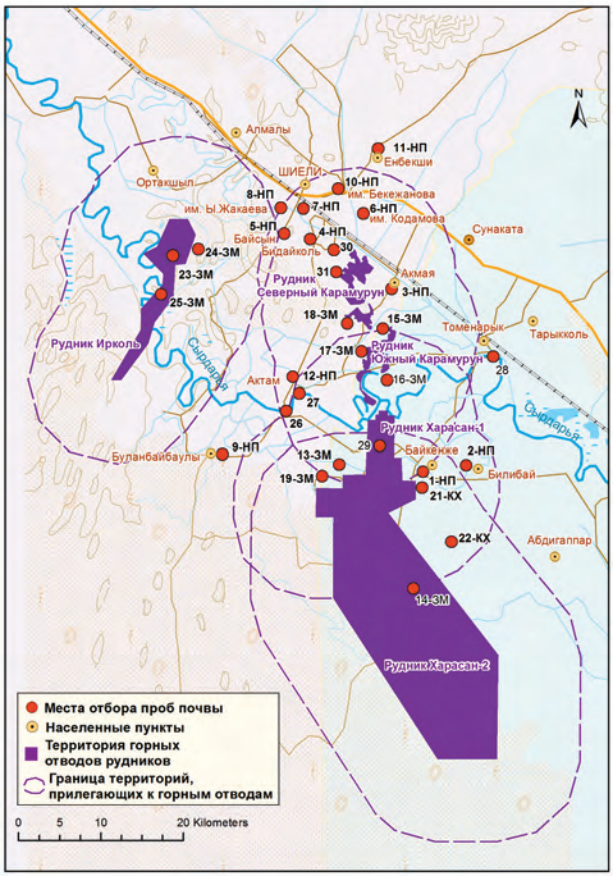


Рисунок 1. Карта-схема отбора проб

рактеризовать пространственную неоднородность радиационных характеристик почвенного покрова.

Пространственное расположение месторождений, населённых пунктов и точек отбора проб представлено на рисунке 1. На карте отображены контуры горных отводов основных урановых рудников (Северный и Южный Карамурун, Ирколь, Харасан-1 и Харасан-2), границы прилегающих к ним территорий, а также сеть населённых пунктов, включая города Шиели и Жанакорган и ряд мелких сельских поселений. Круглыми маркерами обозначены места отбора почвенных проб, сгруппированные в пределах зон влияния горных отводов, вдоль основных транспортных маршрутов перевозки урансодержащих растворов и в районах сельскохозяйственных угодий и пастбищ. Масштаб и линейка расстояний внизу карты позволяют оценить удалённость точек отбора проб от границ горных отводов и населённых пунктов (до 20 км), что используется далее при интерпретации пространственного распределения радионуклидов и индексов загрязнения.

Материалы и методы

Отбор и подготовка проб почвы

Отбор проб поверхностного слоя почвы проводили с глубины 0–5 см методом «конверта» на площади 1 м² в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.3.01-2017, с привязкой точек к местности с использованием спутниковой навигации. Для каждой площадки формировали интегральную пробу массой не менее 1,0 кг из 3–4 отдельных проб, отобранных почвенным пробоотборником с размерами рабочей части 10×10×5 см, что позволяло снизить влияние мелкомасштабной неоднородности. Пробы помещали в хлопчатобумажные геологические мешки, маркировали, регистрировали GPS-координаты и выполняли фотодокументирование условий отбора. В лаборатории образцы высушивали при температуре (105±5) °C до постоянной массы, удаляли растительные остатки и крупные включения, затем измельчали и просеивали до фракции менее 0,075 мм для обеспечения однородности материала и воспроизводимости измерений. Подготовленные пробы помещали в герметичные цилиндрические контейнеры стандартной геометрии и выдерживали не менее 3–4 недель для установления радиационного равновесия между радием и дочерними продуктами распада уранового и ториевого рядов.

Гамма-спектрометрические измерения

Измерение удельных активностей гамма-излучающих радионуклидов в почвенных образцах выполняли методом высокоразрешающей гамма-спектрометрии. Регистрацию гамма-квантов проводили на гамма-спектрометре фирмы Canberra с широкодиапазонным германиевым детектором BeGe (диапазон регистрируемых энергий 3 кэВ–3 МэВ, энергетическое разрешение 1,8 кэВ при 1332 кэВ – линия ^{60}Co), обеспечивающим надёжную идентификацию пиков ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{40}K и ^{137}Cs, ^{210}Pb. Энергетическую калибровку и калибровку по эффективности выполняли с использованием сертифицированных стандартных образцов IAEA-RGU-1, IAEA-RGTh-1, IAEA-300, IAEA-375 и IAEA-444, а также набора точечных источников ^{241}Am (59,5 кэВ), ^{137}Cs (661,6 кэВ) и ^{60}Co (1173,2 и 1332,5 кэВ), перекрывающих энергетический диапазон анализируемых гамма-линий. Время измерения каждой пробы составляло не менее 12 часов, что обеспечивало минимально определяемую удельную активность порядка 0,5 Бк/кг для ^{241}Am и ^{137}Cs и 15–150 Бк/кг для ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{40}K и ^{210}Pb в стандартной цилиндрической геометрии. Обработку спектров и расчёт удельной активности выполняли с учётом фонового излучения и поправок на эффективность детектирования в соответствии с методикой KZ 07.00.03126-2015.

Для контроля точности и воспроизводимости результатов гамма-спектрометрического анализа измеряли контрольные и дублирующие пробы, а также сертифицированные стандартные образцы почвы, содержащие гамма-излучающие радионуклиды в известных количествах. Оценку правильности проводили по расхождению между измеренными и сертифицированными значениями удельных активностей ^{137}Cs, ^{40}K, ^{226}Ra, ^{232}Th, ^{238}U и ^{241}Am. Полученные значения совпадали с паспортной активностью стандартного образца в пределах их расширенных неопределённостей. Повторяемость определений контролировали по результатам дублирующих измерений, выполняемых не реже чем для одной пробы из 10; разброс удельных активностей для параллельных определений не превышал суммарной погрешности метода.

Расчет дозиметрических и радиологических параметров

Расчёт дозиметрических и радиологических параметров выполняли на основе удельных активностей ^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K, определённых в почвенных образцах. В соответствии с рекомендациями Научного комитета Организации Объединённых Наций по действию атомной радиации (UNSCEAR) [13, 14] и документом Европейской комиссии [15] мощность поглощённой дозы D в воздухе на высоте 1 м над поверхностью земли D (нГр/ч) рассчитывается как:

$$D=0{,}462\ ARa+0{,}604\ ATh+0{,}0417\ AK, \quad (1)$$

где ARa, ATh, AK – удельные активности ^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K в почве, Бк/кг.

Коэффициенты 0,462; 0,604 и 0,0417 (нГр/ч на 1 Бк/кг) приняты по UNSCEAR для оценки вклада каждого радионуклида в мощность поглощённой дозы от радиоактивности грунтов.

На основе полученных значений D рассчитывается годовая эффективная доза внешнего облучения населения.

Годовая эффективная доза E (мЗв/год) определяется по формуле:

$$E=D\cdot T\cdot F\cdot 10^{-6}, \quad (2)$$

где D – мощность поглощённой дозы в нГр/ч;

T=8760 ч/год – число часов в году;

F=0,7 Sv/Gy – коэффициент перевода от поглощённой дозы в воздухе к эффективной дозе; множитель 10^{-6} учитывает перевод из нГр в мЗв.

Для комплексной оценки радиационной обстановки дополнительно рассчитывали индекс внешней радиационной опасности H_{ex} и показатель пожизненного канцерогенного риска ELCR [13–16].

Индекс внешней опасности H_{ex} вычисляется как:

$$H_{ex} = \frac{A_{Ra}}{370} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810}, \quad (3)$$

где ARa, ATh, AK – удельные активности ^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K в Бк/кг;

значения 370, 259 и 4810 Бк/кг соответствуют предельным уровням удельной активности, при которых суммарная внешняя поглощенная доза не превышает рекомендованную для населения годовую эффективную дозу 1 мЗв/год для строительных материалов и грунтов [13–15].

Индекс внешней радиационной опасности H_{ex} – это безразмерный нормированный показатель, его определяют так, чтобы значение H_{ex} = 1 приблизительно соответствовало годовой эффективной дозе облучения населения около 1 м^{3}в/год от гамма-излучения этих радионуклидов. При $H_{ex} < 1$ считается, что внешняя радиационная опасность материала или грунта удовлетворяет принятым критериям радиационной безопасности, а при $H_{ex} > 1$ возможен выход за рекомендованный уровень дозы и требуется дополнительная оценка или ограничение использования такого материала/территории.

Пожизненный канцерогенный риск ELCR оценивали по выражению:

$$ELCR=E\cdot DL\cdot RF, \quad (4)$$

где E – годовая эффективная доза, Sv/год;

DL = 70 лет – принятая средняя продолжительность жизни;

RF = 0,05 Sv^{-1} – коэффициент радиационного канцерогенного риска для населения [16].

ELCR рассматривается как номинальный коэффициент пожизненного риска возникновения смертельных злокачественных новообразований на единицу эффективной дозы облучения, установленный Международной комиссией по радиационной защите (МКРЗ) на основе эпидемиологических данных о заболеваемости и смертности от рака в облучённых когортах.

Рассчитанные значения D, E, H_{ex} и ELCR сравнивали с ориентировочными уровнями и диапазонами, приведёнными в рекомендациях UNSCEAR и МКРЗ [13–16].

Результаты и обсуждение

Удельная активность природных и техногенных радионуклидов в почвах

Гамма-спектрометрический анализ показал, что удельная активность выбранных природных и техногенных гамма-излучающих радионуклидов в почвах исследуемой территории изменяется в пределах, приведённых в таблице 1. Средние значения активностей для всей совокупности проб составили 1,17 Бк/кг для ^{137}Cs, 614 Бк/кг для ^{40}K, 28,0 Бк/кг для ^{232}Th, 28,9 Бк/кг для ^{238}U, 26,5 Бк/кг для ^{226}Ra и 31,3 Бк/кг для ^{210}Pb.

С учётом того, что обследуемая территория расположена в зоне промышленной добычи урана, в картографическом представлении распределения радионуклидов особое внимание уделено удельной активности ^{238}U как ключевого показателя воздействия на окружающую среду. На рисунке 2 показано пространственное распределение ^{238}U в поверхностном слое почв, иллюстрирующее приуроченность участков с повышенными значениями к зонам влияния горных отводов урановых месторождений. Так, максимальные уровни ^{238}U отмечены в точках 4-НП, 5-НП, 6-НП, 7-НП, 8-НП, 29-К, 31-НП, 27-Р и 25-ЗМ,

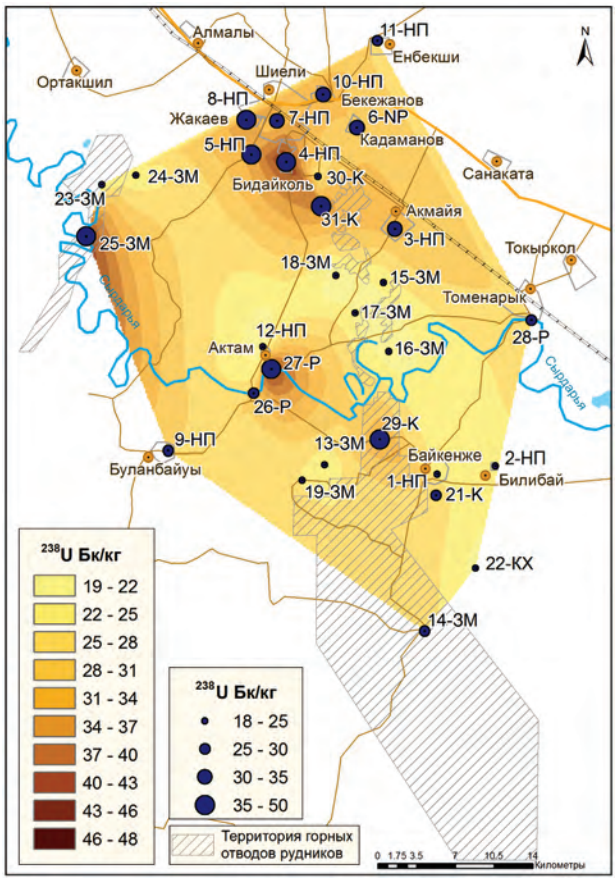


Рисунок 2. Пространственное распределение удельной активности ^{238}U в поверхностном слое почв исследуемой территории

Таблица 1. Удельная активность радионуклидов в почвах исследуемой территории, Бк/кг

Радионуклид	Среднее значение	Стандартное отклонение	Минимальное значение	Максимальное значение	Диапазон значений (среднее) по Казахстану [17]	Среднее мировое значение [13]
^{137}Cs	1,17	1,39	0,19	6,74		
^{40}K	614	53	487	792	100...1200 (300)	420
^{232}Th	28,0	5,8	17,3	40,0	10...220 (60)	45
^{238}U	28,9	9,1	16,1	61,3	12...120 (37)	33
^{226}Ra	26,5	4,8	17,1	34,5	12...120 (35)	32
^{210}Pb	31,3	10,3	12,8	64,4		

расположенных в непосредственной близости от границ горных отводов.

В то же время, в ряде населённых пунктов, удалённых от горных отводов (например, 1-НП), а также в зимовках (точки 15-ЗМ и 18-ЗМ), удельная активность ^{238}U остаётся на уровне регионального фона, что подчёркивает локальный характер загрязнения.

Как следует из таблицы 1, удельные активности ^{238}U и других природных радионуклидов в исследованных почвах находятся в диапазоне, сопоставимом со среднемировыми значениями [13, 21]. При этом расчётные значения эффективной удельной активности не превышают действующие в Республике Казахстан ориентировочные уровни радиационной безопасности для строительных материалов и грунтов [20]. Вклад природных радионуклидов в формирование гамма-фона в регионе является определяющим.

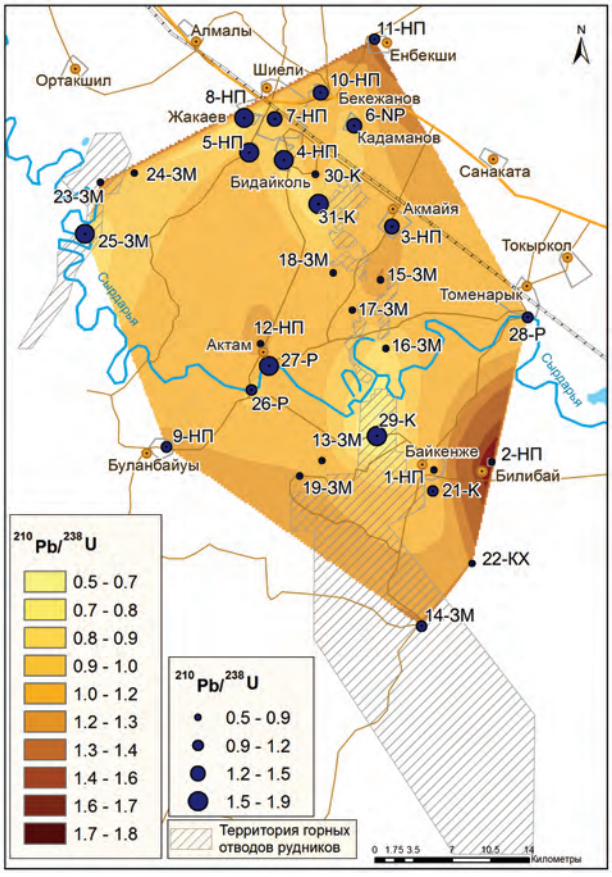


Рисунок 3. Пространственное распределение отношения удельных активностей ^{210}Pb/^{238}U в поверхностном слое почвы исследуемой территории

Техногенный радионуклид ^{137}Cs в почвах рассматриваемой территории в основном является продуктом глобальных выпадений, связанных с атмосферными ядерными испытаниями и крупными авариями на ядерных объектах. Он может использоваться как маркер долговременной аккумуляции техногенных выпадений в регионе. Стандартные отклонения, а также минимальные и максимальные значения цезия (таблица 1) указывают на наличие незначительных вариаций активности между площадками, но без выхода за пределы диапазонов, публикуемых для фоновых или слабо затронутых глобальными выпадениями территорий аридных и семиаридных регионов, где активности ^{137}Cs в поверхностном горизонте, как правило, варьируют от единиц до первых десятков Бк/кг [12-14].

В районах, прилегающих к уранодобывающим объектам, средние активности ^{226}Ra, ^{232}Th и ^{40}K несколько выше, чем на условно фоновых участках, тогда как в большинстве населённых пунктов они сопоставимы с региональным фоном.

Соотношение удельных активностей ^{210}Pb и ^{238}U в почвах

Важной характеристикой радионуклидного состава почв исследуемой территории является соотношение удельных активностей ^{210}Pb и ^{238}U. В условиях радиоактивного равновесия в цепочке распада ^{238}U активности этих изотопов в почве должны быть приблизительно равны.

На рисунке 3 показано пространственное распределение отношений удельных активностей ^{210}Pb/^{238}U в поверхностном слое почвы исследуемой территории. Как следует из рисунка 3, для части отобранных проб наблюдаются превышения удельной активности ^{210}Pb по сравнению с ^{238}U, причём в ряде точек удельная активность ^{210}Pb вдвое превышает активность ^{238}U. Наиболее вероятной причиной такой ситуации является миграция в грунте газообразного промежуточного продукта распада ^{238}U – ^{222}Rn. Благодаря сравнительно большому периоду полураспада (~3,8 суток) радон способен диффундировать и выноситься по трещинам и поровым каналам в верхние горизонты, где его дочерние продукты распада, в том числе ^{210}Pb, фикси-

руются в поверхностном слое почвы. В результате удельная активность ^{210}Pb в ряде точек оказывается выше, чем ожидаемая при простом радиационном равновесии с ^{238}U.

Это наглядно проявляется в распределении отношения ^{210}Pb/^{238}U по точкам отбора. Наиболее высокие значения зафиксированы в точках 8-НП, 5-НП, 31-К, 27-Р и 29-К, расположенных в пределах пахотных земель и техногенно нарушенных участков вблизи отвальных территорий рудников, тогда как в точках 17-ЗМ, 18-ЗМ, 23-ЗМ, 24-ЗМ и 1-НП, приуроченных к слабо нарушенным и условно фоновым территориям, отношение остаётся близким к единице. Подобное пространственное распределение хорошо согласуется с картой содержаний ^{238}U (рисунок 2) – области повышенных значений отношения ^{210}Pb/^{238}U, как правило, совпадают с урановыми максимумами или примыкают к ним, что указывает на генетическую связь изотопов ^{210}Pb и ^{238}U.

Радиологические параметры и оценка дозовой нагрузки

Для всех 66 проанализированных почвенных проб были рассчитаны значения мощности поглощённой дозы, годовой эффективной дозы, индекса внешней радиационной опасности и показателя пожизненного канцерогенного риска.

Рассчитанные, исходя из удельных активностей природных радионуклидов, значения мощности поглощённой дозы в воздухе D на высоте 1 м над поверхностью земли по формуле (1) демонстрируют умеренную вариацию между исследованными площадками (таблица 2).

Средние значения D находятся в диапазоне 50…60 нГр/ч, что сопоставимо с глобальными средними величинами для территорий с естественной радиоактивностью почв, приведёнными в докладах UNSCEAR [13-14]. На отдельных участках, приуроченных к урановодобывающим объектам, фиксируются несколько более высокие мощности доз (до 68 нГр/ч), однако и в этих случаях расчётные значения остаются в пределах характерного интервала для урановоносных районов - приблизительно 30…100 нГр/ч [13].

Годовые эффективные дозы внешнего облучения E для разных точек пробоотбора, рассчитанные по формуле (2), лежат в диапазоне 0,27…0,41 м^{3}в/год при среднем значении 0,34 мЗв/год (таблица 2). Эти величины существенно ниже ориентировочного контрольного уровня 1 м^{3}в/год для дополнительного облучения населения, принятого международными и национальными нормативами [18-19] для территорий с естественной радиоактивностью. Таким образом, даже для площадок с максимальными значениями мощности поглощенной дозы (D), вклад внешнего гамма-облучения остаётся в пределах допустимых уровней для населения.

Индекс внешней радиационной опасности H_{ex}, рассчитанный по формуле (3), для всех исследованных проб составляет 0,24…0,38 при среднем значении 0,31 (таблица 2). Значения $H_{ex}<1$ свидетельствуют о том, что суммарное внешнее гамма-излучение от естественных радионуклидов в почвах не превышает рекомендованных предельных величин для земельных участков и строительных материалов согласно [15]. Это указывает на отсутствие значимой дополнительной радиационной нагрузки на население, обусловленной присутствием урановых месторождений и уранодобывающих предприятий.

Пожизненный канцерогенный риск ELCR, оценённый по формуле (4) с использованием коэффициента радиационного канцерогенного риска 0,05 Sv^{-1}, находится в интервале $(0,95…1,46)\times10^{-3}$ при среднем значении $1,18\times10^{-3}$ (таблица 2). Полученные значения не выходят за пределы диапазона $(0,5…2,0)\times10^{-3}$, характерного для регионов с естественной или умеренно повышенной природной радиоактивностью и не указывают на существенное увеличение вероятности радиационно-обусловленных онкологических заболеваний по сравнению с глобальными оценками фонового риска [13-16].

Заключение

Проведённый гамма-спектрометрический анализ поверхностного слоя почв в районах добычи урана Кызылординской области, охватывающих месторождения Северный и Южный Карамурун, Ирколь, Харасан-1 и Харасан-2, а также прилегающие населённые пункты и сельскохозяйственные территории, позволил количественно охарактеризовать современное радиационное состояние почвенного покрова региона. Установлено, что средние удельные активности природных гамма-излучающих радионуклидов уранового и ториевого рядов, а также ^{40}K и ^{137}Cs, во всех ото-

Таблица 2. Основные дозиметрические и радиологические параметры внешнего облучения населения по результатам радионуклидного анализа проб почвы

Показатель	D, нГр/ч	E, м^{3}в/год	Hex	ELCR ×10^{-3}
Минимум	44,2	0,27	0,24	0,95
Максимум	67,8	0,41	0,38	1,46
Среднее	55,0	0,34	0,31	1,18
Глобальные средние величины для территорий с естественной радиоактивностью почв	59,0	0,41	<1	(0,5…2,0)

бранных пробах соответствуют диапазонам, типичным для регионов с естественным радиационным фоном, а локальные повышения активности ограничены участками с повышенной ураноносностью и зонами непосредственного влияния уранодобывающих предприятий.

Рассчитанные на основе экспериментальных данных мощности поглощённой дозы в воздухе, годовые эффективные дозы внешнего облучения, значения индекса внешней опасности H_{ex} и пожизненного канцерогенного риска (ELCR) в среднем не превышают рекомендуемых международными организациями и национальными нормативами уровней для территорий с естественной радиоактивностью. Средняя годовая эффективная доза внешнего облучения составляет порядка 0,34 мЗв/год, среднее значение индекса внешней опасности существенно ниже единицы, а среднее значение ELCR составляет $1{,}18\times10^{-3}$, что свидетельствует об отсутствии дополнительного риска для местного населения, связанного с присутствием в регионе урансодержащих жил и уранодобывающих предприятий.

Полученные результаты указывают на то, что обследованные территории не испытывают значимого дополнительного радиационного воздействия, однако наличие локальных аномалий вблизи уранодобывающих объектов обосновывает необходимость продолжения регулярного мониторинга состояния объектов окружающей среды в Кызылординской области. Перспективными направлениями исследований могут быть уточнение пространственного распределения радионуклидов, учёт долговременной динамики показателей дозовой нагрузки и интеграция полученных данных в системы управления экологическими рисками в районах действующих и планируемых уранодобывающих предприятий Южного Казахстана.

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP23485997).

Литература

1. OECD NEA, I. A. E. A. (2007). Uranium 2007. Resources, Production and Demand (“Red Book”).
2. Saifulina E. et al. Epidemiology of somatic diseases and risk factors in the population living in the zone of influence of uranium mining enterprises of Kazakhstan: a pilot study //Healthcare. – MDPI, 2023. – Т. 11. – №. 6. – С. 804.
3. Nygymanova A. S. et al. Assessment of the radiation situation in the territory of the Saumalkol village, located near the mothballed uranium mine of the North Kazakhstan region //Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2021. – Т. 5. – №. 3. – С. 174-182.
4. Aumalikova M. Impact of uranium mining on radiation levels in Kazakhstan: a case study of two major provinces //BULLETIN OF THE LN GUMILYOV EURASIAN NATIONAL UNIVERSITY. PHYSICS. ASTRONOMY SERIES. – 2025. – Т. 151. – №. 2. – С. 45-59.
5. National Research Council et al. Health effects of exposure to radon: BEIR VI. – National Academies Press, 1999. – Т. 6.
6. Бахур А. Е., Мануйлова Л. И., Овсянникова Т.М. Po-210 и Pb-210 в объектах окружающей среды. Методы определения //АНРИ. – 2009. – №. 1. – С. 29-40.
7. Mussayeva E., & Bakhtin M. (2023). Assessment of radionuclides in the “soil-plant” chain of uranium mining regions (literature review). *BULLETIN of the L.N. Gumilyov Eurasian National University. BIOSCIENCE Series*, *142*(1), 124–135. Retrieved from https://bulbio.enu.kz/index.php/main/article/view/334
8. Ibrayeva D. et al. Radiation situation in the territories affected by mining activities in Stepnogorsk areas, Republic of Kazakhstan: pilot study //Radiation protection dosimetry. – 2020. – Т. 189. – №. 4. – С. 517-526.
9. Annex D. et al. Sources and effects of ionizing radiation // Investigation of I. – 2000. – Т. 125.
10. Kapanadze K., Magalashvili A., Imnadze P. Distribution of natural radionuclides in the soils and assessment of radiation hazards in the Khrami Late Variscan crystal massif (Georgia) //Heliyon. – 2019. – Т. 5. – №. 3.
11. Ilbekova K. et al. Cancer incidence in a population living near radioactive waste storage of uranium mining in Stepnogorsk area, Northern Kazakhstan //Asian Pacific Journal of Cancer Prevention: APJCP. – 2024. – Т. 25. – №. 8. – С. 2685.
12. Cinelli G. et al. European atlas of natural radiation. – Publications Office of the European Union, 2019.
13. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Volume I: Sources. UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly with Scientific Annexes. New York: United Nations; 2000. Vol. I.
14. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Volume I: Sources. UNSCEAR 2008 Report to the General Assembly with Scientific Annexes. New York: United Nations; 2010. Vol. I.
15. European Commission. Radiation Protection 112: Radiological Protection Principles Concerning the Natural Radioactivity of Building Materials. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities; 1999. 28 p.
16. International Commission on Radiological Protection. 1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 60. Annals of the ICRP. 1991; 21(1–3):1–201.
17. Гребенева О. В. и др. Исследование естественной радиоактивности почв в населенных пунктах Приаралья //Медицина труда и экология человека. – 2016. – №. 4 (8). – С. 62-68.
18. International Commission on Radiological Protection (ICRP). The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Publication 103. Annals of the ICRP 37(2–4). Oxford: Elsevier; 2007.
19. International Commission on Radiological Protection (ICRP). Application of the Commission’s Recommendations to the Protection of People Living in Long-term Contaminated Areas after a Nuclear Accident or a Radiation Emergency. ICRP Publication 111. Annals of the ICRP 39(3). Oxford: Elsevier; 2009.

20. Приказ МЗ РК № ҚР ДСМ-275/2020 от 15 декабря 2020 года «Об утверждении Санитарных правил “Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности”». Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 20 декабря 2020 года № 21822.adilet.zan

21. Saad M. H. Evaluation of the activity of ^{238}U, ^{40}K, and ^{232}Th in soil samples at Yanbu Al-Bahr City in KSA //European Journal of Applied Physics. – 2022. – Т. 4. – №. 4. – С. 33-36.

ҚЫЗЫЛОРДА ОБЛЫСЫНДАҒЫ УРАН ӨНДІРУ АЙМАҒЫНДА ХАЛЫҚ ҮШІН ТОПЫРАҚТЫҢ БЕТКІ ҚАБАТЫНАН ТУЫНДАЙТЫН РАДИАЦИЯЛЫҚ ҚАУІПТІ БАҒАЛАУ

М. В. Краснопёрова*, И. Д. Горлачев, П. В. Харкин, О. С. Мильц, М. А. Севериненко

Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

****Байланыс үшін E-mail: marina.k@inp.kz***

Қызылорда облысының уран өндіру аудандарында (Солтүстік және Оңтүстік Қарамұрын, Иіркөл, Хорасан-1 және Хорасан-2 кен орындары), сондай-ақ оларға іргелес елді мекендер мен ауыл шаруашылығы алқаптарында топырақтың беткі қабатының радионуклидтік құрамын гамма-спектрометриялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Уран және торий қатарларының табиғи гамма-сәуле шығарушы радионуклидтерінің, сондай-ақ калийдің меншікті активтіліктері негізінде топырақ бетінен 1 м биіктіктегі ауадағы жұтылған доза қуаты, халықтың сыртқы сәулеленуінің жылдық тиімді дозасы, сыртқы радиациялық қауіптілік индексі және өмір бойғы қатерлі ісік қаупі есептелді. Зерттелген алаңдардың көпшілігі үшін табиғи радионуклидтердің меншікті активтіліктері мен алынған радиологиялық параметрлер Дүниежүзілік орташа мәндерге және UNSCEAR құжаттарында, сондай-ақ ұлттық санитариялық нормативтерде ұсынылған нұсқамалық деңгейлерге салыстыруға болатын ауқымда екені көрсетілді. Радионуклидтер белсенділігінің жергілікті жоғарылауы урандану деңгейі жоғары учаскелерде және уран өндіру объектілерінің тікелей әсер ету аймақтарында байқалады.

Түйін сөздер: *Оңтүстік Қазақстан, уран кенінің білінімдері, уран өндіруші кәсіпорындар, табиғи гамма-сәуле шығарушы радионуклидтер, радиологиялық параметрлер.*

ASSESSMENT OF RADIATION RISK FROM SURFACE SOIL TO THE POPULATION OF THE KYZYLORDA REGION IN URANIUM MINING AREAS

M. V. Krasnopyorova, I. D. Gorlachev, P. V. Kharkin, O. S. Milts, M. A. Severinenko

RSE “Institute of Nuclear Physics” of the Agency of the RK for Atomic Energy, Almaty, Kazakhstan

** E-mail for contacts: marina.k@inp.kz*

The results of gamma spectrometric investigations of the radionuclide composition of the surface soil layer in uranium mining areas of the Kyzylorda region (the North and South Karamurun, Irkol, Kharasan-1 and Kharasan-2 deposits), as well as in adjacent settlements and agricultural lands, are presented. Based on the activity concentrations of natural gamma-emitting radionuclides of the uranium and thorium series and potassium, the absorbed gamma dose rate in air at a height of 1 m above ground level, the annual effective dose from external exposure to the population, the external hazard index, and the lifetime cancer risk were calculated. It is shown that, for most of the surveyed sites, the activity concentrations of natural radionuclides and the derived radiological parameters fall within ranges comparable to global average values and the reference levels recommended in UNSCEAR documents and national sanitary regulations. Local increases in radionuclide activities are confined to areas with enhanced uranium mineralization and in zones directly influenced by uranium mining activities.

Keywords: *Southern Kazakhstan, uranium occurrences, uranium mining enterprises, natural gamma-emitting radionuclides, radiological parameters.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-120-130
УДК 615.849.2; 544.582.3

ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА РАДИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА «ФТОРДЕЗОКСИГЛЮКОЗА ^{18}F» НА ЦИКЛОТРОНЕ МАЛОЙ МОЩНОСТИ: ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А. Х. Ибрагимов[1,3*], А. Н. Гурин[1], Г. Т. Жумашова[3], А. М. Ворлитских[1,2], Е. Т. Чакрова[1], А. М. Турар[4], Г. Е. Абылкасова[5]

[1] Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан
[2] Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
[3] Казахский Национальный Медицинский Университет им. С.Д. Асфендиярова, Алматы, Казахстан
[4] ТОО «НИИ «Эмирмед»
[5] Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова

** E-mail для контактов: adam_ibragimov_adam@mail.ru*

В работе проведен сравнительный анализ аптечного и промышленного производства радиофармацевтического препарата 2-[^{18}F]фтор-2-дезокси-D-глюкозы (^{18}F-ФДГ). Рассмотрены инфраструктура, технологический процесс синтеза, системы очистки и фасовки, а также контроль качества, включая радионуклидную и радиохимическую чистоту, содержание остаточных растворителей, бактериальных эндотоксинов, pH и стерильность. Показано, что маломасштабное аптечное производство на базе компактного циклотронного комплекса с кассетными модулями синтеза обеспечивает сопоставимое качество препарата с централизованным промышленным производством на высокоэнергетическом циклотроне с расширенной аналитической инфраструктурой. Аптечная модель позволяет реализовать принцип «доза по требованию», снижая потери активности и обеспечивая гибкую доставку для пациентов конкретного центра. Промышленная модель обеспечивает высокую производительность и централизованное снабжение сети ПЭТ-центров. Результаты подчеркивают, что обе организационные модели способны поддерживать высокие стандарты качества и безопасности ^{18}F-ФДГ, а выбор подходящей схемы производства зависит от масштаба центра, потоков пациентов и логистических особенностей региона.

Ключевые слова: *^{18}F-ФДГ, ПЭТ, аптечное производство, промышленное производство, радиофармацевтический препарат, контроль качества, ядерная медицина*

Введение

В настоящее время в мире активно разрабатываются и внедряются различные медицинские технологии. Особое внимание уделяется использованию инновационных подходов в лечении онкологических заболеваний. Ежегодно фиксируется около 14 миллионов новых случаев рака, а число летальных исходов превышает 9 миллионов [1].

Ядерная медицина использует радионуклиды для диагностики и лечения различных заболеваний, занимая важное место в современной медицинской практике [2].

В разных странах уровни обеспеченности ядерной медицины значительно различаются, что позволяет выделить несколько групп государств по степени ее развития. В таких государствах, как США, Япония, Германия, Бельгия и северные регионы Италии, эта область медицины достигла высокого уровня. Во Франции, Испании и Турции наблюдается активное внедрение передовых технологий [3].

В Казахстане функционирует 12 центров и отделений ядерной медицины (рисунок 1).

В Алматы работают Казахский научно-исследовательский институт онкологии и радиологии, Научно-исследовательский институт кардиологии и внутренних болезней, РГП на ПХВ «Институт ядерной физики», а также частные медицинские учреждения: ТОО «Орхун медикал», АО «Сункар» и ТОО «МедИнвестГрупп Казахстан», ТОО «HiLife» и ТОО «НИИ «Эмирмед» [4]. В Астане находятся такие центры ядерной медицины как Республиканский диагностический центр (РДЦ) и Больница Медицинского центра Управления Делами Президента. В городе Семей функционирует Центр ядерной медицины с лабораторией радионуклидной диагностики и отделением радионуклидной терапии. Национальный научный онкологический центр (ННОЦ) в городе Астана, в котором с 2025 года пациенты начали получать терапию йодом-131 [5].

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) является высокочувствительным методом функциональной визуализации, широко применяемым в онкологии, кардиологии и неврологии для оценки метаболических процессов in vivo [6–8].

Фтор-18 занимает ведущую позицию среди позитрон-излучающих радионуклидов благодаря оптимальному периоду полураспада (~110 мин) и благоприятным радиофизическим характеристикам,



Рисунок 1. Данные по расположению учреждений, занимающихся диагностикой и терапией в области ядерной медицины

обеспечивающим высокое качество ПЭТ-изображений [8–11]. Радиохимически он удобен для получения соединений с высокой молярной активностью, что обусловило широкое применение ^{18}F-меченых препаратов, прежде всего ^{18}F-ФДГ, в клинической практике [9–12, 13].

Современные международные рекомендации International Atomic Energy Agency и European Association of Nuclear Medicine указывают на устойчивый рост интереса к децентрализованным моделям производства радиофармацевтических препаратов, основанным на использовании компактных циклотронных комплексов и автоматизированных модулей синтеза. При этом централизованные производственные площадки продолжают играть ключевую роль в обеспечении крупных сетей ПЭТ-центров за счет высокой производительности и стандартизации процессов.

Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных технологическим аспектам синтеза ^{18}F-ФДГ и вопросам контроля качества, в литературе недостаточно систематизированы сравнительных данных по аптечной и промышленной моделям производства, особенно в контексте их организационно-технологической эквивалентности и применимости в различных системах здравоохранения. Данный аспект определяет актуальность настоящего исследования.

Научная новизна исследования заключается в обосновании функциональной эквивалентности аптечной и промышленной моделей производства ^{18}F-ФДГ при различии масштабов и технологической инфраструктуры.

Научная новизна.

1. Впервые для Республики Казахстан проведено прямое сопоставительное исследование двух организационных моделей производства ^{18}F-ФДГ — аптечной (на компактном циклотроне BG-75, 7,5 МэВ) и промышленной (на высокоэнергетическом циклотроне С-30, 18–30 МэВ) — с оценкой по единому набору фармакопейных критериев качества.

2. Впервые показано, что использование циклотрона малой мощности (7,5 МэВ) в аптечной модели позволяет достичь радионуклидной чистоты (≥99,9%) и радиохимической чистоты (≥95%), полностью соответствующих требованиям Государственной фармакопеи РК, что не является тривиальным ввиду потенциального риска образования радионуклидных примесей при низкоэнергетическом облучении.

3. Впервые для Казахстана количественно охарактеризована аптечная модель производства («доза по требованию», производительность до 3 доз за цикл) как альтернатива централизованному промышленному производству (20–25 доз за цикл), что имеет прямое значение для оптимизации радиофармацевтического обеспечения в регионах с низким потоком пациентов и ограниченными логистическими возможностями.

Научный пробел и исследовательская проблема. В мировой практике производства ^{18}F-ФДГ сложились две основные организационные модели: централизованное промышленное производство на высокоэнер-

гетических циклотронах и децентрализованное (аптечное/госпитальное) производство на компактных циклотронах малой мощности. Для стран с развитой ядерной медициной сравнительные характеристики этих моделей подробно описаны в руководствах IAEA и EANM. Однако для Республики Казахстан, где сеть ПЭТ-центров активно развивается, а логистические условия (протяженная территория, неравномерное распределение центров) накладывают жесткие ограничения на доставку короткоживущих РФП, систематическое сравнение двух моделей производства с позиций достижимого качества препарата, масштабируемости и логистической эффективности не проводилось. Остается нерешенным вопрос: обеспечивает ли локальное аптечное производство на маломощном циклотроне качество ^{18}F-ФДГ, сопоставимое с централизованным промышленным или же требования к качеству вынуждают полагаться исключительно на крупные производственные площадки? Настоящая работа впервые для Казахстана представляет прямое сравнение двух моделей на основе реально функционирующих производственных линий (BG-75 vs C-30) с оценкой по единому набору фармакопейных критериев качества.

Цель исследования – провести комплексный анализ особенностей аптечного изготовления радиофармацевтического препарата 2-[^{18}F]фтор-2-дезокси-D-глюкозы (^{18}F-ФДГ) в сравнении с промышленной моделью производства с позиций инфраструктуры, технологии радиохимического синтеза и системы контроля качества.

Задачи исследования: описать инфраструктуру аптечного производства ^{18}F-ФДГ; охарактеризовать технологическую схему радиохимического синтеза и контроль качества ^{18}F-ФДГ в условиях аптечной радиофармации с указанием применяемых методов анализа и нормативных требований; привести в качестве сравнительного примера ключевые параметры промышленной модели производства ^{18}F-ФДГ; сопоставить перечень и методики испытаний качества ^{18}F-ФДГ в аптечной и промышленной моделях.

В рамках настоящего исследования сформулирована следующая научная гипотеза: аптечная (маломасштабная) модель производства 2-[^{18}F]фтор-2-дезокси-D-глюкозы при соблюдении требований Государственной фармакопеи Республики Казахстан и принципов GMP/GPP обеспечивает качество радиофармацевтического препарата, сопоставимое с промышленным производством, несмотря на различия в инфраструктуре, масштабах и аналитическом обеспечении.

В представленной работе проводится комплексный анализ инфраструктуры производства радиофармацевтического препарата «Фтордезоксиглюкоза 18F, раствор для инъекций» с сопоставлением двух организационных моделей — промышленного и аптечного (госпитального) изготовления. Описаны ключевые этапы технологического процесса, включая методики радиохимического синтеза, параметры очистки, фасовки и хранения, а также система контроля качества в соответствии с действующими фармакопейными требованиями и принципами GMP. На основе проведенного анализа определяются перспективы развития маломасштабного и промышленного производства 2-[^{18}F]фтор-2-дезокси-D-глюкозы (^{18}F-ФДГ) в Казахстане и его вклад в повышение доступности ПЭТ-диагностики за счет оптимизации моделей изготовления и логистики препарата.

Методы

Объекты исследования:

Радиофармацевтический препарат. Радиофармацевтический препарат 2-[^{18}F]-фтор-2-дезокси-D-глюкоза (^{18}F-ФДГ), получаемый по стандартной схеме нуклеофильного замещения с использованием циклотронно-модульных комплексов.

Условия аптечного производства. Рассматривались условия маломасштабного аптечного производства ^{18}F-ФДГ на базе компактного циклотронного комплекса малой мощности и автоматического модуля синтеза кассетного типа, включая особенности организации технологического процесса и контроля качества в формате аптечной радиофармации.

Условия промышленного производства. В качестве сравнения анализировались условия промышленного производства ^{18}F-ФДГ на циклотронной установке с использованием модулей автоматического синтеза, ориентированных на выпуск высокоактивных серий и расширенный набор методов контроля качества.

Методы исследования:

При работе с радиофармацевтическим препаратом ^{18}F-ФДГ в условиях аптеки применялись методы, согласно государственной фармакопее Республики Казахстан.

Дизайн исследования и объем анализируемых данных. Исследование выполнено в формате сравнительного описательного анализа двух организационных моделей производства ^{18}F-ФДГ на основе реальных данных от двух производственных площадок, расположенных в г. Алматы.

Аптечная модель (ТОО «НИИ «Эмирмед», циклотрон BG-75): проанализированы 15 последовательных производственных серий, выпущенных в период с января 2026 г. по март 2026 г. Все данные – собственные, получены авторами непосредственно в ходе рутинного производства и контроля качества. Для каждой серии зафиксированы показатели: радионуклидная чистота, радиохимическая чистота, pH, содержание криптофикса, остаточные растворители, уровень бактериальных эндотоксинов, стерильность.

Промышленная модель (РГП на ПХВ «Институт ядерной физики», циклотрон Cyclone-30): использо-

ваны паспорта качества на 15 промышленных серий ^{18}F-ФДГ, выпущенных в аналогичный период (январь 2026 г. – март 2026 г.). Часть данных (методы высокоэффективной жидкостной хроматографии -ВЭЖХ, радионуклидная чистота) получена авторами в ходе совместных измерений на базе ИЯФ, часть (газовая хроматография, радио-тонкослойная хроматография) – предоставлена в виде протоколов контроля качества ИЯФ. Все использованные данные являются первичными документальными (не заимствованы из литературы).

Критерии сопоставимости сравнения. Для обеспечения корректности сравнения между разными площадками и оборудованием:

- оценка проводилась по идентичному перечню фармакопейных показателей (ГФ РК);
- методы контроля (гамма-спектрометрия, ВЭЖХ, LAL-тест) предварительно валидированы на каждой площадке согласно требованиям;

Ограничения исследования. Исследование не является статистическим: анализируются не вариационные выборки, а совокупность последовательных серий, соответствующих фармакопейным критериям. Статистическое сравнение средних не проводилось, так как все показатели находятся внутри нормативных пределов, а различие между значениями (например, 98,2% vs 98,7% радиохимической чистоты) не имеет научного смысла при пороге приемлемости 95%. Воспроизводимость подтверждается стабильностью показателей внутри допустимого диапазона на протяжении 5 месяцев.

Методы контроля качества радиофармацевтического препарата: гамма-спектрометрия для оценки радионуклидной чистоты и идентификации ^{18}F, высокоэффективная жидкостная хроматография для определения радиохимической и химической чистоты, содержания криптофикса и остаточных растворителей, радио-ТСХ (в ИЯФ) для дополнительной оценки радиохимической чистоты, LAL-тест для определения содержания бактериальных эндотоксинов, потенциометрическое измерение pH и микробиологический метод прямого посева для исследования стерильности [14,15].

В ТОО «НИИ «Эмирмед» применяется циклотронный комплекс BG-75, оптимизированный для задач клинического радиофармацевтического производства. Радиоактивный фторид-ион 18F- получают на компактном медицинском циклотроне BG-75 (Best ABT Molecular Imaging, США) с энергией протонов 7,5 МэВ; скорость наработки составляет в среднем 2,0 мКи/мин 18F при токе пучка 5,5 мкА, продолжительность облучения мишени с обогащенной 18O-водой достигает 90 мин в зависимости от планируемого числа доз. Облученная мишень подается к модулю синтеза кассетного типа Biomarker Generator (Best ABT Molecular Imaging). Синтез ^{18}F-ФДГ осуществлялся по стандартной нуклеофильной схеме представленной на рисунке 2, на защищенном предшественнике с последующим деацетилированием 2 М раствором хлороводородной кислоты, многоступенчатой картриджной очисткой с финальной стерилизующей фильтрацией (0,22 мкм) и фасовкой.

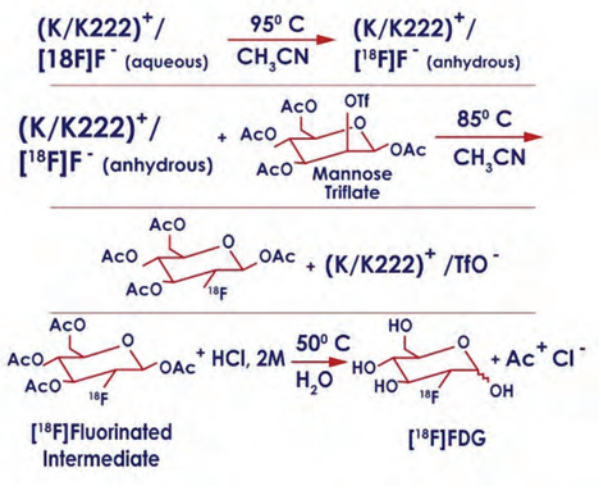


Рисунок 2. Схема химического синтеза ^{18}F-ФДГ

Контроль качества каждой серии включает определение радионуклидной чистоты и идентификации ^{18}F по периоду полураспада и энергетическому спектру методом гамма-спектрометрии на приборе CAPRAC-t (США); оценку химической чистоты, в том числе содержания межфазного катализатора криптофикса, остаточных органических растворителей, а также радиохимической чистоты методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на системе KNAUER (Германия). Содержание бактериальных эндотоксинов определяли с использованием LAL-теста на анализаторе Endosafe Nexgen-PTS (США). Определение pH проводили потенциометрическим методом на приборе pH-150МИ (Россия). Исследование на стерильность осуществляется на аутсорсинговой основе в Научно-практическом центре санитарно-эпидемиологической экспертизы и мониторинга. Все операции синтеза и контроля качества выполняются в соответствии с утвержденными стандартными операционными процедурами, требованиями Государственной фармакопеи Республики Казахстан, принципами GMP и GPP, а также действующими нормативными приказами Министерства здравоохранения Республики Казахстан [14,15].

В рамках настоящего исследования использован сравнительно-описательный подход к анализу аптечной и промышленной моделей производства 2-[^{18}F] фтор-2-дезокси-D-глюкозы. Сравнение проводилось не на основе вариационных выборок, а на уровне технологических процессов, инфраструктурных решений и нормативно регламентированных показателей качества.

Поскольку исследование направлено на сравнение валидированных технологических схем и нормативных диапазонов показателей, а не на оценку статистически значимых различий между выборками серий, применение методов статистической обработки не предусмотрено. Проверка гипотезы осуществляется через подтверждение соответствия каждой серии критическим показателям качества согласно фармакопейным критериям «приемлемо/неприемлемо».

В качестве основных критериев сопоставления использованы:

– показатели качества готового радиофармацевтического препарата (радионуклидная и радиохимическая чистота, содержание химических примесей, pH, стерильность, уровень бактериальных эндотоксинов);

– применяемые методы и полнота аналитического контроля качества;

– характеристики технологического процесса (тип циклотронного оборудования, схема радиохимического синтеза, способы очистки и фасовки);

– масштаб производства (суммарная активность серии, количество доз за цикл);

– организационно-логистические особенности (централизованная модель распределения и модель «доза по требованию»).

Оценка проводилась на основе сопоставления полученных значений показателей качества с установленными фармакопейными требованиями и анализа их воспроизводимости в рамках каждой из рассматриваемых моделей.

В качестве сравнительного примера рассмотрен опыт производства ^{18}F-фтордезоксиглюкозы на площадке РГП на ПХВ «Институт ядерной физики» (г. Алматы), ориентированной преимущественно на промышленное и исследовательское применение. В ИЯФ используется циклотрон Cyclone-30, обеспечивающий формирование одного или двух протонных пучков с энергией 18–30 МэВ и интенсивностью до 400 мкА, что позволяет реализовывать режимы облучения с более высоким уровнем наработки ^{18}F Для радиосинтеза ^{18}F-ФДГ используются автоматические модули Synthra RNPlus и Synthra (Synthra GmbH, Германия), а также модули фирмы Neptis, работающие по кассетной технологии. Как и при аптечном изготовлении, применяются коммерческие кассеты и наборы реагентов, при этом технологическая схема в каждом случае адаптирована к особенностям используемого оборудования и выбранным режимам облучения.

Результаты

В соответствии с данными Государственного реестра лекарственных средств Республики Казахстан, на момент проведения исследования зарегистрированы несколько наименований радиофармацевтических лекарственных препаратов, из которых четыре производятся РГП на ПХВ «Институт ядерной физики». К ним относятся натрия йодид (^{131}I), раствор для перорального применения; натрия пертехнетат (^{99m}Tc), раствор для инъекций; а также фтордезоксиглюкоза (^{18}F), выпускаемая в форме раствора для инъекций. В 2024 году Больницей Медицинского центра Управления делами Президента Республики Казахстан осуществлена государственная регистрация препарата «Фтордезоксиглюкоза (^{18}F)», кроме того, в 2021 году был зарегистрирован препарат «Натрия йодид (^{131}I)», производимый ТОО «Институт изотопов».

Анализ действующей Государственной фармакопеи Республики Казахстан показал, что в ней представлены 10 частных монографий, посвященных радиофармацевтическим препаратам. Для аптечного изготовления 2-[^{18}F]фтор-2-дезокси-D-глюкозы спецификации качества формируются на основе общих и частных статей ГФ РК, определяющих перечень обязательных испытаний и предельные нормы. Для промышленного производства дополнительно могут использоваться гармонизированные требования Фармакопеи ЕАЭС и ведущих зарубежных фармакопей.

В ходе исследования установлено, что ^{18}F-фтордезоксиглюкоза обладает как «аптечной», так и промышленной доступностью. Аптечная модель обеспечивает выпуск серий с суммарной активностью, достаточной для обслуживания потока пациентов одного центра, при этом объемная активность готового препарата находилась в пределах, регламентированных фармакопеей, а pH – в диапазоне, соответствующем требованиям к инъекционным растворам. Радионуклидная чистота по данным гамма-спектрометрии составляет не менее 99,9 %, а радио-

Таблица 1. Преимущества и недостатки централизованного и аптечного изготовления ^{18}F-ФДГ

Модель организации	Преимущества	Недостатки
Аптечное изготовление ^{18}F-ФДГ	1) Не требуется государственная регистрация препарата; 2) Возможность развернуть производство с минимальным штатом; 3) Введение препарата пациенту практически сразу после изготовления	Относительно низкий уровень суммарной активности серии, что ограничивает число пациентов в одном производственном цикле
Крупные производственные площадки	1) Выпуск высокоактивных серий; 2) Возможность централизованного снабжения сети ПЭТ-центров	1) Требуются значительные капитальные вложения в инфраструктуру и оборудование; 2) Более крупный штат персонала; 3) Длительные регуляторные процедуры (регистрация радиофармацевтического лекарственного препарата (РФЛП))



Рисунок 3.– Пример циклотрона централизованного производства С-30

химическая чистота, определяемая методом ВЭЖХ, составляла, как правило, не менее 95%, что соответствует фармакопейным критериям приемлемости. Содержание межфазного катализатора (криптофикса) и остаточных органических растворителей находилось ниже установленных предельных значений, а уровень бактериальных эндотоксинов не превышал допустимые нормативы, что подтверждает микробиологическую безопасность препарата.

Сравнительный анализ показал, что в промышленной модели достигаются более высокие значения суммарной активности серии, при сохранении сопоставимых показателей качества: радионуклидная чистота также превышает 99,9%, радиохимическая чистота соответствует фармакопейным требованиям, а параметры pH, химической чистоты и микробиологической безопасности находятся в установленных нормативных диапазонах. Таким образом, различия между моделями касаются преимущественно масштабов производства и используемой аналитической инфраструктуры, но не приводят к ухудшению качества готового радиофармацевтического препарата.

Сопоставление применяемых схем контроля качества показало (таблица 2) их принципиальную эквивалентность по перечню критических показателей. В обоих случаях выполняются испытания на идентификацию радионуклида ^{18}F по периоду полураспада и характерному гамма-спектру, подтверждение подлинности 2-[^{18}F]фтор-2-дезокси-D-глюкозы и определение ее содержания методом ВЭЖХ, измерение объемной активности, контроль pH, визуальный контроль прозрачности и отсутствия механических включений, а также микробиологические испытания на стерильность и содержание бактериальных эндотоксинов (рисунок 3, 4). Отличия заключаются в использовании дополнительных методов (газовая хроматография,

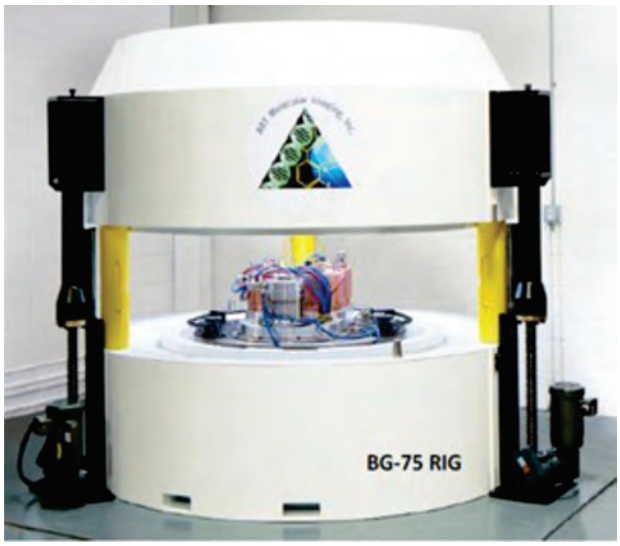


Рисунок 4. Пример циклотрона аптечного изготовления BG-75

Таблица 2. Испытания, методы и критерии приемлемости

Испытания	Изготовление ^{18}F-ФДГ Циклотрон BG-75	Производство ^{18}F-ФДГ Циклотрон C-30	Критерии приемлемости
Описание	Визуально	Визуально	Прозрачный раствор, бесцветный или слегка желтого цвета
Идентификация ^{18}F	Гамма-спектрометрия	Гамма-спектрометрия	Основной пик гамма-излучения должен соответствовать энергии 0.511 МэВ
Идентификация 2-[^{18}F]фтор-2-дезокси-D-глюкоза	ВЭЖХ	ВЭЖХ	При проведении испытаний «Радиохимическая чистота» на хроматограмме испытуемого раствора, полученной с помощью гамма-детектора, время удерживания основного пика на хроматограмме гамма-детектора не должно отличаться от времени удерживания основного пика на хроматограмме раствора сравнения полученного при помощи рефрактометрического детектора.
Содержание 2-фтор-2-дезокси-D-глюкоза, мг/мл	ВЭЖХ	ВЭЖХ	При проведении испытаний «Радиохимическая чистота» на хроматограмме испытуемого раствора, полученной с помощью рефрактометрического детектора, площадь основного пика 2-фтор-2-дезокси-D-глюкозы не должна превышать площади основного пика на хроматограмме раствора сравнения.
pH	Потенциометрия /pH индикаторные полоски	Потенциометрия/ pH индикаторные полоски	От 4.5 до 8.5
Стерильность	Метод прямого посева	Метод прямого посева	Препарат должен быть стерильным
Радионуклидные примеси	Гамма-спектрометрия	Гамма-спектрометрия	Не должны превышать 0,1% от общей радиоактивности
Содержание криптофикса	ВЭЖХ	Бумажная хроматография	<2.2 мг/V, где V, максимальный объем ведения пациенту
Остаточные растворители - ацетонитрила - этанола	ВЭЖХ	ГХ	не более 410/V мкг ацетонитрила не более 5000 мкг/V этанола - где V, максимальный объем ведения пациенту
Бактериальные эндотоксины, МЕ/мл	LAL-тест	LAL-тест	не более 175 МЕ/V - где V, максимальный объем ведения пациенту
Радиохимическая чистота	ВЭЖХ	ВЭЖХ/Тонкослойная хроматография	не менее 95% от общей радиоактивности.

радио-ТСХ) в промышленной модели для расширенного профиля примесного состава.

В целом полученные результаты показывают (таблица 3), что как аптечное, так и промышленное производство ^{18}F-ФДГ обеспечивают стабильное получение препарата с воспроизводимыми показателями качества, соответствующими требованиям Государственной фармакопеи Республики Казахстан и гармонизированным фармакопейным подходам.

В условиях аптечного производства на компактном циклотроне малой мощности один цикл синтеза ^{18}F-ФДГ обычно обеспечивает дозы для 3 пациентов, тогда как промышленный комплекс позволяет выпускать серийно до 20–25 доз за цикл. Реальное число доз зависит от фасовки, массы пациента и выбранного протокола сканирования, что определяет планирование производственного цикла и логистику доставки препарата.

Обсуждение

Анализ результатов контроля качества показал, что аптечное изготовление 2-[^{18}F]фтор-2-дезокси-D-глюкозы обеспечивает полный набор критических показателей в объеме, требуемом Государственной

Таблица 3. Основные показатели качества ^{18}F-ФДГ по сериям

Показатель	Изготовление ^{18}F-ФДГ		Производство ^{18}F-ФДГ		Соответствует / Не соответствует
	Результат (n = 15)	Критерий (при V = 3,5)	Результат (n = 15)	Критерий (при V = 8)	
Радионуклидная примеси, %	Не обнаружены (< 0.1)	< 0.1	Не обнаружены (< 0.1)	< 0.1	Соответствует
Радиохимическая чистота (ВЭЖХ), %	98,6	≥ 95	97,9	≥ 95	Соответствует
pH	7.0	От 4.5 до 8.5	5.5	От 4.5 до 8.5	Соответствует
Содержание криптофикса, мкг/мл	< 629	Не более 629	< 280	Не более 280	Соответствует
Бактериальные эндотоксины, МЕ/мл	5-48 (медиана 23)	Не более 50	< 2.00	Не более 22	Соответствует
Стерильность	Стерильно	Должен быть стерильным	Стерильно	Должен быть стерильным	Соответствует

фармакопеей Республики Казахстан. Радионуклидная и радиохимическая чистота, содержание криптофикса и остаточных растворителей, объемная активность, pH, стерильность и уровень бактериальных эндотоксинов соответствуют установленным предельным нормам. Это позволяет говорить о соответствии получаемого препарата как национальным требованиям, так и общепринятым международным нормам к оценке качества радиофармацевтических препаратов. Существенное значение имеет не только достижение нормативных показателей, но и воспроизводимость результатов между сериями, что свидетельствует о стабильности и управляемости аптечной технологической схемы.

Сопоставление с централизованной моделью производства на базе более энергоемкой циклотронной установки и расширенной аналитической инфраструктуры показывает, что по основным показателям качества аптечное изготовление ^{18}F-ФДГ полностью отвечает установленным требованиям. Выявленные различия касаются, прежде всего, набора применяемых аналитических методов и приборного оснащения (например, использование газовой хроматографии и радио-ТСХ в промышленной схеме), тогда как результирующие значения радионуклидной и радиохимической чистоты, уровни примесей и микробиологических показателей находятся в сопоставимых диапазонах. Таким образом, масштаб и сложность инфраструктуры сами по себе не являются определяющим фактором качества конечного продукта при условии, что технологический процесс валидирован, а система контроля качества построена в соответствии с фармакопейными требованиями.

В этом контексте аптечное производство следует рассматривать не как упрощенную альтернативу централизованному, а как самостоятельную организационную модель, ориентированную на решение иных практических задач. Ключевым преимуществом аптечной модели является реализация принципа «доза по требованию» (dose-on-demand), при котором объем синтеза и время выпуска серии могут гибко адаптироваться под фактический поток пациентов конкретного центра ядерной медицины. Это позволяет минимизировать потери активности, связанные с транспортировкой и вынужденным хранением, снизить риск дефицита препарата при изменении расписания исследований, а также оптимизировать использование ресурсов циклотронно-модульного комплекса и рабочего времени персонала. В условиях протяженности территории и неравномерного распределения ПЭТ-центров по регионам модель локального аптечного изготовления ^{18}F-ФДГ может рассматриваться как важный инструмент расширения доступности ПЭТ-диагностики без компромисса по качеству радиофармацевтического препарата.

Ограничение на количество доз за один цикл связано с коротким периодом полураспада ^{18}F (≈110 мин), что накладывает пределы на хранение и транспортировку препарата. Планирование производственного цикла должно учитывать логистику, число пациентов, массу пациента и протокол сканирования, а также минимизацию потерь активности.

Сопоставимость показателей качества аптечной и промышленной моделей производства ^{18}F-ФДГ может быть объяснена тем, что в обоих случаях используется единый радиохимический принцип нуклеофильного замещения с последующей многоступенчатой очисткой и стерилизующей фильтрацией, что обеспечивает устранение критических примесей независимо от масштаба синтеза. Таким образом, ключевым фактором, определяющим качество конечного продукта, является не масштаб циклотронной установки, а степень валидированности технологического процесса и эффективность системы внутрипроцессного и финального контроля качества.

В соответствии с рекомендациями International Atomic Energy Agency и European Association of Nuclear Medicine, именно стандартизация процессов радиохимического синтеза и контроль критических параметров (радиохимическая чистота, содержание криптофикса, остаточные растворители) являются определяющими для обеспечения воспроизводимого качества ^{18}F-ФДГ вне зависимости от типа производственной инфраструктуры. Полученные результаты подтверждают, что эквивалентность качества между рассматриваемыми моделями носит функциональный характер и определяется технологической воспроизводимостью процессов, а не различиями в мощности циклотронов или масштабе серий.

Полученные результаты согласуются с современными тенденциями развития радиофармацевтического производства, в рамках которых, наряду с централизованными высокопроизводительными площадками, активно развиваются децентрализованные (госпитальные) модели изготовления радиофармацевтических препаратов. Согласно данным European Association of Nuclear Medicine и International Atomic Energy Agency, применение автоматизированных модулей синтеза и стандартизированных кассетных технологий позволяет обеспечивать воспроизводимое качество радиофармацевтических препаратов, включая ^{18}F-ФДГ, в условиях маломасштабного производства при соблюдении требований GMP [16,17].

В ряде публикаций показано, что госпитальное производство ^{18}F-ФДГ способно обеспечивать радионуклидную и радиохимическую чистоту на уровне, сопоставимом с промышленными сериями, при одновременном снижении логистических потерь, обусловленных коротким периодом полураспада ^{18}F (~110 мин) и необходимостью оперативной доставки препа-

рата в ПЭТ-центры [16,17]. Эти данные согласуются с результатами настоящего исследования, в котором также показана эквивалентность ключевых показателей качества при различии масштабов производства.

В то же время, централизованное производство остается основой обеспечения крупных сетей ПЭТ-центров за счет высокой производительности, стандартизации процессов и расширенной аналитической инфраструктуры, что также подчеркивается в международных руководствах [16]. Таким образом, полученные результаты подтверждают, что аптечная и промышленная модели не являются взаимоисключающими, а представляют собой взаимодополняющие подходы к организации радиофармацевтического обеспечения.

Полученные результаты соответствуют современным тенденциям развития радиофармации, характеризующимся переходом к гибридной модели организации производства радиофармацевтических препаратов, сочетающей централизованные и децентрализованные подходы. Согласно современным концепциям International Atomic Energy Agency и European Association of Nuclear Medicine, ключевыми направлениями развития являются повышение доступности ПЭТ-диагностики, внедрение компактных циклотронных комплексов и стандартизация кассетных технологий синтеза.

В этом контексте показанная в настоящей работе эквивалентность качества ^{18}F-ФДГ при различных масштабах производства имеет практическое значение, поскольку подтверждает возможность выбора организационной модели на основе инфраструктурных и логистических факторов без компромисса по качеству конечного радиофармацевтического препарата. Это расширяет существующие представления о гибкости систем радиофармацевтического обеспечения и может быть использовано при планировании развития региональных ПЭТ-центров.

Заключение

В настоящей работе проведен комплексный анализ двух организационных моделей производства радиофармацевтического препарата 2-[^{18}F]фтор-2-дезокси-D-глюкозы — аптечной (госпитальной) и промышленной — с позиций инфраструктуры, технологической схемы радиохимического синтеза и системы контроля качества. Показано, что при соблюдении требований Государственной фармакопеи Республики Казахстан, принципов GMP/GPP и использовании валидированных методик контроля качества аптечное изготовление ^{18}F-ФДГ обеспечивает достижение всех критических показателей качества на уровне, сопоставимом с централизованным промышленным производством.

Установлено, что различия между рассматриваемыми моделями касаются главным образом масштабов производства, уровня исходной активности и набора применяемых аналитических методов, тогда как ключевые параметры качества готового препарата – радионуклидная и радиохимическая чистота, содержание примесей, микробиологические показатели и физико-химические характеристики – находятся в пределах, регламентированных фармакопейными требованиями. Это подтверждает, что при корректной организации процесса и функционирующей системе качества инфраструктурные различия не являются определяющим фактором для обеспечения надлежащего качества радиофармацевтического препарата.

Аптечная модель производства ^{18}F-ФДГ обладает важными практическими преимуществами, связанными с возможностью гибкой адаптации объемов и времени выпуска серий под реальный клинический поток пациентов, снижением логистических потерь активности и повышением устойчивости обеспечения ПЭТ-диагностики в отдельных регионах. В то же время централизованное промышленное производство остается ключевым элементом для масштабного снабжения сети ПЭТ-центров и реализации стратегий расширения номенклатуры радиофармацевтических препаратов.

Таким образом, обе модели – аптечная и промышленная – следует рассматривать как взаимодополняющие элементы единой системы ядерной медицины, совместное развитие которых способствует повышению доступности ПЭТ-диагностики и дальнейшему совершенствованию радиофармацевтического обеспечения в Республике Казахстан.

Исследование, приведшее к этим результатам, финансировалось Министерством энергетики Республики Казахстан в рамках Соглашения о гранте № BR23891691.

Литература/References

1. Малыгин Д.С., Хайретдинов А.Х., Шевяков И.С. Развитие ядерной медицины в XXI веке // Ядерные технологии: от исследований к внедрению. – 2021. – С. 123-124.
[Malygin D. S., Khayretdinov A. Kh., Shevyakov I. S. Razvitie yadernoy meditsiny v XXI veke // Yadernye tekhnologii: ot issledovaniy k vnedreniyu. – 2021. – P. 123-124. (In Russ.)]
2. Бекман И. Н. Радиационная и ядерная медицина: физические и химические аспекты // Радиохимия. – 2012. – Т. 7. – С. 400.
[Bekman I. N. Radiatsionnaya i yadernaya meditsina: fizicheskie i khimicheskie aspekty // Radiokhimiya. – 2012. – T. 7. – P. 400. (In Russ.)]
3. Кодина Г.Е., Власова О.П., Тищенко В.К., Дороватовский С.А., Рыжикова Т.П., Иванов С.А., Шегай П.В., Каприн А.Д., Трапкова А.А. Регуляторные требования к аптечному изготовлению радиофармацевтических лекарственных препаратов // Регуляторные исследования и экспертиза лекарственных средств. – 2025. – Т. 15, № 4. – С.

404–420. https://doi.org/10.30895/1991-2919-2025-15-4-404-420.
[Kodina G. E., Vlasova O. P., Tishchenko V. K., Dorovatovskiy S. A., Ryzhikova T. P., Ivanov S. A., Shegay P. V., Kaprin A. D., Trapkova A. A. Regulyatornye trebovaniya k aptechnomu izgotovleniyu radiofarmatsevticheskikh lekarstvennykh preparatov // Regulyatornye issledovaniya i ekspertiza lekarstvennykh sredstv. – 2025. – T. 15, № 4. – P. 404–420. (In Russ.)]

4. Гурин А.Н., Чакрова Е.Т., Медведева З.В., Солонинкина С.Г. Перспективы развития ядерной медицины в Республике Казахстан: реакторные изотопы редкоземельных элементов для терапии // Вестник НЯЦ РК. – 2022. – № 2. – С. 46-52. https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-2-46-52
[Gurin A. N., Chakrova E. T., Medvedeva Z. V., Soloninkina S. G. Perspektivy razvitiya yadernoy meditsiny v Respublike Kazakhstan: reaktornye izotopy redkozemel'nykh elementov dlya terapii // Vestnik NYaTs RK. – 2022. – № 2. – P. 46-52. (In Russ.)]
5. Чернов В.И., Медведева А.А., Синилкин И.Г., Зельчан Р.В., Брагина О.Д., Чойнзонов Е.Л. Ядерная медицина в диагностике и адресной терапии злокачественных новообразований // Бюллетень сибирской медицины. – 2018. – Т. 17, № 1. – С. 220-231. https://doi.org/10.20538/1682-0363-2018-1-220-231
[Chernov V. I., Medvedeva A. A., Sinilkin I. G., Zel'chan R. V., Bragina O. D., Choynzonov E. L. Yadernaya meditsina v diagnostike i adresnoy terapii zlokachestvennykh novoobrazovaniy // Byulleten' sibirskoy meditsiny. – 2018. – T. 17, № 1. – P. 220-231. (In Russ.)]
6. Yang H., Bai J., Li X., et al. Clinical Application of Positron Emission Tomography/Magnetic Resonance Imaging in Pelvic Malignant Tumors // iRADIOLOGY. – 2025. – Vol. 3, No. 6. – P. 421–433. https://doi.org/10.1002/ird3.70033
7. Nanni C., Farolfi A., Castellucci P., Fanti S. Total Body Positron Emission Tomography/Computed Tomography: Current Status in Oncology // Seminars in Nuclear Medicine. – 2025. – Vol. 55, No. 1. – P. 31-40. doi: 10.1053/j.semnuclmed.2024.10.006
8. Долгушин М. Б., Стилиди И. С. ПЭТ/КТ в практической онкологии. – М.: Издательский дом Видар, 2021. – 552 с.
[Dolgushin M. B., Stilidi I. S. PET/KT v prakticheskoy onkologii. – M.: Izdatel'skiy dom Vidar, 2021. – 552 p. (In Russ.)]
9. Periodictable.com. Isotopes of Gadolinium (Gd) [Internet]. – Режим доступа: https://periodictable.com/Isotopes/064.158/index.full.prod.html
10. Ремизов П. Д., и др. Современные медицинские радионуклиды для иммуно-ПЭТ // Медицинская радиология и радиационная безопасность. – 2022. – Т. 67, № 3. – С. 67-74. DOI: 10.33266/1024-6177-2022-67-3-67-74
[Remizov P.D., i dr. Sovremennye meditsinskie radionuklidy dlya immuno-PET // Meditsinskaya radiologiya i radiatsionnaya bezopasnost'. – 2022. – T. 67, № 3. – P. 67-74. (In Russ.)]
11. Климанов В. А. Радионуклидная диагностика: физические принципы и технологии. – М.: Интеллект, 2013. – 332 с.
[Klimanov V. A. Radionuklidnaya diagnostika: fizicheskie printsipy i tekhnologii. – M.: Intellekt, 2013. – 332 p. (In Russ.)]
12. International Atomic Energy Agency. Cyclotron Produced Radionuclides: Principles and Practice. – Vienna: IAEA, 2008. – 465 p.
13. Коченгин А. Е. Оборудование для синтеза радиофармпрепаратов // Вестник Совета молодых ученых и специалистов Челябинской области. – 2018. – Т. 2, № 1. – С. 64-65.
[Kochengin A. E. Oborudovanie dlya sinteza radiofarmpreparatov // Vestnik Soveta molodykh uchenykh i spetsialistov Chelyabinskoy oblasti. – 2018. – T. 2, № 1. – P. 64-65. (In Russ.)]
14. Государственная фармакопея Республики Казахстан. – Алматы: Жибек жолы, 2008. – Т. 1. – 592 с.
[Gosudarstvennaya farmakopeya Respubliki Kazakhstan. – Almaty: Zhibek zholy, 2008. – T. 1. – 592 p. (In Russ.)]
15. Государственная фармакопея Республики Казахстан. – Алматы: Жибек жолы, 2009. – Т. 2. – 804 с.
[Gosudarstvennaya farmakopeya Respubliki Kazakhstan. – Almaty: Zhibek zholy, 2009. – T. 2. – 804 p. (In Russ.)]
16. International Atomic Energy Agency. Cyclotron Produced Radionuclides: Guidance on Facility Design and Production of [18F]FDG. – Vienna: IAEA, 2012.
17. Gillings N., Hjelstuen O., Ballinger J., Behe M., Decristoforo C., Elsinga P., Ferrari V., Peitl P. K., Koziorowski J., Laverman P., Mindt T. L., Neels O., Ocak M., Patt M., Todde S. Guideline on Current Good Radiopharmacy Practice (cGRPP) for the Small-Scale Preparation of Radiopharmaceuticals // EJNMMI Radiopharmacy and Chemistry. – 2021. – Vol. 6, No. 1. – P. 8. doi: 10.1186/s41181-021-00123-2

АЗ ҚУАТТЫ ЦИКЛОТРОНДА «ФТОРДЕЗОКСИГЛЮКОЗА 18F» РАДИОФАРМАЦЕВТИКАЛЫҚ ДӘРІЛІК ПРЕПАРАТЫН ӨНДІРУДІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ: ТӘЖІРИБЕ ЖӘНЕ ДАМУ ПЕРСПЕКТИВАЛАРЫ

А. Х. Ибрагимов[1,3*], А. Н. Гурин[1], Г. Т. Жумашова[3], А. М. Ворлитских[1,2], Е. Т. Чакрова[1], А. М. Турар[4], Г. Е. Абылкасова[5]

[1] Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
[2] Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
[3] С. Ж. Асфендияров атындағы Қазақ Ұлттық медицина университеті, Алматы, Қазақстан
[4] «Эмирмед» ғылыми-зерттеу институты, Алматы, Қазақстан
[5] Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: adam_ibragimov_adam@mail.ru*

Жұмыста радиофармацевтикалық дәрілік препарат 2-[^{18}F]фтор-2-дезокси-D-глюкозаның (^{18}F-ФДГ) дәріханалық және өнеркәсіптік өндірісі салыстырмалы түрде талданды. Инфрақұрылым, синтездің технологиялық үдерісі, тазарту және құю жүйелері, сондай-ақ сапаны бақылау көрсеткіштері, оның ішінде радионуклидтік және радиохимиялық тазалық, қалған еріткіштердің мөлшері, бактериалды эндотоксиндер деңгейі, pH және стерильдік мәселелері қарастырылды. Ықшам циклотрондық кешен мен кассеталық синтез модульдеріне негізделген шағын көлемді дәріханалық өндіріс кеңейтілген талдамалық инфрақұрылымы бар жоғары энергиялы циклотронда жүзеге асырылатын орталықтандырылған өнеркәсіптік өндіріспен салыстырғанда препараттың сапасын қамтамасыз ету тұрғысынан салыстырмалы деңгей көрсететіні дәлелденді. Дәріханалық модель «сұранысқа сәйкес доза» қағидатын іске асыруға мүмкіндік береді, бұл радиобелсенділіктің жоғалуын азайтып, нақты бір орталықтың пациенттерін икемді түрде қамтамасыз етуге жағдай жасайды. Өнеркәсіптік модель, өз кезегінде, жоғары өнімділікті және ПЭТ-орталықтар желісін орталықтандырылған түрде қамтамасыз етуді жүзеге асырады. Нәтижелер ^{18}F-ФДГ үшін сапа мен қауіпсіздіктің жоғары стандарттарын екі ұйымдастыру үлгісі де қолдай алатынын, ал қолайлы өндіріс схемасын таңдау орталықтың ауқымына, пациенттер ағынына және өңірдің логистикалық ерекшеліктеріне байланысты екенін көрсетеді.

***Түйін сөздер**: ^{18}F-ФДГ, ПЭТ, дәріханалық өндіріс, өнеркәсіптік өндіріс, радиофармацевтикалық дәрілік препарат, сапаны бақылау, ядролық медицина*

FEATURES OF PRODUCING THE RADIOPHARMACEUTICAL DRUG “FLUORODEOXYGLUCOSE 18F” USING A LOW-POWER CYCLOTRON: EXPERIENCE AND PERSPECTIVES

А. Х. Ибрагимов[1,3*], А. Н. Гурин[1], Г. Т. Жумашова[3], А. М. Ворлитских[1,2], Е. Т. Чакрова[1], А. М. Турар[4], Г. Е. Абылкасова[5]

[1]Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan
[2]Al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan
[3]Kazakh National Medical University named after S.D. Asfendiyarov, Almaty, Kazakhstan
[4] Emirmed Research Medical Institute
[5]Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University

** E-mail for contacts: adam_ibragimov_adam@mail.ru*

The study presents a comparative analysis of pharmacy-based and industrial production of the radiopharmaceutical 2-[^{18}F]fluoro-2-deoxy-D-glucose (^{18}F-FDG). The study compares the infrastructure, synthesis process, purification and dispensing systems, as well as quality control procedures, including radionuclidic and radiochemical purity, residual solvents, bacterial endotoxins, pH and sterility. The study demonstrates that small-scale pharmacy production based on a compact cyclotron complex with cassette synthesis modules provides product quality comparable to centralized industrial production on a high-energy cyclotron with an extended analytical infrastructure. The pharmacy model allows implementation of a “dose-on-demand” principle, reducing activity losses and ensuring flexible supply for patients of a specific center. The industrial model provides high throughput and centralized supply for a network of PET centers. The results emphasize that both organizational models are capable of maintaining high quality and safety standards for ^{18}F-FDG, while the choice of an appropriate production scheme depends on the size of the center, patient flow, and regional logistic conditions.

***Keywords:** ^{18}F-FDG, PET, pharmacy production, industrial production, radiopharmaceutical, quality control, nuclear medicine*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-131-141
УДК 535.37

STUDY OF THE LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF PURE AND FLUORINE-CONTAINING BIO-HYDROXYAPATITE

K. B. Zhangylyssov, D. H. Daurenbekov, T. T. Alibay, G. B. Bairbayeva, A. S. Akhmetova, R. K. Daurenbekova, B. N. Yussupbekova, Y. G. Koshkinbayev, A. Talgatuly*

L.N. Gumilyov Eurasian National University

** E-mail for contacts: adil.talgatuly.00@gmail.com*

This work presents a comparative study of pure and fluorine-containing hydroxyapatite (HAp and HAp–F), focusing on the effect of fluoride ions on the structural and optical properties of the material. The samples were synthesized using a rapid pyrolysis method and characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and luminescence spectroscopy. XRD analysis showed that both materials crystallize in a hexagonal apatite structure with the space group $P6_3/m$. The FTIR and XRD data suggest structural changes associated with the partial incorporation of F^- ions and modifications in the local environment of phosphate groups. The spectral and luminescence measurements revealed that the presence of fluorine affects the luminescence behavior, including changes in the visible spectral region and possible modification of energy-transfer processes. Overall, these findings show that the incorporation of fluorine influences the structural and optical properties of hydroxyapatite and may provide a basis for further studies of apatite-based materials for biomedical and luminescent applications.

Keywords: *Hydroxyapatite; fluorine-modified hydroxyapatite; fluorohydroxyapatite; infrared spectroscopy; X-ray diffraction; scanning electron microscopy; elemental analysis; photoluminescence.*

Introduction

Biogenic and synthetic hydroxyapatite are crystallochemically variable materials whose properties are governed by their composition, degree of crystallinity, and surface state. Biogenic HAp can be obtained from tooth enamel, with its phase composition controlled by heat treatment. Subsequent ionic modification, such as Cu^{2+}/Ag^+ incorporation, leads to reproducible structural and morphological changes detectable by X-ray diffraction. Fourier-transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). [1] Similarly, the stable production of nano-HAp from biogenic sources while maintaining phase purity and defined crystallinity confirms the feasibility of targeted control over the structural parameters of biogenic apatites. [2]

Ionic incorporation in the HAp lattice, even at the level of a few percent, causes measurable changes in lattice parameters, crystallinity, and surface characteristics, such as ζ-potential and ion exchange. This provides an experimental basis for comparing pure and modified forms of apatite. [3] At the coating level, variations in crystallinity and apatite-phase structure have been shown to cause significant changes in functional properties. [4] Overall, ionic modification is regarded as a versatile tool for tailoring the crystallochemistry, morphology, and solubility of HAp. Therefore, analyzing the influence of specific ionic modifications, including fluorine-related modification, on measurable material responses is methodologically and physically justified. [5] The wide range of permissible incorporations in the HAp structure is exploited in the design of functional coatings and hybrid systems, further motivating investigation of the role of F^- ions in bio-HAp. [6]

When comparing HAp modifications, microstructural and surface parameters must be controlled because the functional properties of nano-HAp depend on morphology, specific surface area, charge, and electrical conductivity. [7] To improve reproducibility, standardized synthetic enamel-like HAp surfaces are used as model substrates for comparative studies. [8] Methodological limitations should also be considered: crystallite size estimation from XRD strongly depends on the selected model, while approaches such as the Monshi–Scherrer method show better agreement with Brunauer–Emmett–Teller surface area analysis and transmission electron microscopy, with lower systematic errors. [9]

The practical relevance of modified apatites is supported by the widespread use of nano-HAp in dental composites as a functional filler and delivery platform, including for sealing dentinal tubules and suppressing bacterial growth. [10] The incorporation of nano-HAp into dental nanocomposites increases bioactivity and biocompatibility and may enhance antibacterial performance. This requires reproducible control of apatite-phase properties during compositional modification. [11] At the same time, assessing the biological safety of nanoparticles and the factors governing their interactions with biosystems remains an important task. [12] In bone tissue engineering, nano-HAp is also used as a component of composite scaffolds and as a carrier for bioactive factors and drugs. [13]

Alongside regenerative applications, multifunctional HAp systems are being developed with optical and diag-

nostic capabilities. The integration of fluorescent components and theranostic nanoplatforms into HA scaffolds highlights the need for an optical response, including luminescence, in apatite-based materials. [14] The expansion of HAp applications into bioimaging and functional coatings further increases the need to correlate compositional modifications and defect structure with spectral characteristics. [15] More broadly, inorganic nanoparticles, including HAp, are considered promising delivery and bioimaging platforms because of their combined physicochemical and optical properties. [16]

Because of its limited mechanical properties, HAp is often used in composites and functional coatings. This increases the need to control the structure and properties of the apatite component during modification. [17] In composite scaffolds, matrix degradation and exposure of the apatite phase are critical because they determine ion exchange and bioactivity. These factors should therefore be considered when interpreting results for modified apatites. [18] In addition, the development of composites with physical effects, such as electrical conductivity and the transmission of endogenous electrical signals, emphasizes that structural tuning of HAp is a key determinant of system functionality. [19]

Recent studies have shown that fluorine modification of hydroxyapatite can be directed toward different functional purposes. For example, in a recent work, a composition-graded core–shell HAP@FAP structure was prepared by surface-gradient F-doping in order to introduce a built-in strain gradient and enhance the flexoelectric/piezoelectric response for piezocatalytic degradation of phenanthrene in soil. Thus, in that study, fluorine incorporation was mainly considered as a tool for creating a heterostructured piezocatalyst with improved mechanical-energy-driven catalytic activity. In contrast, the present work focuses on a simpler comparative system of pure HAp and fluorine-containing HAp–F, where the main objective is to clarify how F^- incorporation affects the apatite structure and luminescent behavior. This distinction is important because the influence of fluorine-related structural changes on the visible luminescence response of HAp remains less systematically discussed compared with catalytic, piezoelectric, and biomedical aspects of fluorinated apatites.

Therefore, studying the luminescent characteristics of pure and fluorine-containing hydroxyapatite derived from biogenic sources is a well-founded approach for identifying correlations of the type “fluorine-related modification–defect structure–microstructure spectral response” and for establishing criteria for spectroscopic monitoring of modified apatite materials. The scientific novelty of this work lies in the comparative analysis of HAp and HAp–F obtained under the same synthesis conditions, with emphasis on the relationship between F^- incorporation, structural changes detected by XRD and FTIR, and changes in the luminescence response. [20]

The objective of this work is to compare the structural, vibrational, morphological, and luminescent properties of pure biogenic hydroxyapatite and fluorine-containing hydroxyapatite synthesized under identical conditions, with particular attention to the relationship between F^- incorporation, defect-related states, and visible luminescence.

Samples and Methods

Biogenic hydroxyapatite was synthesized using a rapid pyrolysis method. Raw bovine bones were used as the starting material. First, the organic component was removed, and the samples were dried. The resulting material was then calcined at 750 °C. The obtained samples were ground in a mortar, and fluorine-containing components were introduced using a solvation–precipitation approach. The powders prepared for luminescence measurements were pressed into copper sample holders with a thickness of 0.5 mm and a diameter of approximately 10 mm. Pressing was carried out using a manual press at approximately 0.1…0.2 MPa. The resulting powders were characterized by photoluminescence spectroscopy, infrared spectroscopy, and X-ray diffraction. Scanning electron microscopy images were obtained using a Hitachi TM4000 microscope operated in backscattered electron (BSE) mode. The SEM measurements were carried out at an accelerating voltage of 15 kV under different magnification conditions. SEM analysis was used to examine the surface morphology and particle/agglomerate characteristics of the synthesized powders.

Luminescence measurements were performed over the spectral range of 200…700 nm using a Solar CM 2203 spectrofluorimeter. The molecular structure was examined in the range of 400…4000 cm^{-1} using a Jasco IR-4700 spectrometer equipped with an attenuated total reflection (ATR) module. Structural and phase analyses were performed on a Bruker D6 Phaser diffractometer in the 2θ range of 10…80°.

Results and Discussion

Infrared spectroscopy was carried out to study the structural features of pure HAp and fluorine-modified hydroxyapatite. The IR spectra of both samples are presented together in Figure 1, and the main absorption bands with their assignments are summarized in Table 1. This comparison makes it possible to evaluate the changes in the apatite structure after fluorine incorporation.

As shown in Figure 1, both HAp and HAp–F exhibit the characteristic absorption bands of the apatite phase. The intense bands in the region of 1096…1036 cm^{-1} correspond to the asymmetric stretching vibrations of phosphate groups, $\nu_3(PO_4^{3-})$. The band at 962…964 cm^{-1} is assigned to the symmetric stretching vibration of phosphate groups, $\nu_1(PO_4^{3-})$. The bands observed at 604…569 cm^{-1} are attributed to the bending vibrations of phosphate groups, $\nu_4(PO_4^{3-})$. The presence of these bands in both spectra confirms that the apatite structure is preserved after fluorine modification.

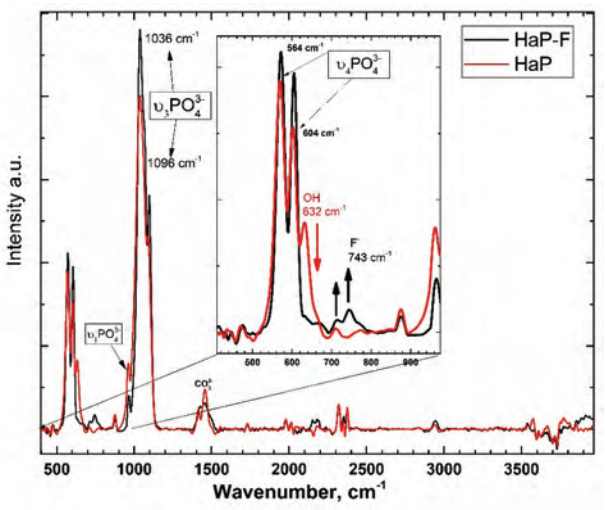


Figure 1. IR spectrum of pure hydroxyapatite and fluorine-modified hydroxyapatite.

For the initial HAp sample, the band near 636 cm^{-1} is associated with the librational vibration of structural hydroxyl groups, OH^-, located in the apatite channels. After fluorine modification, this band decreases in intensity, as also indicated in Table 1. This change suggests partial substitution of hydroxyl groups by fluoride ions in the apatite structure.

A notable feature of the HAp–F spectrum is the appearance or intensification of absorption in the 700…750 cm^{-1} region. This band is related to interactions in the fluorohydroxyapatite channels and can be associated with structural changes caused by the incorporation of F^- ions. Therefore, the increase in this region, together with the decrease of the OH^- libration band near 636 cm^{-1}, confirms the formation of fluorine-containing hydroxyapatite.

A slight shift of the phosphate band from 962 cm^{-1} in HAp to 964 cm^{-1} in HAp–F is also observed. This shift may be attributed to local distortion of phosphate groups due to fluorine incorporation into the apatite lattice. In addition, the phosphate stretching region around 1096–1036 cm^{-1} remains clearly visible in both samples, indicating that fluorine modification does not destroy the apatite framework.

Table 1. IR spectra of HAp and HAp–F samples

Wavenumber, cm^{-1}	Assignment	Interpretation
1036–1096	$v_3\ PO_4^{3-}$	phosphate stretching
962–964	$v_1\ PO_4^{3-}$	local distortion of phosphate groups
564–604	$v_4\ PO_4^{3-}$	apatite phase confirmation
636	OH^- libration	decreases after F modification
700-750	F^-	interactions in fluorohydroxyapatite channels, increases after F modification
1411–1456	CO_3^{2-}	carbonate substitution/adsorption

The bands in the region of 1456…1411 cm^{-1} are attributed to carbonate groups, CO_3^{2-}. Their presence indicates carbonate substitution or adsorption in the apatite structure. This is typical for bio-derived hydroxyapatite and suggests that the obtained material is not completely stoichiometric HAp, but rather carbonate-containing apatite.

Thus, the combined analysis of Figure 1 and Table 1 shows that the main phosphate bands of hydroxyapatite are retained after fluorine modification, confirming the preservation of the apatite phase. At the same time, the decrease of the OH^- band near 636 cm^{-1} and the increase of the band in the 700…750 cm^{-1} region indicate the incorporation of fluoride ions into the apatite channels. These spectral changes confirm the successful formation of fluorine-modified hydroxyapatite while maintaining the basic apatite structure.

SEM analysis was performed to evaluate the morphology of the fluorine-containing hydroxyapatite sample after modification. The SEM images of the HAp–F powder are presented in Figure 2. The sample

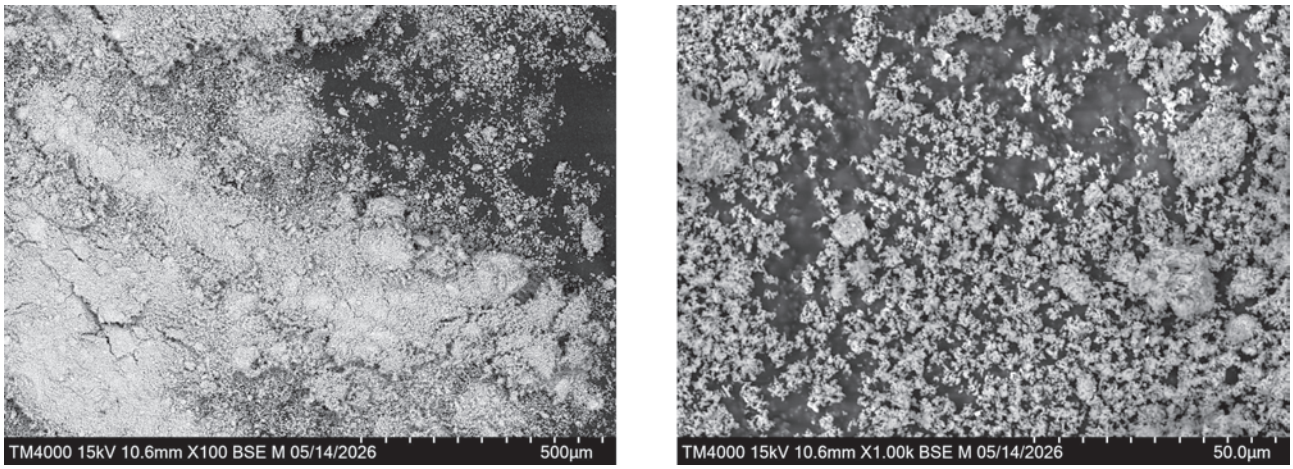


Figure 2. SEM images of the HAp–F sample

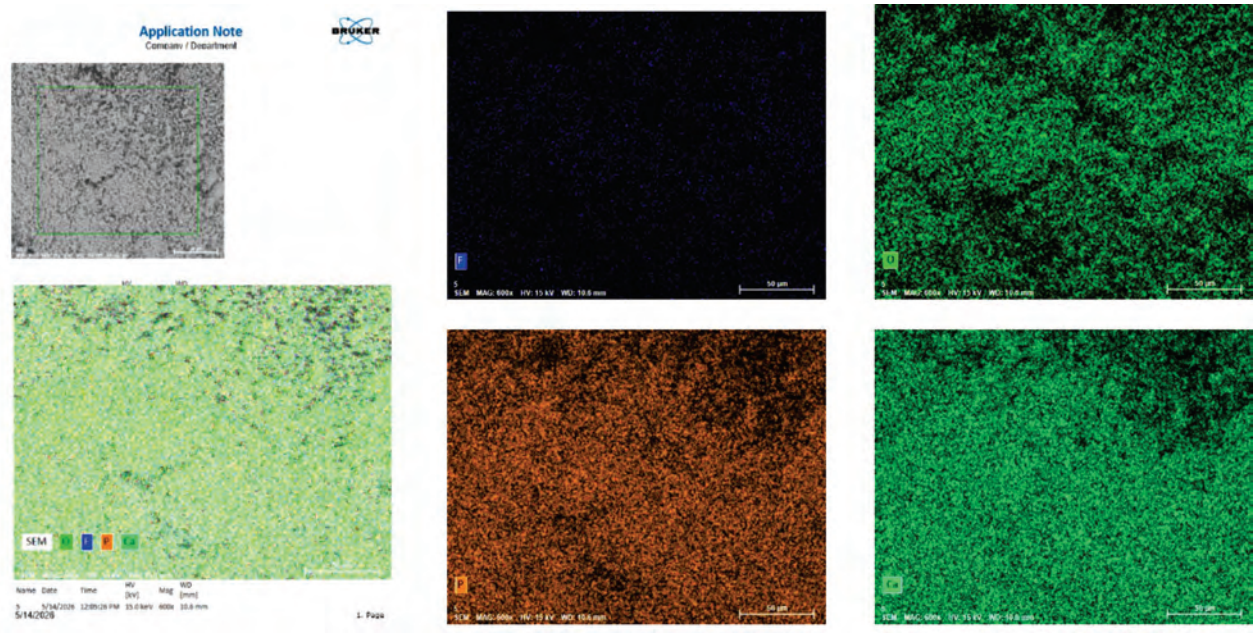


Figure 3. SEM–EDX elemental mapping of the HAp–F sample

demonstrates an agglomerated morphology consisting of irregularly shaped particles and compact aggregates. The particles are distributed non-uniformly over the surface, forming clusters of different sizes. At higher magnification, individual particle fragments with sizes of approximately 1.2–2.0 μm can be distinguished.

The observed morphology is typical for thermally treated calcium phosphate powders. The formation of dense agglomerates may be associated with calcination, partial sintering of particles, and subsequent grinding of the powder. Such agglomeration is also characteristic of hydroxyapatite-based materials due to their high surface energy and tendency of fine particles to form secondary aggregates.

SEM–EDX mapping was carried out to evaluate the elemental distribution in the HAp–F sample, as shown in Figure 3. The mapping results confirm the presence of the main elements associated with fluorine-containing hydroxyapatite, including calcium, phosphorus, oxygen, and fluorine. The distribution of these elements over the analyzed region indicates that fluorine is incorporated into the material rather than being present only as a separate localized impurity. This supports the formation of a fluorine-modified hydroxyapatite phase.

The EDX scanning results shown in Figure 4 further confirm the elemental composition of the HAp–F sample. The detection of calcium and phosphorus corresponds to the apatite matrix, while the presence of fluorine confirms successful fluorine modification. The simultaneous presence of Ca, P, O, and F is consistent with the formation of fluorohydroxyapatite or fluorine-substituted hydroxyapatite. However, since EDX provides mainly local elemental information, the incorporation of fluorine into the apatite lattice should be interpreted together with the IR spectroscopy results, where changes in the OH^-- and F^--sensitive regions were observed.

Thus, SEM analysis shows that the HAp–F sample has an agglomerated powder morphology with irregular particle shape and micron-sized fragments. The EDX mapping and scanning results confirm the presence and distribution of fluorine in the hydroxyapatite-based material. These findings support the successful modification of hydroxyapatite with fluorine while preserving the typical morphology of thermally treated calcium phosphate powders.

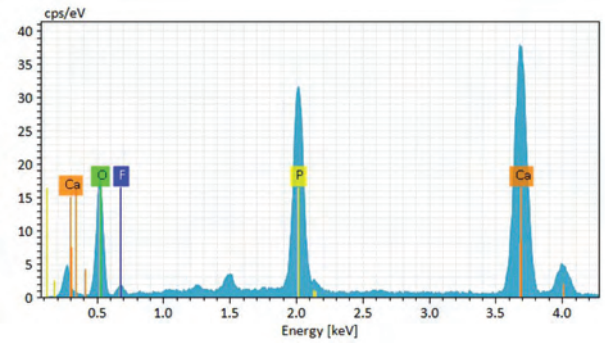


Figure 4. SEM–EDX spectrum/scanning analysis of the HAp–F sample

To investigate the crystalline structure of the synthesized hydroxyapatite (HAp) and fluorine-containing hydroxyapatite samples, X-ray diffraction analysis was performed over the 2θ range of 10…80°. Figures 5 and 6 show the experimental diffraction patterns of the samples together with the reference reflection profiles from the Powder

Diffraction File (PDF) database for hydroxyapatite (PDF No. 86-0740) and fluorapatite (PDF No. 15-0876).

The diffraction pattern of pure hydroxyapatite shows distinct high-intensity diffraction peaks corresponding to the crystalline $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ phase characteristic of hydroxyapatite. The dominant reflections are recorded at $2\theta \approx 25.8°$, 31.8°, 32.9°, 34.0°, 39.8°, 46.7°, 49.5°, 53.2°, and 64.0°, which agrees well with the PDF 86-0740 reference data. The high intensity and narrow shape of the peaks indicate a high degree of crystallinity of the synthesized material. The absence of additional or extraneous peaks suggests that no secondary crystalline phases were detected within the sensitivity of the XRD method.

Hydroxyapatite crystallizes in a hexagonal crystal system with the space group $P6_3/m$.

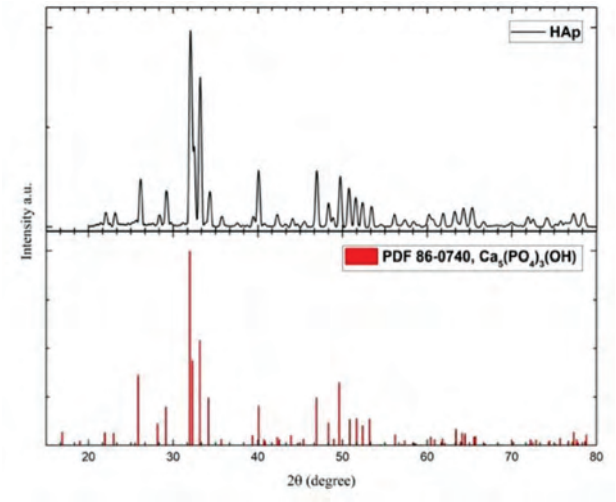


Figure 5. X-ray diffraction (XRD) pattern of pure hydroxyapatite (HAp).

For fluorine-containing hydroxyapatite, the diffraction pattern also shows distinct sharp peaks; however, their positions and relative intensities are slightly altered compared with those of pure HAp. The dominant peaks are close to the reference reflections of fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$ according to PDF 15-0876. The shift of some peaks toward higher 2θ values may be associated with the incorporation of fluorine into the apatite structure and the corresponding changes in interplanar distances. This shift may be related to the smaller effective size of fluoride ions (F^-) compared with that of hydroxyl groups (OH^-), which may contribute to local structural rearrangement in the apatite lattice.

The HAp–F sample also exhibits a hexagonal apatite-type structure with the space group $P6_3/m$. The reference unit-cell parameters for fluorapatite are slightly smaller than those of hydroxyapatite: $a = b \approx 9.367$ Å and $c \approx 6.884$ Å. Therefore, the observed shift of the diffraction peaks in HAp–F is consistent with structural changes expected for fluorine-containing apatite phases, while the overall lattice symmetry remains preserved.

The XRD results show that the synthesized hydroxyapatite has a high degree of crystallinity. The absence of additional pronounced diffraction peaks suggests that no secondary crystalline phases were detected within the sensitivity of the XRD method. Fluorine modification leads to the formation of a fluorine-containing apatite phase without clearly detectable secondary phases, suggesting structural changes associated with fluorine incorporation.

Overall, X-ray diffraction analysis showed that both samples — pure hydroxyapatite and fluorine-containing hydroxyapatite — possess the hexagonal apatite-type structure with the space group $P6_3/m$. The observed shifts of the diffraction peaks suggest changes in interplanar distances and support the incorporation of fluorine without disrupting the primary apatite crystal structure.

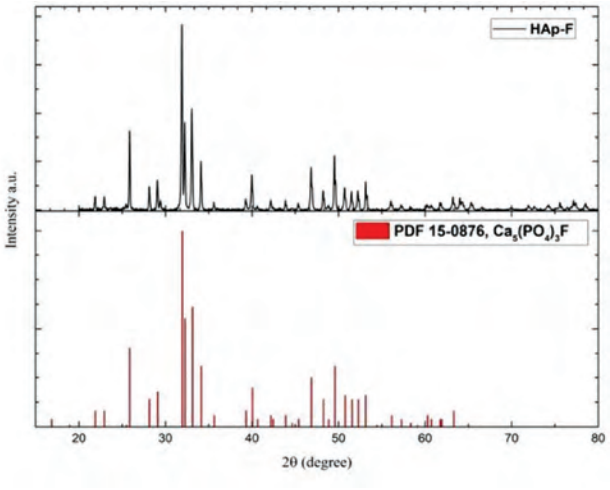


Figure 6. X-ray diffraction (XRD) pattern of fluorine-doped hydroxyapatite (HAp–F).

To further evaluate the agreement between the experimental diffraction data and the reference PDF patterns, the deviation of the peak positions was calculated as $\Delta 2\theta = 2\theta exp - 2\theta PDF$ (Table 2). For the HAp sample, the average absolute deviation from the hydroxyapatite reference pattern PDF 86-0740 was approximately 0.126°, while for the HAp–F sample the average absolute deviation from the fluorapatite reference pattern PDF 15-0876 was approximately 0.051°. The smaller deviation observed for HAp–F indicates a good correspondence between the experimental pattern and the fluorapatite reference structure. This result supports the formation of a fluorine-containing apatite phase after fluorine modification.

Most of the HAp–F diffraction peaks are slightly shifted to lower 2θ values compared with the fluorapatite reference data, with an average shift of approximately −0.047°. Such small shifts may be associated with lattice distortion, partial substitution of OH^- by F^-, carbonate incorporation, and local compositional variations in the apatite structure. At the same time, the absence of additional intense peaks indicates that no pronounced second-

ary crystalline phases were detected within the sensitivity of the XRD method.

For clarity, only the main diagnostic diffraction peaks of the HAp and HAp–F samples are presented in Table 2. These reflections were selected because they correspond to the most intense and characteristic peaks of the apatite structure and are sufficient for phase identification.

Table 2. Comparison of XRD peak positions of HAp and HAp–F samples

HAp, 2θ	HAp PDF 86-0740, 2θ	HAp–F, 2θ	HAp–F PDF 15-0876, 2θ	Assignment / significance
26.15	25.872	25.44	25.473	characteristic apatite reflection
32.05	32.275	31.89	31.937	main apatite peak
33.18	33.157	32.22	32.268	main apatite peak
34.30	34.167	33.07	33.128	apatite structure confirmation
39.44	39.364	39.28	39.330	apatite reflection
46.92	46.947	46.86	46.866	apatite reflection
49.73	49.620	49.54	49.584	apatite reflection
53.42	53.195	53.12	53.145	apatite reflection

To investigate electronic transitions in hydroxyapatite and fluorine-containing hydroxyapatite, excitation (Ex) and emission (Em) spectra were recorded using a CM2203 spectrofluorimeter. These spectra make it possible to identify characteristic energy levels, electronic transitions, and possible energy-transfer processes within the material structure.

To study the luminescent properties of hydroxyapatite, the sample was excited in the wavelength range of 200–220 nm (Figure 7). Two dominant bands were recorded in the excitation spectrum, corresponding to intense luminescence bands in the regions around 340 and 450 nm. Under excitation at 200 nm, the spectrum shows a broad intensity distribution in the ultraviolet and blue regions, suggesting the excitation of high-energy states associated with defects in the crystal lattice.

Under excitation at 220 nm, a predominantly single intense luminescence maximum is observed, suggesting more selective excitation of specific states involved in energy relaxation. According to the literature, emission in the ~450 nm region is associated with the dominant transition in the hydroxyapatite system.

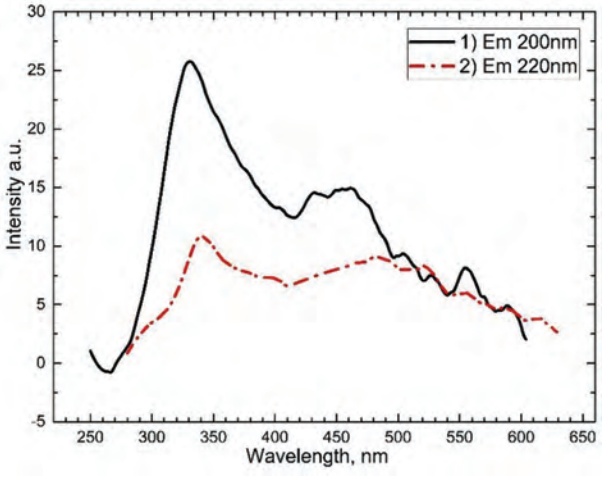


Figure 7. Emission spectra recorded under excitation at 200 and 220 nm.

Subsequently, excitation spectra were recorded for the emission bands at 340 and 450 nm (Figure 8).

In the excitation spectrum corresponding to the 340 nm emission band (Figure 8a), bands in the 200–260 nm range are observed. These bands suggest the excitation of high-energy states that may be associated with defect levels, such as oxygen vacancies or structural distortions of PO_4^{3-} groups. Excitation by short-wavelength photons may lead to relaxation to localized states, followed by photon emission at 340 nm.

For the 450 nm emission band (Figure 8b), excitation bands were registered at 260, 335, and 365 nm. These

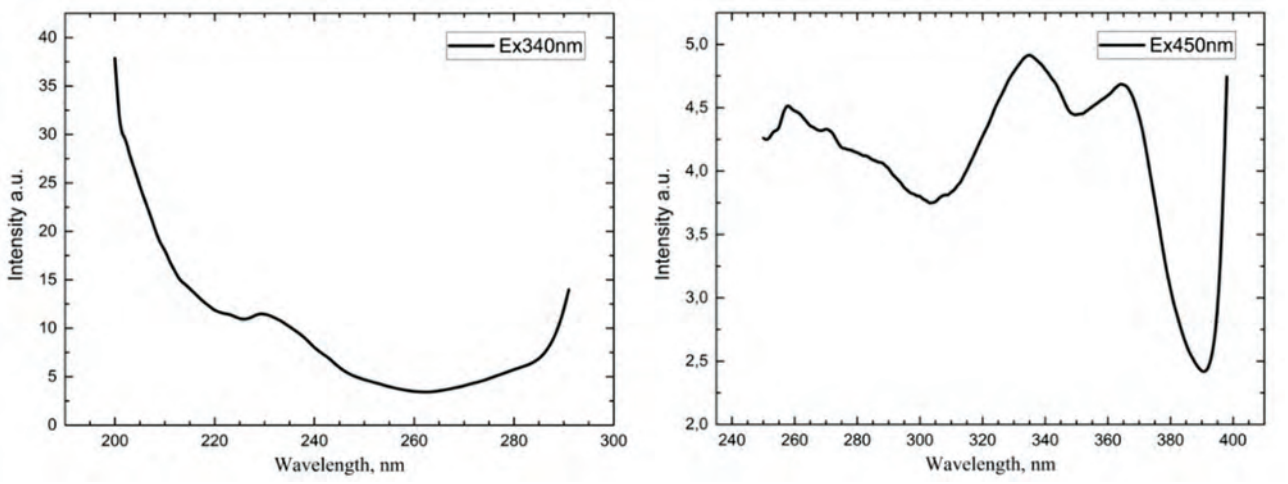


Figure 8. Excitation spectra for the emission bands at 340 nm (a) and 450 nm (b).

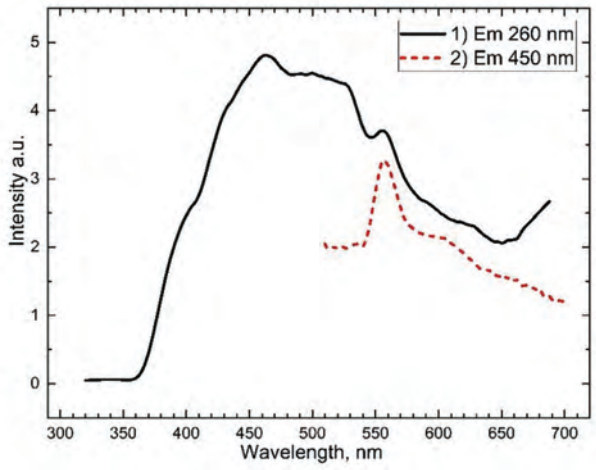


Figure 9. Emission spectra recorded under excitation at (a) 260 and (b) 450 nm.

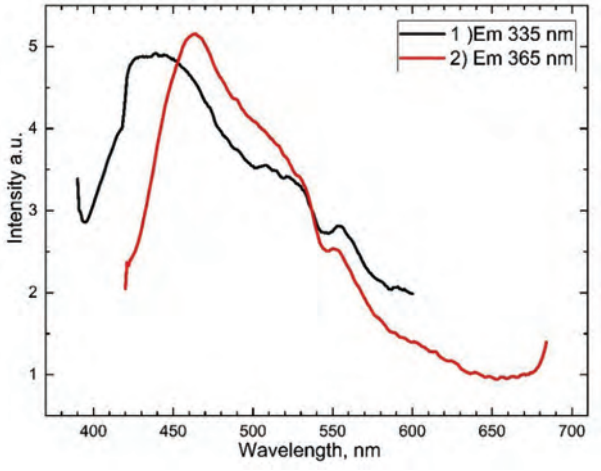


Figure 10. Emission spectra recorded under excitation at (a) 335 nm and (b) 365 nm.

data suggest a possible multistep relaxation process, in which excitation to higher-energy levels may be followed by energy transfer to defect-related states and subsequent emission at 450 nm.

As discussed earlier, under excitation at 260 nm (Fig. 9, line a), broadband luminescence was recorded, consisting of several emission components and spanning the 370…650 nm range. Within this range, dominant emission bands were identified at approximately 374, 450, and 555 nm. Such a spectral structure suggests the excitation of high-energy states followed by relaxation through several possible intermediate defect-related levels.

Under excitation at 450 nm (Figure 9, line b), selective enhancement of the emission band at 450 nm is observed, which may indicate energy redistribution between the corresponding electronic states.

Under excitation at 335 nm (Figure 10, line a), the emission spectrum exhibits a maximum at 426 nm. This may be associated with electronic transitions involving excited states near the valence-band edge and localized defect-related states.

A similar pattern is observed under excitation at 365 nm (Figure 10, line b), supporting the presence of defect-related energy levels contributing to emission in the blue region of the spectrum. In the spectra shown in Figure 10, the dominant luminescence bands in the regions around 450 and 555 nm are clearly observed.

The excitation spectrum recorded for the 555 nm emission band shows an intense maximum at 450 nm, supporting a correlation between the corresponding energy levels (Figure 11). This observation suggests a possible multistep energy-transfer process, in which excitation in the blue region is followed by relaxation and photon emission in the green region (~555 nm).

To investigate the luminescent properties of fluorine-containing hydroxyapatite, the sample was excited at various wavelengths, and the corresponding emission spectra were recorded. Under excitation at 220 nm,

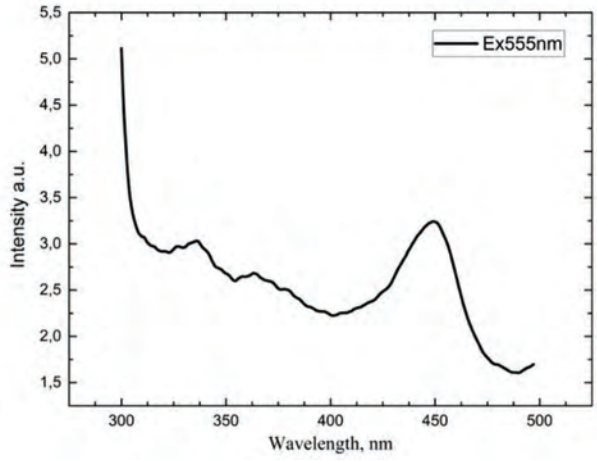


Figure 11. Excitation spectrum of pure HAp monitored at 555 nm emission.

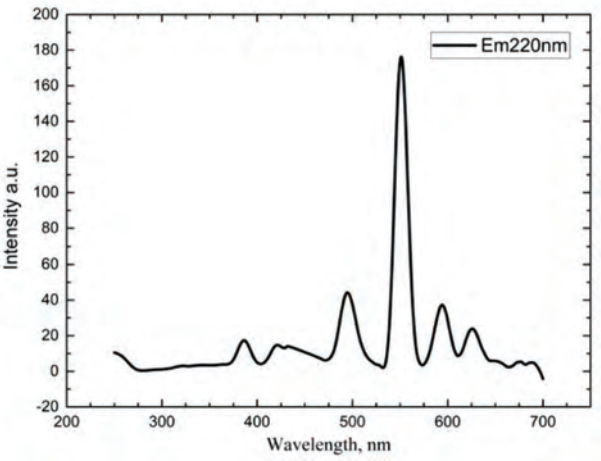


Figure 12. Emission spectrum of HAp–F recorded under excitation at 220 nm.

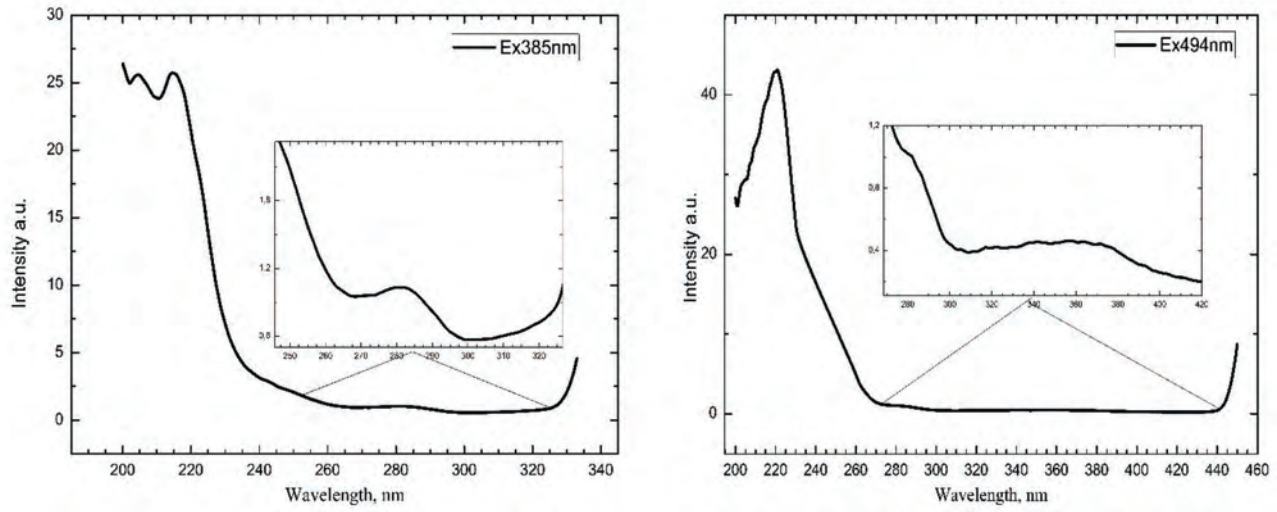


Figure 13. Excitation spectra of HAp–F for the emission bands at (a) 385 nm and (b) 494 nm.

intense emission bands were observed at 385, 494, 550, 594, and 625 nm (Figure 12). The relationship between the excitation conditions and the emission spectra suggests changes in the luminescence behavior associated with the incorporation of fluoride ions into the crystal lattice. The observed band distribution indicates possible modification of defect-related electronic states associated with fluorine incorporation in the hydroxyapatite lattice.

Further analysis focused on the excitation spectra recorded for the emission bands at 385 and 494 nm. For the 385 nm emission band, the excitation spectrum shows pronounced bands in the ~220 nm region (Figure 13a), suggesting efficient excitation of high-energy states followed by relaxation to the level responsible for emission at 385 nm. For the 494 nm emission band, the excitation spectrum exhibits bands at 318, 355, and 372 nm (Figure 13b), suggesting a possible multistep energy-transfer process between defect-related states associated with fluorine incorporation.

Under excitation of the HAp–F sample at 318 nm (Figure 14a), broad composite luminescence bands were observed in the regions around 420 and 550 nm. These results suggest that the excitation energy influences electronic transitions in the material and reflects the complex nature of energy-transfer processes. Under excitation at 355 (Figure 14b) and 372 nm (Figure 14c), emission bands were also observed in the regions around 420 and 550 nm. The presence of these maxima under different excitation wavelengths supports the involvement of stable energy states in the luminescence processes and suggests energy transfer between various defect-related levels.

In summary, the excitation spectrum recorded for the 550 nm emission band reproduced the previously observed excitation bands at 318, 355, and 372 nm (Figure 15). The repeated appearance of these excitation maxima supports the presence of reproducible excitation features and possible energy-transfer processes in the HAp–F structure

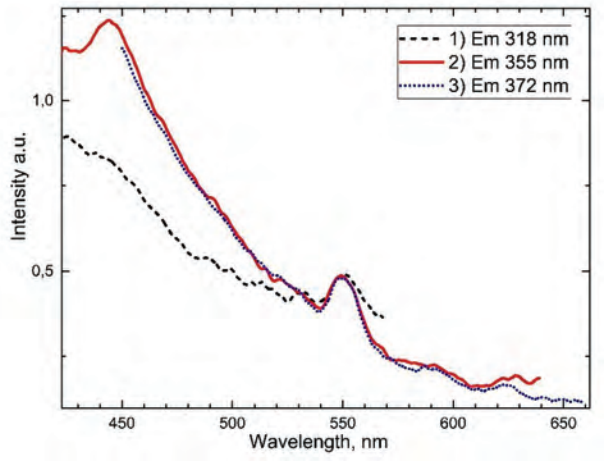


Figure 14. Emission spectra recorded under excitation at (a) 318 nm, (b) 355 nm, and (c) 372 nm.

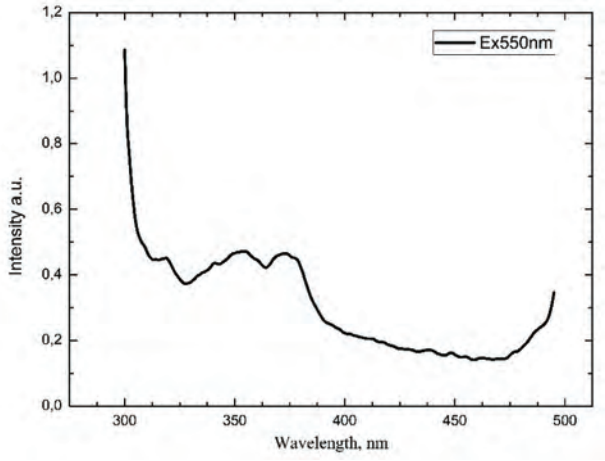


Figure 15. Excitation spectrum monitored at 550 nm emission.

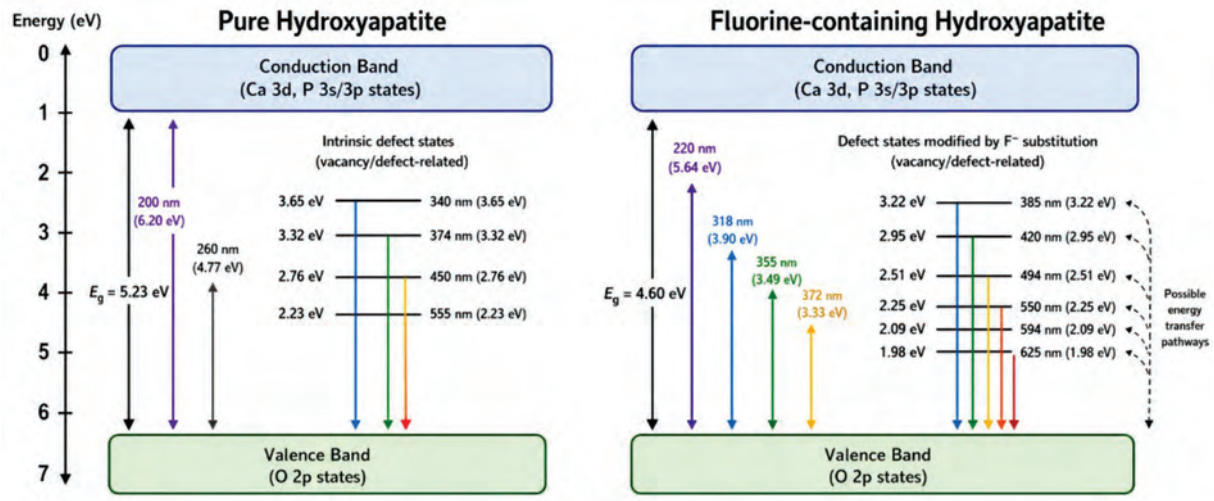


Figure 16. Band diagram of energy levels

associated with defect-related states formed upon fluorine incorporation.

Overall, the spectral results suggest that the incorporation of fluoride ions affects the energy-level structure of HAp, leading to additional excitation and emission bands. This is reflected in the appearance of new spectral features, broadening of the luminescence spectral range, and increased complexity of energy-transfer processes between localized states.

To better understand the luminescence behavior of the samples, the excitation and emission wavelengths were converted into photon energies using the equation $E = 1240/\lambda$, where E is the photon energy in eV and λ is the wavelength in nm (Table 3). For pure HAp, excitation at 200 nm corresponds to an energy of approximately 6.20 eV, while the emission bands at 340 and 450 nm correspond to 3.65 and 2.76 eV respectively. Under excitation at 260 nm, with an excitation energy of 4.77 eV, emission bands at 374, 450, and 555 nm correspond to 3.32, 2.76, and 2.23 eV, respectively. These results indicate that the luminescence of HAp is associated with relaxation from high-energy excited states to lower-energy defect-related states.

For the HAp–F sample, excitation at 220 nm corresponds to 5.64 eV, while the observed emission bands at 385, 494, 550, 594, and 625 nm correspond to 3.22, 2.51, 2.25, 2.09, and 1.98 eV, respectively. The appearance of several emission bands over a wide spectral range indicates that fluorine incorporation modifies the defect structure of hydroxyapatite and creates additional localized energy states. These states may act as radiative recombination centers and contribute to the more complex luminescence behavior of HAp–F compared with pure HAp.

The emission bands observed for HAp–F under excitation at 318, 355, and 372 nm are mainly located around 420 and 550 nm, corresponding to emission energies of approximately 2.95 and 2.25 eV. The repeated appearance of these bands under different excitation wavelengths suggests the presence of stable defect-related luminescence centers. The band near 420 nm may be associated with blue emission from shallow defect levels, whereas the band near 550 nm may correspond to deeper defect states or energy-transfer processes involving fluoride-modified local environments.

Figure 16 shows proposed energy-level diagram and energy-transfer pathways for pure hydroxyapatite (HAp) and fluorine-containing hydroxyapatite (HAp–F). The scheme shows excitation transitions, defect-related energy levels, radiative emission pathways, and possible non-radiative energy transfer between localized states. In pure HAp, luminescence is mainly associated with intrinsic defect states, including oxygen vacancies, hydroxyl vacancies, and PO_4^{3-}-related localized states. In HAp–F, fluorine incorporation modifies the defect structure, de-

Table 3. Calculation of the energies of the main bands

Sample	Excitation, nm	Excitation energy, eV	Emission maxima, nm	Emission energy, eV
HAp	200	6.20	340, 450	3.65, 2.76
HAp	260	4.77	374, 450, 555	3.32, 2.76, 2.23
HAp–F	220	5.64	385, 494, 550, 594, 625	3.22, 2.51, 2.25, 2.09, 1.98
HAp–F	318	3.90	420, 550	2.95, 2.25
HAp–F	355	3.49	420, 550	2.95, 2.25
HAp–F	372	3.33	420, 550	2.95, 2.25

creases the band gap from 5.23 to 4.60 eV, and introduces additional localized states that promote cascade-like energy-transfer processes and broaden the emission range.

Conclusion

This article presents a comparative study of pure and fluorine-containing hydroxyapatite (HAp and HAp–F). Sample synthesis followed by X-ray diffraction (XRD) analysis showed that both materials exhibit the hexagonal apatite-type structure ($P6_3/m$). The observed peak shifts in HAp–F suggest changes in interplanar distances associated with the incorporation of fluorine, without disrupting the overall lattice symmetry. Infrared (IR) spectroscopy revealed spectral changes consistent with fluorine incorporation into the apatite structure, possible partial substitution of OH^- groups by F^- ions, and partial carbonation of the material.

The excitation and emission spectra revealed differences in the luminescent properties of HAp and HAp–F. Fluorine-containing hydroxyapatite exhibits changes in the visible luminescence region, including band broadening and possible modification of defect-related electronic states and energy-transfer processes.

Overall, the findings suggest that the incorporation of fluorine affects the structural and optical properties of hydroxyapatite. These results may provide a basis for further studies of fluorine-containing apatite-based materials for biomedical and luminescent applications.

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP22788773)

References

1. Abbasi, M., Rashnavadi, M., Gholami, M., & Molaei, S. (2025). Antibacterial property of hydroxyapatite extracted from biological sources and doped with Cu2+ and Ag+ by Sol-gels method. Scientific Reports, 15(1), 12101.
2. Abdulhussein, H. J., Mohsin, M. H., Jabir, M. S., Sulaiman, G. M., Mohammed, H. A., Ismail, R. A., ... & Badher, N. S. (2025). Eco-friendly synthesis of eggshell-derived nano-hydroxyapatite: physicochemical characterization, hemocompatibility, and bone regeneration potential. *Scientific Reports*, *15*(1), 32832.
3. Noori, A., Hoseinpour, M., Kolivand, S., Lotfibakhshaiesh, N., Ebrahimi-Barough, S., Ai, J., & Azami, M. (2024). Exploring the various effects of Cu doping in hydroxyapatite nanoparticle. *Scientific reports*, *14*(1), 3421.
4. Safari-Gezaz, M., Parhizkar, M., & Asghari, E. (2025). Effect of cobalt ions doping on morphology and electrochemical properties of hydroxyapatite coatings for biomedical applications. *Scientific Reports*, *15*(1), 149.
5. Kubiak-Mihkelsoo, Z., Kostrzębska, A., Błaszczyszyn, A., Pitułaj, A., Dominiak, M., Gedrange, T., ... & Hadzik, J. (2025). Ionic doping of hydroxyapatite for bone regeneration: Advances in structure and properties over two decades—a narrative review. *Applied Sciences*, *15*(3), 1108.
6. Arcos, D., & Vallet-Regí, M. (2020). Substituted hydroxyapatite coatings of bone implants. *Journal of Materials Chemistry B*, *8*(9), 1781-1800.
7. Huang, L. H., Sun, X. Y., & Ouyang, J. M. (2019). Shape-dependent toxicity and mineralization of hydroxyapatite nanoparticles in A7R5 aortic smooth muscle cells. *Scientific reports*, *9*(1), 18979.
8. Dudek, J., Faidt, T., Fecher-Trost, C., Thangamurugan, S., Bayenat, P., Trautmann, S., ... & Hannig, M. (2025). Synthetic hydroxyapatite: a perfect substitute for dental enamel in biofilm formation studies. *Scientific Reports*.
9. Rabiei, M., Palevicius, A., Monshi, A., Nasiri, S., Vilkauskas, A., & Janusas, G. (2020). Comparing methods for calculating nano crystal size of natural hydroxyapatite using X-ray diffraction. *Nanomaterials*, *10*(9), 1627.
10. Xiong, X., Li, A., Zhang, Z., Wang, Z., Chen, H., & Guo, L. (2025). In vitro study on the bacteriostatic effect of Amoxicillin-loaded Nano-hydroxyapatite and its capability in occluding dentinal tubules. *Scientific Reports*, *15*(1), 41211.
11. Yan, X., Ebrahimi, A., Mohammadi, R., Tehrani, M. M., Chaboki, P., Mustafa, M., ... & Yousefi, M. (2025). Investigation of bioactivity, biocompatibility, and antibacterial properties of a hydroxyapatite-enhanced nanocomposite for dental applications. *Scientific Reports*, *15*(1), 28557.
12. Eldeeb, G. M., Yousef, M. I., Helmy, Y. M., Aboudeya, H. M., Mahmoud, S. A., & Kamel, M. A. (2024). The protective effects of chitosan and curcumin nanoparticles against the hydroxyapatite nanoparticles-induced neurotoxicity in rats. *Scientific Reports*, *14*(1), 21009.
13. Mo, X., Zhang, D., Liu, K., Zhao, X., Li, X., & Wang, W. (2023). Nano-hydroxyapatite composite scaffolds loaded with bioactive factors and drugs for bone tissue engineering. *International journal of molecular sciences*, *24*(2), 1291.
14. Calabrese, G., Genovese, D., Morganti, D., Rizzo, M. G., Sciuto, E. L., Nicotra, G., ... & Conoci, S. (2025). Core-shell silica and fluorogenic hyaluronan nanomaterials in magnesium hydroxyapatite scaffolds for bone regeneration. *Scientific Reports*, *15*(1), 39589.
15. Li, X., Zhu, J., Man, Z., Ao, Y., & Chen, H. (2014). Investigation on the structure and upconversion fluorescence of Yb3+/Ho3+ co-doped fluorapatite crystals for potential biomedical applications. *Scientific Reports*, *4*(1), 4446.
16. Unnikrishnan, G., Joy, A., Megha, M., Kolanthai, E., & Senthilkumar, M. (2023). Exploration of inorganic nanoparticles for revolutionary drug delivery applications: a critical review. *Discover Nano*, *18*(1), 157.
17. Ielo, I., Calabrese, G., De Luca, G., & Conoci, S. (2022). Recent advances in hydroxyapatite-based biocomposites for bone tissue regeneration in orthopedics. *International journal of molecular sciences*, *23*(17), 9721.
18. Shuai, C., Yang, W., Feng, P., Peng, S., & Pan, H. (2021). Accelerated degradation of HAP/PLLA bone scaffold by PGA blending facilitates bioactivity and osteoconductivity. *Bioactive Materials*, *6*(2), 490-502.
19. Li, Y., Yang, L., Hou, Y., Zhang, Z., Chen, M., Wang, M., ... & Lu, X. (2022). Polydopamine-mediated graphene oxide and nanohydroxyapatite-incorporated conductive scaffold with an immunomodulatory ability accelerates periodontal bone regeneration in diabetes. *Bioactive materials*, *18*, 213-227.

20. Shi, H., Zhou, Z., Li, W., Fan, Y., Li, Z., & Wei, J. (2021). Hydroxyapatite based materials for bone tissue engineering: A brief and comprehensive introduction. *Crystals*, *11*(2), 149.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧИСТОГО И ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО БИОГИДРОКСИАПАТИТА

К. Б. Жанылысов , Д. Х. Дауренбеков , Т. Т. Алибай, Г. Б. Байрбаева, А. С. Ахметова, Р. К. Дауренбекова, Б. Н. Юсупбекова, Е. Г. Кошкинбаев, А. Талгатулы*

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева

** E-mail для контактов: adil.talgatuly.00@gmail.com*

В работе представлено сравнительное исследование чистого и фторсодержащего гидроксиапатита (HAp и HAp–F), направленное на изучение влияния фторид-ионов на структурные и оптические свойства материала. Образцы были получены методом быстрого пиролиза и исследованы с использованием рентгеновской дифракции (XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и люминесцентной спектроскопии. Результаты рентгеновского анализа показали, что оба материала кристаллизуются в гексагональной структуре апатитового типа с пространственной группой $P6_3/m$. Данные FTIR- и XRD-анализа указывают на структурные изменения, связанные с частичным внедрением ионов F^- и изменением локального окружения фосфатных групп. Спектральные и люминесцентные исследования показали, что присутствие фтора влияет на люминесцентные свойства материала, включая изменения в видимой области спектра и возможную модификацию процессов переноса энергии. В целом полученные результаты показывают, что введение фтора влияет на структурные и оптические свойства гидроксиапатита и может служить основой для дальнейших исследований апатитовых материалов для биомедицинских и люминесцентных применений.

Ключевые слова: *Гидроксиапатит; гидроксиапатит, модифицированный фтором; фторгидроксиапатит; инфракрасная спектроскопия; рентгеновская дифракция; сканирующая электронная микроскопия; элементный анализ; фотолюминесценция.*

ТАЗА ЖӘНЕ ФТОРҚҰРАМДЫ БИОГИДРОКСИАПАТИТТІҢ ЛЮМИНЕСЦЕНТТІК СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

К. Б. Жанылысов, Д. Х. Дауренбеков, Т. Т. Алибай, Г. Б. Байрбаева, А. С. Ахметова, Р. К. Дауренбекова, Б. Н. Юсупбекова, Е. Г. Кошкинбаев, Ә. Талғатұлы*

Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: adil.talgatuly.00@gmail.com*

Бұл жұмыста таза және фторқұрамды гидроксиапатитке (HAp және HAp–F) салыстырмалы зерттеу жүргізіліп, фторид иондарының материалдың құрылымдық және оптикалық қасиеттеріне әсері қарастырылды. Үлгілер жылдам пиролиз әдісімен алынып, рентгендік дифракция (XRD), Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектроскопия (FTIR) және люминесценттік спектроскопия әдістерімен зерттелді. Рентгендік талдау нәтижелері екі материалдың да $P6_3/m$ кеңістіктік тобына жататын гексагоналды апатиттік құрылымда кристалданатынын көрсетті. FTIR және XRD деректері F^- иондарының ішінара енгізілуімен және фосфат топтарының жергілікті ортасының өзгеруімен байланысты құрылымдық өзгерістерді көрсетеді. Спектрлік және люминесценттік өлшеулер фтордың болуы материалдың люминесценттік қасиеттеріне, соның ішінде спектрдің көрінетін аймағындағы өзгерістерге және энергия тасымалдау үдерістерінің ықтимал түрленуіне әсер ететінін көрсетті. Жалпы алғанда, алынған нәтижелер фтордың енгізілуі гидроксиапатиттің құрылымдық және оптикалық қасиеттеріне әсер ететінін және апатит негізіндегі материалдарды биомедициналық және люминесценттік қолдану үшін одан әрі зерттеуге негіз бола алатынын көрсетеді.

Түйін сөздер: *гидроксиапатит, фтормен модификацияланған гидроксиапатит, фторгидроксиапатит, инфрақызыл спектроскопия, рентгендік дифракция, сканерлеуші электрондық микроскопия, элементтік талдау, фотолюминесценция*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-142-150
УДК 621.039.7

ТҰЗ ҚҰРАМДЫ СҰЙЫҚ РАДИОАКТИВТІ ҚАЛДЫҚТАРДЫ ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАУ ҮШІН ПЕРЛИТТІ БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ СОРБЕНТ РЕТІНДЕ ҚОЛДАНУ

В. В. Бакланов[1], Е. Т. Коянбаев[2], Н. М. Мухамедова[1,3], А. Ж. Миниязов[1], И. А. Соколов[1], А. А. Сабыртаева[1*], О. Өкен[1], Д. С. Кульбедин[1,3], Д. К. Бельгибаева[1,3]

[1] Атом энергиясы институтының филиалы, Курчатов, Қазақстан
[2] Қазақстан Республикасы Ұлттық ядролық орталығы, Курчатов, Қазақстан
[3] Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: sabyrtayeva@nnc.kz*

Осы жұмыста сорбент ретінде перлитті пайдалану арқылы селективті сорбция әдісімен сұйық радиоактивті қалдықтардың қатты формаларын алу бойынша кешенді зерттеу ұсынылған. Технологиялық процесс перлитті тұзқұрамды модельдік сұйық радиоактивті қалдықпен сіңдіруді, артық ылғалды жою үшін кептіруді, үлгілерді қалыптастыра отырып престеуді және оларды муфельді пеште кейінгі күйдіруді қамтиды. Күйдіру 300–500 ºС температура аралығында 60 минут ұстап тұру арқылы жүргізілді. Оптикалық және сканерлеуші электрондық микроскопияны қолдана отырып жүргізілген микроқұрылымдық талдау күйдіру температурасы артқан сайын жоғары кеуекті құрылымнан неғұрлым тығыз әрі байланысқан микроқұрылымға ауысуды көрсетті. Температура 400 ºС-қа дейін артқан кезде материалдың тығыздалуы айқын байқалады, алайда одан жоғары температураларда тығыздықтың шамалы төмендеуі байқалады. Зерттелген барлық температуралық диапазонда үлгілердің қаттылығы артады, бұл құрылымның механикалық тұтастығының артуын көрсетеді және микроқұрылымдық талдау деректерімен үйлеседі. Алынған нәтижелер перлит негізіндегі қатты формалардың құрылымы мен механикалық қасиеттерін қалыптастыруда күйдіру температурасының маңызды рөлін растайды және тұзқұрамды сұйық радиоактивті қалдықтарды иммобилизациялау үшін ұсынылған тәсілдің перспективалылығын көрсетеді.

Түйін сөздер: *сұйық радиоактивті қалдықтар, иммобилизация, перлит, селективті сорбция, микроқұрылым, қаттылық.*

Кіріспе

Атом энергетикасы қазіргі энергетикалық жүйеде маңызды орын алады және электр энергиясын өндірудің ең ұзақ мерзімді әрі сенімді көздерінің бірі [1]. Атом энергетикасының дамуы және ядролық технологияларды энергетикада, өнеркәсіпте, медицинада және ғылыми зерттеулерде қолдану ауқымының кеңеюі нәтижесінде түзілетін радиоактивті қалдықтардың көлемі едәуір артты. Ядролық қондырғыларды пайдалану және олардың өмірлік циклінің әртүрлі кезеңдерінде ядролық технологияларды қолдану барысында сұйық радиоактивті қалдықтар (бұдан әрі – СРҚ) түзіледі [2–4]. Қатты радиоактивті қалдықтардан айырмашылығы, СРҚ радионуклидтердің жоғары мобильділігімен, күрделі химиялық құрамымен және қоршаған ортада радиоактивті ластанудың таралу қаупінің жоғары болуымен сипатталады.

Қазіргі уақытта Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығында БН-350 реакторлық қондырғысын (РҚ) пайдалану және кейіннен демонтаждау барысында түзілген радиоактивті қалдықтарды қайта өңдеу бойынша жұмыстар жүргізіліп жатыр. Қабылданған тұжырымдамаға сәйкес [5], БН-350 РҚ-ны пайдаланудан шығарудың төртінші кезеңі сұйық радиоактивті қалдықтарды (СРҚ) қайта өңдеуге арналған. Олардың жалпы көлемі шамамен 2730 м^3 құрайды, ал жиынтық белсенділікте Cs-137 басым үлеске ие [6,7]. Аталған қалдықтардың негізгі ерекшеліктерінің бірі – БН-350 РҚ-ны пайдалану барысында түзілген тұздардың жоғары мөлшері. Суда диссоциацияланып, радиоактивті емес катиондар (Na+, K+, Ca2+, Mg2+) және сәйкес аниондар түзетін еріген тұздардың жоғары концентрациясы СРҚ-ны қатты күйге көшірудің дәстүрлі әдістерінің тиімділігін төмендетеді [8]. СРҚ-ның құрамы мен көлемінің аталған ерекшеліктері сұйық фазаның көлемін азайтуға бағытталған тиімді қайта өңдеу технологияларын қолдану қажеттілігін айқындайды.

Осыған байланысты тұзқұрамды ортада тиімді жұмыс істейтін бейорганикалық сорбенттерді пайдалана отырып, радионуклидтердің селективті сорбциясын қолдану перспективалы бағыт болып саналады [9]. Зерттеулер көрсеткендей [10,11], селективті сорбция радионуклидтерді бөліп алуды және оларды қатты фазада шоғырландыруды қамтамасыз етеді және белсенділігі төмен және орташа деңгейдегі СРҚ-ны қайта өңдеудің әмбебап әрі технологиялық тұрғыдан меңгерілген әдісі болып табылады [12]. Сорбциялық материалдарды таңдауда олардың тұзқұрамды орталардың әсеріне төзімділігі және жоғары иондық жүктеме жағдайында сорбциялық қасиеттерін сақтау қабілеті ерекше маңызға ие. Бейорганикалық

сорбенттердің ішінде химиялық тұрақтылығымен және қолжетімділігімен ерекшеленетін табиғи алюмосиликатты материалдар қызығушылық тудырады. Осындай материалдардың бірі – дамыған кеуекті құрылымы бар аморфты минералды сорбент перлит, оны тұзқұрамды ерітінділерді тазарту үшін қолдану бірқатар зерттеулерде көрсетілген [13].

Перлиттің сорбциялық қасиеттерін зерттеуге арналған жұмыстарда бұл материалдың тұзқұрамды жүйелерге тән ерітінділердің жоғары иондық күш жағдайында элементтердің катиондық формаларын бөліп алу қабілетін сақтайтыны көрсетілген. Эксперименттік деректер перлиттің радиоактивті сулы орталардан цезийді бөліп алуда тиімді екенін дәлелдейді, бұл оны тұзқұрамды сұйық радиоактивті қалдықтардан Cs-137-ні селективті сорбциялау үшін бейорганикалық сорбент ретінде қарастырудың орындылығын растайды [14,15].

Осы жұмыс тұзқұрамды СРҚ-ны иммобилизациялау үшін перлитті бейорганикалық сорбент ретінде қолдану мүмкіндігін зерттеуге бағытталған. Жұмыстың жаңалығы Қазақстан Республикасының аумағында өндірілетін табиғи перлитті пайдалануында [16], сондай-ақ оны СРҚ-ны қайта өңдеуде қолданудың технологиялық тәсілін әзірлеуде болып табылады. Жұмыс аясында перлиттен ылғалды алдын ала жоюды, оны престеу әдісімен қалыптастыруды және кейіннен муфельді пеште термиялық өңдеуді қамтитын операциялар тізбегі ұсынылған, оның мақсаты – СРҚ-дан радионуклидтердің иммобилизациясын қамтамасыз ететін тығыздалған қатты керамикатәрізді өнім алу.

Материалдар мен әдістер

Зертханалық зерттеулер жүргізу үшін құрамы БН-350 реакторлық қондырғысынан алынған нақты СРҚ сынамаларының химиялық талдау нәтижелері негізінде қалыптастырылған модельдік СРҚ дайындалды. Модельдік СРҚ-ның химиялық құрамы 1-кестеде келтірілген.

1-кесте. Модельдік СРҚ-ның химиялық құрамы

№	Атауы	Белгіленуі	масс. %
1	Калий хлориді	KCl	20,77
2	Кальций хлориді	$CaCl_2$	0,06
3	Натрий сульфаты	$Na2SO_4$	11,04
4	Калий нитраты	KNO_3	31,07
5	Натрий нитриті	$NaNO_2$	0,26
6	Натрий силикаты	$Na_2SiO_2*9H_2O$	0,46
7	Натрий гидроксиді	NaOH	0,39
8	Натрий карбонаты	Na_2CO_3	16,75
9	Этандикарбон қышқылы	$H_2C_2O_4$	19,21

Дайындалған модельдік СРҚ үлгісінің орташа тығыздығы 1,176 г/см³, еріген тұздардың жиынтық массалық концентрациясы шамамен 400 г/л, ал құрғақ қалдықтың концентрациясы 268,3 г/л құрады. Үлгіні алудың технологиялық процесінің сызбасы 1-суретте келтірілген.

Перлиттің десорбциялық тиімділігі мен механикалық беріктігін ескере отырып, тұзды қоспаларды байланыстыру үшін модельдік СРҚ мен перлиттің 1:6 массалық қатынасы қолданылды. Перлитті модельдік СРҚ-мен сіңдіру 24 сағат бойы



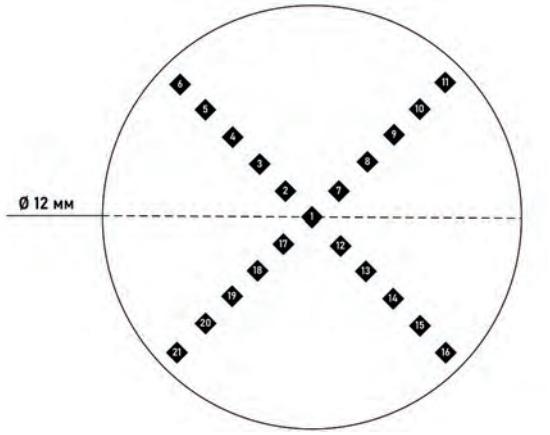
1-сурет. Күйдірілген үлгілерді алудың технологиялық сызбасы (иллюстрация ЖИ көмегімен жасалған)

жүргізілді, содан кейін материал 70–100 ºС температурада тұрақты массаға жеткенге дейін кептірілді. Бұл шара натуралды СРҚ-мен (~120 ºС) ықтимал жұмыс істеу кезінде цезийдің ұшқыш қосылыстарының сақталуын қамтамасыз етеді [17]. Үлгілерді салқындату ауада жүзеге асырылды. Кептірілген материал қолмен басқарылатын гидравликалық престі пайдаланып 40 бар қысымда алдын ала престеуге ұшыратылды. Қалыпталған үлгілер графитті фольгамен қапталған диаметрі 25 мм болатын вольфрам тигеліне орналастырылып, Nabertherm LE 6/11/R7 муфельді пешінде күйдірілді. Тигельдің ішкі диаметрі үлгілердің диаметрінен үлкен болғандықтан, үлгілердің тигель қабырғаларымен тікелей жанасуы болдырылмады. Үлгілердің тигель бетімен жанасуын алдын алу мақсатында графитті фольга бөлгіш қабат ретінде қолданылды. Күйдіру процесі аяқталғаннан кейін үлгілер пештің жұмыс камерасының ішінде бөлме температурасына дейін табиғи түрде салқындатылды. Күйдірілген үлгілер диаметрі 12±0,5 мм және биіктігі 5,5±0,5 мм цилиндр түрінде болды. Муфельді пештегі күйдіру режимдері 2-кестеде келтірілген, ал вольфрам тигелінің және алынған үлгінің сыртқы көрінісі 2-суретте көрсетілген.

2-кесте. Күйдіру режимдері

Үлгілердің атауы	Температура, ºС	Ұстау уақыты, мин	Жүктеме массасы, г
№1	300±20	60	5
№2	350±20		
№3	400±20		
№4	450±20		
№5	500±20		

Алынған үлгілердің микроқұрылымы оптикалық микроскопия (ОМ) және сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдістерімен зерттелді. ОМ-зерттеулер Vision TIM-5 оптикалық микроскопын қолдана отырып, шағылған жарықта, шашыратқыш

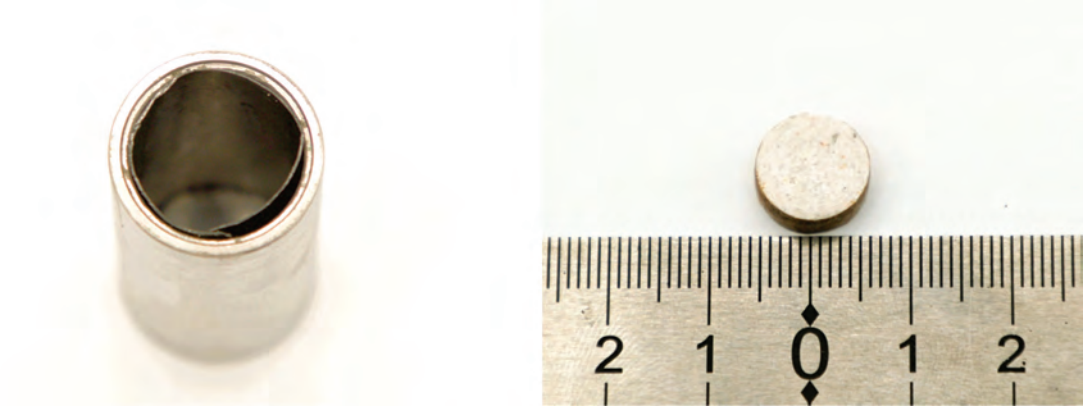


3-сурет. Қаттылықты өлшеу нүктелерінің орналасу геометриясы

оптикалық линзаны пайдалану арқылы диффузиялық жарықтандыру режимінде жүргізілді [18]. СЭМ-зерттеулер энергодисперсиялық спектрометриялық (ЭДС) қондырмасымен жабдықталған TM4000plus сканерлеуші электрондық микроскопында орындалды. Түсірілім алдын ала дайындалған үлгі бетінде (шлифтеу және жылтырату) ×1000 үлкейту кезінде кері шашыраған электрондар (BSE) режимінде жүргізілді [19]. ЭДС-талдау барысында элементтердің спектрлерін жинау 1 сағат бойы жүзеге асырылды.

Күйдірілген үлгілердің қаттылығы Виккерс әдісі бойынша Qness 60M EVO автоматтандырылған микроқаттылық өлшегішінде өлшенді. Қаттылықты өлшеу әдістемесі ASTM C1327 [20] халықаралық стандартының ұсынымдары негізінде жүргізілді. Іздердің геометриясы және олардың үлгі бетіндегі таралуы 3-суретте көрсетілген.

Іздер (n = 21) күйдірудің біркелкілігін бағалау үшін диаметрі 12 мм үлгі бойынша радиалды түрде орналастырылды. Стандартқа сәйкес, іздер арасындағы және үлгінің шетінен арақашықтық диагональ ұзындығының 2,5 есесінен артық болды.



а) б)

2-сурет. Вольфрам тигелінің (а) және күйдірілген үлгінің (б) сыртқы көрінісі

Сынақтар барысында инденторға түсірілген жүктеме HV1 (9,807 Н) мәніне сәйкес келді, ал жүктеме астында ұстау уақыты 5 с құрады. Ұстау уақытының қысқартылуы үлгілердің морттығы мен кеуекті құрылымын ескере отырып таңдалды. Бұл ASTM C1327 стандартының керамикалық материалдарға арналған ұсынымдарына сәйкес жарықшақтардың пайда болуын болдырмай, қаттылықты өлшеудің дұрыстығын сақтауға мүмкіндік береді. Қаттылық мәндері аспаптың бағдарламалық қамтамасыз етуі арқылы тіркелді, содан кейін алынған деректер массиві негізінде орташа мән автоматты түрде есептелді. Егер ізді автоматты анықтау сенімсіз болған жағдайда, ізді сәйкестендіру ×20 үлкейту кезінде жүргізілді.

Үлгілердің тығыздығы масса мен геометриялық өлшемдерді өлшеу негізінде есептік әдіспен анықталды. Көлем үлгілердің цилиндрлік пішіні болжана отырып есептелді [21]. Тығыздықтың анықталмағандығы бірнеше айнымалы функциялар үшін қателіктерді тарату әдісімен бағаланды [22,23].

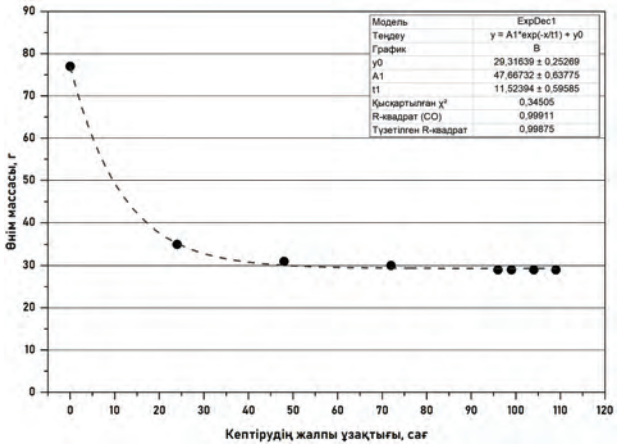
Нәтижелер және талқылау

Модельдік сұйық радиоактивті қалдықпен сіңдірілген перлитті кептіру процесі барысында материалдың массасы әрбір кезеңнен кейін тіркеліп отырды (3-кесте), және жиналған деректер негізінде кептіру ұзақтығына байланысты массаның өзгеру тәуелділігінің графигі құрылды, ол 4-суретте көрсетілген.

3-кесте. Модельдік СРҚ-мен сіңдірілген перлитті кептіру шарттары

№	Температура, °С	Кептіру, сағ / салқындату, сағ	Кептіруден кейінгі масса, г
–	–	–	77±0,1 (бастапқы)
1	70	24/2	35±0,1
2	70	24/2	31±0,1
3	70	24/2	30±0,1
4	70	24/2	29±0,1
5	100	3/2	29±0,1
6	100	5/2	29±0,1
7	100	5/0	29±0,1

Масса өзгерісінің уақытқа тәуелділігі бастапқы кезеңде массаның қарқынды төмендеуімен, кейіннен платоға шығуымен сипатталады. Бастапқы сатыда үлгі массасының 77-ден 35 г-ға дейін қарқынды төмендеуі байқалады, бұл материалдың қатты фазасымен байланыспаған еркін ылғалдың жойылуымен түсіндіріледі. Келесі кезеңде процесс баяу кептіру режиміне өтеді. 50-60 сағат аралығында сіңдірілген материалдың массасы платоға жетіп, іс жүзінде тұрақты болып қалады. Графикте көрсетілген экспоненциалды аппроксимация параметрі t1 қарқынды булану сатысының аяқталу уақытын сипаттайды және жүйенің кинетикалық параметрі ретінде қарастырылуы мүмкін. Практикалық тұрғыдан тұрақты массаға жету дегидратация процесінің аяқталғанын көрсетеді және кейінгі зерттеулердің қайта өндірілуін қамтамасыз етеді. Себебі осы кезеңде материал термодинамикалық тұрғыдан тұрақты күйде болады, ал қалдық ылғалдың оның физика-химиялық қасиеттеріне әсері елеусіз болып табылады.



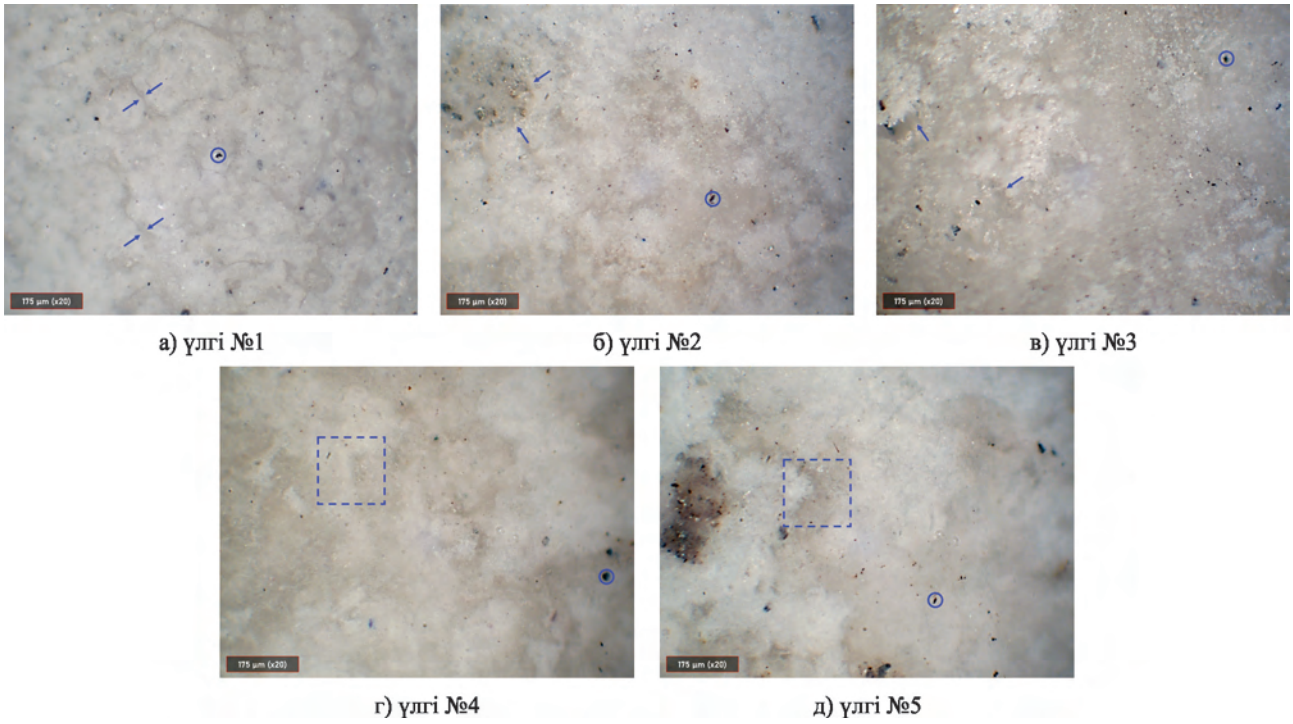
4-сурет. Масса өзгерісінің кептірудің жалпы ұзақтығына тәуелділік графигі

Кептіру кезеңінен кейін ықшам зертханалық үлгілер алу үшін кептірілген материал гидравликалық престе престеліп, кейіннен муфельді пеште күйдірілді. Алынған үлгілердің микроқұрылымы оптикалық микроскопия (ОМ) және сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдістерімен зерттелді. Оптикалық микроскопия нәтижелері 5-суретте келтірілген.

×20 үлкейту кезінде алынған оптикалық кескіндер күйдірілген үлгілердің түйіршікті микроқұрылымын көрсетеді. Барлық үлгілердің бетінде шлифтеу-жылтырату өңдеуінен кейін қалған SiC бөлшектерін білдіретін қараңғы қосындылар (шеңбермен белгіленген) байқалады.

№1 үлгінің микроқұрылымы жоғары кеуектілікпен сипатталады, бұл айқын көрінетін бөлшек аралық шекаралармен (жебелермен белгіленген) расталады. №2 және №3 үлгілер үшін құрылымның тығыздалуының бастапқы сатысы тән, мұнда бөлшек аралық шекаралар айқындылығы төмендейді, сонымен қатар микрокеуектіліктің жергілікті аймақтары сақталады (жебелермен белгіленген).

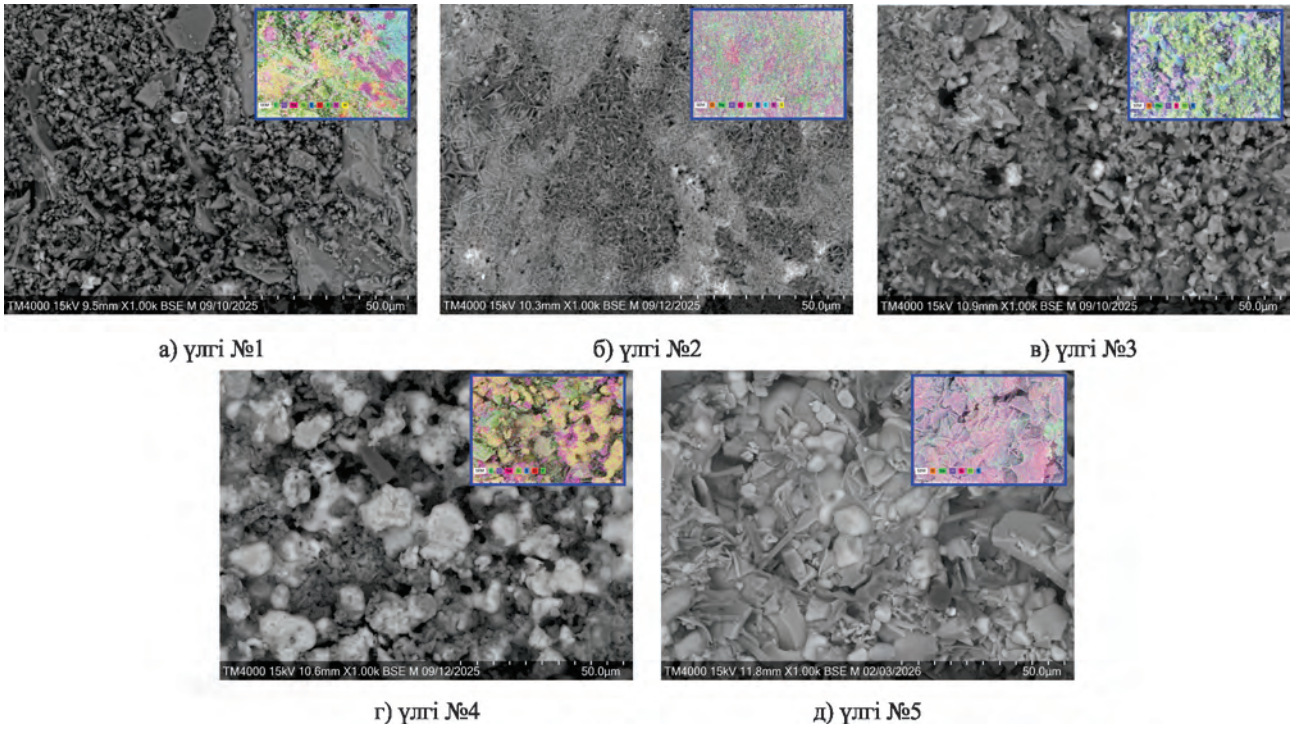
Күйдіру температурасы одан әрі артқан кезде (№4 және №5 үлгілер) неғұрлым тығыз құрылымның қалыптасуы байқалады (бөлшек аралық шекаралар үзік сызықты квадраттармен белгіленген). Аталған үлгілердің беті жоғары біртектілік және тегістік дәрежесімен сипатталады. Көрнекі түрде үлгілердің беті аморф тәрізді (шынытәрізді) сипатқа ие болып, төмен температураларда күйдірілген үлгілердің құрылымынан айқын ерекшеленеді.



5-сурет. ×20 үлкейту кезінде алынған күйдірілген үлгілердің микроскопиялық кескіндері

Оптикалық микроскопиядан кейін үлгілердің микроқұрылымы сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен зерттелді. ×1000 үлкейту кезінде BSE режимінде алынған үлгілердің СЭМ-кескіндері 6-суретте келтірілген.

СЭМ кескіндерінде айқын гетерогенді морфологиясы бар перлит бөлшектері негізіндегі құрылымның қалыптасуы анықталды. BSE режимінде материалдың көпфазалы сипаты айқын байқалады, ал ЭДС-карталар жекелеген элементтердің біркелкі емес таралуын



6-сурет. ЭДС-талдау нәтижелерімен алынған үлгілердің СЭМ-кескіндері

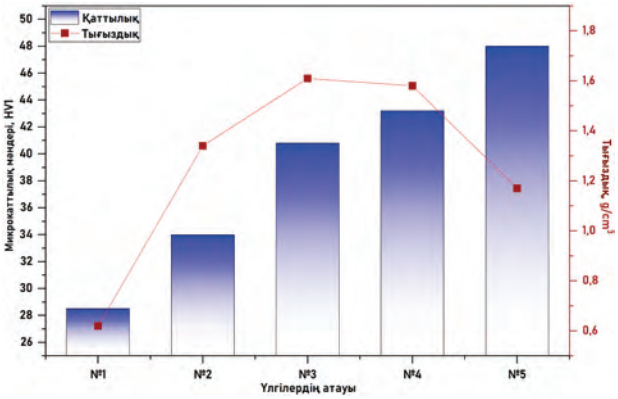
көрсетеді. Сонымен қатар, ЭДС-талдау нәтижелері бойынша үлгілерде перлиттің алюмосиликатты матрицасына тән элементтер (Si, Al, O), сондай-ақ модельдік СҚРА компоненттерімен байланысты элементтер (Na, K, Cl, S) анықталды. Элементтердің таралуы локалды түрде біркелкі емес сипатқа ие, бұл материалдың кеуекті кеңістігінде тұзды қосындылардың болуымен байланысты.

№1 үлгінің микроқұрылымы тығыздалудың төмен дәрежесімен және айқын бөлшек аралық кеуектілікпен сипатталады. №2 үлгіде бөлшек аралық кеңістік сақталады, алайда талшықты-ине тәрізді учаскелердің қалыптасуы есебінен құрылым жергілікті түрде неғұрлым байланысқан сипатқа ие болады. №3 үлгі үшін анағұрлым ықшам агрегаттық құрылым тән: бөлшектер ірілеу және тығызырақ орналасқан, ал ашық бөлшек аралық кеңістіктің үлесі айтарлықтай азаяды.

№4 үлгіде ұсақ дисперсті матрица аясында дөңгелек түзілімдер мен тегістелген микрорельеф учаскелері байқалады, бұл бөлшек аралық қуыстардың айқындылығының одан әрі төмендеуімен қатар жүреді. №5 үлгінің микроқұрылымы ең гетерогенді: ірі сынықты және пластинкалы фрагменттер бар, олар жергілікті тығыз учаскелері бар массивті құрылым түзеді, агрегаттардың іріленуі мен тығыздалуының жалпы үрдісі сақталады.

Осылайша, ОМ және СЭМ нәтижелері күйдіру температурасының артуы тығыздалған микроқұрылымының қалыптасуына әкелетінін көрсетті. Сондай-ақ 450–500 ºС температурада кеуектіліктің едәуір төмендеуі және аморф тәрізді (шынытәрізді) беті бар неғұрлым байланысқан әрі біртекті құрылымның қалыптасуы байқалады.

Тығыздалу дәрежесін анықтау үшін Виккерс әдісі бойынша қаттылық өлшемдері жүргізілді, сондай-ақ күйдірілген үлгілердің тығыздығы есептелді. Алынған нәтижелер 4-кестеде келтірілген және 7-суретте графиктер түрінде көрсетілген.



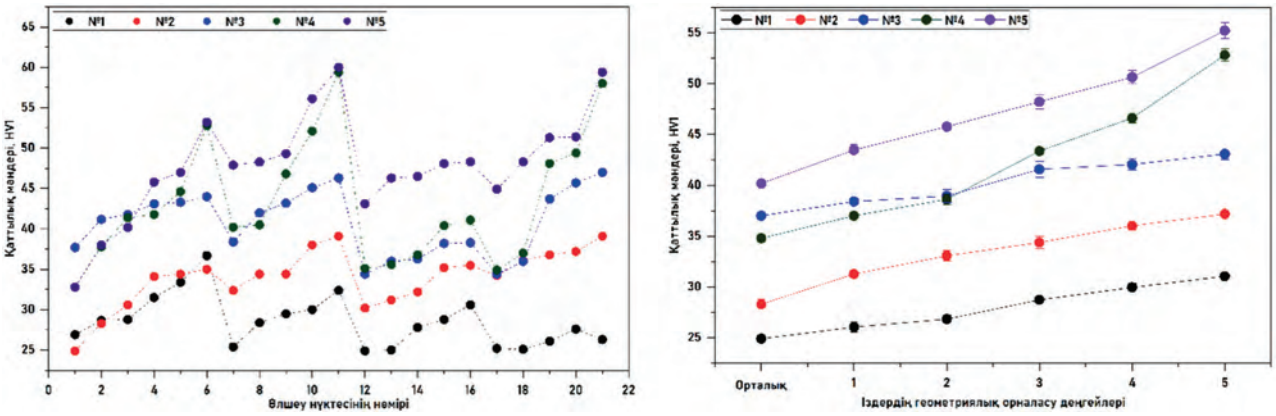
7-сурет. Күйдіру температурасына байланысты үлгілердің қаттылық мәндерінің диаграммасы

4-кесте. Үлгілердің қаттылығы мен тығыздығын өлшеу нәтижелері

Үлгілер	Орташа қаттылық, HV1	Тығыздық, г/см³
№1	28,5±0,7	0,617±0,001
№2	33,9±0,8	1,339±0,003
№3	40,8±1,1	1,605±0,004
№4	43,2±1,8	1,576±0,004
№5	47,9±1,5	1,171±0,003

Үлгілердің қаттылық мәндері күйдіру температурасына айқын тәуелділікті көрсетеді. Температура 300-ден 500 ºС-қа дейін артқан кезде орташа қаттылықтың 28,5 HV1-ден (№1 үлгі) 47,9 HV1-ге (№5 үлгі) дейін бірізді өсуі байқалады.

300–400 ºС аралығында (№1–№3 үлгілер) қаттылықтың өсуі тығыздықтың 0,62-ден 1,61 г/см³-ке дейін артуымен қатар жүреді, бұл кеуектіліктің азаюын және бөлшек аралық байланыстардың дамуын көрсететін оптикалық және электрондық микроскопия нәтижелерімен сәйкес келеді. 450–500 ºС диапазонында (№4 және №5 үлгілер) тығыздықтың №3 үлгімен салыстырғанда төмендеуіне қарамастан,



а) б)

8-сурет. Өлшеу нүктесінің нөміріне байланысты Виккерс бойынша қаттылықтың таралуы (а) және зерттелетін үлгілердегі қаттылықтың радиалды таралуы (орташа мәндері) (б)

қаттылық арта береді. Бұл жоғары күйдіру температураларында механикалық қасиеттер тек көлемдік тығыздықпен ғана емес, сондай-ақ микроқұрылым сипатының және бөлшек аралық байланыстардың өзгеруімен де анықталатынын көрсетеді.

Әр үлгі үшін тіркелген қаттылық мәндері негізінде сәйкес график тұрғызылды, ол 8-суретте келтірілген.

Ұсынылған график үлгі беті бойынша қаттылық мәндерінің таралуын көрсетеді. Осы графикті қаттылықты өлшеу нүктелерінің орналасу геометриясымен (3-сурет) салыстыру үлгінің орталық аймағында қаттылық мәндері шеткі аймақтармен салыстырғанда төмен екенін көрсетеді (7б-сурет). Аталған заңдылық өлшеулер жүргізілген төрт бағыттың барлығы үшін сақталады.

Бақыланған қаттылықтың таралуы муфельді пеште үлгінің сыртқы беттерінен дәстүрлі қыздыру арқылы жүргізілген күйдіру процесінің ерекшеліктерімен байланысты болуы мүмкін. Мұндай жағдайларда үлгі қимасы бойынша температура өрісі мен материалдың тығыздалу дәрежесі біркелкі болмауы ықтимал, бұл микроқұрылымда айырмашылықтардың қалыптасуына және соның салдарынан орталық және шеткі аймақтар арасындағы қаттылықтың жергілікті мәндерінің айырмашылығына әкеледі.

Қорытынды

Жұмыста 300–500 ºС температураларда муфельді пеште алынған перлиттің күйдірілген үлгілерінің микроқұрылымы, тығыздығы және қаттылығы бойынша кешенді зерттеу жүргізілді. Оптикалық және сканерлеуші электрондық микроскопияны бірлесіп қолдану күйдіру температурасына байланысты микроқұрылым эволюциясын бақылауға мүмкіндік берді.

Төмен күйдіру температураларында (300–350 ºС) үлгілердің микроқұрылымы жоғары кеуектілікпен, бөлшектердің бос орналасуымен және әлсіз дамыған бөлшек аралық байланыстармен сипатталатыны көрсетілді. 350–400 ºС аралығында құрылымның тығыздалуы басталады, бұл кеуектіліктің азаюымен қатар жүреді, алайда жергілікті тығыздалмаған аймақтар сақталады. Температураны 450–500 ºС-қа дейін арттырғанда бетінің тегістелген микрорельефі бар неғұрлым байланысқан және біртекті микроқұрылым қалыптасады.

Күйдіру температурасы 400 ºС-қа дейін артқанда тығыздықтың өсуі анықталды, бұл материалдың тығыздалу процестеріне сәйкес келеді. 450–500 ºС температураларда тығыздық біршама төмендейді, бұл микроқұрылым сипатының өзгеруімен және материалдағы кеуектердің қайта таралуымен байланысты.

Үлгілердің қаттылығы зерттелген температуралық диапазонның барлық аймағында тұрақты өсу үрдісін көрсетеді, бұл күйежентектеу температурасының жоғарылауымен құрылымның механикалық тұтастығының артуын көрсетеді. Үлгілер беті бойынша қаттылықтың радиалды таралуы біркелкі емес екені анықталды: орталық аймақтардағы мәндер шеткі аймақтармен салыстырғанда төмен. Байқалған микроқаттылықтың біркелкі еместігі сіңдіру, кептіру, престеу және кейінгі термиялық өңдеу кезеңдерінде қалыптасқан үлгінің қимасы бойынша тығыздықтың, кеуектіліктің және тұзды компоненттердің таралуындағы локалды айырмашылықтармен байланысты болуы мүмкін.

Осылайша, зерттеу нәтижелері микроскопиялық және механикалық талдау әдістерін біріктіруге негізделген кешенді тәсіл материалдың тығыздалу процестерінің үйлесімді және тұтас көрінісін алуға мүмкіндік беретінін көрсетеді.

Алғыс білдіру

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің BR24993140 «Сұйық радиоактивті қалдықтарды қайта өңдеу технологиясын таңдау және іске асыруды негіздеу бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстары» жобасы аясында қаржылық қолдауымен орындалды.

Қолданылған әдебиет тізімі / References

1. Rakhimova N. Recent advances in alternative cementitious materials for nuclear waste immobilization: A review // . Sustainability. 2023. Vol. 15. 689. DOI: https://doi.org/10.3390/su15010689.
2. Abdel Rahman R.O., Saleh H.M. Introductory chapter: Safety aspects in nuclear engineering // Principles and applications in nuclear engineering: Radiation effects, thermal hydraulics, radionuclide migration in the environment / eds. R.O. Abdel Rahman, H.M. Saleh. London: IntechOpen, 2018. DOI: https://doi.org/10.5772/intechopen.76818.
3. Abdel Rahman R.O., Kozak M.W., Hung Y.-T. Radioactive pollution and control // Handbook of environment and waste management / eds. Y.-T. Hung, L.K. Wang, N.K. Shammas. Singapore: World Scientific Publishing Co, 2014. P. 949–1027. DOI: https://doi.org/10.1142/9789814449175_0016.
4. Abdel Rahman R.O., Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Ojovan M.I. Cementitious materials for nuclear waste immobilization. New York: Wiley, 2014. 9781118512005. Available at: http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-1118512006,subjectCd-CH50.html.
5. Organ N., Wells D., Michelbacher J., Wells P.B. International collaboration with the shutdown of the BN-350 Reactor // Proceedings of the Decommissioning, Decontamination, and Reutilization Topical Meeting. Idaho Falls, ID, USA, 29 August–2 September 2010. P. 268–271.
6. Mukhamedov N., Toleubekov K., Vityuk G., Bekmuldin M., Dolzhikov S. Decommissioning of the BN-350 fast neutron reactor: History review and current status // Energies. 2025. Vol. 18. 3486. DOI: https://doi.org/10.3390/en18133486.
7. Savkin A.E., Slastennikov Y.T., Sinyakin O.G. et al. Feasibility of processing of accumulated liquid radioactive waste

from BN-350 reactor // Radiochemistry. 2001. Vol. 43. P. 311–314. DOI: https://doi.org/10.1023/A:1012877028805.
8. Charnyi D., Zabulonov Y., Lukianova V. et al. Adaptation of conventional water treatment technologies for organic component removal from liquid radioactive waste: Sorption and coagulation mechanisms // Scientific Reports. 2026. Vol. 16. 2626. DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-026-36799-2.
9. Sharygin L.M., Muromskii A.Y., Moiseev V.E. et al. Sorption purification of liquid radioactive wastes from nuclear power plants // Atomic Energy. 1997. Vol. 83. P. 493–499. DOI: https://doi.org/10.1007/BF02418974.
10. Anthony R.G., Dosch R.G., Gu D., Philip C.V. Use of silicotitanates for removing cesium and strontium from defense waste // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1994. DOI: https://doi.org/10.1021/ie00035a020.
11. Voronina A.V., Noskova A.Yu., Semenishchev V.S., Gupta D.K. Decontamination of seawater from 137Cs and 90Sr radionuclides using inorganic sorbents // Journal of Environmental Radioactivity. 2020. Vol. 217. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106210.
12. Rahman R.O.A., Ibrahium H.A., Hung Y.-T. Liquid radioactive wastes treatment: A review // Water. 2011. Vol. 3. P. 551–565. DOI: https://doi.org/10.3390/w3020551.
13. El-Kamash A.M. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs+ and Sr2+ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 151, Issues 2–3. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.009.
14. Khoshraftar Z., Masoumi H., Ghaemi A. On the performance of perlite as a mineral adsorbent for heavy metals ions and dye removal from industrial wastewater: A review of the state of the art // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. 2023. Vol. 8. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100385.
15. Vijayaraghavan K., Raja F.D. Experimental characterisation and evaluation of perlite as a sorbent for heavy metal ions in single and quaternary solutions // Journal of Water Process Engineering. 2014. Vol. 4. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.10.001.
16. Union Perlite LLP. Company profile. URL: https://perlite.all.biz/contacts (accessed: н.д.).
17. Klein M., Weyers C., Goossens W.R.A. // Proceedings of the 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference. Baltimore, Maryland, Aug. 12–16, 1984. CONF-840806. 1985. Vol. 1. P. 702–731.
18. Sanderson J. Reflected-light microscopy // Essentials of Light Microscopy. Oxford, 2025. DOI: https://doi.org/10.1093/9780191915901.003.0005.
19. Lopez Hernandez C. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9.
20. ASTM C1327. Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics. West Conshohocken, PA: ASTM International. URL: https://www.astm.org/c1327 (accessed: н.д.).
21. Bronshtein I.N., Semendyayev K.A. Handbook of Mathematics. Berlin: Springer, 2007.
22. Taylor J.R. An introduction to error analysis: The study of uncertainties in physical measurements. 2nd ed. Sausalito, CA, USA: University Science Books, 1997.
23. Bevington P.R., Robinson D.K. Data reduction and error analysis for the physical sciences. 3rd ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 2003.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЛИТА В КАЧЕСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ СОЛЕСОДЕРЖАЩИХ ЖРО

В. В. Бакланов[1], Е. Т. Коянбаев[2], Н. М. Мухамедова[1,3], А. Ж. Миниязов[1], И. А. Соколов[1], А. А. Сабыртаева[1*], О. Өкен[1], Д. С. Кульбедин[1,3], Д. К. Бельгибаева[1,3]

[1] Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан
[2] РГП Национальный ядерный центр Республики Казахстан, Курчатов, Казахстан
[3] НАО «Шәкәрім университет», Семей, Казахстан

** E-mail для контактов: sabyrtayeva@nnc.kz*

В данной работе представлено комплексное исследование получения твердых форм жидких радиоактивных отходов методом селективной сорбции с использованием перлита в качестве сорбента. Технологический процесс включает пропитку перлита модельным солесодержащим ЖРО, сушку для удаления избыточной влаги, прессование с формированием образцов и их последующее спекание в муфельной печи. Спекание проводилось в диапазоне температур 300–500 ºС при выдержке 60 минут. Микроструктурный анализ с применением оптической и сканирующей электронной микроскопии показал переход от высокопористой структуры к более плотной и связанной микроструктуре по мере повышения температуры спекания. С ростом температуры до 400 ºС явно проявляется уплотнение материала, но при более высоких температурах наблюдается незначительное снижение плотности. Микротвердость образцов возрастает во всем исследованном температурном диапазоне, что свидетельствует об усилении межчастичных связей и согласуется с данными микроструктурного анализа. Полученные результаты подтверждают важную роль температуры спекания в формировании структуры и механических свойств твердых форм на основе перлита и демонстрируют перспективность предлагаемого подхода для иммобилизации солесодержащих жидких радиоактивных отходов.

Ключевые слова: *жидкие радиоактивные отходы, иммобилизация, перлит, селективная сорбция, микроструктура, микротвердость.*

USE OF A PERLITE-BASED INORGANIC SORBENT FOR THE IMMOBILIZATION OF SALT-CONTAINING LIQUID RADIOACTIVE WASTE

V. V. Baklanov[1], E. T. Koyanbaev[2], N. M. Mukhamedova[1,3], A. Zh. Miniyazov[1], I. A. Sokolov[1], A. A. Sabyrtaeva[1]*, O. Oken[1], D. S. Kulbedin[1,3], D.K. Belgibaeva[1,3]

[1] «Institute of Atomic Energy» Branch of the National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan
[2] National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan
[3] NJSC «Shakarim University», Semey, Kazakhstan

** E-mail for contacts: sabyrtayeva@nnc.kz*

This study presents a comprehensive investigation of producing solid forms of liquid radioactive waste by selective sorption using perlite as a sorbent. The technological process includes impregnation of perlite with a model salt-containing liquid radioactive waste (LRW), drying to remove excess moisture, pressing with sample formation, and subsequent sintering in a muffle furnace. Sintering was carried out in the temperature range of 300–500 ºC with a holding time of 60 minutes. Microstructural analysis using optical microscopy and scanning electron microscopy revealed a transition from a highly porous structure to a denser and more cohesive microstructure with increasing sintering temperature. As the temperature rises to 400 ºC, material densification becomes clearly evident; however, at higher temperatures, a slight decrease in density is observed. The microhardness of the samples increases throughout the investigated temperature range, indicating strengthening of interparticle bonds and correlating with the microstructural analysis results. The obtained findings confirm the significant role of sintering temperature in the formation of structure and mechanical properties of perlite-based solid forms and demonstrate the potential of the proposed approach for immobilization of salt-containing liquid radioactive waste.

Keywords: *liquid radioactive waste, immobilization, perlite, selective sorption, microstructure, microhardness.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-151-159
УДК 29.15.53

БУТАН ҚЫШҚЫЛЫ/ТИМОЛ НЕГІЗІНДЕГІ ТЕРЕҢ ЭВТЕКТИКАЛЫҚ ЕРІТКІШТІҢ ГЛИЦЕРИНМЕН ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУІН АТОМДЫҚ ДЕҢГЕЙДЕ МОДЕЛЬДЕУ

Б. С. Ақылбеков[1], А. С. Аманкелдиева[1], Е. А. Амренова[1], М. Абуталип, Б. М. Сатанова[2*], Ж. К. Керімкулов[3], М. М. Кәрібаев[1]

[1] Жаңартылатын энергия зертханасы, Ұлттық зертхана Астана, Nazarbayev University, Астана, Казахстан
[2] Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Казахстан
[3] Abay Myrzakhmetov Kokshetau University, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: satanova_bm_2@enu.kz*

Аңдатпа. Биодизельдің экономикалық тиімділігі бензин сапасын нашарлататын негізгі жанама өнім болып табылатын глицеринді дұрыс алып тастауға байланысты. Қазіргі тазарту процестері энергияны көп қажет етіп немесе қайталама қалдықтарды тудыруы мүмкін, бұл жаңа, тиімді еріткіштерді жасауды қажет етеді. Бұл зерттеуде глицеринді экоптакциялау үшін бутан қышқылы/тимол негізіндегі терең эвтектикалық еріткішті (DES) бағалау үшін D3(BJ) дисперсия түзетуімен бірге B3LYP/6-311G++(d,p) деңгейіндегі тығыздық функционалы теориясы (DFT) қолданылады. Глицерин-DES кешені геометрияны оңтайландыруды, табиғи популяцияны талдауды және шекаралық орбитальды сипаттаманы қамтитын кванттық-химиялық есептеулерден өтті. Байланыс энергияларын, электростатикалық потенциал карталарын және молекулалық орбитальдарды зерттеу өзара әрекеттесудің экзотермиялық (ΔH_int = -20,3 кДж/моль) екенін көрсетеді. Дегенмен, Гиббстің еркін энергиясының оң өзгерісі (+21,9 кДж/моль) және үлкен теріс энтропия өзгерісі (-142,1 Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$) қоршаған орта жағдайындағы өзара әрекеттесудің өздігінен емес сипатын көрсетеді, ол негізінен энтальпиямен басқарылады. Зерттеу нәтижелері өзара әрекеттесу механизмдері туралы негізгі атомдық масштабтағы түсініктер береді, DES кандидаттарын таңдау үшін DFT тиімділігін көрсетеді. Бутан қышқылы/тимолдың дәл комбинациясы теориялық тұрғыдан өздігінен глицеринді кетіруге жарамсыз болса да, бұл зерттеу күшті есептеу негізін қамтамасыз етеді.

Түйін сөздер: *Тығыздық функционалы теориясы, терең эвтектикалық еріткіштер, биодизельді тазарту, молекулааралық өзара әрекеттесулер, глицеринді экстракциялау*

Кіріспе

Қазба отынынан тұрақты энергия көздеріне көшуге бағытталған жаһандық ұмтылыс биодизельді жаңартылатын энергия портфолиосының маңызды құрамдас бөлігі ретінде белгіленеді. Негізінен өсімдік майларын немесе жануар майларын трансэтерификациялау арқылы өндірілетін биодизель – көміртегі ізі аз, биологиялық ыдырайтын, улы емес балама. Дегенмен, оны өндіруге тән бір маңызды техникалық мәселе – глицериннің айтарлықтай қосалқы өнім ретінде пайда болуы, ол әдетте реакция өнімділігінің шамамен 10%-ын құрайды [1-3]. Қалдық глицерин, катализаторлар, сабындар және реакцияға түспеген спирттер сияқты басқа ластаушы заттармен бірге, тұтқырлықты арттыру, тұтану нүктелерін азайту және қозғалтқыш шөгінділері мен инжекторлық коксталуды күшейту арқылы отын сапасын нашарлатады. Нәтижесінде, халықаралық талаптарға сай стандарттар (мысалы, ASTM D6751 және EN 14214) глицерин деңгейін 0,02 салмақтық пайызға немесе одан төменге дейін төмендетуді талап етеді [2–4], бұл тиімді жоюды коммерциялық биодизельді тазартуда талқыланбайтын кезеңге айналдырады.

Дәстүрлі тазарту процедуралары негізінен сумен жууды, адсорбенттермен құрғақ жууды немесе мембраналық бөлуді қамтиды. Әртүрлі дәрежеде пайдалы болғанымен, бұл әдістердің айтарлықтай кемшіліктері бар. Сумен жуу ластанған ағынды сулардың көп мөлшерін шығарады, бұл қымбат өңдеуді қажет етеді және қоршаған ортаға қауіп төндіреді [3, 4]. Құрғақ тазалау, сусыз болғанымен, қатты қалдықтарды тудыратын және пайдалану шығындарын арттыратын тұтынылатын материалдарды пайдаланады. Мембраналық технология перспективалы болғанымен, ластану және ұзақ мерзімді тұрақтылық мәселелеріне тап болады. Бұл шектеулер жасыл химия принциптеріне негізделген жаңа, тиімді және экологиялық таза бөлу әдістеріне деген қажеттілікті көрсетеді.

Бұл жағдайда терең эвтектикалық еріткіштер (deep eutectic solvent, (DES)) үлкен экстракциялық әлеуеті бар дизайнерлік еріткіштердің революциялық класы ретінде пайда болды. DES әдетте сутектік байланыс донорын (hydrogen bond donor (HBD)) және сутектік байланыс акцепторын (hydrogen bond acceptor (HBA)) дәл молярлық қатынаста біріктіру арқылы жасалады, бұл жеке компоненттерге қарағанда айтарлықтай төмен балқу температурасы бар сұйық комбинацияны құрайды [4]. Олардың реттелетін физика-химиялық ерекшеліктері, төмен бу қысымы, тұтанбайтындығы

және жиі биологиялық ыдырайтын және арзан ингредиенттері оларды тұрақты инженерлік қолданбалар үшін өте қолайлы етеді.

Сондай-ақ, терең эвтектикалық еріткіштерді биодизельді глицериннен тазартуда қолдану бойынша шетелдік зерттеушілердің жұмыстары да бар. Мысалы, Сандер және авторлары (2024) холинхлориді–этиленгликоль негізіндегі DES көмегімен үздіксіз колонкалық экстракциялау арқылы глицеринді тиімді жоюға болатынын көрсетті [5]. Анджелович және авторлары (2022) микроэкстракторда ChCl:Gly (1:3) құрамды DES ең жоғары экстракциялық тиімділікке ие екенін дәлелдеді [6]. Хайян және авторлары (2022) төрттік аммоний тұзы негізіндегі DES көмегімен көлемді сұйық мембрана әдісін қолданып, глицеринді оңтайлы жағдайда (тұз:глицерин молярлық қатынасы 1:2, DES:FAME 1:1, 200 айн/мин, 4 сағат) тиімді шығаруға қол жеткізді [7]. Бұл зерттеулердің нәтижелері DES дәстүрлі ыстық сумен тазарту әдістерімен салыстырғанда глицеринді толықтай жоюға мүмкіндік беретінін және халықаралық стандарттарға (EN 14214, ASTM D6751) сай биодизель сапасына қол жеткізетінін көрсетеді. Осыған қарамастан, DES компоненттері мен глицерин арасындағы өзара әрекеттесулердің атомдық деңгейдегі механизмдері әлі де жеткілікті түрде зерттелмеген. Сондықтан оңтайлы еріткіш жүйелерін рационалды жобалау үшін DES ішіндегі глицериннің ерітілуін тудыратын негізгі өзара әрекеттесулерді болжамды, атомдық деңгейде түсіну қажет.

DES-ті биодизель компоненттеріне (май қышқылының метил эфирлері) қарағанда глицеринге жоғары аффинділік болуы керек, оларды селективті түрде алу үшін. DES кандидаттарын эксперименттік скринингтен өткізу мүмкін болғанымен, бұл уақытты және ресурстарды көп қажет етуі мүмкін. Сондықтан оңтайлы еріткіш жүйелерін рационалды жобалау үшін DES ішіндегі глицериннің ерітілуін тудыратын негізгі өзара әрекеттесулерді болжамды, атомдық деңгейде түсіну қажет.

Осы бағытта біздің топтың бұрынғы зерттеулері терең эвтектикалық еріткіштердің (DES) түзілу механизмдерін және олардың табиғи газдан күкіртсутекті тазартудағы қолданылуын молекулалық динамика және ab initio есептеулері арқылы сәтті сипаттаған болатын. Атап айтқанда, капролактам негізіндегі DES үшін алынған нәтижелер сутектік байланыстар мен иондық әрекеттесулердің балқу температурасының төмендеуіне әсерін атомдық деңгейде көрсетті. Бұл тәжірибе бізге биодизельден глицеринді кетіруге арналған бутан қышқылы/тимол DES жүйесін зерттеуге берік есептеу негізін қамтамасыз етеді [8].

Есептеу химиясы, әсіресе тығыздық функционалы теориясы (density functional theory (DFT)), бұл мақсат үшін тиімді және маңызды құрал болып табылады. DFT молекулалық құрылымдарды, өзара әрекеттесу энергияларын, электрлік сипаттамаларын және реакция механизмдерін кванттық механикалық масштабта дәл зерттеуге мүмкіндік береді [9–12]. DFT зерттеушілерге глицерин-DES кешенінің тұрақтылығы мен селективтілігін анықтайтын бірегей сутектік байланыс желілерін, заряд алмасу оқиғаларын және орбиталық өзара әрекеттесулерді түсіндіруге мүмкіндік береді [13]. Мұндай түсініктерді тек тәжірибе арқылы алу мүмкін емес дерлік, бірақ олар синтез бен сынақтан бұрын қызықты кандидаттарды ұсыну арқылы еріткішті ашу процесін айтарлықтай жеделдете алады.

Бұл жұмыстың мақсаты - глицерин мен бутан қышқылынан (HBD ретінде) және тимолдан (HBA ретінде) тұратын жаңа DES арасындағы өзара әрекеттесуді модельдеу және зерттеу үшін DFT есептеуін пайдалану. Негізгі мақсаттар: (1) глицерин-DES молекулалық кластерінің геометриясын оңтайландыру; (2) өздігінен пайда болатындықты және қозғаушы күштерді бағалау үшін өзара әрекеттесудің термодинамикалық параметрлерін (энтальпия, Гиббстің еркін энергиясы, энтропия) есептеу және талдау; (3) шекаралық молекулалық орбитальдар (highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO)), электростатикалық потенциалды (electrostatic potential (ESP)) бейнелеу және табиғи байланыс орбитальдарын (natural bond orbital (NBO)) талдау арқылы электрондық құрылымды сипаттау; және (4) тербеліс спектрлерін (infrared (IR), Раман) есептеу. Бұл зерттеу атомдық масштабтағы өзара әрекеттесу механизмдерін зерттеу арқылы бутан қышқылы/тимол DES тиімділігінің немесе шектеулерінің негізгі негіздемесін белгілеуге бағытталған.

Әдіснама

Барлық кванттық-химиялық модельдеулер Gaussian 16 бағдарламалық жасақтама жиынтығында енгізілген DFT қолдану арқылы жүргізілді. Гибридті B3LYP (Becke, 3-параметрлі, Ли-Ян-Парр) алмасу-корреляциялық функционал 6-311G++(d,p) Pople стиліндегі базалық жиынтықпен бірге қолданылды. Бұл комбинация электронды корреляцияның теңгерімді және сенімді өңделуін қамтамасыз етеді, бұл оны сутектік байланыс пен полярлық өзара әрекеттесуді қамтитын жүйелер үшін өте қолайлы етеді, ал ауыр атомдар мен сутегідегі диффузиялық функциялар ковалентті емес өзара әрекеттесулер мен аниондық түрлерді дәл модельдеу үшін өте маңызды. Жоғары сандық дәлдікке қол жеткізу үшін барлық геометрияны оңтайландыру және жиілік есептеулері қатаң конвергенция табалдырықтары бойынша жүргізілді. SCF тәсілі 10^{-8} Хартри энергия конвергенция табалдырығын пайдаланады. Молекулалық құрастыру және еріткіш-еріген зат өзара әрекеттесуіндегі

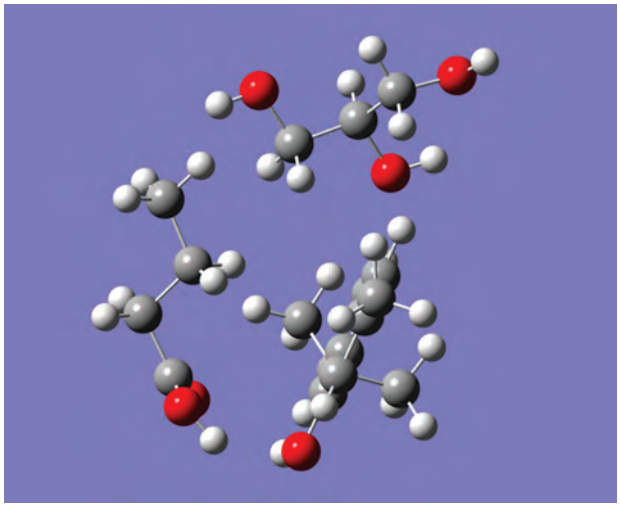
ван-дер-Ваальс күштерінің маңыздылығын ескере отырып, стандартты DFT функционалдарымен жиі бағаланбайтын ұзақ қашықтықтағы дисперсия әсерлерін есепке алу үшін Бекке-Джонсон (BJ) демпферлеуімен эмпирикалық Гриммнің D3 дисперсия түзетуі қолданылды. Потенциалды энергия бетінде шынайы минимумдардың болуын растау (ойдан шығарылған жиіліктер жоқ) және 298,15 К және 1 атм кезінде нөлдік нүктелік энергия түзетулері мен термодинамикалық қасиеттерді (энтальпия, Гиббстің еркін энергиясы және энтропия) есептеу үшін барлық оңтайландырылған құрылымдарда діріл жиілігін талдау жүргізілді. Электрондық құрылым мен байланыс қасиеттерін мұқият зерттеу үшін интеграцияланған NBO 7.0 бағдарламасы пайдаланылды. Бұл кешен ішіндегі донор-акцепторлық өзара әрекеттесуден туындайтын атомдық зарядтарды, заряд алмасуын және екінші ретті тұрақтандыру энергияларын анықтауға мүмкіндік берді.

Молекулалық электростатикалық потенциал (MEP) карталары Gaussian 16 бағдарламасында оңтайландырылған геометриялар негізінде B3LYP/6-311G++(d,p) теориялық деңгейінде есептелді. MEP карталары ядролар мен электрондардың кеңістікте таралуынан туындайтын электростатикалық потенциалдың үш өлшемді бетін көрсетеді, мұнда қызыл түс теріс (электронға бай), көк түс оң (электронға кедей) потенциалды білдіреді. Барлық карталар GaussView 6.0 бағдарламасының көмегімен визуализацияланды.

Термодинамикалық шамаларды есептеу үшін келесі формулалар қолданылды: H = EE + ΔH_терм, G = EE + ΔG_терм, ΔH_int = H_кешен - (H_DES + H_глицерин), және ΔG_int = G_кешен - (G_DES + G_глицерин). DES үшін EE+ΔH = -772,3933 Хартри, EE+ΔG = -772,46657 Хартри; глицерин үшін EE+ΔH = -344,79157 Хартри, EE+ΔG = -344,83139 Хартри; кешен үшін EE+ΔH = -1117,1926 Хартри, EE+ΔG = -1117,2896 Хартри. Осы мәндер негізінде ΔH_int = -20,3 кДж/моль және ΔG_int = +21,9 кДж/моль анықталды.

Нәтижелер мен талқылау

Глицерин-DES кешенінің оңтайландырылған құрылымы (1-сурет) олардың молекулалық өзара әрекеттесуінің табиғаты мен мүмкіндігін көрсетеді. Құрылым жақсы анықталған сутектік байланыс желісін көрсетеді, глицериннің гидроксил (-OH) топтары негізгі байланыс орындары болып табылады. Бутан қышқылының карбон қышқылы тобы және тимолдың фенолдық -OH осы глицерин гидроксилдерімен тікелей әрекеттеседі, бірқатар молекулааралық сутектік байланыстарды түзеді. Бұл H-байланыс кешеннің дамуын қозғайтын негізгі когезия күші болып табылады.

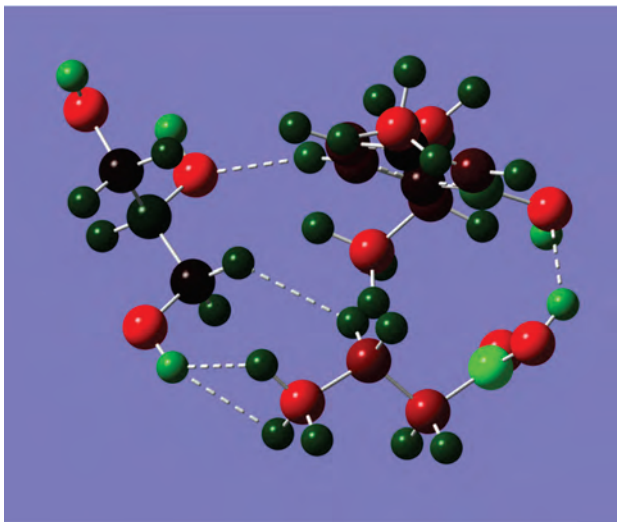


Сурет 1. Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдың комплексациясының оңтайландырылған құрылымы. Атомдардың белгіленуі: көміртек (C) – сұр, сутек (H) – ақ, оттек (O) – қызыл. Құрылым глицериннің гидроксил топтары мен DES компоненттері (бутан қышқылы және тимол) арасындағы сутектік байланыстарды (үзік сызықтармен көрсетілген) көрсетеді

Энергетикалық тұрғыдан алғанда, бұл геометрия өзара әрекеттесудің есептелген экзотермиялық энтальпиясына (-20,3 кДж/моль) сәйкес келеді. Қолайлы энтальпия осы көптеген H-байланыстардың пайда болуы энергияны босатып, кешенді тұрақтандыратынын көрсетеді. Геометрия қолайсыз энтропия өзгерісіне (-142,1 Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$) көрнекі түсініктеме береді. Кешен өте ұйымдасқан, глицерин H-байланыс желісі арқылы DES-ке қатысты дәл бағытта «құлыпталған». Кешен түзілу екі молекула үшін де трансляциялық және айналу еркіндігінің айтарлықтай жоғалуына әкеледі, бұл үлкен теріс энтропия (ΔS) мәніне әкеледі. Өзара әрекеттесу энтальпиялық тұрғыдан тиімді болғанымен, айтарлықтай энтропиялық шығын оң ΔG (+21,9 кДж/моль) әкеледі, бұл байланысты қалыпты жағдайларда өздігінен емес етеді. Оңтайландырылған құрылымның бұл талдауы термодинамикалық деректерді тікелей қолдайды және болашақ DES кандидаттары үшін негізгі жобалау критерийін атап көрсетеді: күшті энтальпиялық тұрақтандыру (H-байланыс арқылы) және энтропиялық шығындарды азайту арасындағы тепе-теңдікті сақтау, мүмкін, икемді немесе онша қатты емес байланыстыру орындарын қамтамасыз ететін еріткіш компоненттері арқылы.

Глицерин-DES кешенінің табиғи заряд таралу картасы (2-сурет) байқалған өзара әрекеттесудің электростатикалық қозғаушы күштері туралы құнды ақпарат береді. Молекулалық жиынтық белгілі бір полярлықты көрсетеді. Тимол компоненті, әсіресе фенолдық-OH тобынан алынған оттегі атомы, айтарлықтай теріс зарядқа ие (қызыл аймақтар), бұл

оның күшті сутектік байланыс акцепторы ретіндегі рөлін көрсетеді. Керісінше, DES глицериніндегі де, бутан қышқылы компонентіндегі де гидроксил топтарының сутек атомдары әртүрлі оң зарядтарға ие (жасыл/көк аймақтар), бұл олардың сутектік байланыс берушілер екенін көрсетеді.

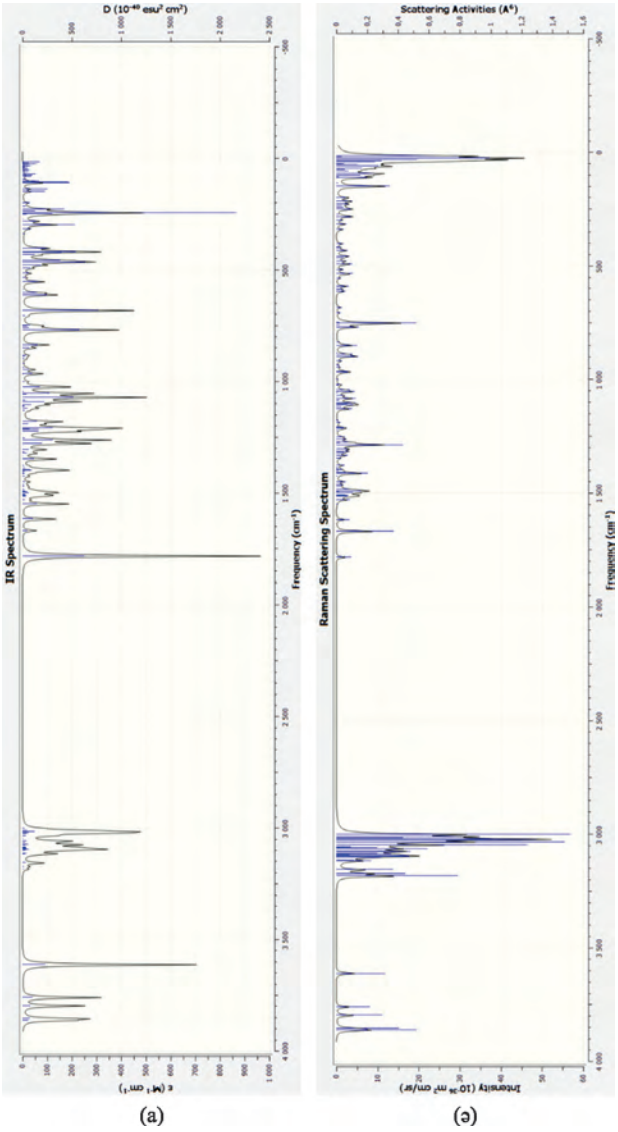


Сурет 2. Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдын комплексациясының зарядтарының таралуы. Суретте қызыл түс теріс электростатикалық потенциалды (электрон тығыздығы жоғары аймақтар), көк түс оң потенциалды (электрон тығыздығы төмен аймақтар), ал жасыл түс бейтарап аймақтарды білдіреді. Атомдардың белгіленуі: көміртек (С) – сұр, сутек (Н) – ақ, оттек (О) – қызыл. Электростатикалық потенциал түстері: қызыл – теріс потенциал (электрон тығыздығы жоғары), көк – оң потенциал (электрон тығыздығы төмен), жасыл – бейтарап аймақ

2-суретте берілгендей, теріс заряд (қызыл) негізінен бутан қышқылының карбонилді оттегілерінде (–С=О) және тимолдың фенолдық оттегісінде шоғырланған, бұл олардың сутектік байланыс акцепторы ретіндегі рөлін көрсетеді. Оң заряд (көк) глицериннің, бутан қышқылының және тимолдың гидроксил топтарының сутегі атомдарында орналасқан, бұл олардың сутектік байланыс доноры екенін білдіреді. Қызыл және көк аймақтардың кеңістіктегі жақын орналасуы молекулааралық тартылыс күштерін және сутектік байланыстардың түзілуіне қолайлы жағдайды көрсетеді.

Бұл толықтырушы зарядтың таралуы біркелкі емес, керісінше өзара әрекеттесу интерфейсіне стратегиялық тұрғыдан бағытталған, нәтижесінде күрделі дамуды басқаратын айқын электростатикалық «ландшафт» пайда болады. Тимол оттегісінің және бутан қышқылының карбонил оттегісінің теріс аймақтары глицерин гидроксилдерінің оң зарядталған сутегі атомдарына жақын орналасқан. Бұл туралау өте қолайлы электростатикалық тартылысты тудырады, ол молекулаларды біріктіретін бастапқы қозғаушы күш ретінде қызмет етеді және оңтайлы пішінде көрсетілген мамандандырылған сутектік байланыс желісін құруға көмектеседі (1-сурет). Зерттеу кешен түзілу кезінде, атап айтқанда, электронға бай тимол сақинасы мен оттегі орындарынан сутектік байланысқа қатысатын электрон жетіспейтін сутек атомдарына зарядтың ауысуының бар екенін растайды.

Сонымен қатар, заряд картасы осы өзара әрекеттесулердің негізінде жатқан парциалды атомдық зарядтарды сандық түрде анықтайтын Табиғи популяциялық талдаудың (ТПТ) нәтижелерін растайды. Зарядтың бөліну шамасы молекулааралық күштер әлсіз дисперсия күштерімен емес, күшті, бағытталған электростатикалық тартылыс күштерімен қозғалатын



Сурет 3. (а)Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдын комплексациясының Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектрі , (ә) Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдын комплексациясының Раман спектроскопиясы

полярлық кешен ұғымын қолдайды. Қорытындылай келе, зарядтың таралуы өзара әрекеттесудің экзотермиялық энтальпиясының тікелей электрондық негіздемесін ұсынады, бұл DES компоненттері мен глицериннің комплементарлық полярлығы олардың нақты және энергетикалық тұрғыдан қолайлы байланысын қалай реттейтінін көрсетеді, дегенмен жалпы процесс энтропиялық шектеулерге байланысты термодинамикалық тұрғыдан өздігінен емес.

Глицерин-DES кешенінің есептелген Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектрі (3а-сурет) тербелмелі саусақ ізі ретінде әрекет етеді, бұл ерекше функционалды топтарды анықтауға мүмкіндік береді және кешеннің түзілуі үшін маңызды сутектік байланыс өзара әрекеттесулерінің дәлелдерін береді. Спектр қызықтыратын маңызды орындарды көрсетеді. Оқшауланған глицерин немесе DES компоненттерімен салыстырғанда, бұл жолақ айтарлықтай кеңейіп, төменгі толқындық сандарға ауысады, бұл күшті молекулааралық сутектік байланыстың классикалық спектроскопиялық көрсеткіші болып табылады. Бұл глицерин мен DES гидроксил топтарының (тимолдың -OH және бутан қышқылының -COOH) сутектік байланыс желісінде белсенді қатысатынын көрсетеді, бұл оңтайлы геометрияға негізделген құрылымдық түсіндірмені қолдайды.

1700-1750 $см^{-1}$ маңындағы айқын, өткір сигнал бутан қышқылындағы карбон қышқылы тобының карбонилді (C=O) созылу тербелісін көрсетеді. Оның нақты орналасуы мен қарқындылығы жергілікті электрондық ортаға байланысты. Бос қышқылмен салыстырғанда кешендегі осы шыңның түріндегі айтарлықтай ығысу немесе модификация оның сутектік байланысқа акцептор ретінде (C=O···H-O) немесе электрон тығыздығының бұзылуы арқылы қатысатынын көрсетуі мүмкін. Саусақ ізі аймағындағы қосымша шыңдар (1500-500 $см^{-1}$) тимолдың C-H иілуіне, C-O созылуына және ароматты сақина тербелістеріне сәйкес келеді.

Глицерин-DES кешенінің модельденген Раман спектрлері (3ә-сурет) кешеннің құрылымдық тұтастығын және молекулааралық өзара әрекеттесулері туралы ақпарат береді. Раман спектроскопиясы симметриялы тербелістер мен поляризация өзгерістеріне өте сезімтал, бұл ИҚ-белсенді режимдерге қарағанда ерекше перспектива береді. Спектрде белгілі бір химиялық тербелістерге сәйкес келетін айқын, өткір шыңдар бар. ~1650-1750 $см^{-1}$ аралығындағы көрнекті сигнал бутан қышқылындағы карбон қышқылы тобының C=O созылу режимін көрсетеді. Сутектік байланыс ортасы бұл шыңның дәл жиілігі мен қарқындылығын өзгерте алады; оның болуы карбонил тобының тұтастығын көрсетеді, ал оның электрон тығыздығы глицериннің гидроксил топтарының жақындығымен өзгертілуі мүмкін.

2800-3100 $см^{-1}$ диапазонындағы шыңдар бутан қышқылының, глицериннің және тимолдың метил/изопропил топтарының алкил тізбектерінен C-H болып табылады. Тимолдың хош иісті сақина тербелістерін 600-1600 $см^{-1}$ аралығындағы бөлек жолақтар ретінде байқауға болады, оның ішінде C-C созылу режимдері бар. Бұл саусақ іздері шыңдарының кешенді спектрде жақсы анықталғаны жеке компоненттердің негізгі құрылымдарының сақталғанын көрсетеді. Маңыздысы, оқшауланған молекулалардың спектрлерімен салыстырғанда толқын санының шамалы ауытқулары немесе нақты жолақтардың салыстырмалы қарқындылығының өзгеруі молекулааралық өзара әрекеттесулер үшін сезімтал сенсор ретінде қызмет етеді. Бұл өзгерістер сутектік байланыс кешенінің пайда болуынан туындаған күш тұрақтыларының және электрондардың таралуының өзгеруінің тікелей спектроскопиялық нәтижесі болып табылады. Нәтижесінде, Раман спектрі Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектрі деректерімен бірге кешеннің жасалуын күшті эксперименттік (in silico) растайды және осы супрамолекулалық жинақтың тербелмелі динамикасына дәл түсінік береді.

1-кестеде оңтайландырылған глицерин-DES кешені үшін термодинамикалық параметрлер көрсетілген, олар өзара әрекеттесудің тұрақтылығы мен практикалық тиімділігін түсінуге сандық негіз береді. Жорамал жиіліктердің болмауы (0 $см^{-1}$) оңтайландырылған құрылымның тұрақты екенін және өтпелі күйді емес, потенциалдық энергия бетіндегі нақты минимумды көрсететінін көрсетеді. Есептелген термиялық түзетулер стандартты жағдайларда (298,15 К, 1 атм) негізгі энергетикалық сипаттамаларды береді. Электрондық энергия (EE = -1117,6793

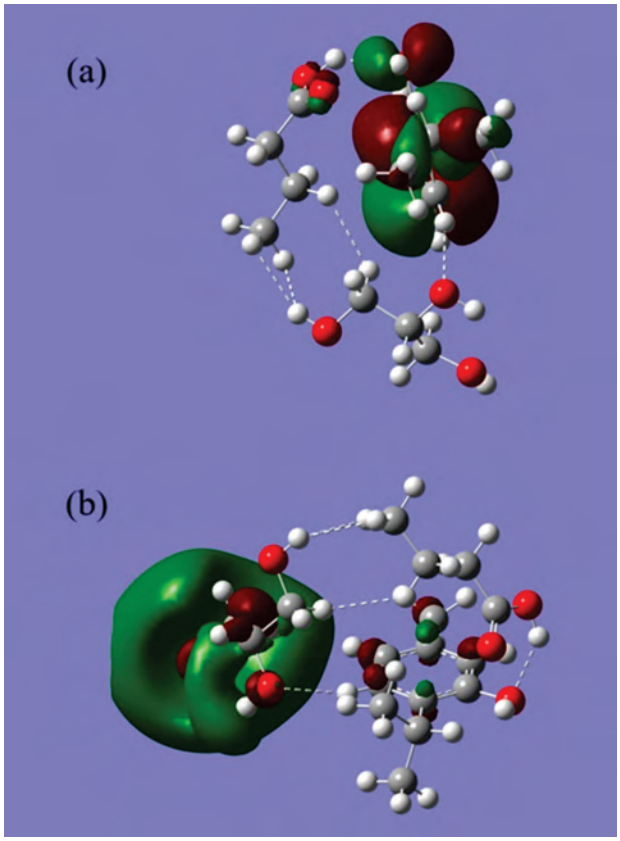
1-кесте. Оңтайландырылған терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдың комплексациясының термодинамикалық есептеу мәндері.

Параметрлер	Мәні	Өлшем бірлігі
Температура	298.15	K
Қысым	1	atm
Жиілік масштабтау коэффициенті	1.0	—
Электрондық энергия (ЭЭ)	−1117.6793	Hartree
Нөлдік нүктелік энергия түзетуі	0.455835	Hartree
Энергияға термиялық түзету	0.485776	Hartree
Энтальпияға термиялық түзету	0.48672	Hartree
Еркін энергияға термиялық түзету	0.389757	Hartree
ЭЭ + Нөлдік нүктелік энергия	−1117.2235	Hartree
ЭЭ + Энергияға термиялық түзету	−1117.1936	Hartree
ЭЭ + Энтальпияға термиялық түзету	−1117.1926	Hartree
ЭЭ + Еркін энергияға термиялық түзету	−1117.2896	Hartree
Термиялық энергия (E)	304.829	$ккал \cdot моль^{-1}$
Жылу сыйымдылығы (Cv)	104.75	$кал \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$
Энтропия (S)	204.076	$кал \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$

Хартри) кешеннің ішкі электрондық тұрақтылығын білдіреді.

Бұл модификациялар негізгі термодинамикалық потенциалдарды қамтамасыз етеді. Кешеннің энтальпиясы (EE + ΔH = -1117,1926 Хартри) және Гиббстің еркін энергиясы (EE + ΔG = -1117,2896 Хартри) өздігінен пайда болудың негізгі көрсеткіштері болып табылады. Энтальпия айтарлықтай теріс болса, бұл энергетикалық тұрақтануды көрсетеді, ал Гиббстің еркін энергиясы оқшауланған компоненттердің қосындысымен салыстырғанда оң (аз теріс) болса, кешен түзілудің термодинамикалық салдарын ашады.

Өзара әрекеттесу энтальпиясы (ΔH_int = -20,3 кДж/моль) сутектік байланыстың түзілуінің экзотермиялық сипатын растайды, бұл байқалған қолайлы электростатикалық өзара әрекеттесулермен үйлеседі. Дегенмен, Гиббстің еркін энергиясының өзара әрекеттесуі (ΔG_int = +21,9 кДж/моль) оң, бұл кешен түзілудің қарапайым жағдайларда өздігінен жүрмейтінін көрсетеді. Есептелген энтропия (кешен үшін S = 204,076 кал·моль$^{-1}$·K^{-1}) және өзара



Сурет 4. Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдың комплексациясының (a) HOMO (b) LUMO орбитальдары. Атомдардың белгіленуі: көміртек (C) – сұр, сутек (H) – ақ, оттек (O) – қызыл. Орбиталь фазалары: жасыл/қызыл түстер толқындық функцияның әртүрлі фазаларын білдіреді. HOMO негізінен тимолдың ароматты сақинасы мен фенолдық оттегінде локализацияланған, ал LUMO тимол мен глицерин арасында делокализацияланған

әрекеттесудің энтропия өзгерісінен алынған (ΔS_int ≈ -142,1 Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}) бұл тұжырымды тікелей түсіндіреді. Теріс ΔS мәнінің айтарлықтай болуы кешен түзілуі кезінде молекулалық еркіндік дәрежелерінің айтарлықтай жоғалуын көрсетеді, себебі бұрын тәуелсіз болған глицерин мен DES молекулалары бірыңғай, реттелген супрамолекулалық бірлікке түсіп қалады. Осылайша, қолайсыз энтропиялық айыппұл (-TΔS) қолайлы энтальпиялық пайдадан (ΔH) асып түседі, нәтижесінде оң ΔG пайда болады. Бұл термодинамикалық профиль маңызды жобалау міндетін көрсетеді: DES өздігінен глицерин алу үшін тиімді болуы үшін оның компоненттері күшті энтальпиялық тұрақтандыруды қамтамасыз ететіндей етіп жасалуы керек, сонымен қатар байланыстырудың энтропиялық құнын азайтады, мүмкін икемді немесе алдын ала ұйымдастырылған құрылымдар арқылы.

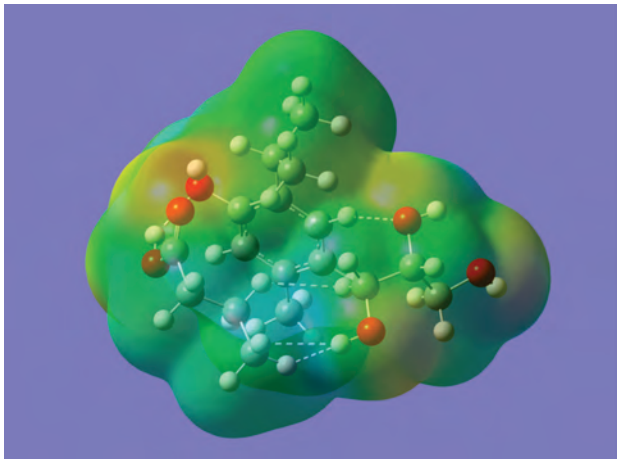
Глицерин-DES кешенінің, атап айтқанда, ең жоғары орналасқан молекулалық орбиталь (HOMO) және ең төмен орналасқан молекулалық орбиталь (LUMO) (4-сурет) шекаралық молекулалық орбитальды зерттеуі супрамолекулалық жинақтың электрондық құрылымы мен реактивтілігіне жарық түсіреді. HOMO негізінен тимол компонентінің ароматты сақинасында және фенолдық оттегісінде кездеседі. Бұл локализация тимол кешендегі негізгі электрон доноры екенін көрсетеді, оның π-жүйесі және жалғыз жұптары электрофильді шабуыл немесе заряд тасымалдау өзара әрекеттесуі үшін химиялық тұрғыдан ең қолжетімді орындар болып табылады.

Керісінше, LUMO бір компонентпен шектелмейді, ол тимол мен глицерин молекулаларында да байқалады. LUMO-ның бұл делокализациясы электрондарды қабылдайтын төмен орналасқан виртуалды орбитальға молекулааралық өзара әрекеттесу әсер ететінін білдіреді. Глицерин мен тимол арасындағы электрлік өзара әрекеттесу бос орбитальдардың энергиялық және кеңістіктік қасиеттерін өзгертеді, нәтижесінде кешеннің интерфейсін қамтитын ортақ акцепторлық аймақ пайда болады. Кешен үшін болжамды HOMO-LUMO энергия алшақтығы 5,67 эВ құрайды. Бұл сан жүйенің химиялық тұрақтылығы мен кинетикалық инерттілігін білдіреді; мұндай өлшемдегі алшақтық кешеннің орташа тұрақты екенін және қоршаған орта жағдайында аса реактивті емес екенін көрсетеді. Ең бастысы, HOMO-ның кеңістіктік бөлінуі (тимолда) және LUMO-ның ішінара делокализациясы (тимол мен глицерин арқылы) электрондық қозу кезінде молекулаішілік зарядтың берілуінің дәрежесін көрсетеді. Бұл зарядтың берілуі сутектік байланыс өзара әрекеттесуінің тікелей электрондық көрінісі болып табылады, онда донордан (тимол, HOMO) электрон тығыздығы глицерин бар акцепторлық орындарға ішінара делокализацияланады.

Глицерин-DES кешенінің молекулалық электростатикалық потенциал (MEP) картасы (5-су-

рет) молекула бетіндегі зарядтың таралуын толық және көрнекі түрде интуитивті түрде бейнелейді, молекулааралық өзара әрекеттесуді басқаратын электростатикалық ландшафтты тікелей көрсетеді. Картада өзгеретін электрлік потенциалдың дискретті аймақтары көрсетілген: көрнекті қызыл аймақтар (теріс потенциал) оттегі атомдарының үстінде, әсіресе бутан қышқылының карбонилді оттегісі мен тимолдың фенолдық оттегісі орналасқан. Бұл бұл орындардың жоғары электрон тығыздығына ие және тиімді сутектік байланыс акцепторлары ретінде әрекет ететінін анықтайды. Қарама-қарсылық ретінде, тығыз көк дақтар (оң потенциал) гидроксил топтарының сутегі атомдарын глицерин, бутан қышқылы және тимолға орап, олардың күшті сутектік байланыс провайдерлері екенін көрсетеді.

MEP картасы жақсартылған пішінге күшті көрнекі сәйкестікті қамтамасыз етеді (1-сурет). DES-тегі қызыл (теріс) аймақтар мен глицериндегі көк (оң) аймақтардың тығыз физикалық жақындығы күрделі түзілуді ынталандыратын толықтырушы электростатикалық «құлыптау және кілт» сәйкестігін көрсетеді. Комплементарлық полярлық молекулаларды туралайтын және кешеннің тұрақтылығының негізі болып табылатын көптеген O-H···O сутектік байланыстарының дамуын жеңілдететін негізгі күш болып табылады. Сонымен қатар, карта табиғи зарядтың таралуын зерттеуді (5-сурет) молекулалық ван-дер-Ваальс бетінде көрсету арқылы қолдайды, бұл парциалды зарядтардың тартымды өрісті қалыптастыру үшін үш өлшемде қалай материалданатынын көрсетеді. Жалпы MEP үлгісі өзара әрекеттесудің негізінен электростатикалық және полярлық екенін, нақты нуклеофильді және электрофильді учаскелері бар екенін көрсетеді. Бұл электростатикалық комплементарлық оң (теріс) өзара әрекеттесу энтальпиясының негізгі себебі болып табылады, себебі ол молекулалар қосылған кезде потенциалдық энергияны азайтады. Негізінде, MEP картасы жұмыс істеп тұрған молекулааралық күштердің тікелей графикалық дәлелі ретінде әрекет етеді, молекулалардың неліктен байқалған нақты конфигурацияда байланысатынын түсіндіреді және өзара әрекеттесудің энтальпиялық түрде басқарылатыны туралы термодинамикалық қорытындыны күшейтеді, бұл оның өздігінен болуын шектейтін энтропиялық шектеулерге қарамастан.



Сурет 5. Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдың комплексациясының молекулалық электростатикалық картасы. Атомдардың белгіленуі: көміртек (C) – сұр, сутек (H) – ақ, оттек (O) – қызыл. Электростатикалық потенциал түстері: қызыл – теріс (электронға бай), сары – аздап теріс, жасыл – бейтарап, көк – оң (электронға кедей). Ең теріс аймақтар оттегі атомдарында, ең оң аймақтар гидроксил сутектерінде орналасқан

Біздің DFT нәтижелеріміз әдебиеттегі эксперименталды зерттеулермен салыстырғанда басқаша сипатта (кесте 2). Сандер, Анджелович және Хайян жұмыстары ChCl негізіндегі DES жоғары

Кесте 2. Биодизельді глицериннен тазартуда терең эвтектикалық еріткіштерді (DES) қолдану және оларды осы зерттеу нәтижелерімен салыстыру

Зерттеу	Әдіснама	Негізгі нәтижелер	Осы зерттеумен салыстыру
Сандер және т.б. (2024) [5]	Холинхлориді–этиленгликоль DES көмегімен үздіксіз колонкалық экстракция	Оңтайландырылған пульсация жиілігі мен DES:биодизель массалық қатынасы арқылы экстракция тиімділігі артты; болат пластиналар өнімділікті жақсартады	Олар эксперименттік оңтайландыруға баса назар аударса, біз DFT арқылы атомдық деңгейдегі өзара әрекеттесу механизмдерін зерттедік
Анджелович және т.б. (2022) [6]	Микроэкстракторда әртүрлі DES қолданып биодизельді тазартуды оңтайландыру	Экстракция тиімділігіне әсер ететін негізгі физика-химиялық қасиеттер анықталды; ең жоғары тиімділік ChCl:Gly (1:3) кезінде	Олар физика-химиялық қасиеттерді зерттесе, біз электрондық құрылым мен шекаралық орбитальдарды (HOMO-LUMO) талдадық
Хайян және т.б. (2022) [7]	Төрттік аммоний тұзы негізіндегі DES көмегімен көлемді сұйық мембрана (BLM)	Оңтайлы жағдайда (тұз:глицерин 1:2, DES:FAME 1:1, 200 айн/мин, 4 сағат) глицеринді кетіруге қол жеткізілді	Олар эксперименттік оңтайлы жағдайларды анықтаса, біз бұл DES-тің глицеринмен өздігінен әрекеттеспейтінін (ΔG>0) теориялық тұрғыдан көрсеттік
Смирнов және т.б. (2022) [14]	Холинхлориді негізіндегі DES көмегімен этанол мен этилформиатты бөлу, сұйықтық-сұйықтық тепе-теңдік және NRTL теңдеуін модельдеу	DES азеотропты бөлуде жоғары селективтілік пен үлестірім коэффициенттерін көрсетті, эксперименттік нәтижелер теориялық модельдермен жақсы сәйкеседі	Біздің жұмысымыз да теориялық (DFT) болғанымен, біз нақты глицерин-DES байланысу энергиялары мен термодинамикасын есептедік

тиімділігін көрсетсе, біздің бутан қышқылы/тимол DES термодинамикалық тұрғыдан өздігінен емес екенін анықтадық (ΔG>0). Дегенмен, біздің атомдық деңгейдегі механизмдерді түсінуіміз болашақта тиімді DES жобалауға теориялық негіз береді.

Қорытынды

Бұл кең ауқымды DFT талдауы бутан қышқылы/тимол негізіндегі терең эвтектикалық еріткіш (DES) мен глицериннің өзара әрекеттесу механизмдеріне атомдық масштабтағы іргелі түсініктер береді. Оңтайландырылған геометрия компоненттер арасындағы көптеген O-H···O өзара әрекеттесулері арқылы пайда болатын күшті, ерекше ковалентті емес байланысты растайтын жақсы анықталған, сутектік байланысқан желіні көрсетеді. Бұл құрылымдық зерттеу спектроскопиялық модельдеумен (Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектрі және Раман) расталады, олар сутектік байланыспен және кешеннің түзілуіменбайланыстыерекшеөзгерістердіанықтайды. Өзара әрекеттесу комплементарлы зарядтың таралуы мен молекулалық электростатикалық потенциал картасында көрініп тұрғандай, күшті электростатикалық және сутектік байланыс күштеріне байланысты қолайлы экзотермиялық энтальпия өзгерісіне ие (ΔHint ≈ -20,3 кДж/моль). Дегенмен, бұл процесс стандартты жағдайларда энтропияның айтарлықтай, қолайсыз ығысуына байланысты өздігінен емес деп саналады (ΔSint = -142,1 Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}), нәтижесінде Гиббстің еркін энергиясының оң өзгеруіне әкеледі (ΔGint ≈ +21,9 кДж/моль). Бұл жоғары құрылымды кешен түзілуі молекулалық қозғалысты шектеу арқылы энтальпиялық пайдадан асып түсетін айтарлықтай энтропиялық айыппұл салатынын көрсетеді. Электрондық құрылымды зерттеу өзара әрекеттесудің сипатын көбірек түсіндіреді. Шекаралық орбиталық талдау тимолдағы HOMO локализациясын және интерфейстегі LUMO делокализациясын анықтайды, бұл заряд тасымалдау қасиеттерін білдіреді, ал HOMO-LUMO саңылауы 5,67 эВ орташа тұрақтылықты көрсетеді. Жалпы алғанда, бұл зерттеулер нақты бутан қышқылы/тимол DES глицеринмен айтарлықтай әрекеттессе де, оны өздігінен экстракциялау үшін практикалық қолдану термодинамикалық тұрғыдан шектеулі екенін көрсетеді. Нәтижесінде, бұл зерттеу болашақ DES скринингі үшін негізгі жобалау талабын белгілейді: тиімді еріткіштер сутектік байланыс сияқты өзара әрекеттесулер арқылы тиісті энтальпиялық тұрақтандыруды қамтамасыз ету және онымен байланысты энтропиялық шығындарды төмендету арасында оңтайлы тепе-теңдікті сақтауы керек. Геометрияны оңтайландыруды, термодинамикалық талдауды және электрондық қасиеттерді есептеуді қамтитын тексерілген есептеу құрылымы биоотынды өңдеудің озық үлгілеріне арналған келесі буын, тапсырмаға тән еріткіштерді in silico дизайны мен рационалды таңдауы үшін қуатты және тиімді хаттама болып табылады.

Қаржыландыру:

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің AP27511369 «Биодизельден глицеринді кетіруге арналған жаңа еріткіштерді көп масштабты модельдеу және тәжірибелік зерттеу» нөмірлі гранты аясында жүзеге асырылды.

Әдебиеттер тізімі

1. Булгаков С. В. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ТРАНСПОРТЕ // Прогрессивные технологии и процессы. – 2017. – С. 42-46.
2. Систер В. Г. Технология получения биодизельного топлива и грин-дизеля //Труды НАМИ. – 2010. – №. 243. – С. 53-55.
3. Ткач В. В., Шевцов С. А. Линия производства биодизельного топлива. – 2018.
4. Рогожин А. Е. и др. Анализ рынка биодизельного топлива в мире и Российской Федерации //НАУКА РОССИИ: ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ. – 2017. – С. 25-27.
5. Sander A. et al. Continuous purification of biodiesel with deep eutectic solvent in a laboratory Karr column //Separations. – 2024. – Т. 11. – №. 3. – С. 71.
6. Anđelović S. et al. Deep eutectic solvents for biodiesel purification in a microextractor: solvent preparation, selection and process optimization //Bioengineering. – 2022. – Т. 9. – №. 11. – С. 665.
7. Hayyan A. et al. Application of natural deep eutectic solvents in bulk liquid membrane system for removal of free glycerol from crude fatty acid methyl ester //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Т. 650. – С. 129449. 7654
8. Karibayev M., Shah D. Comprehensive computational analysis exploring the formation of caprolactam-based deep eutectic solvents and their applications in natural gas desulfurization //Energy & Fuels. – 2020. – Т. 34. – №. 8. – С. 9894-9902.
9. Хоанг Н. Д. О Производстве биодизельного топлива // Наука в центральной России. – 2015. – №. 5. – С. 46-52.
10. Бальжанова А. Т. Исследование влияния сырья и параметров синтеза на характеристики биодизельного топлива. – 2020.
11. Исаматова Д. Н. и др. ДИНАМИКА ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА И МЕТОДЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ // Universum: технические науки. – 2025. – Т. 5. – №. 3 (132). – С. 38-41.
12. Тертычная Т. Н. и др. Способ получения биодизельного топлива и установка для его осуществления. – 2020.
13. Хромова С. М. и др. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА //Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – №. 9. – С. 39-47.
14. Smirnov A. et al. Study of the liquid–liquid equilibrium and extraction properties of deep eutectic solvents based on choline chloride for the separation of the ethanol–ethyl formate system for potential use in biofuel production // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2022. – Т. 62. – №. 1. – С. 586-597.

АТОМНО-УРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЛУБОКОЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ/ТИМОЛА С ГЛИЦЕРИНОМ

Б. С. Ақылбеков [1], А. С. Аманкелдиева[1], Е. А. Амренова[1], М. Абуталип, Б. М. Сатанова[2*], Ж. К. Керімкулов[3], М. М. Кәрібаев[1]

[1] Лаборатория возобновляемой энергии, Национальная лаборатория Астана, Nazarbayev University, Казахстан
[2] Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана
[3] Abay Myrzakhmetov Kokshetau University, Казахстан.

** E-mail для контактов: satanova_bm_2@enu.kz*

Экономическая целесообразность биодизеля зависит от надлежащего удаления глицерина, основного побочного продукта, снижающего качество бензина. Существующие процессы очистки могут быть энергоемкими или приводить к образованию вторичных отходов, что требует создания новых эффективных растворителей. В данном исследовании используется теория функционала плотности (DFT) на уровне B3LYP/6-311G++(d,p) с дисперсионной поправкой D3(BJ) для оценки глубокого эвтектического растворителя (DES) на основе масляной кислоты и тимола для экстракции глицерина. Комплекс глицерин-DES был подвергнут квантово-химическим расчетам, которые включали оптимизацию геометрии, анализ естественного распределения зарядов и характеристику граничных орбиталей. Изучение контактных энергий, карт электростатического потенциала и молекулярных орбиталей показывает, что взаимодействие является экзотермическим (ΔH_int = -20,3 кДж/моль). Однако положительное изменение свободной энергии Гиббса (+21,9 кДж/моль) и большое отрицательное изменение энтропии (-142,1 Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$) указывают на несамопроизвольный характер взаимодействия в условиях окружающей среды, который преимущественно обусловлен энтальпией. Полученные результаты дают фундаментальное понимание механизмов взаимодействия на атомарном уровне, демонстрируя эффективность DFT для отбора кандидатов на роль DES. Хотя точная комбинация бутановой кислоты и тимола теоретически непригодна для спонтанного удаления глицерина, данное исследование обеспечивает прочную вычислительную основу.

Ключевые слова: *Теория функционала плотности, глубокоэвтектические растворители, очистка биодизеля, молекулярные взаимодействия, экстракция глицерина*

ATOMISTIC-SCALE MODELING OF THE INTERACTION OF A BUTANOIC ACID/THYMOL-BASED DEEP EUTECTIC SOLVENT WITH GLYCEROL

B. S. Akilbekov[1], A. S. Amankeldiyeva[1], Ye. A. Amrenova[1], M. Abutalip[1], B. M. Satanova[2*], Zh. K. Kerimkulov[3], M. M. Karibayev[1]

[1] Laboratory of Renewable Energy, National Laboratory Astana, Nazarbayev University
[2] PhD, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana
[3] Abay Myrzakhmetov Kokshetau University, Kokshetau

** E-mail for contacts: satanova_bm_2@enu.kz*

The economic feasibility of biodiesel depends on the proper removal of glycerol, a main byproduct that decreases gasoline quality. Current purification processes can be energy-intensive or produce secondary waste, necessitating the creation of new, efficient solvents. This study uses Density Functional Theory (DFT) at the B3LYP/6-311G++(d,p) level, along with D3(BJ) dispersion correction, to assess a butanoic acid/thymol-based deep eutectic solvent (DES) for glycerol extraction. The glycerol-DES complex underwent quantum-chemical computations, which included geometry optimization, natural population analysis, and frontier orbital characterisation. The examination of contact energies, electrostatic potential maps, and molecular orbitals reveals that the interaction is exothermic (ΔH_int = -20.3 kJ/mol). However, the positive change in Gibbs free energy (+21.9 kJ/mol) and the large negative entropy change (-142.1 J mol^{-1} K^{-1}) suggest the non-spontaneous character of the interaction at ambient conditions, which is predominantly driven by enthalpy. The findings provide fundamental atomistic-scale insights into the interaction mechanisms, demonstrating the efficacy of DFT for selecting DES candidates. While the exact butanoic acid/thymol combination is theoretically unsuitable for spontaneous glycerol removal, this study provides a strong computational basis.

Keywords: *Density functional theory, deep eutectic solvents, biodiesel purification, molecular interactions, glycerol extraction*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-160-166
УДК: 543.621

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПОВТОРЯЕМОСТИ И ВНУТРИЛАБОРАТОРНОЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИКИ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ПО КОРОТКОЖИВУЩИМ РАДИОНУКЛИДАМ НА ВВР-К

С. Г. Ленник[1*], К. А. Бедельбекова[1], И. Ю. Силачев[1], Е. К. Соколенко[1], Т. В. Суздальцева[1], Д. В. Мирхаджи[1], С. К. Ыдырышева[1,2]

[1] Институт ядерной физики Агентства Республики Казахстан по Атомной энергии, Алматы, Казахстан
[2] Satbayev University, Алматы, Казахстан

[*] E-mail для контактов: lennik_s@inp.kz

В настоящее время ведется разработка новой методики выполнения измерений (МВИ) для нейтронно-активационного анализа (НАА) по короткоживущим радионуклидам. Активация проб осуществляется с помощью пневмотранспортной системы (со встроенным специализированным спектрометрическим комплексом), интегрированной в выделенный горизонтальный канал исследовательского ядерного реактора ВВР-К в Институте ядерной физики (г. Алматы). Условия для набора экспериментальных данных и алгоритмы расчета метрологических характеристик определялись согласно требованиям действующей нормативной базы и Государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Для широкого диапазона содержаний элементов Al, Cl, Cu, Dy, In, Mn, Ti, V выполнены расчеты показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности МВИ.

Полученные результаты предназначены для подготовки к аттестации и внесению данной МВИ в государственный реестр средств измерений РК. Методика, аналогов которой в настоящее время нет ни в РК, ни на постсоветском пространстве, предназначена для использования на конкретном уникальном экспериментальном оборудовании для исследования твердых порошковых проб.

***Ключевые слова**: нейтронно-активационный анализ, пневмотранспортная система, короткоживущие радионуклиды, массовые доли, элементы, метрологические показатели, методика выполнения измерений*

Введение

В настоящее время по всему миру наблюдается значительное уменьшение числа действующих исследовательских реакторов и соответствующих аналитических центров проведения нейтронно-активационного анализа (НАА) [1, 2]. При этом для успешного решения прикладных задач различных отраслей промышленности, включая экологию, геологию, геохимию, археологию, необходимы надежные аналитические данные по элементному составу. НАА является надежным методом определения элементного состава образцов минерального сырья, руд, почвы, керамики, других твердых материалов, не требует сложной пробоподготовки и предварительного химического разложения как, например, атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [3-6].

В Институте ядерной физики Республики Казахстан (ИЯФ РК) исследования методом НАА выполняются на КИР ВВР-К (комплекс исследовательского реактора водо-водяной реактор Казахстанский) [7]. Для проведения исследований по короткоживущим радионуклидам (КЖР) в горизонтальном канале ВВР-К установлена автоматизированная пневмотранспортная система (ПТС) [8-9] для облучения образцов и регистрации спектров наведенного гамма-излучения спустя заданное время «остывания» (интервал времени между окончанием облучения и началом регистрации спектра).

Для получения надежных аналитических данных методом НАА по КЖР проводится разработка, подготовка к аттестации новой методики выполнения измерений. Все работы проведены согласно действующей нормативной документации Республики Казахстан в области обеспечения единства измерений.

В статье представлены результаты по определению метрологических показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности НАА по КЖР на ВВР-К с использованием ПТС для элементов Al, Cl, Cu, Dy, In, Mn, Ti и V, определяемых методом НАА только по КЖР. Предполагается, что МВИ НАА по КЖР будет использоваться в одной лаборатории. Независимость результатов наблюдений означает, что результаты получены таким образом, что отсутствует влияние предыдущих результатов на том же самом или аналогичном объекте наблюдений.

Экмпериментальные исследования

НАА основан на измерениях гамма-излучения радионуклидов, образующихся в результате ядерных реакций при активации пробы потоком нейтронов. Облучение образцов на реакторе ВВР-К проводилось на ПТС с потоком тепловых нейтронов в облучатель-

ной камере 3×10^{12} н $см^{-2}с^{-1}$. Облучение исследовательских образцов и аттестованных стандартных образцов с известным содержанием определяемых элементов проводят в одинаковых условиях. Затем выполняют регистрацию спектров гамма-излучения наведенной активности, определение активности радионуклидов и расчет концентраций соответствующих элементов и пределов их обнаружения [10].

В условиях одной лаборатории для обеспечения внутрилабораторной прецизионности (независимости результатов) эксперимент был построен следующим образом: из каждого образца было отобрано по 20 аликвот (навесок) одинаковой массы, разделенных на 4 партии по 5 навесок [11-13]. Для пробоподготовки использовались аналитические весы 1-го класса точности Mettler Toledo ML204T/A00 с диапазоном измеряемых масс от 10 мг до 220 г и дискретностью 0,1 мг. Навески массой 100-200 мг запаивали в двойные полиэтиленовые пакеты размером 1×1 см, размещали в транспортные капсулы из полиэтилена марки HDPE [9]. Партии образцов (по 5 штук) исследовали в разное время (разные дни и кампании работы реактора ВВР-К), разными операторами, причем все 5 навесок одной партии облучались последовательно друг за другом в один день. Для исследования образцов почвы и руды устанавливалось время облучения $T_{обл}$=60 с, масса навески 200 мг, для исследования концентратов − $T_{обл}$=60 с, масса 100 мг. Для исследования растительности навески массой 200 мг запрессовывались в таблетки, время облучения составляло от 120 до 300 с. Режим облучения подбирался экспериментально для каждого образца с учетом его состава для обеспечения наилучшей спектральной картины наведенного излучения. Для контроля стабильности потока нейтронов регулярно проводилось облучение монитора потока из нихромовой проволоки массой 10 мг.

Регистрация спектров наведенной активности облученных проб проводилась на гамма-спектрометрах с полупроводниковыми детекторами из особо чистого германия и многоканальными цифровыми анализаторами DSA-1000 на 16 000 каналов. Через 10 минут после окончания облучения выполнялась регистрация спектров на интегрированном в ПТС горизонтальном гамма-спектрометре для определения радионуклидов Al, V, Ti, Cl, Cu и других с периодом полураспада несколько минут. Через 2 часа после окончания облучения на вертикальном отдельно стоящем гамма-спектрометре выполнялась регистрация спектров для определения Mn, In, Dy и других. Градуировка спектрометров по энергии и эффективности выполнялась с применением набора образцовых источников ионизирующего излучения АО Ритверц, РФ. Обработка спектров проводилась с использованием программного обеспечения (ПО) Genie-2000. Для расчета массовых долей элементов и контроля качества испытаний [14-15] использовали стандартные образцы состава, внесенные в реестр ГСИ РК: черный сланец СЧС-1 ГСО 8549-2004 KZ.03.02.02652-2017, габбро эссекситовое СГД-2а ГСО 8670-2005 KZ.03.02.02411-2016; субщелочной гранит СГ-4 ГСО 10135-2012 KZ.04.02.01693-2023, апатит ГСО 2463-82 ФГБУ «ИМГРЭ» БГГЭ МО РФ МСО 1318:2006; травосмесь Тр-1 ГСО 8922-2007 KZ.03.02.02950-2018, лист березы ЛБ-1 ГСО 8923-2007 KZ.03.02.02948-2018, концентраты сульфида медного OREAS 995 KZ.04.02.02291-2024 и OREAS 996 KZ.04.02.02939-2025.

Процедура оценки метрологических характеристик МВИ

Оценка метрологических показателей проводилась согласно нормативным документам [11-14].

Повторяемость (сходимость) результатов измерений – это степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений), т.е. одним и тем же методом на идентичных объектах, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

Показатель повторяемости методики анализа в соответствии с разделом 5.2.1 РМГ 61-2010 [11] рассчитывается по формуле (1):

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} S_{m,l}^2}{L}}, \quad (1)$$

где $S_{r,m}$ – средние квадратические отклонения (СКО), характеризующие повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений), полученных для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-м объекте анализа. Индексы r,m обозначают предел повторяемости (repeatability – повторяемость) для m результатов параллельных определений, установленных методикой анализа;

$S^2_{m,l}$ – выборочная дисперсия результатов единичного анализа содержания компонентов в m-ом объекте анализа, полученная в условиях повторяемости;

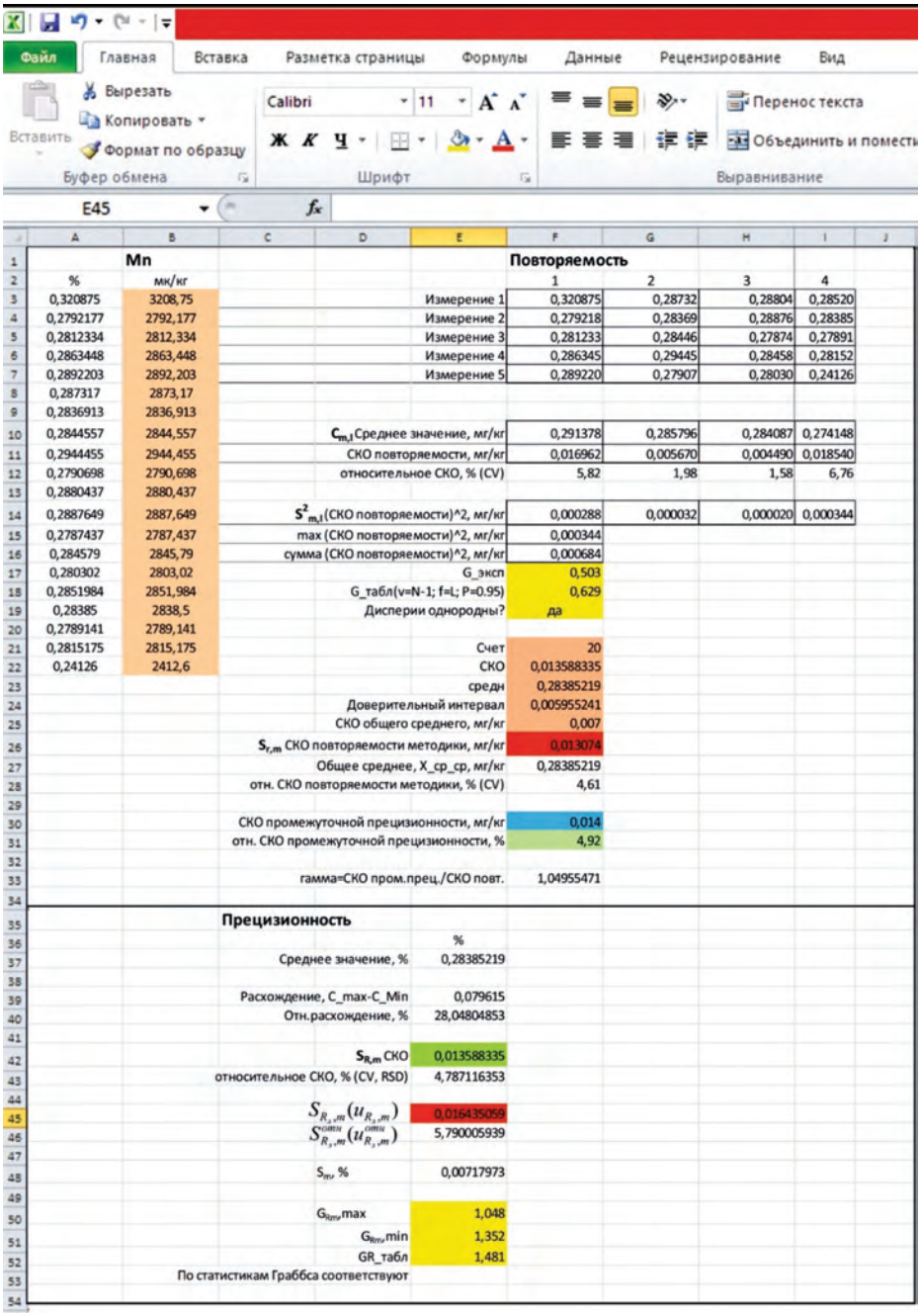
L – количество серий. Для расчета показателя повторяемости массив измерений был разбит на 4 серии (L) по 5 измерений (m) в каждой.

Расчеты выполнены с использованием программы Microsoft Excel.

На рисунке 1 представлен пример вычисления метрологических показателей МВИ НАА КЖР и проверки пригодности экспериментальных данных. Исходные данные массовых долей (*в мкг/г*) вносят в ячейки B3-B22. В ячейках A3-A22 массовые доли переводятся программой в проценты, для проведения дальнейших вычислений. Для проверки гипотезы о равенстве генеральных дисперсий использовали критерий Кохрена (G) [11, раздел 5.2.1]. На рисунке 1 расчетное значение критерия Кохрена $G_{_эксп}$ на-

ходится в ячейке F17. Табличное значение критерия Кохрена получено из таблицы И.1 РМГ 61-2010 [11, стр.51] для доверительной вероятности 95%, числа степеней свободы $v=N-1$ (в нашем случае – 4), и $f=L$, соответствующего числу суммируемых дисперсий (в нашем случае – 4) этот показатель равен 0,629 (ячейка F18). Если $G_{\text{—эксп}} > G_{\text{—табл}}$, то соответствующее ($S^2_{m,l}$) из дальнейших расчетов исключают. Если вычисленное значение меньше табличного $G_{\text{—эксп}} \le G_{\text{—табл}}$, что соответствует выполнению критерия Кохрена, то значения $S^2_{m,l}$ из ячеек F14, G14, H14 и I14 используются в формуле (1) для расчета показателя повторяемости $S_{r,m}$. Рассчитанное значение $S_{r,m}$ расположено в ячейке F26 (помечено красной заливкой).

Внутрилабораторная прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в условиях вариации всех факторов, формирующих разброс результатов при применении методики анализа в конкретной лаборатории. Согласно требованиям 5.2.2 РМГ 61-2010 [11], показатель внутрилабораторной прецизионности $S_{R_L,m}$ методики анализа рассчитывают по формуле (2):



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1		Mn				Повторяемость				
2	%	мк/кг				1	2	3	4	
3	0,320875	3208,75			Измерение 1	0,320875	0,28732	0,28804	0,28520	
4	0,2792177	2792,177			Измерение 2	0,279218	0,28369	0,28876	0,28385	
5	0,2812334	2812,334			Измерение 3	0,281233	0,28446	0,27874	0,27891	
6	0,2863448	2863,448			Измерение 4	0,286345	0,29445	0,28458	0,28152	
7	0,2892203	2892,203			Измерение 5	0,289220	0,27907	0,28030	0,24126	
8	0,287317	2873,17								
9	0,2836913	2836,913								
10	0,2844557	2844,557			$C_{m,l}$ Среднее значение, мг/кг	0,291378	0,285796	0,284087	0,274148	
11	0,2944455	2944,455			СКО повторяемости, мг/кг	0,016962	0,005670	0,004490	0,018540	
12	0,2790698	2790,698			относительное СКО, % (CV)	5,82	1,98	1,58	6,76	
13	0,2880437	2880,437								
14	0,2887649	2887,649			$S^2_{m,l}$ (СКО повторяемости)^2, мг/кг	0,000288	0,000032	0,000020	0,000344	
15	0,2787437	2787,437			max (СКО повторяемости)^2, мг/кг	0,000344				
16	0,284579	2845,79			сумма (СКО повторяемости)^2, мг/кг	0,000684				
17	0,280302	2803,02			G_эксп	0,503				
18	0,2851984	2851,984			G_табл(v=N-1; f=L; P=0.95)	0,629				
19	0,28385	2838,5			Дисперии однородны?	да				
20	0,2789141	2789,141								
21	0,2815175	2815,175			Счет	20				
22	0,24126	2412,6			СКО	0,013588335				
23					средн	0,28385219				
24					Доверительный интервал	0,005955241				
25					СКО общего среднего, мг/кг	0,007				
26					$S_{r,m}$ СКО повторяемости методики, мг/кг	0,013074				
27					Общее среднее, X_ср_ср, мг/кг	0,28385219				
28					отн. СКО повторяемости методики, % (CV)	4,61				
29										
30					СКО промежуточной прецизионности, мг/кг	0,014				
31					отн. СКО промежуточной прецизионности, %	4,92				
32										
33					гамма=СКО пром.прец./СКО повт.	1,04955471				
34										
35			Прецизионность							
36						%				
37					Среднее значение, %	0,28385219				
38										
39					Расхождение, C_max-C_Min	0,079615				
40					Отн.расхождение, %	28,04804853				
41										
42					$S_{R,m}$ СКО	0,013588335				
43					относительное СКО, % (CV, RSD)	4,787116353				
44										
45					$S_{R_L,m}(u_{R_L,m})$	0,016435059				
46					$S^{отн}_{R_L,m}(u^{отн}_{R_L,m})$	5,790005939				
47										
48					S_{rr}, %	0,00717973				
49										
50					$G_{Rm,max}$	1,048				
51					$G_{Rm,min}$	1,352				
52					GR_табл	1,481				
53					По статистикам Граббса соответствуют					
54										

Рисунок 1. Пример проведения расчета метрологических показателей МВИ НАА КЖР с применением критериев Кохрена и Граббса

$$S_{R_L,m} \approx \sqrt{S_{R,m}^2 + \frac{S_{r,m}^2}{2}} \ , \qquad (2)$$

где $S_{R,m}$ – среднее квадратическое отклонение результатов анализа образца для оценивания под номером m, полученных в условиях воспроизводимости (или внутрилабораторной прецизионности).

При расчете показателя внутрилабораторной прецизионности оперируют всем массивом измерений из 20 образцов. Индекс R указывает на предел воспроизводимости, $S_{r,m}$ – показатель повторяемости методики анализа, полученный по формуле (1). Значения индексов для формул 1-4: L=4, m=5.

При вычислении показателя внутрилабораторной прецизионности проводят проверку средних значений массовой доли элемента на наличие выбросов по критерию Граббса GR [11, раздел 5.2.2]. Пример приведен на рисунке 1. Табличное значение критерия Граббса получено из Таблицы И.2 РМГ 61-2010 [11, стр.51], в нашем случае для f=4 $GR_{табл}$ равно 1,481. Расчетные максимальное (GR_{max}, ячейка E50) и минимальное (GR_{min}, ячейка E51) значения критерия Граббса должны быть меньше табличного, расположенного в ячейке E52. Если это условие не соблюдается, то из набора массовых долей удаляют соответствующее максимальное или минимальное значение и повторно проводят проверку на наличие выбросов. При соблюдении указанного условия можно производить дальнейшие расчеты. Расчетное значение показателя внутрилабораторной прецизионности приведено в ячейке E45 (помечено красной заливкой).

Обсуждение результатов

Вычисления метрологических показателей расчета повторяемости и внутрилабораторной прецизионности для новой МВИ НАА проводились с использованием ПО Microsoft Excel по формулам (1) и (2) с учетом критериев статистического отбора по Граббсу и Кохрену. В качестве данных использовали массовые доли элементов в исследовательских образцах, полученные в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности.

В Таблицах 1-8 приведены полученные значения метрологических показателей повторяемости ($S_{r,m}$) и внутрилабораторной прецизионности ($S_{R_L,m}$) новой МВИ НАА по КЖР для элементов Al, Cl, Cu, Dy, In, Mn, Ti и V (в единицах процентов массовых долей) для доверительной вероятности 95%. Звездочкой (*) помечены значения показателей, полученные по массовым долям в образцах растительности, двумя звездочками (**) – для биологических образцов. Остальные расчеты выполнены по образцам руды и почвы. Диапазоны массовых долей химических элементов, приведенные во втором столбце таблицы, указаны в соответствии с [16]. Для этих диапазонов химический элемент определился во всех 20 навесках образца, при этом критерии Кохрена и Граббса удовлетворительные. Не все диапазоны таблицы 3 (Cu) и таблицы 6 (Mn) заполнены, проводится поиск образцов для их заполнения и продолжается расчет метрологических показателей.

Таблица 1. Значения метрологических показателей МВИ НАА по КЖР для Al

Определяемый элемент	Диапазон массовой доли химического элемента, %	Показатель повторяемости $S_{(r,m)}$,%	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $S_{(R_L,m)}$,%
Al	от 0.010 до 0.019 включ.	0.000674 (*)	0.000787 (*)
	от 0.020 до 0.049 включ.	0.00107 (*)	0.00125 (*)
	от 0.050 до 0.099 включ.	0.00188 (*)	0.00226 (*)
	от 0.10 до 0.19 включ.	0.00693 0.00315 (*)	0.00864 0.00397 (*)
	от 0.20 до 0.49 включ.	0.00461	0.00659
	от 0.50 до 0.99 включ.	0.0286	0.0507
	от 1.0 до 1.9 включ.	0.0452	0.0548
	от 2.0 до 4.9 включ.	0.0906	0.110
	от 5.0 до 9.9 включ.	0.118	0.143
	от 10.0 до 19.9 включ.	0.174	0.219

Таблица 2. Значения метрологических показателей МВИ НАА по КЖР для Cl

Определяемый элемент	Диапазон массовой доли химического элемента, %	Показатель повторяемости $S_{(r,m)}$,%	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $S_{(R_L,m)}$,%
Cl	от 0.020 до 0.049 включ.	0.00345 0.00244 (*)	0.00536 0.00302 (*)
	от 0.050 до 0.099 включ.	0.00367 (*)	0.00453 (*)
	от 0.10 до 0.19 включ.	0.0142	0.0165
	от 0.20 до 0.49 включ.	0.00491 (*)	0.00576 (*)
	от 0.50 до 0.99 включ.	0.0103 (*)	0.0134 (*)
	от 1.0 до 1.9 включ.	0.0183 (*)	0.0233 (*)
	от 2.0 до 4.9 включ.	0.0588 (*)	0.0681 (*)
	от 5.0 до 9.9 включ.	0.0818 (**)	0.103 (**)

Таблица 3. Значения метрологических показателей МВИ НАА по КЖР для Cu-

Определяемый элемент	Диапазон массовой доли химического элемента, %	Показатель повторяемости $S_{(r,m)}$,%	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $S_{(R_L,m)}$,%
Cu	от 0.020 до 0.049 включ.	0.00561	0.00653
	от 0.050 до 0.099 включ.	0.00831	0.00963
	от 0.10 до 0.19 включ.	данные отсутствуют	данные отсутствуют
	от 0.20 до 0.49 включ.	0.00923	0.0107
	от 0.50 до 0.99 включ.	0.0159	0.0194
	от 1.0 до 1.9 включ.	0.0194	0.0242
	от 2.0 до 4.9 включ.	0.0282	0.0331
	от 5.0 до 9.9 включ.	0.105	0.136
	от 10.0 до 19.9 включ.	0.307	0.410
	от 20.0 до 29.9 включ.	0.335	0.619

Таблица 4. Значения метрологических показателей МВИ НАА по КЖР для Dy-

Определяемый элемент	Диапазон массовой доли химического элемента, %	Показатель повторяемости $S_{(r,m)}$,%	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $S_{(R_L,m)}$,%
Dy	от 0.00005 до 0.00019 включ.	0.00000948	0.0000194
	от 0.00020 до 0.00049 включ.	0.0000127	0.0000241
	от 0.00050 до 0.00099 включ.	0.0000550	0.0000655
	от 0.0010 до 0.0019 включ.	0.0000628	0.0000754
	от 0.0020 до 0.0049 включ.	0.000104	0.000123
	от 0.0050 до 0.0099 включ.	0.000239	0.000284

Таблица 5. Значения метрологических показателей МВИ НАА по КЖР для In-

Определяемый элемент	Диапазон массовой доли химического элемента, %	Показатель повторяемости $S_{(r,m)}$,%	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $S_{(R_L,m)}$,%
In	от 0.0000050 до 0.0000099 включ.	0.00000129	0.00000163
	от 0.000010 до 0.000019 включ.	0.00000284	0.00000326
	от 0.000020 до 0.000049 включ.	0.00000415	0.00000482
	от 0.000050 до 0.000099 включ.	0.00000797	0.00000970
	от 0.00010 до 0.00019 включ.	0.00000915	0.0000112
	от 0.00020 до 0.00049 включ.	0.0000135	0.0000163
	от 0.00050 до 0.00099 включ.	0.0000107	0.0000131
	от 0.0010 до 0.0019 включ.	0.0000217	00000263
	от 0.0020 до 0.0049 включ.	0.0000370	0.0000495

Таблица 6. Значения метрологических показателей МВИ НАА по КЖР для Mn-

Определяемый элемент	Диапазон массовой доли химического элемента, %	Показатель повторяемости $S_{(r,m)}$,%	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $S_{(R_L,m)}$,%
Mn	от 0.00050 до 0.00099 включ.	0.000054 (**)	0.0000631 (**)
	от 0.0010 до 0.0019 включ.	данные отсутствуют	данные отсутствуют
	от 0.0020 до 0.0049 включ.	0.000113 (*)	0.000131 (*)
	от 0.0050 до 0.0099 включ.	0.000225 0.000180(*)	0.000266 0.000211 (*)
	от 0.010 до 0.019 включ.	0.000457 0.000328(*)	0.000535 0.000429 (*)
	от 0.020 до 0.049 включ.	0.000741	0.000930
	от 0.050 до 0.099 включ.	0.00106	0.00123
	от 0.10 до 0.19 включ.	0.00206	0.00341
	от 0.20 до 0.49 включ.	0.0115	0.0146
	от 0.50 до 0.99 включ.	0.0132	0.0173
	от 1.0 до 1.9 включ.	0.0216	0.0324
	от 2.0 до 4.9 включ.	0.0445	0.0524

Таблица 7. Значения метрологических показателей МВИ НАА по КЖР для Ti-

Определяемый элемент	Диапазон массовой доли химического элемента, %	Показатель повторяемости $S_{(r,m)}$,%	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $S_{(R_L,m)}$,%
Ti	от 0.020 до 0.049 включ.	0.0120	0.0140
	от 0.050 до 0.099 включ.	0.0215	0.0266
	от 0.10 до 0.19 включ.	0.0130	0.0156
	от 0.20 до 0.49 включ.	0.0115	0.0134
	от 0.50 до 0.99 включ.	0.0232	0.0274 (018) 0.0329 (017)
	от 1.0 до 1.9 включ.	0.0276	0.0366

Таблица 8. Значения метрологических показателей МВИ НАА по КЖР для V-

Определяемый элемент	Диапазон массовой доли химического элемента, %	Показатель повторяемости $S_{(r,m)}$,%	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $S_{(R_L,m)}$,%
V	от 0.00005 до 0.00019 включ.	0.0000164 (*)	0.0000193 (*)
	от 0.00020 до 0.00049 включ.	0.0000473 (*)	0.0000550 (*)
	от 0.00050 до 0.00099 включ.	0.0000638	0.0000793
	от 0.0010 до 0.0019 включ.	0.000127	0.000148
	от 0.0020 до 0.0049 включ.	0.000130	0.000180
	от 0.0050 до 0.0099 включ.	0.000206 (**)	0.000375 (**)
	от 0.010 до 0.019 включ.	0.000351	0.000411
	от 0.020 до 0.049 включ.	0.000379	0.000504

Заключние

Для методики выполнения измерений НАА по короткоживущим радионуклидам проведены исследования по 20 параллельным навескам образцов различного типа и рассчитаны показатели внутрилабораторной прецизионности, повторяемости для элементов Al, Cl, Cu, Dy, In, Mn, Ti и V. Условия для набора экспериментальных данных и алгоритмы расчета метрологических показателей определялись согласно требованиям действующей нормативной базы Государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Для проверки гипотезы о равенстве генеральных дисперсий и средних значений на наличие выбросов применены статистические критерии Граббса и Кохрена. В результате анализа полученных численных значений метрологических показателей определены нижние и верхние границы содержаний элементов, доступных к определению методом НАА по КЖР: алюминий от 0.01 % до 20 %; хлор от 0.02 % до 10 %; медь от 0.02 % до 30 %; диспрозий от 0.5 мкг/г до 100 мкг/г, индий 0.05 мкг/г до 50 мкг/г; марганец – от 5 мкг/г до 5%, титан – от 0.02% до 2%, ванадий – от 0.5 мкг/г до 500 мкг/г. Нижнее значение заполненного диапазона соответствует пределу обнаружения элемента данным аналитическим методом. Верхняя граница диапазонов может быть ограничена не возможностями метода НАА по КЖР, а тем набором образцов, которые оказались доступными для исследователей.

В настоящее время продолжается работа по подготовке к аттестации, связанная с набором экспериментальной информации по НАА стандартных образцов и расчет метрологических показателей точности и правильности. Полученные значения метрологических показателей будут включены в сопроводительную документацию – технический отчет по разработке МВИ ИНАА КЖР. Аттестация МВИ и ее регистрация в ГСИ РК планируется в 2027 г.

Данная работа выполнена в рамках бюджетного финансирования Министерства Энергетики Республики Казахстан «Развитие ядерно-физических методов и технологий для инновационной модернизации экономики Казахстана» ИРН: BR23891691.

Литература

1. Reactor Database (RRDB). // IAEA. – https://nucleus.iaea.org/RRDB/RR/ReactorSearch.aspx
2. Use of Research Reactors for Neutron Activation Analysis // IAEA-TECDOC-1215. - 2001. – 98 p.
3. Bode P (2017) Neutron activation analysis (NAA) https://doi.org/10.1007/978-3-319-33163-8_10. In: Kardjilov N, Festa G (eds) Neutron methods for archaeology and cultural heritage. Springer, Cham
4. O. S. Philippova, A. B. Grebenshchikova, A. Yu. Dmitriev & S. G. Lennik Systematic study of wall painting of the twelfth century from the Christ's Transfiguration Cathedral of the Mirozhsky Monastery in Pskov (Russia) by complementary physico-chemical methods // Heritage Science – 2023. – V.11, No: 117 https://doi.org/10.1186/s40494-023-00955-y
5. I. Silachyov. Interrelation of EDXRF and comparator INAA to analyze REE mineral resources // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – 2024 Volume 333, Issue 4. https://doi.org/10.1007/s10967-024-09473-y.
6. Wael Badawy, Igor Silachyov, Andrey Dmitriev, Svetlana Lennik, Gehad Saleh, Mohamed Mitwalli, Ali El-Farrash, Mohammed Sallah. Elemental distribution patterns in rock samples from Egypt using neutron activation and complementary X-ray fluorescence analyses // Applied Radiation and Isotopes – 2023. 202. 111063 https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.111063
7. A.K. Bekbayev, K.M. Nazarov, A.A. Shaimerdenov, S.G. Lennik, B. Mukhametuly, M.R. Kenessarin, R. Nurullin, Sh.Kh. Gizatulin, P.P. Silnyagin, B.M. Nurgozhayev, I.Yu. Silachyov. Experimental facilities of the WWR-K Reactor // Advances in Nuclear Science and Applications. - Volume 1, No. 1 (2025), P. 50-63 https://doi.org/10.63907/ansa.v1i1.22
8. S. S.Ismail. A New Automated Sample Transfer System for Instrumental Neutron Activation Analysis. Journal of Automated Methods and Management in Chemistry. -2010.- Vol. 2010.- P.8 https://doi.org/10.1155/2010/389374
9. С.Г. Ленник, К.А. Бедельбекова, Е.К. Соколенко, Т.В. Суздальцева. Использование полиэтиленовых расходных материалов при проведении нейтронно-активационного анализа по короткоживущим радионуклидам // Chemical Bulletin of Kazakh National University/ Analytical chemistry. - 2023.- Vol. 108.- No.1.- P.4-11. https://doi.org/10.15328/cb1318
10. А.Ю. Дмитриев, С.С. Павлов. Автоматизация количественного определения содержания элементов в образцах методом нейтронного активационного анализа на реакторе ИБР 2 в ЛНФ ОИЯИ. Письма в ЭЧАЯ. 2013. Т 10, №1(178). С. 58-64.
11. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.
12. СТ РК 2.18-2019 РМГ 43-2001. Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Методики выполнения измерений. Порядок разработки, метрологической аттестации, регистрации и применения.
13. ГОСТ 8.010-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения.
14. РМГ 76-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
15. EURACHEM, "Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes," Third Edition, 2021
16. ОСТ 41-08-212-04 Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов

ССР-Қ РЕАКТОРЫНДА ҚЫСҚА ӨМІР СҮРЕТІН РАДИОНУКЛИДТЕР БОЙЫНША НЕЙТРОНДЫ БЕЛСЕНДІРУ ТАЛДАУЫ ӘДІСТЕМЕСІНІҢ ҚАЙТАЛАНҒЫШТЫҚ ЖӘНЕ ЗЕРТХАНАІШІЛІК ДӘЛДІК МЕТРОЛОГИЯЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІ

С. Г. Ленник[1*], К. А. Бедельбекова[1], И. Ю. Силачев[1], Е. К. Соколенко[1], Т. В. Суздальцева[1], Д. В. Мирхаджи[1], С. К. Ыдырышева[1,2]

[1] Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
[2] Satbayev University, Алматы, Қазақстан

[*] Байланыс үшін E-mail: lennik_s@inp.kz

Қазіргі уақытта қысқа мерзімді радионуклидтер бойынша нейтронды белсендіру талдауы (НБТ) әдісі үшін жаңа сертификатталған аналитикалық әдістеме (САӘ) әзірлену үстінде. Сынамаларды белсендіру ядролық физика институтындағы (Алматы қ.) ССР-Қ ядролық зерттеу реакторының арнайы көлденең арнасына біріктірілген пневматикалық көлік жүйесінің (кіріктірілген мамандандырылған спектрометриялық кешені бар) көмегімен жүзеге асырылады. Эксперименттік деректерді жинау шарттары және метрологиялық көрсеткіштерді есептеу алгоритмдері қолданыстағы нормативтік базаның және Қазақстан Республикасының өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесінің талаптарына сәйкес айқындалды. Al, Cl, cu, Dy, In, Mn, Ti, v элементтерінің кең ауқымы үшін САӘ қайталану көрсеткіштері мен зертханаішілік дәлдік есептеулері орындалды.
Алынған нәтижелер аттестаттауға дайындауға және осы САӘ ҚР өлшем құралдарының мемлекеттік тізіліміне енгізуге арналған. Қазіргі уақытта ҚР-да да, посткеңестік кеңістікте де баламасы жоқ әдістеме қатты ұнтақ сынамаларын зерттеу үшін нақты бірегей эксперименттік жабдықта пайдалануға арналған.

***Түйін сөздер**: нейтронды белсендіру талдау, пневматикалық тасымалдау жүйесі, қысқа мерзімді радионуклидтер, массалық үлестер, элементтер, метрологиялық көрсеткіштер, өлшеулерді орындау әдістемесі.*

METROLOGICAL CHARACTERISTICS OF REPEATABILITY AND LABORATORY PRECISION OF THE NEUTRON-ACTIVATION ANALYSIS TECHNIQUE FOR SHORT-LIVED RADIONUCLIDES ON WWR-K

S. G. Lennik[1,*], K. A. Bedelbekova[1], I. Yu. Silachyov[1], E. K. Sokolenko[1], T. V. Suzdaltseva[1], D. V. Mirkhaji[1], S. K. Ydyrysheva[1,2]

[1] Institute of Nuclear Physics of the Agency of the Republic of Kazakhstan for Atomic Energy, Almaty, Republic of Kazakhstan
[2] Satbayev University, Satbayev Str., 22a, 050026, Almaty, Republic of Kazakhstan

[*] E-mail for contacts: lennik_s@inp.kz

A new certified analytical technique (CAT) for neutron activation analysis (NAA) by short-lived radionuclides is being developed. Sample activation is performed using a pneumatic transport system (with a built-in specialized spectrometric complex) integrated into a dedicated horizontal channel of the WWR-K research nuclear reactor in the Institute of Nuclear Physics (Almaty city).
The conditions for collecting experimental data and the algorithms for calculating metrological characteristics were determined in accordance with the requirements of the current regulatory framework and the State System for Ensuring the Uniformity of Measurements of the Republic of Kazakhstan. Calculations of the repeatability and laboratory precision indicators of the CAT were performed for a wide range of concentrations of the elements Al, Cl, Cu, Dy, In, Mn, Ti, and V. The results obtained are intended for preparation for the certification and inclusion of this CAT in the State Register of Measuring Instruments of the Republic of Kazakhstan. The methodology, which currently has no analogues either in the Republic of Kazakhstan or in the post-Soviet space, is intended for use on specific, unique experimental equipment for the study of solid powder samples.

***Keywords**: neutron activation analysis, pneumatic transport system, short-lived radionuclides, mass fractions, elements, metrological characteristics, certified analytical technique.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-167-175
УДК 519.876.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛИЗАТОРА УСТАНОВКИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА ПОСЛЕ ОБРАЗОВАНИЯ РАСПЛАВА МЕТАЛЛА

Е. А. Кабдылқақов*, А. С. Сураев, С. А. Должиков, Н. Е. Мухамедов, А. В. Пахниц, А. А. Куздеубай, Д. Т. Женіс

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

** E-mail для контактов: kabdylkakov@nnc.kz*

Переработка и очистка металлических радиоактивных отходов является одной из актуальных задач использования ядерной энергетики. Одним из методов переработки и очистки металлических отходов является метод электрошлакового переплава. В данной работе обсуждается моделирование теплофизического состояния кристаллизатора установки электрошлакового переплава с использованием программы ANSYS FLUENT. Проведено построение геометрической и расчетной модели, выполнен расчет теплофизического состояния кристаллизатора в условиях проведенных ранее пусков. Результаты расчета демонстрирует тепловое состояние кристаллизатора в условиях остывания образовавшегося в нем металлического расплава. Результаты расчетов демонстрируют физическую состоятельность принятых граничных условий и параметров теплообмена.

Ключевые слова: *твердые радиоактивные отходы, электрошлаковый переплав, тепловое состояние, моделирование, ANSYS FLUENT, кристаллизатор.*

Введение

Вывод из эксплуатации исследовательских и энергетических ядерных установок, а также реабилитация загрязненных территорий неизбежно сопровождаются образованием радиоактивных отходов (РАО), требующих регламентированного обращения и последующей изоляции. Несмотря на применение технологий, направленных на минимизацию объема образующихся отходов, в процессе указанных работ формируются значительные количества как жидких, так и твердых радиоактивных отходов (ТРО). Существенную долю в структуре накопленных ТРО составляют изделия и конструктивные элементы из металлов и сплавов [1–2].

В мировой практике окончательная изоляция РАО, как правило, осуществляется посредством их захоронения в специализированных хранилищах различного типа – от приповерхностных сооружений до глубинных инженерно-геологических объектов. В государствах–членах МАГАТЭ эксплуатируется более ста подобных объектов; часть из них продолжает прием отходов, другие находятся на стадии проектирования или строительства.

Для Республики Казахстан, как и для других стран с развитой ядерной инфраструктурой, актуальной является задача обращения с металлическими изделиями, загрязненными радионуклидами. К данной категории относится оборудование, загрязненное в процессе добычи и переработки уранового сырья, нефти, а также конструктивные элементы исследовательских реакторов НЯЦ РК и энергетического реактора БН-350. В этой связи приоритетным направлением является разработка и внедрение технологий переработки металлических РАО с целью их дезактивации либо перевода в формы, пригодные для дальнейшего контролируемого обращения [3, 4].

Одним из перспективных методов переработки металлических радиоактивных отходов является электрошлаковый переплав (ЭШП). Процесс основан на селективном поглощении урана и других радиоактивных изотопов, содержащихся в расплавляемом электроде, изготовленном из загрязненного металла, подвергаемого очистке, при плавлении электрода в расплаве шлака заданного состава. Плавление электрода и шлака осуществляется за счет омического нагрева электрическим током, проходящим между расходуемым электродом и кристаллизатором (слитком очищенного металла после начала его формирования).

В установившемся режиме ток замыкается между электродом и формирующимся слитком через электропроводный шлак, обладающий существенно большим электрическим сопротивлением по сравнению с металлом. Вследствие этого, основное тепловыделение локализуется в объеме шлака, который нагревается до температуры, превышающей температуру плавления металла электрода. Тепловой режим определяется балансом между подводимой электрической мощностью и интенсивным теплоотводом в водоохлаждаемый кристаллизатор.

После прохождения через шлак капли аккумулируются в металлической ванне в нижней части кристаллизатора, где формируется слиток. Интенсивный радиальный теплоотвод через стенки медного водоохлаждаемого кристаллизатора обеспечивает направленную кристаллизацию снизу вверх и стабилизацию глубины жидкой ванны. Скорость опускания электро-

да автоматически согласуется со скоростью его плавления, в результате чего поддерживается квазистационарный тепловой и гидродинамический режим. Совокупность тепловых, электромагнитных и массопереносных процессов определяет форму жидкой ванны, макроструктуру слитка и уровень химической однородности получаемого металла (рисунок 1) [5-7].

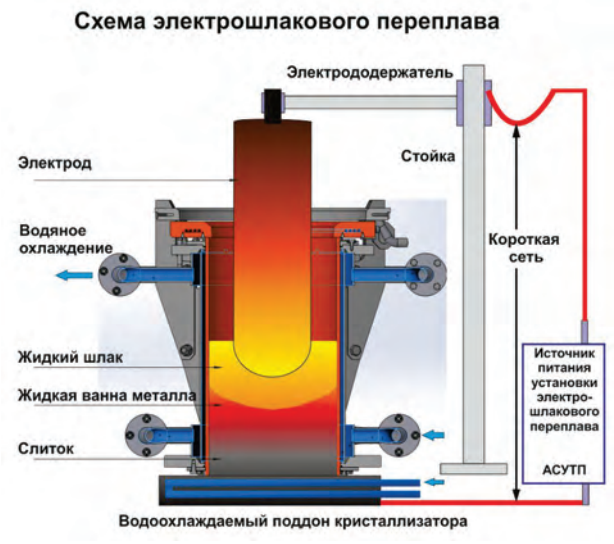


Рисунок 1. Схема электрошлакового переплава

В филиале Института атомной энергии НЯЦ РК проводятся исследования по оценке эффективности электрошлакового переплава для очистки нержавеющих сталей от урана и трансурановых элементов, а также продуктов их распада. Для проведения экспериментов используется установка ЭШП, созданная на базе аппарата электрошлаковой сварки А-550У [8]. Проведенные серии пусков [9-10] подтвердили принципиальную возможность применения данной технологии для переработки твердых металлических РАО.

Экспериментальное исследование тепловых процессов в кристаллизаторе затруднено вследствие отсутствия возможности прямого измерения параметров расплава. В этих условиях методы вычислительной гидродинамики (CFD) являются эффективным инструментом анализа теплового состояния. Численное моделирование позволяет определить распределение температуры и тепловых потоков, выявить зоны тепловой концентрации и исследовать влияние параметров конструктивных элементов на устойчивость теплового режима.

В настоящее время в области электрометаллургии опубликовано значительное количество исследований, например [6, 11], посвященных применению методов вычислительной гидродинамики (CFD) для анализа тепловых и гидродинамических процессов в установках электрошлакового переплава (ЭШП). Численные модели, как правило, включают описание распределения плотности электрического тока, джоулева тепловыделения, конвективного переноса в шлаковой и металлической ваннах, а также формирования фронта кристаллизации. Использование CFD-подходов позволяет проводить параметрические исследования влияния силы тока, состава флюса, геометрии кристаллизатора и условий охлаждения на температурное поле и устойчивость процесса переплава.

Однако тепловое состояние кристаллизатора установки ЭШП ранее не являлось предметом самостоятельного численного исследования. Между тем, именно кристаллизатор (его форма, размеры и материал) определяет интенсивность теплоотвода, конфигурацию изотерм в зоне затвердевания и стабильность направленной кристаллизации, что особенно критично при переработке металлических радиоактивных отходов.

Ранее была выполнена работа [7], направленная на численное моделирование омического нагрева электрода данной установки. По результатам моделирования получены пространственные распределения температуры по объему электрода, а также количественная оценка выделяемой тепловой мощности. Анализ показал, что температура стальной трубы, выполняющей функцию расходуемого электрода, при заданных параметрах пуска не достигает температуры фазового перехода. Это свидетельствует о том, что плавление электрода обусловлено не только его внутренним джоулевым разогревом, но и взаимодействием с расплавленным металлом.

С физической точки зрения процесс плавления реализуется преимущественно в области металлической ванны расплава. Это объясняется перераспределением плотности тока и локализацией тепловыделения в средах с повышенным электрическим сопротивлением – прежде всего в шлаковой ванне и приэлектродной зоне. Более высокое удельное сопротивление расплавленного шлака по сравнению с твердым металлическим электродом приводит к концентрации джоулева тепловыделения в расплаве, что формирует устойчивую зону плавления на торце электрода.

Таким образом, несмотря на наличие ранее выполненных исследований, посвященных электротермическим процессам в установке, комплексная оценка теплового состояния кристаллизатора с учетом сопряженного теплообмена и гидродинамики до настоящего времени не проводилась, что и определяет актуальность настоящей работы.

Целью настоящей работы является разработка расчетной модели и проведение теплового моделирования кристаллизатора установки ЭШП для инженерного обоснования его конструкции, направленного на повышение безопасности технологии переработки металлических радиоактивных отходов.

Постановка задачи

Методы CFD широко применяются для моделирования процессов образования и затвердевания расплава в различных установках для электрошлакового переплава [5, 6, 11]. Одним из наиболее широко применяемых программных инструментов в этой области является ANSYS FLUENT [12]. Данная программа предназначена для выполнения теплофизического и гидравлического анализа систем [13-15], а также для решения задач аэродинамики и моделирования химических реакций [16-19]. ANSYS FLUENT использует метод конечных элементов и входит в программный пакет ANSYS.

Разработка расчетной (математической) модели кристаллизатора установки ЭШП включает следующие этапы:

1. Создание трехмерной геометрической модели кристаллизатора;
2. Генерация конечно-элементной сетки;
3. Задание свойств материалов и настройка решателя;
4. Задание начальных и граничных условий расчета.
5. Проведение нестационарного расчета теплового состояния кристаллизатора применительно к условиям эксперимента по переплавке имитатора ТРО, проведенного на установке ЭШП.

Построение расчетной модели

Описание установки ЭШП

Установка ЭШП филиала ИАЭ РГП НЯЦ РК состоит из следующих элементов (рисунок 2):

1. Лабораторная электрошлаковая печь;
2. Кристаллизатор,
3. Поддон;
4. Трансформатор ТШС-3000;
5. Система водяного охлаждения и сбора сточных вод;
6. Система автономной вентиляции;
7. Система контроля и регистрации параметров;
8. Система визуального контроля;
9. Система дозиметрического контроля.

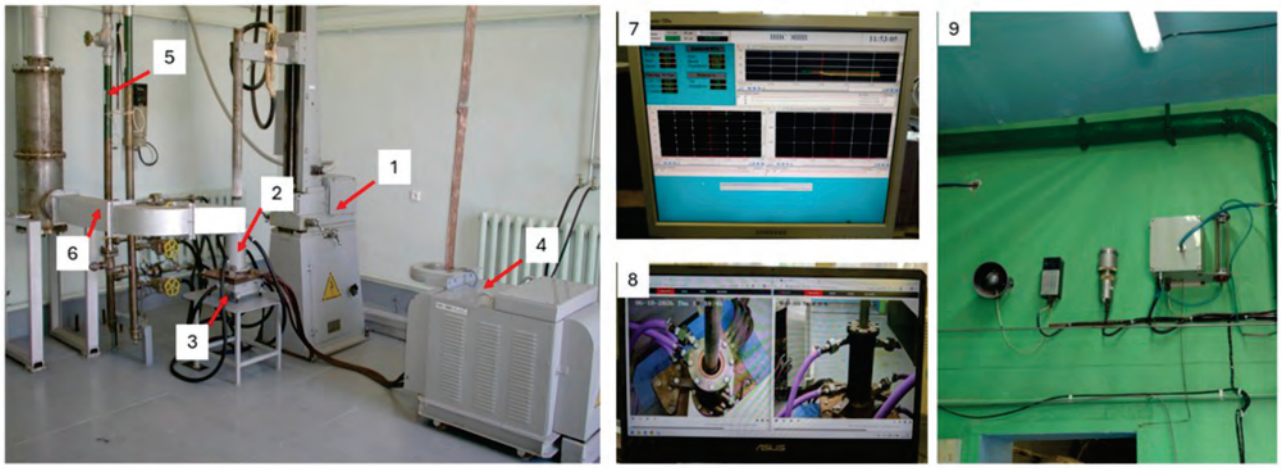
Управление установкой осуществляется с учетом информации, получаемой от систем контроля и регистрации параметров, визуального контроля и дозиметрического контроля. Технические характеристики установки ЭШП представлены в таблице 1.

Таблица 1. Технические характеристики установки ЭШП

№	Параметр	Значение
1	Мощность, кВА	150
2	Номинальный ток, А	до 3000
3	Номинальное напряжение, В	до 47
4	Управление ходом плавки	дистанционное
5	Вес стали, переплавляемой за одну плавку, кг	до 20
6	Теплоноситель	Вода

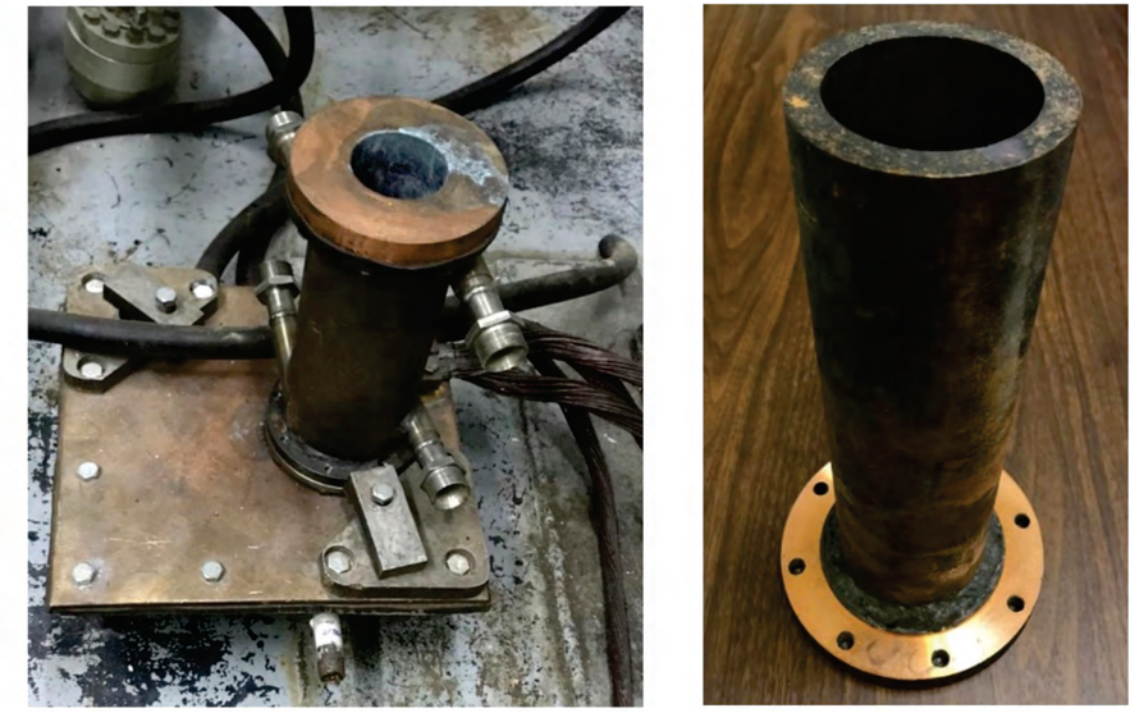
Кристаллизатор и поддон установки предназначены для формирования и получения застывших цилиндрических слитков очищенного металла, полученных в процессе электрошлакового переплава. В кристаллизаторе происходит плавление металла электрода, рабочего флюса и формирование слитка в процессе принудительного охлаждения жидкого металла.

Кристаллизатор состоит из двух основных деталей – наружного кожуха и кокиля. Кожух кристаллизатора представляет собой отрезок трубы, к которой приварены нижний и верхний фланцы. На боковой поверхности трубы приварены патрубки подвода и



1– электрошлаковая печь; 2 – кристаллизатор; 3 – поддон; 4 – трансформатор; 5 – система водяного охлаждения и сбора сточных вод;6 – система автономной вентиляции; 7 – система контроля и регистрации параметров; 8 – Система визуального контроля; 9 – Система дозиметрического контроля.

Рисунок 2. Внешний вид установки ЭШП



а) кристаллизатор и поддон *б) медный кокиль*

Рисунок 3. Кристаллизатор на поддоне и медный кокиль

отвода теплоносителя, в качестве которого выступает вода. Крепление кожуха кристаллизатора к кокилю осуществляется с помощью фланцевых соединений (рисунок 3 а, б). Кристаллизатор и поддон установки охлаждаются водой.

Построение расчетной модели

Геометрическая модель

В программе SpaceClaim, входящей в пакет программ ANSYS, построена трехмерная модель кристаллизатора установки ЭШП (рисунок 4). Для построения модели использована информация из чертежно-технической документации, позволяющая в точности передать геометрию и размеры кристаллизатора.

Расчетная модель кристаллизатора строится с предположением об уже образовавшемся расплаве стали внутри медного кокиля. Сам процесс плавления стального электрода и процесс образования расплава в рамках данной работы не рассматривается.

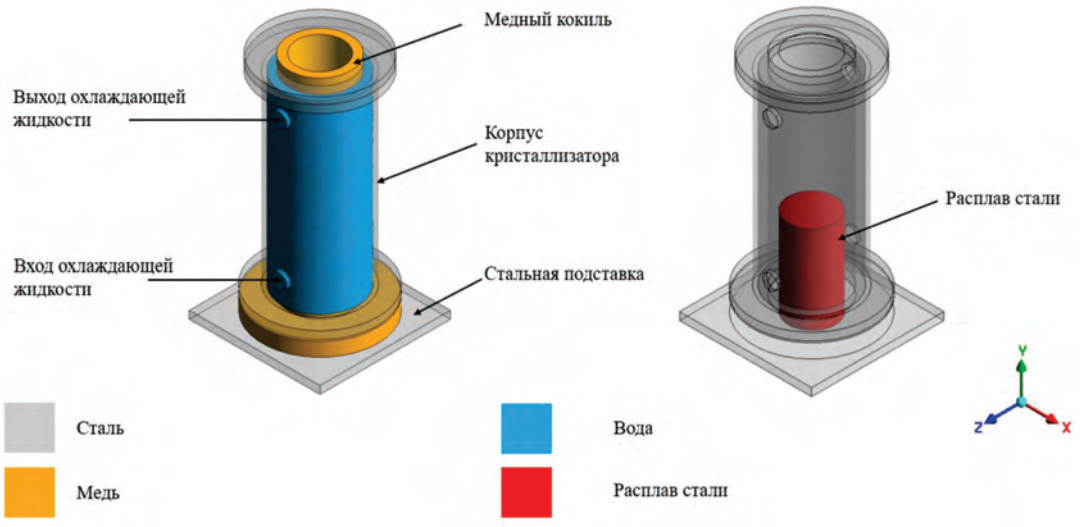
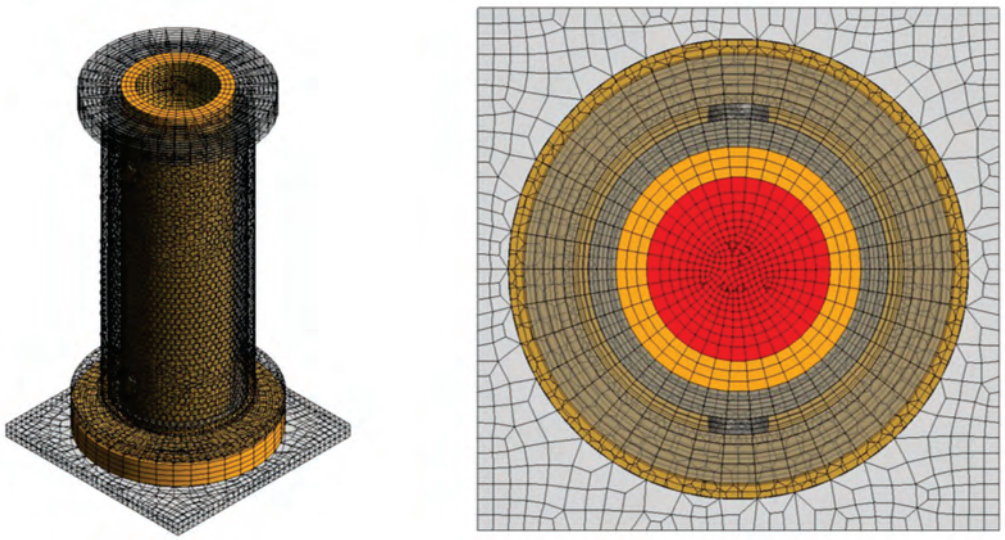


Рисунок 4. Геометрическая модель (изометрический вид) кристаллизатора установки ЭШП



а) изометрический вид *б) вид сверху*

Рисунок 5. Конечно-элементная модель (сетка) кристаллизатора ЭШП

Конечно-элементная модель

Расчетная конечно-элементная модель была сформирована в модуле ANSYS Meshing. Общее количество элементов сетки составило 92000. После импорта в ANSYS FLUENT исходная дискретизация была преобразована в полиэдрическую сетку, что позволило повысить устойчивость численного решения и улучшить точность аппроксимации градиентов при сохранении приемлемых вычислительных ресурсов.

Настройка расчетной модели

Масса и начальная температура расплава стали

В качестве имитатора ТРО был выбран фрагмент трубы (Ø50×5 мм) максимально приближенный по своим геометрическим размерам (Ø47×5 мм) и материальному составу (сталь 12Х18Н10Т) к одному из образцов ТРО.

Масса расходуемого (переплавляемого) фрагмента трубы имитатора ТРО составила 3,514 кг (рисунок 6). К этому фрагменту трубы был приварен наконечник – стальной стержень, служащий для крепления электрода в электрододержатель установки ЭШП. Общая длина электрода (фрагмент трубы и наконечник) составила 1,2 м, общая длина расходуемой части 0,62 м. Во время процесса ЭШП было переплавлено 450 мм электрода, что соответствует массе 2,5 кг.

В установке ЭШП отсутствуют датчики или приборы для измерения температуры в области кристаллизатора на этапе пуска. Поэтому начальные значения температуры задаются на основе приближенных оце-



а) имитатор ТРО *б) образец ТРО*

Рисунок 6. Внешний вид переплавляемой трубы

нок. Температура плавления стали марки 12Х18Н10Т составляет 1673 К [19]. В работе [6] приведено моделирование температурного поля в шлаковой и металлической ваннах при установившемся плавлении, где максимальная температура шлака в зоне контакта достигает примерно 2165 К, а при увеличении скорости плавления снижается до 2090 К. Принимая во внимание приведенную выше информацию, начальная температура расплава задана на уровне 2000 К. На остальные элементы модели кристаллизатора (медный кокиль, теплоноситель в пространстве между кокилем и корпусом, корпус, нижняя стальная пластина, нижний и верхний фланцы) задана начальная температура 300 К.

Расход воды

На кристаллизаторе установки ЭШП имеется два патрубка для входа и два – для выхода воды (рисунок 3а, рисунок 4). Во время эксперимента по плавлению стальной трубы массовый расход воды на каждом входе был задан равным 0,2 кг/с.

Конвективный теплообмен с окружающей средой

На внешней границе модели кристаллизатора задан конвективный теплообмен с коэффициентом теплоотдачи 5 Вт/м^2·К при температуры окружающей среды 300 К.

Настройка решателя

В таблице 2 представлены параметры настройки решателя ANSYS FLUENT.

Результаты расчета

По результатам расчета теплового состояния кристаллизатора получено распределение температуры в центральном продольном сечении модели (рисунок 7).

На представленных распределениях температуры в центральном продольном сечении кристаллизатора установки электрошлакового переплава прослеживается эволюция теплового поля от стадии интенсивного начального нагрева к формированию квазистационарного режима направленной кристаллизации. В период от 0 до 1 с объем металла практически полностью находится в высокотемпературном состоянии (до ~2000 К), при этом наблюдается крайне высокий радиальный температурный градиент вблизи стенок кристаллизатора, что указывает на мощный тепловой поток к системе охлаждения и формирование тонкого затвердевшего слоя. Уже к 25–50 с формируется отчетливо выраженная куполообразная жидкая ванна: изотермы приобретают сглаженную параболическую форму, зона расплава сужается к оси, а у стенок развивается устойчивая зона кристаллизации, что свидетельствует о доминировании радиального теплоотвода. В интервале с 75 по 125 с глубина ванны уменьшается, и она становится более вытянутой вдоль продольной оси и осевой температурный градиент начинает преобладать над радиальным, а фронт кристаллизации стабилизируется, что характерно для перехода к квазистационарному тепловому режиму.

Таблица 2. Основные настройки решателя ANSYS FLUENT

Параметр	Значение	Комментарий
Тип решателя	Pressure-based	Это стандартный выбор для дозвуковых течений. В задачах теплопроводности он эффективно связывает изменения плотности (от температуры) с давлением, что важно для учета естественной конвекции.
Влияние сил гравитации	Включено, (-9.81 м/с^2)	Критический параметр, так как без гравитации Fluent не учтет подъемную силу (эффект Архимеда), и теплая жидкость не будет подниматься вверх, что сильно исказит реальную картину охлаждения.
Вид расчета	Transient	Нестационарный тип расчета позволяет увидеть, как прогревается или остывает объект моделирования во времени.
Модель турбулентности	k-omega, SST	Данная модель лучше всего рассчитывает отрыв потока и теплоотдачу у стенок твердого тела. Для теплопроводности это важно, так как точность расчета температуры внутри тела напрямую зависит от того, насколько верно рассчитан коэффициент теплоотдачи на его поверхности.
Схема дискретизации	SIMPLE	Это классический алгоритм связи давления и скорости. Для большинства задач сопряженного теплообмена он обеспечивает хорошую сходимость
Gradient	Least Squares Cell Based	Метод вычисления градиентов (изменений) величин между ячейками. Этот метод более точен на полиэдральных или неструктурированных сетках, что помогает избежать численных ошибок при расчете резких перепадов температур.
Pressure	PRESTO!	Оптимальный выбор для задач с высокой плавучестью (гравитацией). Этот метод лучше вычисляет давление в узлах ячеек, что предотвращает паразитные течения при естественной конвекции вокруг нагретого твердого тела
Momentum	Second Order Upwind	Применены схемы второго порядка точности для решения уравнений момента, турбулентности, удельной скорости диссипации и энергии. Наиболее критично для Energy, так как схемы первого порядка (First Order) «размывают» температурные границы (численная диффузия), а второй порядок точности дает четкий профиль температуры в твердом теле и жидкости, хотя и приводит к увеличению времени расчета.
Turbulent Kinetic Upwind		
Specific Dissipation Rate		
Energy		
Transient Formulation	First order Implicit	Определяет шаг по времени. Первый порядок неявно (Implicit) обеспечивает высокую устойчивость расчета, позволяя выбирать более крупные шаги по времени без «вылета» решения.

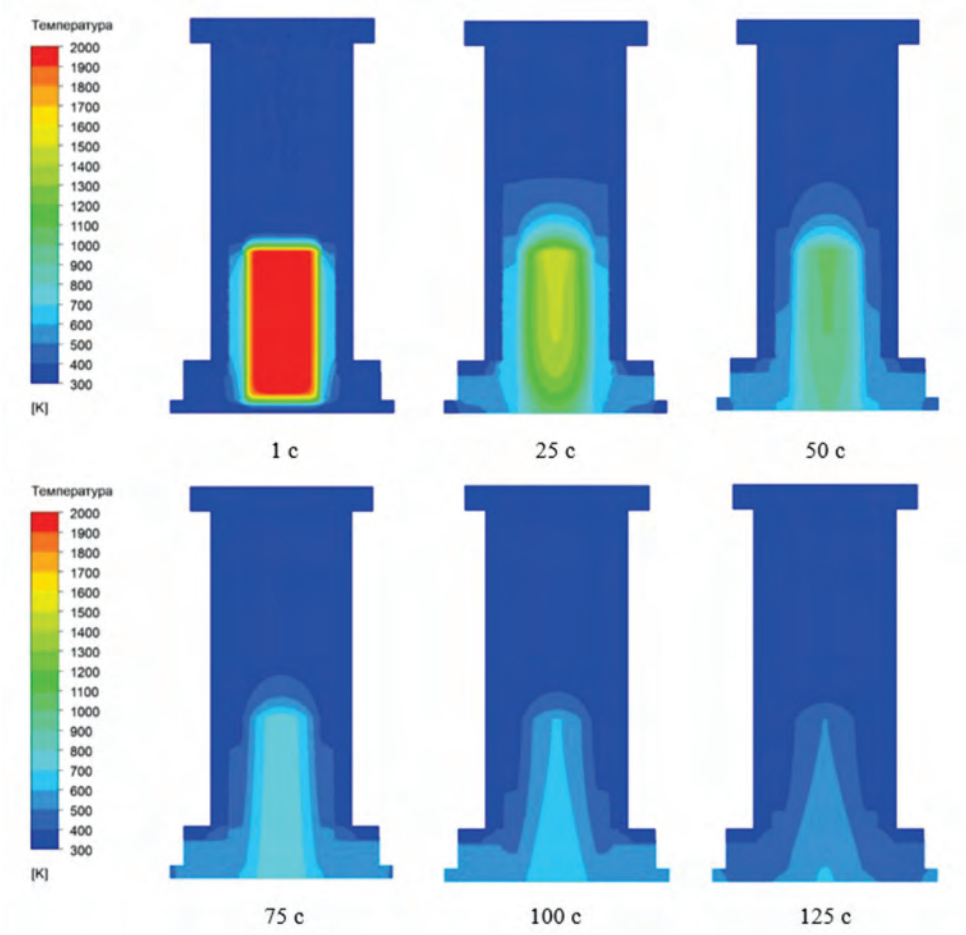


Рисунок 7. Распределение температуры в центральном-продольном сечении кристаллизатора ЭШП

На рисунке 8 показано расположение точек, в которых контролировалась температура расплава стали, медного кокиля и стального корпуса во время расчета. Соответствующий график изменения температуры в этих точках представлен на рисунке 9.

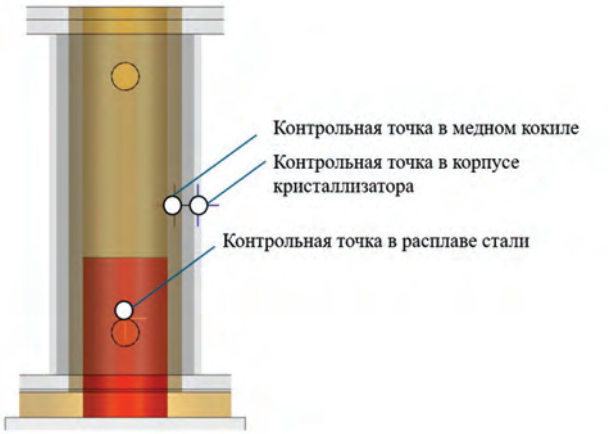


Рисунок 8. Расположение точек контроля температуры в модели кристаллизатора

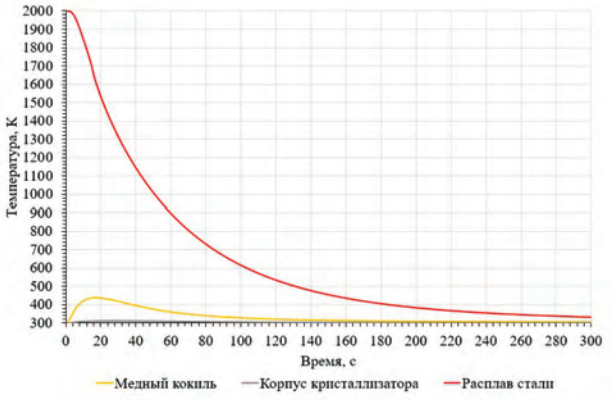


Рисунок 9. График изменения максимальной температуры расплава стали, медного кокиля и корпуса кристаллизатора

Представленный на рисунке 9 график отражает нестационарную тепловую динамику трех характерных зон системы ЭШП – расплава стали, медного кокиля и корпуса кристаллизатора, – и хорошо коррелирует с ранее показанной эволюцией температурных полей.

Максимальная температура расплава (красная кривая) в начальный момент составляет порядка 2000 K, после чего наблюдается монотонное и достаточно интенсивное снижение. Температура медного кокиля (желтая кривая) демонстрирует характерный начальный максимум: быстрый рост до ~400-450 K в первые секунды обусловлен резким тепловым потоком от расплава к высокотеплопроводной меди. Далее температура снижается, что свидетельствует о перераспределении теплового потока и влиянии системы охлаждения. Наличие выраженного пика указывает на значительную тепловую инерцию кокиля и кратковременную аккумуляцию тепла до выхода на баланс между подводом и отводом энергии. Температура корпуса кристаллизатора в контрольной точке практически не меняется (серая кривая)

Результаты расчета показывают, что на ранней стадии (до ~70 с) система находится в режиме интенсивной нестационарной теплопередачи с большими тепловыми потоками и высокими градиентами. После устанавливается режим с постепенно уменьшающимися температурными перепадами, что соответствует стабилизации формы жидкой ванны.

Выводы

В работе проведено моделирование теплового состояния кристаллизатора установки ЭШП. Построены геометрическая и расчетная модель кристаллизатора.

Расчеты показали, что на начальной стадии процесса реализуется режим интенсивной нестационарной теплопередачи, характеризующийся высокими радиальными температурными градиентами и значительными тепловыми потоками к водоохлаждаемым стенкам.

Анализ температурных кривых медного кокиля и корпуса кристаллизатора показал наличие кратковременного начального температурного максимума, обусловленного тепловой инерцией конструкции и интенсивным подводом тепла от расплава. Дальнейшее снижение температуры подтверждает эффективность системы охлаждения и устойчивость теплового баланса. Согласованность динамики температуры в расплаве и элементах кристаллизатора свидетельствует о корректном описании сопряженной теплопередачи в расчетной модели.

Тепловыделяющие объекты (переплавляемые твердые радиоактивные отходы) могут существенно различаться по геометрическим параметрам, и, в ряде случаев, их габариты не позволяют использовать их в качестве электрода в установке электрошлакового переплава. В подобных ситуациях возникает необходимость разработки кристаллизатора ЭШП с иными конструктивно-геометрическими характеристиками, адаптированными к конкретным размерам исходного материала. Проектирование нового медного кокиля требует обязательной оценки его теплотехнической надежности, включая анализ температурных полей, тепловых потоков и возможных термических напряжений. Для решения этих задач целесообразно применение методов вычислительной гидродинамики и теплопередачи, реализованных, в частности, в программном комплексе ANSYS FLUENT, что позволяет провести комплексное численное моделирование сопряженных тепловых и гидродинамических процессов.

Работа проведена в рамках проекта программно-целевого финансирования BR24993118 «НИР по обоснованию выбора и реализации технологии переработки твердых радиоактивных отходов».

Список литературы

1. Амано Ю. и др. Что такое радиоактивные отходы? // IAEA Bulletin. – 2014. – Vol. 55, № 3. – С. 3–4.
2. Барретто П., Уэбб Д., Мрабит Х. Радиационная безопасность и безопасность отходов: укрепление национального потенциала // IAEA Bulletin. – 1997. – №1. – С. 29.
3. Mukhamedov N. et al. Decommissioning of the BN-350 Fast Neutron Reactor: History Review and Current Status // Energies. – 2025. – Vol. 18, No. 13. – Art. 3486.
4. Mukhamedov N. et al. The BN-350 Reactor Decommissioning: Quantitative Analysis and Prospects for Solid Radioactive Waste Management // Energies. – 2025. – Vol. 18, No. 17. – Art. 4651.
5. Walek J., Odehnalová A., Kocich R. Analysis of Thermophysical Properties of Electro Slag Remelting and Evaluation of Metallographic Cleanliness of Steel // Materials. – 2024. – Vol. 17, No. 18. – Art. 4613.
6. Liu X. et al. Numerical Investigation on the Electroslag Remelting of High Carbon Martensitic Stainless Steels // Metals. – 2023. – Vol. 13, No. 3. – Art. 482.
7. Қабдылқақов Е.А. и др. Моделирование омического нагрева электрода установки электрошлакового переплава в программном пакете ANSYS // Вестник НЯЦ РК. – 2025. – № 3. – С. 147–155.
8. Вурим А. Д., Алейников Ю. В., Жданов В. С. и др. Очистка стали от радиоактивного загрязнения методом электрошлакового переплава // Вестник НЯЦ РК. – 2002. – № 1. – С. 34–39.
9. Паспорт технического устройства «Лабораторная электрошлаковая печь» / Предприятия «Сварка». – Курган, 2001.
10. Должиков С. А., Мухамедов Н.Е., Пахниц А. В., Попов Ю. А. Применение электрошлакового переплава для очистки радиоактивно загрязненного металла // Семипалатинский испытательный полигон: наследие и перспективы развития научно-технического потенциала: материалы X Междунар. конф. – Курчатов, Республика Казахстан, 12–14 сентября 2023 г.
11. Obiso D. et al. CFD Modeling of the Melting Behavior of a Fayalitic Slag // JOM. – 2022. – Vol. 74, No. 4. – P. 1533–1542.
12. ANSYS Academic Research Mechanical and CFD. Release 2021 R1 [Электронный ресурс]. – Canonsburg, PA: ANSYS, Inc., 2021.

13. Yadav A. S. et al. CFD Analysis of Heat Transfer Performance of Ribbed Solar Air Heater // Materials Today: Proceedings. – 2022.
14. 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. – Vol. 47, No. 39. – P. 17423–17441.
15. Huang J. et al. Heat Transfer Analysis of Heat Pipe Cooled Device with Thermoelectric Generator for Nuclear Power Application // Nuclear Engineering and Design. – 2022. – Vol. 390. – Art. 111652.
16. Choudhary T. et al. Computational Analysis of a Heat Transfer Characteristic of a Wavy and Corrugated Channel // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 56. – P. 263–273.
17. Lee J. et al. Vehicle Aerodynamic Drag for Tire Shape Parameters Using Numerical Analysis // International Journal of Automotive Technology. – 2022. – Vol. 23, No. 2. – P. 335–344.
18. 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. – 2020. – Vol. 788, No. 1. – Art. 012073.
19. Sakipova S. E., Tanasheva N. K. Modeling Aerodynamics of the Wind Turbine with Rotating Cylinders // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – Vol. 16, No. 1(31). – P. 88–93.
20. International Atomic Energy Agency. Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data. – Vienna: IAEA, 2008.

МЕТАЛЛ БАЛҚЫМАСЫ ТҮЗІЛГЕННЕН КЕЙІНГІ ЭЛЕКТРҚОЖДЫ ҚАЙТА БАЛҚЫТУ ҚОНДЫРҒЫСЫНЫҢ КРИСТАЛЛИЗАТОРЫНЫҢ ЖЫЛУЛЫҚ КҮЙІН МОДЕЛЬДЕУ

Е. А. Қабдылқақов*, А. С. Сураев, С. А. Должиков, Н. Е. Мухамедов, А. В. Пахниц, А. А. Куздеубай, Д. Т. Жеңіс

Атом энергиясы институтының филиалы, Курчатов, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: kabdylkakov@nnc.kz*

Металлдық радиоактивті қалдықтарды қайта өңдеу және тазарту ядролық энергетиканы пайдаланудың өзекті мәселелерінің бірі болып табылады. Металлдық қалдықтарды қайта өңдеу мен тазартудың әдістерінің бірі – электрошлакты қайта балқыту әдісі. Осы жұмыста ANSYS FLUENT бағдарламалық кешенін пайдалана отырып, электрошлакты қайта балқыту қондырғысының кристаллизаторының жылуфизикалық күйін модельдеу қарастырылған. Геометриялық және есептік модельдер құрылып, бұрын жүргізілген іске қосу жұмыстарының шарттарына сәйкес кристаллизатордың жылуфизикалық күйіне есептеулер орындалды. Есептеу нәтижелері кристаллизатор ішінде түзілген металл балқымасының салқындауы барысында кристаллизатордың жылулық күйін сипаттайды. Алынған нәтижелер қабылданған шекаралық шарттар мен жылуалмасу параметрлерінің физикалық тұрғыдан негізді екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: *қатты радиоактивті қалдықтар, электрошлактық қайта балқыту, жылулық күй, модельдеу, ANSYS FLUENT, кристаллизатор.*

MODELING OF THE THERMAL STATE OF THE CRYSTALLIZER OF AN ELECTROSLAG REMELTING UNIT AFTER THE FORMATION OF THE METAL MELT

E.A. Kabdylkakov*, A.S. Suraev, S.A. Dolzhikov, N.E. Mukhamedov, A.V. Pakhnits, A.A. Kuzdeubay, D.T. Zhenis

Institute of Atomic Energy Branch of the RSE "National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Kurchatov, Kazakhstan

** E-mail for contacts: kabdylkakov@nnc.kz*

The processing and decontamination of metallic radioactive waste is one of the pressing challenges associated with the utilization of nuclear energy. One of the methods used for the treatment and purification of metallic waste is electroslag remelting. This paper discusses the modeling of the thermophysical state of the crystallizer in an electroslag remelting facility using the ANSYS FLUENT software package. A geometric model and a computational model were developed, and calculations of the crystallizer thermophysical behavior were performed under conditions corresponding to previously conducted experimental runs. The simulation results illustrate the thermal behavior of the crystallizer during the cooling of the metallic melt formed within it. The obtained results confirm the physical consistency of the adopted boundary conditions and heat transfer parameters.

Keywords: *solid radioactive waste, electroslag remelting (ESR), thermal state, numerical simulation, ANSYS FLUENT, crystallizer.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-176-184
УДК 621.039.526

SODIUM HANDLING TECHNOLOGIES FOR FAST REACTOR DECOMMISSIONING: A REVIEW

K. O. Toleubekov*, N. E. Mukhamedov, A. S. Surayev, S. A. Dolzhikov

Institute of Atomic Energy NNC RK, 10 Beibyt atom st., 180010 Kurchatov, Kazakhstan

** E-mail for contacts: toleubekov@nnc.kz*

Sodium fast neutron reactors currently demonstrate the highest technological readiness for industrial operation and transition to a closed nuclear fuel cycle. At the same time, the expansion of the fleet of nuclear power plants with fast sodium reactors in the future will inevitably lead to the need to solve the problems of their decommissioning. One of the key challenges of this stage is the management of sodium as a coolant, which is due to its physicochemical properties. These physical and chemical features significantly complicate the processes of dismantling and decontamination of reactor plant equipment. In this regard, the accumulated experience in management of sodium during the decommissioning of experimental demonstration fast sodium reactors is of particular value. Thus, this article provides an overview of current and promising sodium management technologies at the stage of decommissioning sodium fast neutron reactors.

Keywords: *fast sodium reactors, SFR, decommissioning, sodium processing, closed nuclear fuel cycle*

1. Introduction

Fast neutron reactors are a key element in the implementation of a closed nuclear fuel cycle, which can significantly reduce the need for natural uranium and involve significant reserves of depleted uranium in the fuel cycle [1-2].

The first fast neutron reactors were commissioned in the USA (Clementine, 1946) and the Soviet Union (BR-2, 1956). Mercury was used as a coolant, but subsequently its use was abandoned due to unfavorable chemical, thermophysical and corrosive properties [3-5].

Currently, sodium and lead [6-7], as well as sodium-potassium [8] and lead-bismuth alloys [9] are used as coolant in fast reactors. Sodium is the most common coolant for fast reactors today. Sodium fast reactors (SFR) have gone from experimental installations to pilot demonstration nuclear power plants [10-11] and are considered in the near future as the basis for serial industrial implementation [12].

The development of the concept of decommissioning SFR is getting particular relevance in preparation for their industrial introduction. This stage is the final and one of the most important in the life cycle of any nuclear power plant, which necessitates its consideration already at the design stage.

In general, the SFR decommissioning strategy is based on the accumulated experience of thermal neutron reactor decommissioning [13]. At the same time, the use of sodium as a coolant significantly complicates the dismantling of the main and auxiliary equipment due to its high chemical activity in contact with water and air [14].

Under these conditions, the accumulated experience of decommissioning pilot demonstration SFR serves as a technological basis for effective and safe disposal of sodium [15-19]. Analysis of the sodium management technologies used in closed pilot experimental plants allows us to form a reliable basis for developing an effective strategy for decommissioning serial industrial SFR. In this regard, this article provides an overview of current sodium management technologies at the stage of SFR decommissioning.

2. Main sodium management technologies during SFR decommissioning

Sodium is the most commonly used coolant in fast reactors due to its thermophysical and neutron properties, such as high thermal conductivity, low saturated vapor pressure and weak neutron deceleration. These features ensure efficient operation of the fast neutron reactor [20].

At the same time, the use of sodium leads to a number of serious technological difficulties, including at the stage of SFR decommissioning. The high chemical activity of sodium, as well as the difficulty of cleaning equipment from sodium, significantly complicate the dismantling of main and auxiliary equipment. In this regard, the completion of SFR decommissioning requires the development of special technical solutions [21].

In general, the concept of sodium management during SFR decommissioning is as follows [22-23]:

1) Purification of sodium from radioactive contamination;

2) Sodium drainage from main and auxiliary equipment;

3) Treatment of internal surfaces of equipment from sodium residues;

4) Reuse or processing of sodium for safe long-term storage as radioactive waste.

2.1. Purification of sodium from radioactive contamination

The SFR use a three-loop coolant circulation system. Liquid sodium is used in the first (primary sodium) and second (secondary sodium) loops, while water is used in the third loop. Consequently, the sodium in the first loop is exposed to the highest level of radiation due to the direct contact with the reactor core.

During SFR operation, neutron irradiation leads to the formation of activation products in the primary loop sodium and its impurities. The main contributors to radioactivity are the isotopes Na-22 and Na-24 [24]. Additionally, during long-term operation of the SFR, radioactive corrosion products (Mn-54, Co-58, Co-60) and fission products from fuel rod leaks (Cs-134 and Cs-137) accumulate in the sodium [25–26].

The experience of SFR operation shows that the main radionuclides determining the primary sodium activity are Cs-134 ($T_{1/2}$ – 2.1 years) Na-22 ($T_{1/2}$ – 2.6 years), Co-60 ($T_{1/2}$ – 5.3 years) and Cs-137 ($T_{1/2}$ – 30 years). The radioactivity of the secondary sodium is low and rapidly decreases to a safe level after reactor shutdown. At the same time, the activity of long-lived radionuclides depends on the reactor's operational duration and power, the amount of sodium in the system, and previously implemented measures to reduce activity [27–28].

Thus, the residual radioactivity of the primary sodium after reactor shutdown poses several challenges for ensuring radiation safety. Accordingly, the first step in managing primary sodium during SFR decommissioning is to reduce its radioactivity prior to drainage.

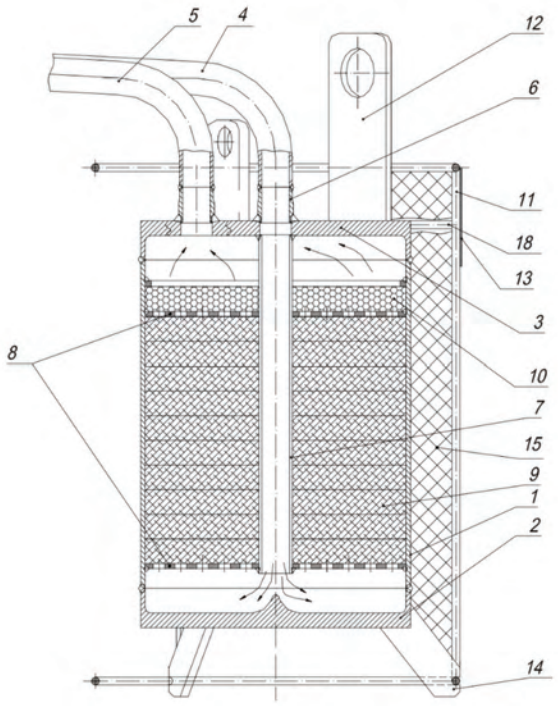
Initial storage of sodium reduces activity due to decay of radionuclides such as Cs-134, Na-22, and Co-60. For example, in 2001, the specific activity of radionuclides in the primary sodium of the BN-350 reactor was studied following its shutdown in 1999. The analysis showed that the specific activity of radionuclides in the primary sodium was less than 3% of the activity of Cs-137. The specific activity of the primary sodium in 2003 was approximately 7.25×10^8 Bq/kg, with Cs-137 contributing more than 97% of the activity of the primary sodium [29].

Thus, as a result of initial storage, the main radionuclide contributing to nearly all of the primary sodium activity is Cs-137. However, the specific activity of the primary sodium remains high (shown in the example of the BN-350 reactor). This poses risks to personnel and the environment. Therefore, after initial storage, the primary sodium must be purified from cesium before drainage.

Currently, the most commonly used and technically proven method for removing radioactive cesium from sodium is based on the principle of cesium sorption using graphite materials [30]. The use of graphite materials to remove radioactive cesium from sodium began in the 1970s. The need for such purification arose due to the increase in the specific activity of cesium in sodium. This led to an increase in the radiation background in the reactor facilities. Sorption enabled the extraction of radioactive cesium directly from sodium, thereby reducing the accumulation of radiation on the surfaces of equipment [31].

The BN-350 reactor primary sodium decontamination system during it decommissioning is an example of the use of this technology. It was developed on the basis of a design that was previously successfully used in cleaning the primary sodium of the EBR-II reactor [32].

The sodium purification system included seven sequentially connected cesium traps. The cesium trap was a steel vessel, inside which there was a graphite sorbent in the form of stacked disks. Gridded vitreous carbon of RVC grade was used as a sorbent. Figure 1 shows the scheme of the cesium trap of the BN-350 reactor [33–34].



1 – shell; 2 – bottom plate; 3 – top plate; 4 – inlet pipe; 5 – outlet pipe; 6 – inlet nozzle; 7 – central inlet pipe; 8 – perforated plate; 9 – graphite; 10 – mesh filter; 11 – electrical support frame; 12 – electrical conduit support; 13 – label; 14 – support leg; 15 – thermal insulation.

Figure 1. The scheme of the cesium trap of the BN-350 reactor

The principle of operation of the primary sodium purification system is based on the forced circulation of sodium through cesium traps. Sodium enters the trap through the central inlet pipe (pos. 7), after which, by changing the flow direction and reducing the speed, it passes through the sorbent layer (pos. 9). After passing through the sorbent, sodium passes through a mesh filter (pos. 10). The filter is designed to retain possible sorbent particles in sodium. The purified sodium is then passed to the next trap for further purification and finally returned to the primary system.

The principle of purification of sodium from radioactive cesium used in the decommissioning of the British PFR reactor is largely similar to that previously described. At the same time, unlike the technologies used in the BN-350 and EBR-II reactors, the purification of sodium from radioactive cesium was carried out after its drainage and chemical neutralization [35].

The method is based on draining sodium from the reactor vessel and other systems. Subsequently, the sodium reacts with a large amount of water. A controlled reaction produces an aqueous solution of sodium hydroxide. This reaction is known as the NOAH process (*see Section 2.3 of this article*). The aqueous sodium hydroxide solution is then neutralized with hydrochloric acid to form an aqueous sodium chloride solution.

The resulting sodium chloride solution was purified of Cs-137 using an ion exchange method with selective sorbents. The central component of this method is special ion-exchange columns through which the sodium chloride solution is passed. The columns are filled with specialized resins that selectively capture cesium ions.

2.2. Sodium drainage

Sodium draining is the next important stage in the decommissioning of SFR. It is necessary to enable the subsequent dismantling of the main and auxiliary equipment. The sodium draining methodologies applied in different SFR decommissioning projects are largely identical in most aspects, taking into account only the design features of specific facilities [36].

Creation of conditions for sodium draining

Sodium draining is a complex engineering task. The complexity of sodium draining is due to its high chemical activity, as well as the need to maintain sodium in a liquid state. Maintaining the sodium temperature above its melting point is necessary to ensure that the metal remains liquid and flowable (typically 120–150 °C). This enables the safe and efficient draining of sodium from pipelines, heat exchangers, and equipment. Draining of highly chemically active sodium is made possible by establishing an inert atmosphere (most commonly using argon). The free volumes above the sodium are filled with argon, which prevents contact with air and moisture and thereby reduces the risk of ignition or explosion.

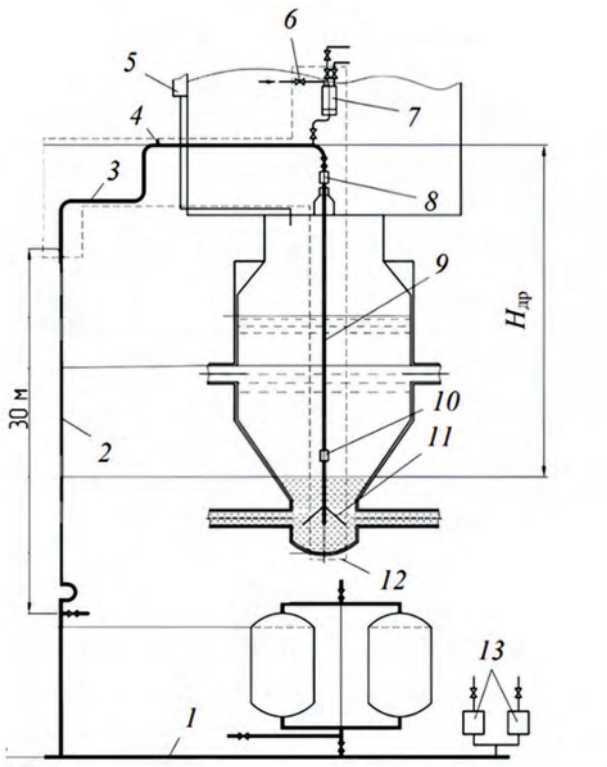
Draining of the main volume of sodium

Drainage of sodium from the reactor vessel, the primary and secondary circuit systems is carried out through standard or specially created drainage systems. The sodium is drained either by gravity or using drainage pumps. To increase the efficiency of drainage, additional purging with an inert gas is applied. This allows displacing additional volumes of sodium from pipelines and equipment.

Draining sodium from the primary and secondary circuits is generally similar to each other. The design of the primary and secondary circuits allows for almost complete removal of sodium through the combined use of inert gas purging and maintaining the equipment temperature above the melting point of sodium. At the same time, the complex geometry of the reactor vessel's internal area leads to the formation of sodium pockets that cannot be drained or displaced by purging.

A complicating factor is that the sodium in the reactor vessel is radioactive, although its activity has been reduced as a result of purification from Cs-137. This significantly limits the possibility of physical access and makes the complete removal of sodium potentially hazardous for personnel. Therefore, ensuring the full removal of sodium from reactor systems requires the use of specialized methods for handling and removing residual sodium, taking into account both the radiological conditions and the high chemical activity of sodium.

In this regard, additional methods such as drilling and laser cutting of the internal components of the reactor vessel have been developed to facilitate the drainage of residual sodium [37]. The decommissioning of the BN-350 [38], PFR [39], and Superphénix [40] reactors serves as an example of the application of these methods.



1– drainage collector; 2, 3 – pipeline; 4 - pressure sensor; 5 – reactor vessel water seal; 6 – valve; 7 – drainage tank; 8 – flow meter; 9 – drainage channel; 10 – throttle sleeve; 11 – reflector; 12 – boundary of the designed drainage system; 13 – induction pumps

Figure 2. The scheme of sodium drainage in the reactor vessel of the BN-350 reactor

A distinctive feature of sodium drainage in the BN-350 reactor was the presence of a large volume of sodium below the level of the pressure pipelines. To achieve complete drainage, a drilling device was developed that could reach the bottom of the reactor. The system included a drainage pipe in the central channel, a drainage tank, and pipelines connecting the device to storage containers. A key challenge of the process was drilling inside the reactor containing liquid sodium at ~ 300 °C at a depth of more than 13 m. Figure 2 shows the scheme of the drainage system of the BN-350 reactor.

In the case of decommissioning the British PFR, during sodium removal a significant portion of the sodium remained inside the reactor vessel, the primary circuit, and the core support plate. As a result, a special drilling machine was developed to drill through the upper plate of the core support structure and the thermal insulation in order to release the trapped sodium, as well as equalize the sodium level between the inner and outer pools. A specific feature of the process was that the drilling was carried out inside the reactor filled with liquid sodium at a depth of 14 m.

A pipe-piercing machine was also developed. It was used to facilitate the removal of residual sodium from the core support plate and from the primary sodium pump discharge lines. The machine destroyed sodium pipelines inside the reactor using a hydraulic press. At the same time, it could be installed only after the sodium level in the reactor dropped enough to open the pump outlet channels and the operator could control the direction of the press. Figure 3 shows the general scheme and appearance of the pipe-piercing machine.

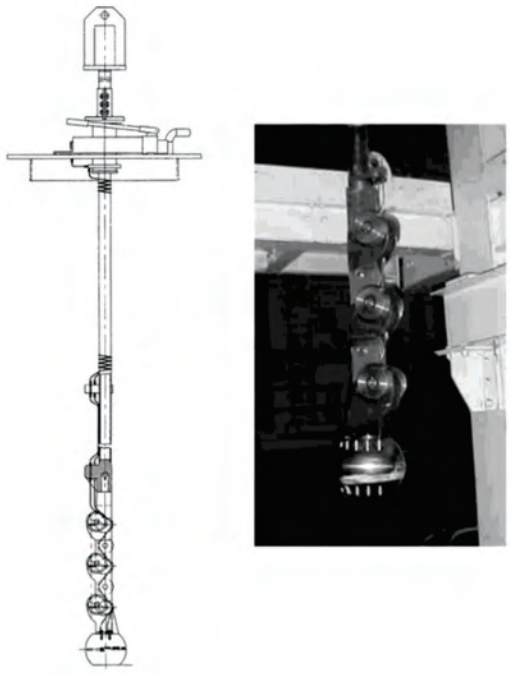


Figure 3. The scheme and appearance of the pipe-piercing machine

During the decommissioning of the Superphénix reactor, the presence of significant volumes of residual sodium retained in the pipelines of the primary circuit was revealed. The «Charli» remotely operated robotic system was developed to solve this issue. The robot was equipped with a manipulator with a laser cutting head.

It was introduced into the reactor vessel and moved along the internal structures to the areas where sodium was retained. Laser cutting of the elements that retained residual sodium allowed it to flow into the lower part of the reactor vessel. Thus, sodium could be removed and processed. Figure 4 shows the appearance of the «Charli» robot [41].

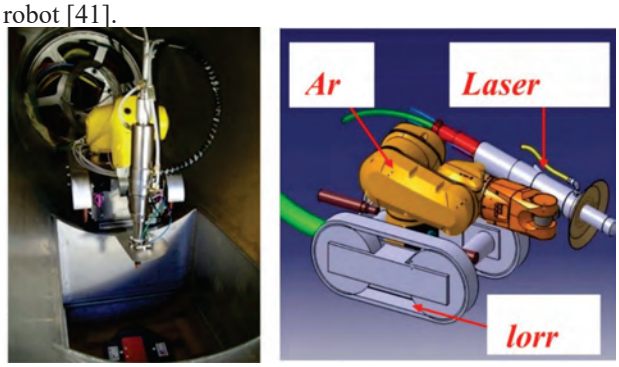


Figure 4. The appearance of the «Charli» robotic system

Chemical neutralization of sodium residues

As a result of draining and the application of additional technical solutions, the bulk of the sodium can be removed from the reactor systems. At the same time, part of the sodium inevitably remains in the systems in the form of films and local accumulations. In this regard, prior to the start of subsequent stages of SFR decommissioning, it is necessary to neutralize the residual sodium to ensure safety.

The most well-developed method for handling residual sodium is chemical neutralization. Chemical neutralization methods are based on converting residual metallic sodium into a chemically more stable and safer-to-handle form. This makes it possible to ensure its safe removal [42].

At present, several methods of chemical neutralization of residual sodium are known, which have been applied during the decommissioning of SFRs:

1. Hydrocarbonation method

In the context of residual sodium passivation during the decommissioning of SFRs, the hydrocarbonation (carbonation, passivation) method is considered one of the most widely used and preferred approaches. It has been applied during the decommissioning of the EBR-II [43], BN-350 [44], Phénix, and Superphénix reactors [45].

The physico-chemical basis of the hydrocarbonation method is the interaction of humidified carbon dioxide (CO_2) with sodium. The presence of water vapor in CO_2 leads to the formation of a sodium carbonate (Na_2CO_3) layer and the release of hydrogen (H_2):

$2Na + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 + H_2$

$2Na+2H_2O \rightarrow 2NaOH+H_2$

$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

$2Na + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + H_2$

It has been established that the hydrocarbonation process using humidified CO_2 proceeds effectively in sodium layers up to 20 cm thick. If the sodium layer exceeds this thickness, the unreacted sodium becomes covered with a dry carbonate layer, forming a protective film. The concentration of the generated hydrogen can be maintained at a safe level by controlling the humidity of the gas mixture [46].

Thus, the reaction results in the formation of a solid, chemically inert Na_2CO_3 layer, which is safe for storage and prevents uncontrolled chemical reactions. Depending on the chosen sodium management strategy, the carbonate can either be removed from the reactor systems (e.g., by gas purging or water washing) or left in situ inside the reactor, as it is already chemically safe [47].

2. Steam-Nitrogen and WVN Process

Alternative methods for removing residual sodium involve the use of a nitrogen-steam mixture known as the Steam-Nitrogen and WVN (water vapor-nitrogen) processes. The Steam-Nitrogen process was applied during the decommissioning of the Fermi-1 reactor [48]. The WVN process was used during the decommissioning of the EBR-II [49] and PFR [50] reactors.

In the Steam-Nitrogen process, superheated steam mixed with nitrogen (in a proportion of 20 to 80%) is introduced into the system in order to convert the residual sodium into sodium hydroxide (NaOH):

$Na + H_2O \rightarrow NaOH + 1/2\ H_2$

$NaOH + H_2O \rightarrow NaOH \cdot nH_2O$ (n = 1, 2 и т.д.)

In the Steam-Nitrogen process, metallic sodium reacts with steam to form sodium hydroxide and hydrogen. It has been established that sodium hydroxide is hygroscopic and absorbs water to form hydrates of NaOH. Pure NaOH melts at 318 °C, however sodium hydroxide hydrates with n > 2 are liquid at room temperature. This leads to difficulties in controlling the reactions to ensure safety.

In the WVN process, a mixture of nitrogen and water vapor (in a proportion of 1 to 60%) is introduced into the system. Sodium reacts with a mixture of nitrogen and water vapor to form NaOH, NaOH hydrates, and H2.

Unlike the Steam-Nitrogen process, the treatment of residual sodium is carried out below the boiling point of water and the melting point of sodium (typically in the temperature range of 20–90 °C). A small amount of water vapor provides a more controlled reaction between sodium and steam. However, the rate of residual sodium treatment becomes significantly lower compared to the Steam-Nitrogen process.

Thus, as a result of treating residual sodium with a nitrogen-steam mixture in these two processes, water-soluble NaOH and NaOH hydrates are formed. They can be removed from the sodium systems after the completion of the process by washing with liquid water.

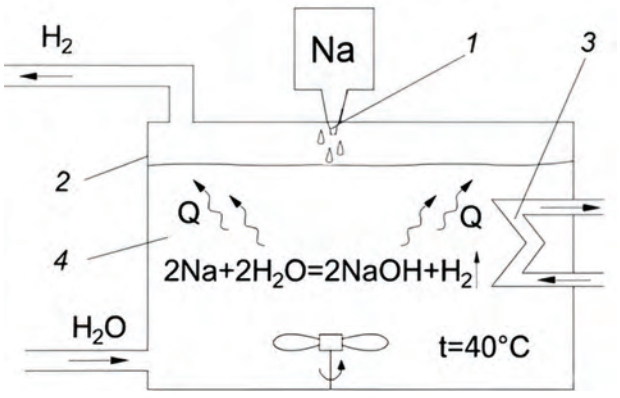
2.3. Processing of Sodium After Draining

After draining, sodium is stored in special drain tanks. In the context of sodium management during the decommissioning of SFRs, it must be either processed or reused. Sodium can be reused as a coolant in other SFRs, in research programs, as well as in industry.

An example of this approach is the project for transporting the secondary sodium from the BN-350 reactor to the Ulba Metallurgical Plant for use in tantalum production [51]. Another example is the canceled project for the reuse of primary sodium from the Fermi-1 reactor in the Clinch River experimental fast reactor [52].

However, opportunities for reuse are often limited due to contamination of sodium with impurities, corrosion and activation products, as well as the lack of end users capable of accepting radioactive sodium. As a result, the primary method of managing sodium after draining is its processing followed by storage.

The widely used sodium processing technology is the NOAH process, which is based on the continuous conversion of sodium into sodium hydroxide. This technology was developed for the treatment of primary sodium during the decommissioning of the Rapsodie research reactor [53]. At present, technology of the NOAH process was chosen as the main method for sodium processing in almost all reactors under the decommissioning, including Fermi-1, KNK-II, EBR-II, PFR, BN-350, Superphénix and Phénix reactors [54].



1 – nozzle; 2 – reaction tank; 3 – heat exchanger; 4 – water-alkaline solution

Figure 5. The general scheme of sodium processing into an alkaline solution

The principle of the NOAH process is based on the interaction of a small amount of liquid sodium with an aqueous sodium hydroxide (NaOH) solution. The concentration of NaOH is controlled by adding water. Since the chemical reaction is exothermic, continuous cooling through a heat exchanger is required. The hydrogen generated during the reaction and other impurities, including radioactive ones, are filtered, dried, and diluted with nitrogen before being released into the environment. Figure 5 shows the overall scheme of sodium processing into an alkaline solution [55].

The resulting NaOH alkaline solution is immobilized in solid form by cementation. The choice of cementation technology depends on the approved decommissioning strategy of the specific SFR. The solid cement blocks are classified as low-level radioactive waste and are suitable for long-term storage [56–57]. Figure 6 shows cement blocks produced from processed sodium from the Superphénix reactor [58].

3. Conclusion

The decommissioning of SFR is a complex technological process. Sodium management during SFR decommissioning is one of the most challenging and important stages. The high chemical reactivity of sodium, the presence of residual radioactivity, and the design features of SFRs require a comprehensive and step-by-step approach.

An analysis of dismantling experience from actual SFR decommissioning projects shows that an effective sodium management strategy includes several interrelated stages: reduction of sodium radioactivity, draining of the main volume, neutralization of residual sodium, and its processing or reuse.

This review has shown that a number of sodium management technologies have been developed and successfully demonstrated, including:

Removal of radionuclides from sodium using sorbents;

Use of robotic systems and specialized devices for draining operations;

Chemical neutralization of residual sodium by hydrocarbonation methods and by treatment with a mixture of water vapor and nitrogen;

Processing of sodium into an aqueous alkaline solution followed by cementation.

One of the key challenges in sodium management is the generation of large volumes of secondary solid and liquid radioactive waste in the form of precipitates, solutions, and contaminated structural materials. This necessitates additional processing and storage stages [59–60].

In this context, further improvement of sodium management during SFR decommissioning remains a relevant task. This may involve both optimization of existing technologies and the development of alternative approaches [61–62].



Figure 6. Appearance of concrete blocks produced from processed sodium from the Superphénix reactor

Improving reactor operating conditions will help minimize the accumulation of radionuclides. This will reduce the need for sodium purification from radionuclides, sodium processing, and its storage, and consequently lead to a decrease in the generation of radioactive waste [63–64].

Nevertheless, the accumulated experience and existing sodium management technologies provide a reliable foundation for developing strategies for the safe and efficient decommissioning of future commercial SFR.

This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR24993118)

Reference

1. Taylor R., Bodel W., Stamford L. and et.al. A Review of Environmental and Economic Implications of Closing the Nuclear Fuel Cycle—Part One: Wastes and Environmental Impacts. Energies. 2022, 15, 1433. https://doi.org/10.3390/en15041433
2. Kiegiel K., Smoliński T., Herdzik-Koniecko I. Advanced Nuclear Reactors—Challenges Related to the Reprocessing of Spent Nuclear Fuel. Energies. 2025, 18, 4080. https://doi.org/10.3390/en18154080
3. Patenaude H. K., Freibert, F. J., 2023. Oh, My Darling Clementine: A Detailed History and Data Repository of the Los Alamos Plutonium Fast Reactor. Nucl. Technol., 209(7), 963–1007. https://doi.org/10.1080/00295450.2023.2176686
4. Kazachkovskii O.D., Bagdasarov Y.E., Nikolaev M.N., 2006. 50 years after the start-up of BR-2 — The first fast reactor in Europe. At Energy, 100, 176–180. https://doi.org/10.1007/s10512-006-0070-z
5. Fleitman A.H., Weeks J.R., 1971. Mercury as a nuclear coolant. Nucl. Eng. Des., 16 (3), 266-278. https://doi.org/10.1016/0029-5493(71)90015-X
6. Tuček, K.; Carlsson, J.; Wider, H. Comparison of Sodium and Lead-Cooled Fast Reactors Regarding Reactor Physics Aspects, Severe Safety and Economical Issues. Nuclear

Engineering and Design 2006, 236, 1589–1598. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2006.04.019.
7. Dong, W.; Chen, J.; Lan, X.; Chen, D. Latest Progress on the Thermal-Hydraulics Research in Lead-Cooled Fast Reactors: A Review. Applied Thermal Engineering 2025, 273, 126479. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.126479
8. Dubinin, N.E. Heat Capacities and Thermal Coefficients of Sodium's and Eutectic Sodium–Potassium's Coolants for Nuclear Reactors. Appl. Sci. 2025, 15, 7566. https://doi.org/10.3390/app15137566
9. Xing, M.; Fan, J.; Shen, F.; Lu, D.; Li, L.; Yu, H.; Fan, J. Comparative Analysis on the Characteristics of Liquid Lead and Lead–Bismuth Eutectic as Coolants for Fast Reactors. Energies 2025, 18, 596. https://doi.org/10.3390/en18030596
10. Aoto K., Dufour P., Hongyi Ya., et.al., 2014. A summary of sodium-cooled fast reactor development. Progress in Nuclear Energy, 77, 247-265. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.05.008
11. Wang, J.; Talabi, S.; Bilbao y León, S. Sodium Fast Reactors. In Nuclear Power Reactor Designs: From History to Advances; Wang, J., Talabi, S., Bilbao y León, S., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2023; https://doi.org/10.1016/B978-0-32-399880-2.00010-2
12. Vasyaev A.V., Kerekesha A.V., Kryukov A.N., et al., 2025. Current status of the BN-1200M project: a review. At Energy, 138, 121-132. https://doi.org/10.1007/s10512-025-01236-6
13. Park, K.; Son, S.; Oh, J.; Kim, S. Sustainable Decommissioning Strategies for Nuclear Power Plants: A Systematic Literature Review. Sustainability 2022, 14, 5947. https://doi.org/10.3390/su14105947
14. Carnevali, S.; Proust, C.; Soucille, M. Unsteady Aspects of Sodium–Water-Air Reaction. Chemical Engineering Research and Design 2013, 91(4), 633–639. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.02.005
15. Michelbacher, J.A.; Henslee, S.P.; Poland, H.P.; et al. Planning for Closure and Deactivation of the EBR-II Complex. In Proceedings of the International Conference on Nuclear Engineering (ICONE); Nice, France, 1997; p. 341.
16. Artz, D.; Engelhardt, G.; Kathol, W.; et al. Decommissioning of the Sodium-Cooled Fast Breeder Reactor Plant KNK. In Proceedings of the 2nd ASME–JSME Nuclear Engineering Joint Conference; San Francisco, CA, USA, 1993; pp. 789–794.
17. Nelson, R. Future of Dounreay—Challenges and Opportunities. Nuclear Energy 1999, 38(4), 233–238.
18. Mukhamedov, N.; Toleubekov, K.; Vityuk, G.; et al. Decommissioning of the BN-350 Fast Neutron Reactor: History Review and Current Status. Energies 2025, 18, 3486. https://doi.org/10.3390/en18133486
19. Guidez, J.; Prêle, G. The Dismantling. In Superphenix: Technical and Scientific Achievements; Atlantis Press: Paris, France, 2017; pp. 311–323. https://doi.org/10.2991/978-94-6239-246-5_24.
20. Poplavskii, V.M.; Efanov, A.D.; Kozlov, F.A.; et al. Sodium as a Coolant for Fast Reactors. Atomic Energy 2010, 108, 281–288. https://doi.org/10.1007/s10512-010-9290-3
21. Kaskov, D.O.; Volozheninov, T.P.; Tashlykov, O.L. Problems of Decommissioning Fast Neutron Reactors with Sodium Coolant. In Proceedings of the Energy and Resource Saving. Power Supply. Non-traditional and Renewable Energy Sources. Nuclear Energy. Danilov Readings; Yekaterinburg, Russia, 2013; pp. 504–513. (In Russ).
22. OECD Nuclear Energy Agency (NEA). Selecting Strategies for the Decommissioning of Nuclear Facilities: A Status Report (NEA No. 6038); OECD Publishing: Paris, France, 2006.
23. Skvortsov, A.I.; Safutin, V.D.; Yamov, V.Y.; et al. Conditioning a BN-350 power-generating unit for safe storage. At Energy 2005, 98, 65–68. https://doi.org/10.1007/s10512-005-0170-1
24. International Atomic Energy Agency. Comparative Assessment of Thermophysical and Thermohydraulic Characteristics of Lead, Lead-Bismuth and Sodium Coolants for Fast Reactors. IAEA-TECDOC-1289, Vienna, 2002.
25. Sidorov, I.I.; Tashlykov, O.L.; Shcheklein S.E.; et al. Disposal of Coolant, Equipment and Metal after the End of Service Life of NPP Power Units. Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika. 2025, 3, 186–201. https://doi.org/10.26583/npe.2025.3.13 (in Russ).
26. Polley, M.V.; Jose, J.; et al. Radioactive contamination measurements of the primary sodium pipes in FBTR by gamma spectrometry. Annals of Nuclear Energy 2009, 36(5), 641–649. https://doi.org/10.1016/j.anucene.2008.12.030
27. International Atomic Energy Agency. Liquid Metal Coolants for Fast Reactors: Cooled by Sodium, Lead and Lead-Bismuth Eutectic. NP-T-1.6; International Atomic Energy Agency, Vienna, 2012.
28. Bessonov, I.A.; Chalpanov, S.V.; Tashlykov O.L. Purification of fast reactors primary sodium coolant from cesium radionuclides. In Proceedings of the Energy and Resource Saving. Power Supply. Non-traditional and Renewable Energy Sources. Nuclear Energy. Danilov Readings; Yekaterinburg, Russia, 2021; pp. 437–440. (In Russ).
29. Tazhibaeva, I.; Pustobaev, S.; Zhantikin, T.; et al. The Handling with Sodium Coolant at Fast Reactor BN-350; Glory K Ltd. Publ.: 2010; p. 320. (In Russian).
30. Kozlov, F.A.; Sorokin, A.P.; Konovalov, M.A. Sodium purification systems for NPP with fast reactors (retrospective and perspective views). Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika 2015, 3, 5-19. https://doi.org/10.26583/npe.2015.3.01
31. Hechetkin, Yu.V.; Kizin, V.D.; Polyakov, V.I. Radiation safety of NPP with fast reactor and sodium coolan; Energoatomizdat: Moscow, 1983 (in Russian).
32. Michelbacher, J.A.; Baily, C.E.; Baird, D.K.; et al. Shutdown and Closure of the Experimental Breeder Reactor-II. In Proceedings of the International Conference on Nuclear Engineering (ICONE 10); Arlington, 2002; pp. 857–865. https://doi.org/10.1115/ICONE10-22462
33. Romanenko, O.G.; Allen, K.J.; Wachs, D.M.; et al. Cleaning Cesium Radionuclides from BN-350 Primary Sodium. Nuclear Technology 2005, 150(1), 79–99. https://doi.org/10.13182/NT05-A3607
34. Polyakov, V.I.; Shtynda, Yu.E. Investigations to validate technology for fine cleaning of BN reactor sodium coolant from cesium isotopes. NNC RK Bulletin 2001, 1, 48–54. (in Russian)
35. McIntyre, A.W. PFR liquid metals disposal at Dounreay. In Proceedings of the Technical Committee Meeting on Sodium Removal and Disposal from LMFRs in Normal

Operation and in the Framework of Decommissioning; Aix-en-Provence, France, 3–7 Nov 1997; pp. 152–159.
36. Rovneiko, A.V.; Tashlykov, O.L.; Shcheklein, S.E. The features of the fast neutron reactors decommissioning. In Proceedings of the International Scientific and Practical Conference «Promising Energy Technologies. Ecology, Economics, Safety and Personnel Training», Yekaterinburg, Russian Federation, 11 October 2016; pp. 61–66. (In Russian)
37. International Atomic Energy Agency. Treatment of Residual Sodium and Sodium Potassium from Fast Reactors: Review of Recent Accomplishments, Challenges and Technologies. IAEA-TECDOC-1769, IAEA, Vienna, 2015.
38. Merisov, G.S.; Klimenko, A.S.; Gorbanenko, O.A. Temperature and flow parameters control system for BN-350 reactor sodium draining device. NNC RK Bull. 2003, 1, 18–22. (In Russian)
39. McCulloch, R.; Rees, G. The Dounreay PFR Liquid-Metal Disposal Project. Nuclear Technology 2005, 151, 15–27. https://doi.org/10.13182/NT05-A3604
40. Baque F., Haudiquet C., Major P. Superphénix LMFR Decommissioning Sodium Retention Treatment by Mechanical Drilling of Internal Structures. In Proceedings of the 8th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, ASME 2001, Bruges, 2001; pp. 1235-1239. https://doi.org/10.1115/ICEM2001-1223
41. Charli cleans up at Creys-Malville. Available online: https://www.world-nuclear-news.org/Articles/Charli-cleans-up-at-Creys-Malville (accessed on 26 January 2026).
42. International Atomic Energy Agency. Radioactive Sodium Waste Treatment and Conditioning; IAEA-TECDOC-1534; IAEA: Vienna, Austria, 2007.
43. Sherman, S. R.; Knight, C. J. Post-Operational Treatment of Residual Na Coolant in EBR-II Using Carbonation. In Nuclear Power - Deployment, Operation and Sustainability; Tsvetkov, P., Ed.; IntechOpen: London, UK, 2011. https://doi.org/10.5772/19095
44. Romanenko, O.G.; Pugachev, G.; Rovneyko, A.; et.al. Processing of residual sodium in the BN-350 reactor coolant circuits. In Proceedings of Topical Meeting on Decommissioning, Decontamination and Reutilization; Idaho Falls, USA, August 2010; pp. 268 – 271.
45. Rodriguez, G.; Gastaldi, O. Sodium Carbonatation Process Development in a View of Treatment of the Primary Circuit of Liquid Metal Fast Reactor (LMFR) in Decommissioning Phases. In Proceedings of the 8th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (ICEM 2001), Bruges, Belgium; ASME: New York, NY, USA, 2001; pp. 1717–1721. https://doi.org/10.1115/ICEM2001-1304
46. Michelbacher, J.A.; Henslee, S.P.; Knight, C.J.; et al. Decommissioning of Experimental Breeder Reactor-II Complex, Post Sodium Draining. In Proceedings of the Technical Meeting on Decommissioning of Fast Reactors After Sodium Draining; Cadarache, France, 26–30 Sep 2005; pp. 334–365.
47. International Atomic Energy Agency. Treatment of Residual Sodium and Sodium Potassium from Fast Reactors: Review of Recent Accomplishments, Challenges and Technologies (IAEA-TECDOC-1769); International Atomic Energy Agency: Vienna, Austria, 2015.
48. Goodman, L. Fermi 1 Sodium Residue Cleanup. In Decommissioning of Fast Reactors After Sodium Draining (IAEA-TECDOC-1633); International Atomic Energy Agency: Vienna, Austria, 2009; pp. 49–54.
49. International Atomic Energy Agency. Radioactive Sodium Waste Treatment and Conditioning: Review of Main Aspects (IAEA-TECDOC-1534); International Atomic Energy Agency: Vienna, Austria, 2007.
50. Gunn, J.; Mason, L.; Husband, W.; et al. Development and Application of Water Vapor Nitrogen (WVN) for Sodium Residues Removal at the Prototype Fast Reactor, Dounreay. In Decommissioning of Fast Reactors After Sodium Draining (IAEA-TECDOC-1633); International Atomic Energy Agency: Vienna, Austria, 2009; pp. 123–134.
51. Nosov, Y.V.; Rovneiko, A.V.; Tashlykov, O.L.; Shcheklein, S.E. Decommissioning Features of BN-350, -600 Fast Reactors. Atomic Energy 2019, 125, 219–223. https://doi.org/10.1007/s10512-019-00470-z
52. Goodman, L. Summary of FERMI 1 Sodium Residue Cleanup. In Proceedings of the Technical Meeting on Decommissioning of Fast Reactors after Sodium Draining; Working Material, Cadarache, France, 2005.
53. Rodriguez, G.; Gastaldi, O.; Baqué, F. Recent sodium technology development for the decommissioning of the Rapsodie and Superphenix reactors and the management of sodium wastes. Nuclear Technology 2005, 150, 100–110. https://doi.org/10.13182/NT05-A3608
54. Toleubekov, K.O., Mukhamedov, N.E, Surayev, A.S.; et al. Decommissioning of a Nuclear Facility with Sodium-Cooled Fast Reactor as a Final Stage of Its Life Cycle: Overview of Current Projects. Science and Technology of Nuclear Installations 2026, 2026 (1), 4174549. https://doi.org/10.1155/stni/4174549
55. Kaskov, D.O.; Volozheninov, T.P.; Tashlykov, O.L. Problems of Decommissioning Fast Neutron Reactors with Sodium Coolant. In Proceedings of the International Scientific and Practical Conference «Energy and Resource Conservation. Energy Supply. Non-traditional and Renewable Energy Sources. Nuclear Power Industry»; 2023; pp. 504–513. (in Russian)
56. Rodriguez, G.; Thomine, G.; Serpantié, J.P.; Demoisy, Y. ATENA: Project of Storage and Disposal Plant for Radioactive Sodium Wastes. In Proceedings of the 8th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (ICEM2001), Bruges, Belgium, 30 September–4 October 2001. https://doi.org/10.1115/ICEM2001-1231
57. Tazhibayeva, I.; Pugachev, G.; Herrick, A. Decommissioning of Kazakhstan's BN-350 Fast Reactor. Nuclear Future 2008, 4, 281–286.
58. Bouilly, V.; Velon, M.; Rauber, J.-C.; et al. SUPERPHENIX Dismantling – Status and Lessons Learned. In Proceedings of the International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17); Yekaterinburg, Russian Federation, 26–29 June 2017.
59. Romanenko, O.G.; Tazhibaeva, I.L.; Yakovlev, I.L.; et al. Immobilization of Cesium Traps from the BN-350 Fast Reactor (Aktau, Kazakhstan). In Proceedings of the

WM2011 Conference; Phoenix, AZ, USA, 27 February–3 March 2011.
60. Dounreay Site Restoration Ltd. Dounreay Interim Integrated Waste Strategy (WSU/STRATEGY/P033(08) ISSUE 6); Scottish Environment Protection Agency: Dounreay, United Kingdom, March 2010.
61. Legkikh, K.G.; Smykov, V.B. Innovative technologies for immobilizing the sodium primary coolant of fast neutron reactors and processing liquid radioactive waste generated during reactor operation. Atomic Energy 2024, 137, 129–135. https://doi.org/10.1007/s10512-025-01186-z
62. Smykov, V.B.; Zhurin, A.V.; Legkikh, K.G.; et al. Reprocessing of Primary and Secondary Coolants During the BN-350 Reactor Decommissioning. Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika 2023, 3, 164–169. https://doi.org/10.26583/npe.2023.3.16 (in Russian)
63. Gao, J.; Lv, S.; Ruan, Z.; et al. Fuel cladding chemical interactions for MOX fuel in fast reactors. Nuclear Engineering and Design 2024, 424, 113208. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2024.113208
64. Miao, Y.; Oaks, A.; Mo, K.; et al. Metallic fuel cladding degradation model development and evaluation for BISON. Nuclear Engineering and Design 2021, 385, 111531. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2021.111531

ШАПШАҢ НЕЙТРОНДЫ РЕАКТОРДЫ ПАЙДАЛАНУДАН ШЫҒАРУ КЕЗІНДЕ НАТРИЙМЕН ЖҰМЫС ІСТЕУ ТЕХНОЛОГИЯЛАРЫ: ШОЛУ

К. О. Толеубеков*, Н. Е.Мухамедов, А. С. Сураев, С. А. Должиков

Атом энергиясы институтының филиалы, Курчатов, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: toleubekov@nnc.kz*

Қазіргі уақытта натриймен салқындатылатын шапшаң нейтронды реакторлар өнеркәсіптік эксплуатацияға ең жоғары технологиялық дайындықты көрсетеді және жабық ядролық отын цикліне өтуге мүмкіндік береді. Сол уақытта, болашақта шапшаң натрий реакторлары бар атом электр станцияларының паркін кеңейту олардың пайдаланудан шығарылу мәселелерін шешу қажеттілігін туындатады. Осы кезеңдегі басты мәселелердің бірі – салқындатқыш ретінде натрийді қолдану, себебі оның физика-химиялық қасиеттері бұл процестерді күрделендіреді. Физика-химиялық ерекшеліктер реакторлық қондырғылардың демонтажы мен дезактивациясын елеулі түрде қиындатады. Осыған байланысты, тәжірибелік демонстрациялық шапшаң натрий реакторларын пайдануланудан шығару кезінде натриймен жұмыс істеу тәжірибесі ерекше мәнге ие. Сондықтан, бұл мақалада шапшаң нейтронды реакторларды пайдаланудан шығару кезеңінде натрийді өңдеудің қазіргі және перспективалық технологияларының шолуы берілген.

Түйін сөздер*: шапшаң нейтронды реактор, SFR, пайдаланудан шығару, натрийді өңдеу, жабық ядролық отын циклі.*

ТЕХНОЛОГИИ ОБРАЩЕНИЯ С НАТРИЕМ ПРИ ВЫВОДЕ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕАКТОРА НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ: ОБЗОР

К. О. Толеубеков*, Н. Е. Мухамедов, А. С. Сураев, С. А. Должиков

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

** E-mail для контактов: toleubekov@nnc.kz*

Реакторы на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем в настоящее время демонстрируют наибольшую технологическую готовность к промышленной эксплуатации и переходу к замкнутому ядерному топливному циклу. В то же время расширение парка атомных станций с быстрыми натриевыми реакторами в перспективе неизбежно приведёт к необходимости решения задач их вывода из эксплуатации. Одной из ключевых проблем данного этапа является использование натрия в качестве теплоносителя, что обусловлено его физико-химическими свойствами. Эти физико-химические особенности существенно усложняют процессы демонтажа и дезактивации оборудования реакторных установок. В связи с этим особую ценность представляет накопленный опыт обращения с натрием при выводе из эксплуатации опытно-демонстрационных быстрых натриевых реакторов. Таким образом, в настоящей статье представлен обзор современных и перспективных технологий обращения с натрием на этапе вывода из эксплуатации реакторов на быстрых нейтронах.

Ключевые слова*: быстрые натриевые реакторы, SFR, вывод из эксплуатации, переработка натрия, замкнутый ядерный топливный цикл.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-185-190
УДК 538.9:546.28:544.478

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ НА УДАЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЕВОГО ПОРОШКА

А. М. Серікбеков[1,2], А. С. Серикканов[3], Г. К. Мусабек[2], Д. И. Бакранова[4*]

[1] ТОО «Физико-технический институт», Лаборатория фотоэлектрических явлений и приборов, Алматы, Казахстан

[2] КазНУ, Физико-технический факультет, Алматы, Казахстан

[3] Национальная академия наук Республики Казахстан при Президенте Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

[4] SDU University, Школа информационных технологий и прикладной математики, Каскелен, Казахстан

** E-mail для контактов: dinabakranova@gmail.com*

В данном исследовании изучается влияние влажного химического травления на очистку и фотокаталитические свойства порошка кремния металлургического качества. Порошок Si подвергался двухстадийному высокоэнергетическому шаровому измельчению с последующим травлением в смеси кислот HF:HCl:HNO_3. Морфология и состав образцов анализировались методами TEM и EDS. Показано, что размеры частиц после обработки составляют менее 200 нм, при этом наблюдается кристаллическая структура с межплоскостным расстоянием ~0,20 нм, соответствующим плоскости Si (220). EDS-анализ подтвердил эффективное удаление металлических примесей (K, Ca, Ni) и углерода, при этом зафиксировано увеличение содержания кислорода (~8 ат.%) и азота (~12,2 ат.%) вследствие особенностей химической обработки.

Фотокаталитическая активность очищенного (Si_p) и неочищенного (Si_s) кремния оценивалась по разложению метиленового синего (10 мг/л) под УФ-излучением. Установлено, что Si_p демонстрирует значительно более высокую эффективность: через 120 мин облучения отношение C_t/C_0 снижается до ~0,18, тогда как для Si_s остается на уровне ~0,9. Интенсивность пика поглощения при 664 нм уменьшается более чем в четыре раза для Si_p, что свидетельствует об эффективной деградации красителя.

Кинетический анализ показал, что процесс подчиняется модели псевдопервого порядка, при этом очищенные образцы характеризуются более высокой константой скорости. Улучшение фотокаталитических свойств связано с удалением примесей, снижением рекомбинации носителей заряда и увеличением числа активных центров. Полученные результаты демонстрируют, что влажное химическое травление является эффективным методом повышения функциональных характеристик металлургического кремния для экологических приложений.

Ключевые слова: *Металлургический кремний; Кислотное травление; Фотокатализ; Разложение метиленового синего; Удаление примесей; Наночастицы кремния; УФ-облучение; Влажная химическая обработка*

Введение

Растущий спрос на экологически устойчивые технологии активизировал исследования полупроводниковых фотокатализаторов для очистки воды и разложения загрязняющих веществ. Среди различных материалов кремний (Si) привлекает все большее внимание благодаря своей распространенности, нетоксичности и хорошо изученным электронным свойствам. Однако кремний металлургического качества содержит значительное количество примесей, которые негативно влияют на его фотокаталитическую эффективность, создавая центры рекомбинации и снижая эффективность носителей заряда.

Недавние исследования показали, что уменьшение размера частиц до наноразмера значительно повышает фотокаталитическую активность за счет увеличения площади поверхности и улучшения поглощения света [1, 2]. В частности, наноструктурированный кремний демонстрирует улучшенное взаимодействие с органическими загрязнителями и улучшенное образование активных форм кислорода под воздействием УФ или видимого света [2-4].

Одним из наиболее эффективных подходов к улучшению свойств кремния является влажное химическое травление, которое позволяет избирательно удалять примеси и модифицировать поверхность [5-7]. Смеси кислот на основе фтористоводородной кислоты (HF), азотной кислоты (HNO_3) и соляной кислоты (HCl) широко используются для очистки кремния и текстурирования поверхности. Такое травление не только удаляет металлические загрязнения, но и создаёт пористые или наноструктурированные поверхности, которые значительно повышают фотокаталитическую активность.

В ряде исследований сообщалось, что травление с использованием HF играет решающую роль в удалении оксидных слоев и обеспечении активации поверхности, в то время как HNO_3 действует как окислитель, способствуя контролируемому растворению кремния [7]. Добавление HCl улучшает удаление металлических примесей за счет реакций комплексообразования. Такие синергетические эффекты делают системы травления смешанными кислотами особенно эффективными для очистки металлургического кремния [8].

Несмотря на эти достижения, сохраняется необходимость в систематическом исследовании взаимосвязи между условиями травления, удалением примесей, размером частиц и фотокаталитической эффективностью, особенно для недорогого металлургического кремния [9–10].

В данной работе мы объединяем высокоэнергетическое шаровое измельчение с влажным химическим травлением для получения очищенных частиц кремния с улучшенными фотокаталитическими свойствами [11–12]. Эффективность обработанных образцов оценивалась путем разложения метиленового синего под воздействием УФ-излучения, что позволило получить представление о роли очистки поверхности и наноструктурирования в фотокаталитических процессах [3,6,13].

В данном исследовании представлен комбинированный подход, сочетающий механическое уменьшение размера частиц и оптимизированное кислотное травление, предлагающий экономически эффективный способ преобразования низкосортного металлургического кремния в эффективный фотокатализатор.

Методика

Порошок металлургического кремния Si был размолот в две стадии, с помощью планетарно-шаровой мельницы PULVERISETTE 7, производство FRITSCH, Германия. Время измельчения составляло 1 час, диаметр шаров – 3 мм, 600 об/мин. Повторное измельчение проводилось в планетарно шаровой мельнице, при этом время измельчения составляло 1 час, диаметр шаров 0,3 мм, скорость – 800 об/мин.

Для травления примесей помещали порошок Si в раствор кислот HF:HCl:HNO_3 в соотношении 0,5M:5M:5M. При температуре раствора 60 °C время травления составляло 2 ч [14]. Далее происходила двухэтапная селекция частиц с помощью центрифугирования при 3000 об/мин и 4000 об/мин, по 15 мин. на каждом этапе. Сушка происходила в сушильном шкафу, в течение 12 ч.

В качестве загрязнителя был выбран метиленовый синий (МС). Был взят исходный раствор МС объемом с концентрацией 10 мг/л, с последующим раздельным добавлением двух типов фотокатализатора: частицы очищенного Si_p и не очищенного Si_s металлургического кремния, массой по 20 мг.

Перед световым облучением растворы перемешивались в темноте в течение 30 мин для установления адсорбционно-десорбционного равновесия между частицами катализатора и молекулами МС.

В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали ртутную лампу OSRAM ULTRA-VITALUX мощностью 1.1 W/m^2 для диапазона UV-B, 7.3 W/m^2 для диапазона UV-A и 29.7 W/m^2 для U-Vis [15]. Согласно техническим характеристикам лампы OSRAM ULTRA-VITALUX, использовался источник УФ-излучения мощностью 300 Вт. Расстояние до образцов поддерживалось постоянным (30 см) во всех экспериментах.

Проведение реакции и анализ.

Реакторы с растворами размещали под УФ-лампой на расстоянии 30 см. Расстояние до источника и интенсивность потока поддерживали постоянными на протяжении всей серии экспериментов. Через определенные промежутки времени из реакторов отбирали пробы объемом 1 мл. Твердые частицы катализатора отделяли от раствора центрифугированием. Концентрацию оставшегося в растворе МС определяли методом спектрофотометрии по изменению интенсивности пропускания. Спектры пропускания и поглощения связаны между собой уравнением:

$$A = -log_{10}(\frac{T}{100})$$

где A – поглощение;

T – коэффициент пропускания раствора.

Концентрацию получившихся растворов можно оценить с помощью уравнения:

$$C_t = \frac{C_o A_t}{A_o}$$

где C_0 – начальная концентрация метиленового синего;

C_t – концентрация в момент времени t;

A_0 – начальное значение поглощения;

A_t – значение поглощения в момент времени t.

Результаты и обсуждение

Изучение снимков ТЭМ (рисунок 1) показывает, что селекция методом центрифугирования прошла успешно, и размеры частиц металлургического Si не превышают 200 нм. Сферическая форма частиц, а также их размер располагают к высокой фотокаталитической активности образцов [3]. Дополнительно на снимке видны полосы решетки с межплоскостным расстоянием приблизительно 0,20 нм (рисунок 1а), что подтверждает наличие четко выраженной кристаллической структуры и соответствует кристаллографическому направлению Si (220) [16].

Оценка содержания различных примесей в образцах металлургического Si производилась с помощью EDS-анализа (рисунок 2). Как видно из результатов, в пробах металлургического Si (Караганда) присутству-

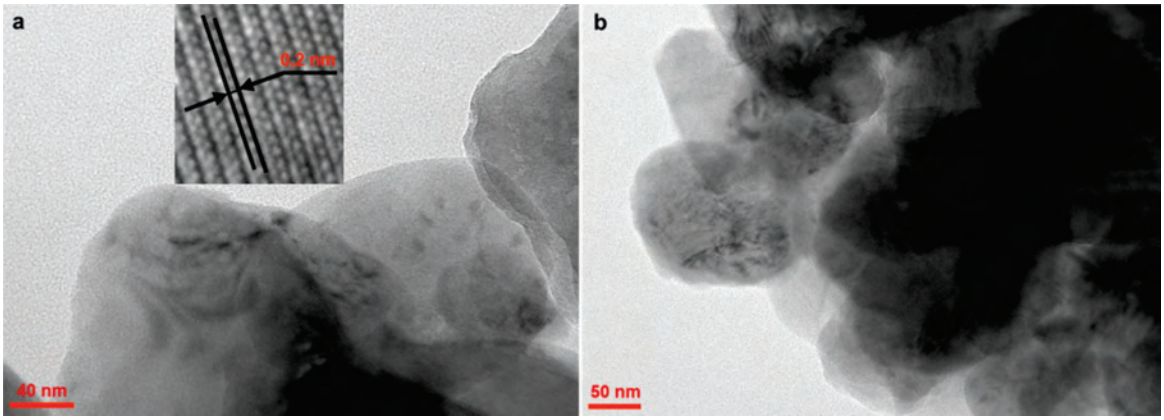


Рисунок 1. Снимки ТЭМ металлургического Si при пространственных разрешениях, a: 40 нм; b: 50 нм.

ют незначительные количества примесей металлов (K, Ca, Ni) и углерода (C). После влажно-химического травления, видно, что очистка поверхности частиц от всех примесей прошла успешно, и все металлические примеси, а также частицы C были удалены. Для каждого образца EDS-анализ проводился не менее чем в трех различных областях поверхности, а представленные значения являются усредненными результатами измерений. Типичный предел обнаружения метода EDS для большинства элементов составляет около 0.1–1 ат.%. Присутствие кислорода (O) и увеличение его значений до 8 % по атомной доле, следует объяснить наличием естественного оксидного слоя на поверхности частиц металлургического Si. Увеличение значения содержания азота (N) до 12,2 % по атомной доле, объясняется использованием азотной кислоты HNO_3 в смеси кислот при влажно-химическом травлении металлургического Si.

Фотокаталитические характеристики образцов, оценивали по разложению МС с концентрацией 10 мг/л при облучении ультрафиолетовым светом при комнатной температуре. Результаты, представленные на рисунке 3a, основаны на изменениях интенсивности пика поглощения МС при 664 nm после облучения и свидетельствуют об эффективном разложении красителя. Спектр поглощения образца очищенного металлургического кремния (Si_p) после 120 мин воздействия УФ-излучения снижается более чем в четыре раза по сравнению с исходным раствором (см. рис. 3a). Обратной выглядит ситуация для неочищенных частиц металлургического кремния (Si_S), значение поглощения при 664 нм снизилось всего до 1,7. Это может свидетельствовать о том, что примеси на поверхности частиц Si_S поглощают падающие фотоны без генерации носителей заряда [17], вследствие чего не образовываются активные радикалы (• OH, O_2^-•) [3, 18].

На рисунке 3b показаны кривые отношения концентраций МС с течением времени при облучении UV-лампой и солнечным симулятором соответственно. В присутствии Si_s с примесями фотодеградация протекает наиболее медленно. В течение всего времени эксперимента снижение концентрации красителя

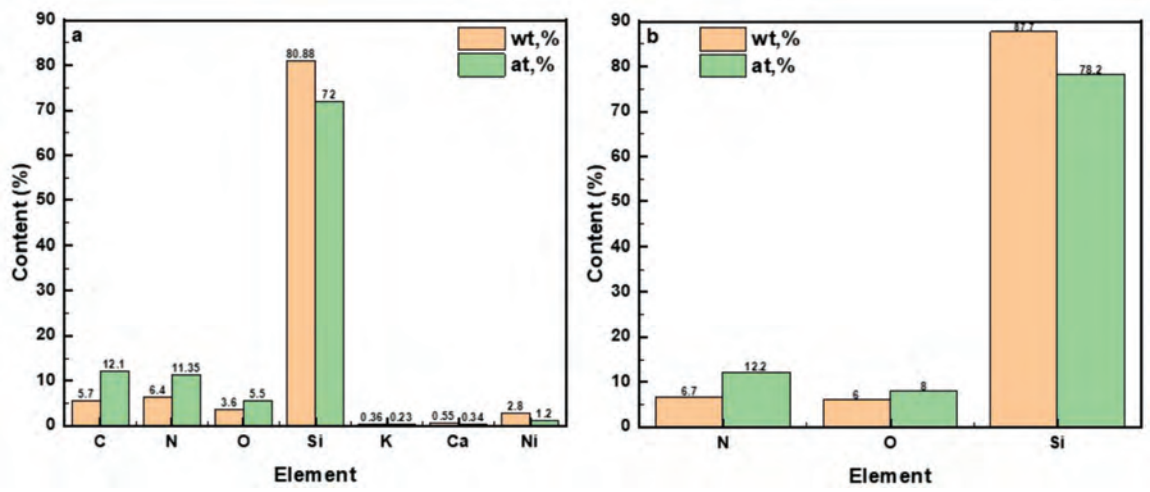


Рисунок 2. Результаты EDS-анализа металлургического кремния: (а) образец Si_s до кислотного травления; (б) образец Si_p после травления в растворе $HF:HCl:HNO_3$.

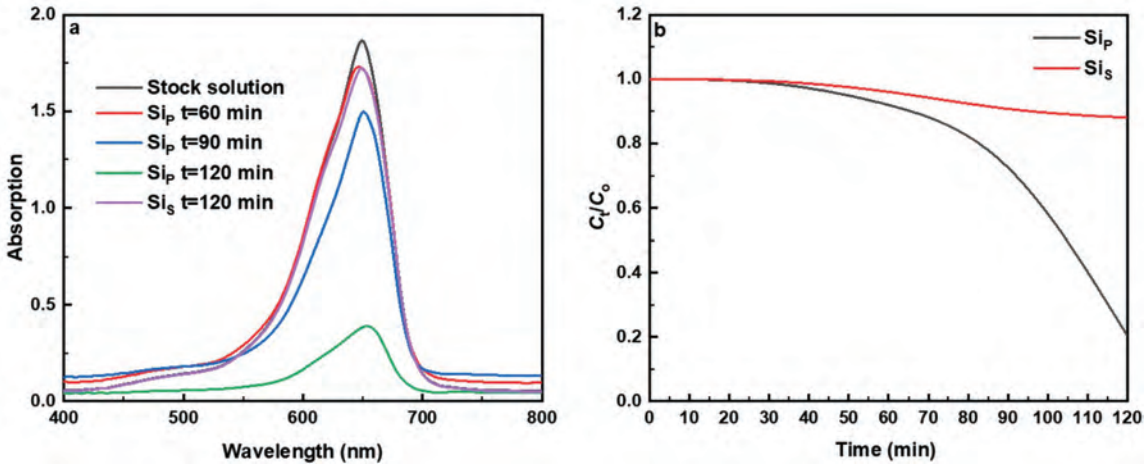


Рисунок 3. Фотокаталитические свойства образцов Si_s и Si_p под УФ-облучением: (а) спектры поглощения метиленового синего; (б) изменение относительной концентрации C/C_0 во времени.

происходит постепенно, и к 120 мин значение C_t/C_0 остается очень высоким (0,9). Это указывает на ограниченную фотокаталитическую Si_s активность в условиях УФ-светового облучения. Растворы с Si_p, в свою очередь, наоборот показывают высокую скорость деградации (0,18) МС по нескольким причинам: более эффективное образование носителей заряда; меньшее количество центров рекомбинации; большее количество активных радикалов, образующихся на поверхности частиц Si_p [3, 17, 18].

Для дальнейшей оценки фотокаталитической эффективности кинетика разложения метиленового синего была проанализирована с использованием модели псевдопервого порядка:

$$\ln(C_0/C_t) = kt$$

где C_0 и C_t – начальная и зависящая от времени концентрации метиленового синего соответственно, а k – кажущаяся константа скорости реакции.

Линейная зависимость между $\ln(C_0/C_t)$ и временем подтверждает, что процесс разложения подчиняется кинетике псевдопервого порядка.

Улучшенные характеристики Si_p согласуются с предыдущими сообщениями о подавлении рекомбинации, вызванной примесями. Более высокая константа скорости, наблюдаемая для Si_p, дополнительно подтверждает его превосходную фотокаталитическую эффективность по сравнению с необработанным кремнием. Согласно модели псевдопервого порядка, рассчитанные константы скорости составили приблизительно 0.0011 мин$^{-1}$ для образца Si_s и 0.0134 мин$^{-1}$ для образца Si_p и приедставлены в таблице ниже.

Таблица. Численные значения констант скорости фотодеградации для образцов Si_s и Si_p

Образец	k (мин$^{-1}$)
Si_s	0.0011
Si_p	0.0134

Таким образом, после влажного химического травления константа скорости фотодеградации увеличилась более, чем в 12 раз, что подтверждает существенное улучшение фотокаталитической активности очищенного металлургического кремния.

Заключение

В данной работе исследовано влияние влажного химического травления на структурные и фотокаталитические свойства металлургического кремния. Комбинация двухстадийного шарового измельчения и обработки в растворе $HF:HCl_3$ позволила получить частицы размером менее 200 нм и эффективно удалить металлические примеси, что подтверждено результатами TEM и EDS анализа.

EDS-анализ показал существенное снижение содержания примесных элементов (K, Ca и Ni) после травления, что свидетельствует об успешной очистке поверхности кремния. Уменьшение размеров частиц и очистка поверхности способствовали увеличению площади контакта с загрязняющими веществами и улучшению функциональных свойств материала.

Фотокаталитические испытания с использованием метиленового синего показали значительно более высокую эффективность протравленного образца Sip по сравнению с необработанным Sis. После 120 мин УФ-облучения отношение C_t/C_0 для Si_p снизилось до ~0,18, тогда как для Si_s сохранялось на уровне ~0,9. Кинетический анализ подтвердил более высокую константу скорости фотодеградации для очищенного кремния.

Повышение фотокаталитической активности связано со снижением числа центров рекомбинации носителей заряда, улучшением поглощения излучения и увеличением количества активных поверхностных центров. Полученные результаты демонстрируют, что влажное химическое травление является эффективным и технологически простым способом повышения

фотокаталитических характеристик металлургического кремния и расширяет возможности его применения для очистки водной среды от органических загрязнителей.

Данное исследование было профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP23486943 «Создание фотокаталитических систем на основе металлургического кремния для очистки водной среды от органических загрязнителей»).

Список литературы:

1. Liu, X.; Radfar, B.; Chen, K.; Setälä, O. E.; Pasanen, T. P.; Yli-Koski, M.; Savin, H.; Vähänissi, V. Perspectives on Black Silicon in Semiconductor Manufacturing: Experimental Comparison of Plasma Etching, MACE, and Fs-Laser Etching. *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **2022**, *35*, 50 4– 510, https://doi.org/10.1109/TSM.2022.3190630
2. Zhang X.Electrochemistry of Silicon and Its Oxide; Kluwer Academic Publishing, 2004
3. Serikkanov, A. S., Bakranov, N. B., Idrissova, T. K., Bakranova, D. I., & Boukhvalov, D. W. (2025). Silicon Photocatalytic Water-Treatment: Synthesis, Modifications, and Machine Learning Insights. *Nanomaterials*, *15*(19), 1514. https://doi.org/10.3390/nano15191514
4. Li, X.; Bohn, P. W. Metal-assisted Chemical Etching in HF/H2O2 Produces Porous Silicon. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2572– 2574, https://doi.org/10.1063/1.1319191
5. Srivastava, R. P.; Khang, D.-Y. Structuring of Si into Multiple Scales by Metal-Assisted Chemical Etching. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005932 https://doi.org/10.1002/adma.202005932
6. W. Peng, S.M. Rupich, N. Shafiq, Y.N. Gartstein, A.V. Malko, Y.J. Chabal Silicon surface modification and characterization for emergent photovoltaic applications based on energy transfer Chem. Rev., 115 (23) (2015), pp. 12764-12796, https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00085
7. Yunfei He and Wenhui Ma and Aimin Xing and M. Hu and Shicheng Liu and Xi Jie Yang and Jiawang Li and Shuzhong Du and Wanli Zhou. A review of the process on the purification of metallurgical grade silicon by solvent refining, Materials Science in Semiconductor Processing, 2022, 141, 106438 https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106438
8. Peng KQ, Xu Y, Wu Y, Yan YJ, Lee ST, Zhu J. Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications. Small. 2005;1:1062. https://doi.org/10.1002/smll.200500137.
9. Chartier C, Bastide S, Levy-Clement C. Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H2O2. Electrochim Acta. 2008;53:5509–5516. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.009.
10. S. Li, H.M. Ayedh, M. Yli-Koski, V. Vähänissi, H. Savin, J. Oksanen Chemical excitation of silicon photoconductors by metal-assisted chemical etching J. Phys. Chem. C, 127 (8) (2023), pp. 4072-4078, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08627
11. Alhmoud, H.; Brodoceanu, D.; Elnathan, R.; Kraus, T.; Voelcker, N. H. A MACEing Silicon: Towards Single-step Etching of Defined Porous Nanostructures for Biomedicine. Prog. Mater. Sci. 2021, 116, 100636 https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100636
12. Han H.; Huang Z.; Lee W. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon and Nanotechnology Applications. Nano Today 2014, 9, 271–304. https://doi.org/10.1016/J.NANTOD.2014.04.013.
13. Yang, X.; Liu, Y.; Wu, L.; Liao, Z.; Zhang, B.; Tembo, T.; Wang, Y.; Hu, Y. Metal Ions' Dynamic Effect on Metal-Assisted Catalyzed Etching of Silicon in Acid Solution. Coatings 2024, 14, 1405. https://doi.org/10.3390/coatings14111405
14. Zong, L., Zhu, B., Lu, Z., Tan, Y., Jin, Y., Liu, N., Hu Y., Gu Sh. & Cui, Y. (2015). Nanopurification of silicon from 84% to 99.999% purity with a simple and scalable process. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *112*(44), 13473-13477. https://doi.org/10.1073/pnas.1513012112
15. Stefan, M. (2016). More than just light. Solutions in ultraviolet light. In *100 Years of Innovation Osram* (p. 24). Munich, Germany: OSRAM GmbH.
16. Kessler, E. G., Szabo, C. I., Cline, J. P., Henins, A., Hudson, L. T., Mendenhall, M. H., & Vaudin, M. D. (2017). The lattice spacing variability of intrinsic float-zone silicon. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, *122*, 1. https://doi.org/10.6028/jres.122.024
17. Wang, X., Wang, T., Ren, Q., Xu, J., & Cui, Y. (2023). Construction of localized state levels and near-infrared light absorption of silicon: B/P doping and first-principles calculations. *Micro and Nanostructures*, *184*, 207695. https://doi.org/10.1016/j.micrna.2023.207695
18. Das, K. C., Das, B., & Dhar, S. S. (2020). Effective catalytic degradation of organic dyes by nickel supported on hydroxyapatite-encapsulated cobalt ferrite (Ni/HAP/CoFe2O4) magnetic novel nanocomposite. *Water, Air, & Soil Pollution*, *231*(2), 43. https://doi.org/10.1007/s11270-020-4409-1

EFFECT OF WET CHEMICAL ETCHING ON IMPURITY REMOVAL AND PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF METALLURGICAL SILICON POWDER

A. M. Serikbekov[1,2], A. S. Serikkanov[3], G. K. Musabek[2], D. I. Bakranova[4*]

[1] Physical-Technical Institute, Laboratory of Photoelectric Phenomena and Devices, Almaty, Kazakhstan
[2] KazNU, Faculty of Physics and Technology, Almaty, Kazakhstan
[3] National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan under the President of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan
[4] SDU University, School of Information Technology and Applied Mathematics, Kaskelen, Kazakhstan

** E-mail for contactsr: dinabakranova@gmail.com*

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ НА УДАЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЕВОГО ПОРОШКА

Abstract. This study investigates the effect of wet chemical etching on impurity removal and the photocatalytic properties of metallurgical-grade silicon (Si) powder. The Si powder was subjected to a two-stage high-energy ball milling process followed by acid etching using an HF:HCl:HNO_3 mixture under controlled conditions. The morphology and composition of the samples were analyzed using transmission electron microscopy (TEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS). The results revealed particle sizes below 200 nm and a well-defined crystalline structure with an interplanar spacing of ~0.20 nm, corresponding to the Si (220) plane. EDS analysis confirmed the effective removal of metallic impurities (K, Ca, Ni) and carbon, while an increase in oxygen (~8 at.%) and nitrogen (~12.2 at.%) content was observed due to surface oxidation and chemical treatment.

The photocatalytic activity of etched (Si_p) and untreated (Si_s) silicon powders was evaluated via the degradation of methylene blue (10 mg/L) under UV irradiation. After 120 minutes, the concentration ratio C_t/C_0 decreased to ~0.18 for Si_p, compared to ~0.9 for Si_s. A more than fourfold reduction in the absorption peak at 664 nm was observed for Sip, indicating enhanced dye degradation.

Kinetic analysis showed that the degradation process follows a pseudo-first-order model, with higher rate constants for the etched samples. The improved performance is attributed to impurity removal, reduced charge carrier recombination, and increased active surface sites. These results demonstrate that wet chemical etching is an effective and scalable approach to enhance the functional properties of metallurgical silicon for environmental photocatalytic applications.

Keywords: *Metallurgical silicon; Acid etching; Photocatalysis; Methylene blue degradation; Impurity removal; Silicon nanoparticles; UV irradiation; Wet chemical treatment*

ЫЛҒАЛДЫ ХИМИЯЛЫҚ ӨҢДЕУДІҢ МЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ КРЕМНИЙ ҰНТАҒЫНЫҢ ҚОСПАЛАРЫН ЖОЮҒА ЖӘНЕ ФОТОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ

Ә. М. Серікбеков[1,2], А. С. Серікқанов[3], Г. Қ. Мұсабек[2], Д. И. Бакранова[4*]

[1] Физика-техникалық институтының Фотоэлектрлік құбылыстар мен құрылғылар зертханасы, Алматы, Қазақстан
[2] Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ Физика және технология факультеті, Алматы, Қазақстан
[3] ҚР Президентінің жанындағы Ұлттық ғылым академиясы, Алматы, Қазақстан
[4] SDU университеті, Ақпараттық технологиялар және қолданбалы математика мектебі, Қаскелең, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: dinabakranova@gmail.com*

Бұл жұмыста металлургиялық сападағы кремний (Si) ұнтағының қоспалардан тазартылуына және фотокаталитикалық қасиеттеріне ылғалды химиялық травлеудің әсері зерттелді. Si ұнтағы екі сатылы жоғары энергиялы шарлы ұнтақтаудан өткізіліп, кейін HF:HCl:HNO_3 қышқылдарының қоспасында өңделді. Үлгілердің морфологиясы мен құрамы трансмиссиялық электрондық микроскопия (TEM) және энергия-дисперсиялық спектроскопия (EDS) әдістерімен зерттелді. Нәтижелер бөлшек өлшемдерінің 200 нм-ден төмен екенін және Si (220) жазықтығына сәйкес келетін ~0,20 нм арақашықтықтағы кристалдық құрылымның қалыптасқанын көрсетті. EDS талдауы металл қоспаларының (K, Ca, Ni) және көміртектің тиімді жойылғанын дәлелдеді, ал оттегі (~8 ат.%) мен азот (~12,2 ат.%) мөлшерінің артуы беттік тотығумен және химиялық өңдеумен түсіндіріледі.

Тазартылған (Si_p) және шикі (Si_s) кремнийдің фотокаталитикалық белсенділігі ультракүлгін сәулелену кезінде метилен көктің (10 мг/л) ыдырауын өлшеу арқылы бағаланды. Si_p айтарлықтай жоғары тиімділік көрсеткені анықталды: 120 минут сәулеленуден кейін C_t/C_0 қатынасы ~0,18 дейін төмендеді, ал Si_s үшін ~0,9 деңгейінде қалды. 664 нм-дегі жұтылу шыңының төрт еседен астам төмендеуі Si_p үшін жоғары деградация тиімділігін көрсетті.

Кинетикалық талдау процестің псевдо-бірінші ретті модельге бағынатынын көрсетті, ал өңделген үлгілер жоғары жылдамдық тұрақтыларымен сипатталды. Жақсарған қасиеттер қоспалардың жойылуымен, заряд тасымалдаушылардың рекомбинациясының төмендеуімен және белсенді орталықтардың артуымен түсіндіріледі. Алынған нәтижелер ылғалды химиялық травлеудің металлургиялық кремнийдің фотокаталитикалық қасиеттерін арттырудың тиімді және масштабталатын әдісі екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: *Металлургиялық кремний; Қышқылды ою; Фотокатализ; Метилен көгінің ыдырауы; Қоспаны кетіру; Кремний нанобөлшектері; ультракүлгін сәулелену; Ылғалды химиялық өңдеу.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-191-201
УДК 621.039.73

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СОРБИРОВАННЫХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

О. С. Букина[1,2*], Ю. Ю. Бакланова[1], Ә. Д. Ноқанова[1], В. В. Бакланов[1]

[1] Филиал «Институт атомной энергии» Республиканского государственного предприятия «Национальный ядерный центр Республики Казахстан» Министерства энергетики Республики Казахстан
[2] Некоммерческое акционерное общество «Университет имени Шакарима города Семей» Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, Семей, Казахстан

** E-mail для контактов: bukina@nnc.kz*

В статье представлена методика определения термической стабильности системы «ЖРО–сорбент», предназначенная для оценки возможности перевода жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в нетекучее состояние с использованием сорбентов. В качестве объектов исследования использовались природные и синтетические сорбенты различного происхождения (перлит, перлитовый песок М-100, вермикулит, агровермикулит, синтетический полимерный сорбент («Суперабсорбент») и минеральный сорбент разработки Университета им. Шакарима).
Проведены испытания сорбентов на морозостойкость (50 циклов при ±40 °С) и длительную термическую устойчивость (600 ч при +50 °С). Установлено, что перлитовые сорбенты обладают наилучшей совокупностью свойств, сочетая высокую абсорбционную способность и устойчивость к термоциклированию. Минеральный сорбент разработки университета им. Шакарима (сорбент «Ш») продемонстрировал минимальные изменения массы и структуры, однако его сорбционная емкость ниже, чем у перлитов. Вермикулит и агровермикулит показали механическую стабильность при недостаточной удерживающей способности, а «Суперабсорбент» исключен из дальнейшего рассмотрения ввиду деструкции при термическом воздействии.
Полученные результаты подтверждают применимость предложенной методики для прогнозирования поведения систем «ЖРО–сорбент» при температурных воздействиях, характерных для условий хранения. Результаты могут быть использованы для обоснования технологий обращения с ЖРО реакторной установки БН-350.

Ключевые слова: *ЖРО, радиоактивные отходы, сорбенты, перлит, вермикулит, термическая стойкость, иммобилизация.*

Введение

Обращение с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) является одной из актуальных задач ядерной энергетики. В Республике Казахстан накоплены значительные объемы ЖРО, образовавшиеся при эксплуатации и выводе из эксплуатации реакторной установки БН-350. В частности, в ТОО «МАЭК» хранится более 1535 м^3 радиоактивных высокосолевых растворов, щелочных эмульсий и маслосодержащих жидкостей [1]. Указанные отходы имеют средний уровень активности, не превышающий $6{,}01 \cdot 10^8$ Бк/л. Активность ЖРО приходится, как правило, на радионуклиды ^{137}Cs, ^{134}Cs и ^{90}Sr [2, 3, 4], периоды полураспада которых составляют 2,06, 30 и 29,1 года соответственно [5]. Поэтому такие технологические растворы требуют обязательной утилизации. Однако переработка ЖРО осложняется присутствием значительных количеств катионов металлов, близких по химическим свойствам к цезию и стронцию, концентрации которых существенно превышают концентрации соответствующих радионуклидов.

Обработка радиоактивных отходов представляет собой комплекс технологических операций, направленных на перевод их в стабильную инертную форму [6], пригодную для последующего долговременного хранения и захоронения. Основными задачами обработки являются сокращение объема, извлечение радионуклидов или изменение физического состояния. Примерами обработки являются сжигание и прессование твердых отходов, переплавка металлических отходов, извлечение радионуклидов из жидких радиоактивных отходов, и т.д. В соответствии с нормативными требованиями ЖРО должны быть переведены в отвержденную форму. Традиционные методы кондиционирования (цементирование, битумирование) имеют ряд ограничений, связанных с высоким содержанием солей и органических примесей в ЖРО БН-350.

В этой связи в Филиале «Институт атомной энергии» Национального ядерного центра Республики Казахстан проводятся исследования по обоснованию выбора и реализации технологии переработки ЖРО, направленные на разработку и обоснование альтернативных подходов к переработке ЖРО, включая перевод отходов в нетекучее состояние с использованием сорбирующих материалов. Предлагаемый подход направлен на обеспечение безопасного обращения с накопленными жидкими радиоактивными отходами

различного происхождения, при этом в качестве объекта данного исследования рассматриваются ЖРО реакторной установки БН-350. Учитывая высокую химическую активность и сложный состав этих отходов, ключевой задачей является их перевод в нетекучее состояние для минимизации рисков утечки и последующего воздействия на окружающую среду.

Основная идея сорбционного подхода заключается в применении природных и специально разработанных сорбирующих материалов, обладающих способностью эффективно удерживать жидкие фазы ЖРО за счет процессов абсорбции и адсорбции. Благодаря этому обеспечивается фиксация радионуклидов в твердой или полутвердой структуре, что существенно снижает подвижность радионуклидов, упрощает дальнейшие операции по кондиционированию и хранению ЖРО. В рамках предыдущих исследований [7, 8] рассмотрена широкая группа материалов различного происхождения: минеральные (перлит, вермикулит, бентонит), синтетические полимерные и гибридные материалы, а также промышленные сорбенты, применяемые для сбора щелочей и кислот. Для каждого образца определялись параметры набухаемости, абсорбционной способности и устойчивости к десорбции. Предпочтение отдавалось сорбентам, обеспечивающим: высокий коэффициент удержания жидкости после десорбции, химическую стойкость в щелочной и органической среде, механическую стабильность при увеличении объема [7].

Результаты, представленные в статье [7], показали, что наилучшие характеристики имеют перлит вспученный М-100 и «Суперабсорбент». Перлит обеспечивает высокую абсорбционную способность и стойкость к десорбции, а «Суперабсорбент» характеризуется максимальной набухаемостью и удержанием жидкости. Натурные испытания с реальными ЖРО подтвердили результаты лабораторных тестов с имитаторами, что свидетельствует о применимости выбранных перлита вспученного М-100 (преимущественный размер от 0,1 мм до 0,4 мм) [7] для отверждения ЖРО БН-350. Установлены соотношения сорбент / ЖРО, при соблюдении которых будет достигнуто нетекучее состояние ЖРО (так называемая система «ЖРО-сорбент»).

Ранее выполненные исследования [7] были ориентированы на оценку сорбционных характеристик материалов и их способности обеспечить перевод ЖРО в нетекучее состояние. Вопросы сохранения свойств системы «ЖРО-сорбент» при температурных воздействиях, моделирующих условия длительного хранения, были изучены недостаточно. Вместе с тем такие характеристики материалов, как способность сохранять структуру, удерживать жидкую фазу и предотвращать высвобождение радионуклидов при длительном хранении, являются важными для практического обоснования их применимости при обращении с ЖРО.

Термическая стабильность – одно из основных требований, предъявляемых к системам «ЖРО-сорбент». Под термической стабильностью в настоящей работе понимается способность материала сохранять сорбционные и барьерные свойства при длительных температурных воздействиях. Отработанные сорбенты, насыщенные радионуклидами, могут быть размещены на долговременное хранение в специальных контейнерах. На протяжении всего срока службы хранилища сорбент должен сохранять свою барьерную функцию, предотвращая высвобождение радионуклидов.

Целью настоящей работы является определение термической стабильности систем «ЖРО–сорбент» и обоснование выбора сорбционных материалов, обеспечивающих перевод жидких радиоактивных отходов в нетекучее состояние и сохранение их свойств в условиях длительного хранения.

Таблица 1. Исходные характеристики сорбентов

Сорбент	Фракция, мм	Насыпная плотность, г/см^3	Начальная абсорбционная способность, гЖРО/гсорбента	Особенности материала
Перлит РК	0,1–0,4	0,12–0,16	10–12	Вспученный перлит, производство ТОО «UNION PERLITE”, г. Алматы, Республика Казахстан
Перлитовый песок М-100	0,1–0,4	0,10–0,15	8–10	Вспученный перлит, применяется в строительстве, производство Российская Федерация
Вермикулит РК	0,2–0,8	0,09–0,12	3–4	Расширенный вермикулит, устойчивая гранулометрия, производство ТОО “AVENUE”, г. Шымкент, Республика Казахстан
Агровермикулит	0,8–2,8	0,08–0,10	4–5	Крупнофракционный вермикулит, применяется в сельском хозяйстве, производство Российская Федерация
Суперабсорбент	0,2–1,5	0,50–0,70	30–50	Синтетический полимерный сорбент, производство АО «Парк ядерных технологий», Республика Казахстан
Сорбент «Ш»	0,1–0,6	0,20–0,25	5–6	Гибридный полимер-минеральный сорбент на основе гидрогеля акриламида с наполнителем из бентонита, разработан НАО «Университет им.Шакарима города Семей», г. Семей, Республика Казахстан [8]

Материалы и методы исследования

Объект исследования

В качестве объектов для изучения термической стабильности системы «ЖРО–сорбент» использовали природные, синтетические полимерные и гибридные полимер-минеральные сорбционные материалы: перлит, перлитовый песок М-100, вермикулит, агровермикулит, синтетический полимерный сорбент («Суперабсорбент») и сорбент, специально разработанный для ЖРО Университетом им. Шакарима (далее – сорбент Ш). Перед проведением испытаний сорбенты предварительно просеивались для выделения рабочей фракции. Основные физико-химические характеристики сорбентов приведены в Таблице 1. Данные по фракционному составу, насыпной плотности и начальной абсорбционной способности приведены по результатам ранее выполненных исследований [7].

В качестве жидкой фазы использовались реальные ЖРО реакторной установки БН-350 – высокосолевые растворы, отобранные из донной части емкости 02/02 (плотность растворов 1,1215 г/см^3, удельная активность ^{137}Cs по результатам гамма-спектрометрического анализа 1,0·10^8 Бк/кг [7]).

Приготовление образцов:

Для исследований термической стабильности были подготовлены образцы системы «ЖРО-сорбент» с применением сорбентов разных видов. Подготовка образцов проводилась в соответствии с учетом рекомендаций государственных стандартов [9–14] и данных литературных источников [15–18].

Для исследований термической стабильности использовали два типа образцов:

1) образцы системы «ЖРО-сорбент», для исследования морозостойкости и устойчивости сорбционных характеристик. Объемное соотношение сорбент/ЖРО, предлагаемое для отверждения 2:1 – для перлитов и вермикулитов; 1:1 – для «Суперабсорбента» и сорбента «Ш». Выбранные соотношения сорбент/ЖРО соответствуют условиям, обеспечивающим перевод ЖРО в нетекучее состояние, и были определены по результатам ранее выполненных исследований [7]. Различия в указанных соотношениях обусловлены более высокой абсорбционной способностью «Суперабсорбента» и сорбента «Ш».

2) образцы сорбента с избытком ЖРО, применяемые для оценки устойчивости к набуханию и изменениям сорбционных характеристик. Объемное соотношение сорбент: ЖРО – 1:5. Такое соотношение позволяет моделировать условия избытка жидкой фазы для оценки устойчивости сорбентов к набуханию, а также оценить изменения сорбционных характеристик при максимальном насыщении.

После приготовления образцы выдерживали при комнатной температуре не менее двух часов для завершения процессов абсорбции и формирования системы «ЖРО-сорбент». Внешний вид образцов представлен на рисунке 1.

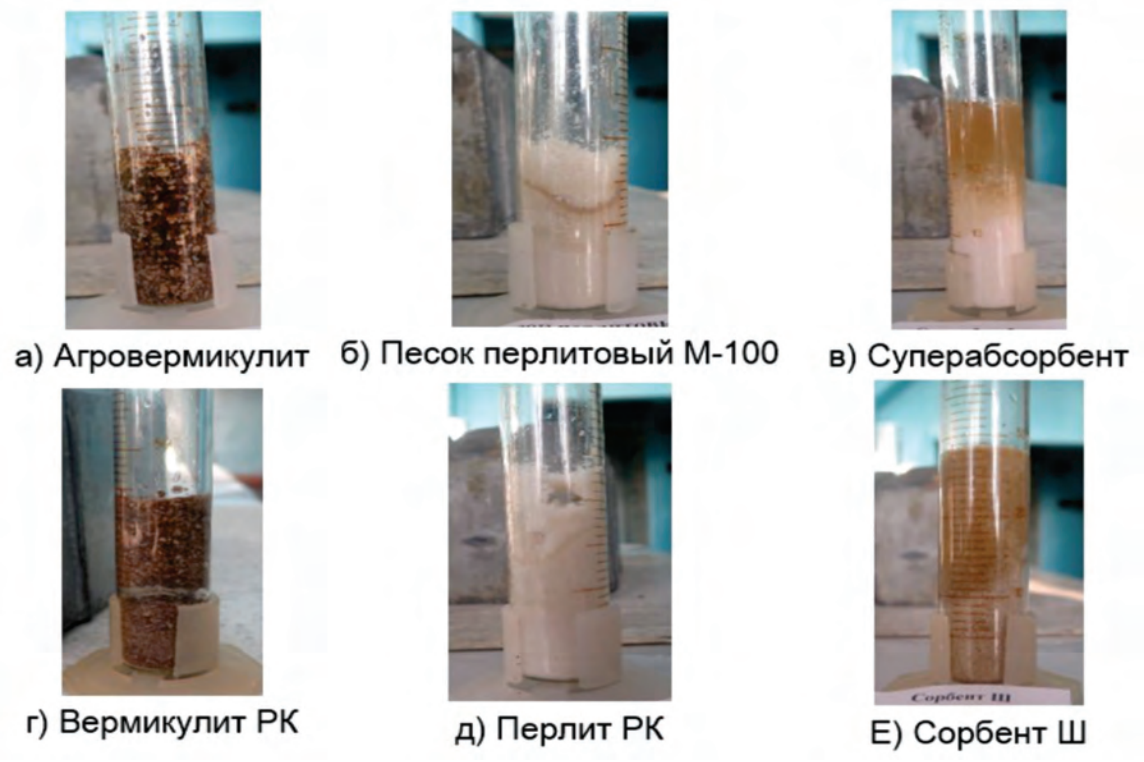


Рисунок 1. Внешний вид систем «ЖРО–сорбент» на основе исследуемых сорбентов до испытаний на термическую стабильность

Методология исследования термической стабильности

Термическая стабильность системы «ЖРО-сорбент» в рамках данного исследования рассматривается, как комплекс свойств, характеризующих способность системы сохранять функциональные и барьерные характеристики при воздействии температурных факторов. Для комплексной оценки термической стабильности определялись следующие параметры, отражающие изменение состояния системы при воздействии температурных нагрузок: изменение массы образцов, устойчивость к набуханию, изменение сорбционной емкости, способность сорбентов удерживать радионуклиды после испытаний морозостойкости и длительных термических испытаний.

Изменение массы при термических воздействиях считается индикатором процессов дегидратации и испарения свободной и слабо связанной жидкости. Устойчивость к набуханию и сохранение геометрических характеристик характеризуют способность системы противостоять внутренним напряжениям при температурных колебаниях. Сохранение абсорбционной способности (сорбционной емкости) обеспечивает поддержание нетекучего состояния ЖРО. По изменению удельной активности ^{137}Cs до и после испытаний оценивается способность сорбентов удерживать радионуклиды в условиях термических воздействий.

Для определения указанных параметров применялся комплекс экспериментальных методов, описание которых приведено далее. Схема проведения исследования приведена на рисунке 2.



Рисунок 2. Схема исследования термической стойкости

По аналогии с нормативными требованиями, применяемыми к оценке долговременной стабильности цементированных [19] и битумированных [20] радиоактивных отходов, определены характеристики, являющиеся важными для определения стабильности системы «ЖРО-сорбент»:

– устойчивость к набуханию при длительном контакте с жидкостью (способность сохранять объем при различных нагрузках);

– морозостойкость при циклическом воздействии отрицательных и положительных температур (способность системы «ЖРО-сорбент» сохранять физические свойства при многократном воздействии попеременного замораживания и оттаивания);

– устойчивость сорбционных характеристик (способность системы «ЖРО-сорбент» сохранять абсорбционные свойства при температурных колебаниях и длительных изотермических нагрузках.

Термоциклические испытания на морозостойкость и изотермические нагрузки рассматривались как способ моделирования условий длительного хранения и термического старения системы «ЖРО-сорбент». Выбор температурных режимов определялся условиями возможного хранения и транспортирования кондиционированных ЖРО. Температурный диапазон от –40 до +40 °C соответствует климатическим условиям Республики Казахстан и отражает сезонные температурные колебания. Изотермические испытания при температуре +(50±2) °C использовались для ускоренной оценки процессов термического старения и возможной деградации сорбционной структуры.

Методика исследования устойчивости к набуханию

Способность к набуханию является важной характеристикой сорбционных материалов и используется для оценки их технологических свойств. Набухаемость сорбентов определяется структурными особенностями сорбента, пористостью и свойствами функциональных групп.

Абсолютную набухаемость [8] сорбента определяли как разницу удельных объемов набухшего и сухого сорбентов, выражается в $см^3/г$:

$$Н_{абс} = V_{уд.наб} - V_{уд.сух}, \quad (1)$$

где $Н_{абс}$ – показатель абсолютной набухаемости сорбента, $см^3/г$, $V_{уд.наб.}$ – удельный объем набухшего сорбента, $см^3/г$, $V_{уд.сух.}$ – удельный объем сорбента в сухом состоянии, $см^3/г$.

Относительную набухаемость сорбента [9] рассчитывали как отношение удельного объема набухшего сорбента к удельному объему сухого сорбента:

$$Н_{отн} = \frac{V_{уд.наб}}{V_{уд.сух}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $Н_{отн}$ – показатель относительной набухаемости сорбента, в %.

Удельный объем набухшего сорбента определяли по уровню материала в мерной колбе:

$$V_{уд.наб} = \frac{V_{наб}}{m_{наб}}, \quad (3)$$

Где Vнаб – объем набухшего сорбента в мл или $см^3$, $m_{наб}$ – масса сорбента в набухшем состоянии, г.

Аналогичные измерения выполняли после проведения термических испытаний.

Методика исследования устойчивости сорбционных характеристик

К сорбционным характеристикам, играющим значительную роль для приведения в не текучее состояние, отнесена такая характеристика, как абсорбционная способность. Абсорбционная способность (сорбционная емкость) – показатель способности сорбента удерживать жидкость – отношение массы жидкости, принятой сорбентом к массе сухого сорбента (размерность – г/г):

$$\text{Абсорбционная способность} = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \quad (4)$$

Абсорбционная способность определялась до и после проведения термоциклических и длительных изотермических испытаний.

Методика проведения термоциклирования

Испытания на морозостойкость проводились по адаптированной методике на основе [21] для набухших сорбентов и образцов системы «ЖРО-сорбент»:

1) Сорбент приводили в набухшее состояние, отмечали объем сорбента с избытком ЖРО, проводили взвешивание цилиндра с сорбентом и ЖРО.

2) Подготавливали образцы системы «ЖРО-сорбент», отмечали уровень прореагировавшего сорбента через 2 часа после добавления ЖРО к сорбенту.

3) Цилиндры с сорбентами закрывали пробкой для исключения просыпания и испарения жидкости.

4) Закрытые цилиндры с сорбентами помещали в климатическую камеру (Рисунок 3). Испытания проводили в климатической камере Binder MK56 (испытательная камера по смене климатических условий для термообработки твердых или порошкообразных материалов, может быть использована для сушки материалов, основное назначение – испытания материалов на старение, диапазон температуры от -40°C до +180°C).

5) Устанавливали температуру в климатической камере -40°C.

6) Выдерживали сорбент при температуре -40°C не менее 2 часов.

7) Изменяли температуру климатической камеры на +40 °C.

8) Выдерживали сорбент при температуре +40°C не менее 2 часов.

9) Провели 50 циклов испытаний п.п. 5)–8).

10) Проводили взвешивание цилиндров с сорбентами и ЖРО, определяли объем, проводили оценку объема прореагировавшего сорбента в образцах системы «ЖРО-сорбент» после 1, 3, 4, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 и 50 циклов.

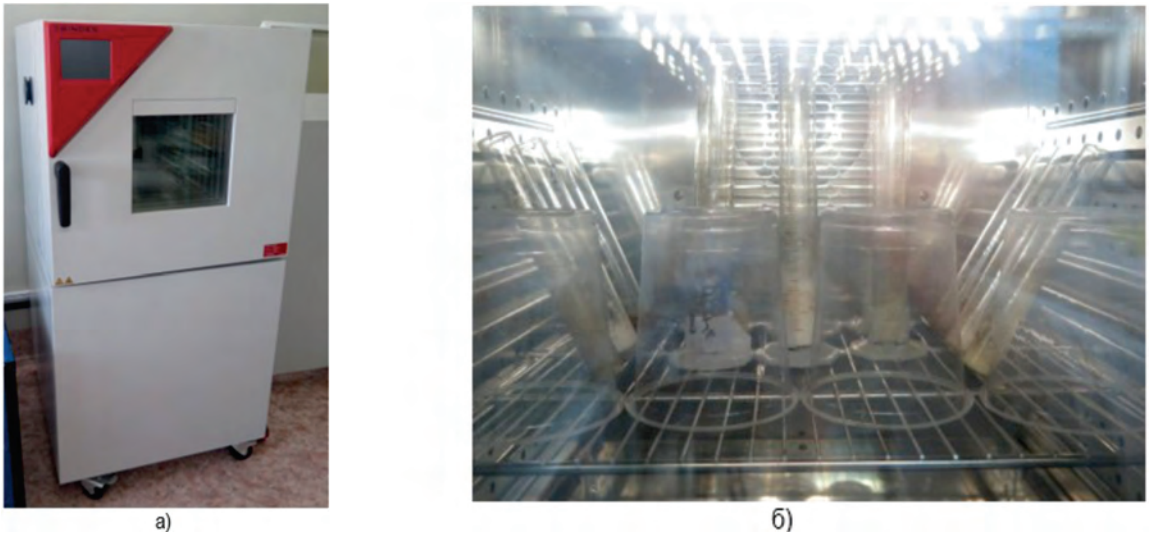
11) Оценивали устойчивость сорбента к термоциклированию по изменению набухаемости, абсорбционной способности.

Термоциклирование проводили на единичных образцах каждого типа сорбента. Полученные результаты использовали для сравнительной оценки устойчивости материалов к циклическим температурным воздействиям.

Методика проведения длительных изотермических испытаний

Длительные изотермические испытания проводили в климатической камере при температуре +(50±2) °C в течение 600 часов (Рисунок 4). Испытания проводили на трех параллельных образцах. Представленные в работе значения соответствуют среднеарифметическим значениям по результатам измерений.

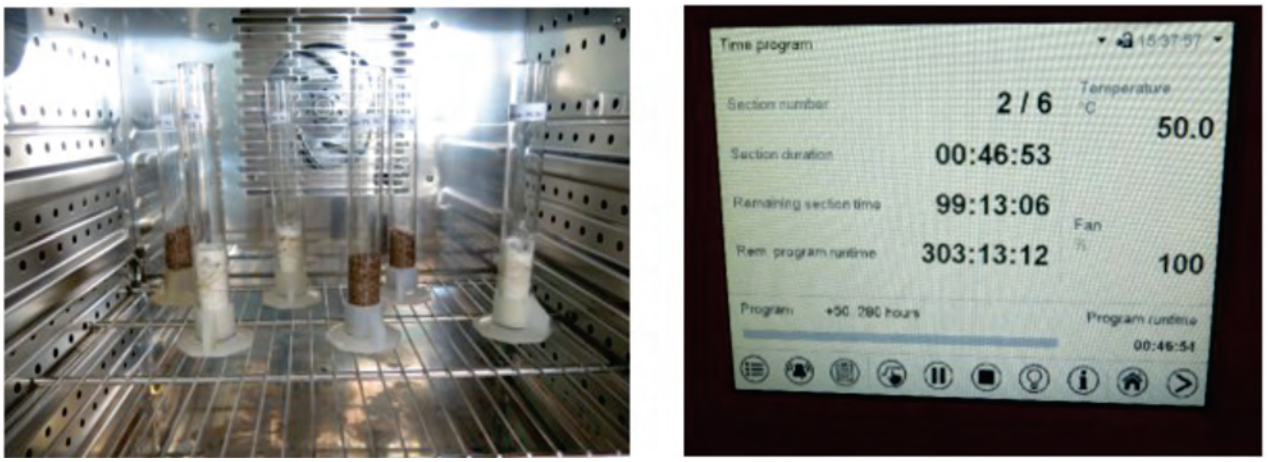
Подготовка образцов и порядок измерений соответствовали методике термоциклирования. Выполняли периодическое взвешивание образцов, измерение



а) б)

а) Климатическая камера Binder MK56 *б) Образцы в климатической камере*

Рисунок 3. Размещение образцов с сорбентом и ЖРО в климатической камере испытаний термической стойкости



а) Образцы в климатической камере *б) Режим работы камеры*

Рисунок 4. Проведение длительных изотермических испытаний

объема и оценку изменения сорбционных характеристик в контрольных временных точках (всего 20 точек в интервале от 1 до 600 часов испытаний).

Методика анализа активности ^{137}Cs

Анализ активности ^{137}Cs проводили с использованием гамма-спектрометра «CANBERRA» InSpector-2000 со сцинтилляционным детектором NaI(Tl) (размер кристалла 3’x3’) с предварительной энергетической калибровкой в диапазоне от 100 кэВ до 2 МэВ.

Мерный цилиндр с сорбентом, содержащим ЖРО, устанавливали перед торцевой поверхностью детектора на расстоянии 250 мм от крышки детектора. Для каждого образца регистрировали не менее 6-ти спектров. Время набора спектра, устанавливали таким, чтобы площадь пика полного поглощения (ППП) с энергией 661,6 кэВ составляла не менее $1 \cdot 10^5$ импульсов. Активность Cs-137 в сорбенте определяется в соответствии с методикой [22].

Расчет погрешности определения активности проводили в соответствии с [23]. Относительная погрешность определения отношения активности Cs-137 в сорбенте до и после термоциклирования не превышает 3 %. Относительная погрешность определения активности Cs-137 в сорбенте до и после термоциклирования не превышает 6 %.

Результаты и обсуждение

Результаты термоциклирования

По результатам испытаний морозостойкости образцов системы «ЖРО-сорбент» наблюдается различная устойчивость сорбентов к температурным перепадам. Потери массы в среднем составили от 0,5 до 5 %, а степень снижения абсорбционной способности − в диапазоне от 10 до 70 % в зависимости от природы сорбента. Оценочная инструментальная погрешность определения абсорбционной способности обусловлена точностью изменений массы и объема и не превышает ±5%, что ниже наблюдаемых изменений этого параметра

Снижение массы и абсорбционной способности в процессе термоциклирования связано преимущественно с удалением свободной и слабо связанной жидкости.

Результаты определения активности ^{137}Cs показали отсутствие статистически значимых изменений содержания радионуклида в сорбентах после термоциклирования. С учетом допускаемой погрешности определения активности (±7%), полученные значения свидетельствуют о сохранении удерживающей способности сорбентов.

Обобщённые результаты термоциклических испытаний представлены в таблице 2. В ходе испытаний для образцов с агровермикулитом и сорбентом «Ш» зафиксировано разрушение мерных колб, что не позволило завершить испытания данных образцов в полном объёме.

Анализ экспериментальных данных показал, что сорбенты на основе перлита (производства РК и М-100) обеспечивают наиболее оптимальное сочетание механической устойчивости и удерживающей способности. Вермикулит и агровермикулит сохраняют гранулометрический состав, но их абсорбционная способность заметно снижается. Для синтетического полимерного сорбента («Суперабсорбента») при термоциклировании отмечены признаки деструкции.

Изменение абсорбционной способности системы «ЖРО–сорбент» в процессе термоциклирования представлено на рисунке 5. Оценочная инструментальная погрешность определения абсорбционной способности, обусловленная погрешностями взвешивания и измерения объема образцов, не превышает ±5 %, что существенно ниже наблюдаемых изменений исследуемого параметра (7–36 %).

Таблица 2. Характеристики сорбентов после термоциклирования

Сорбент	Потеря массы, %	Абсорбция после циклов, % от исходной	Абсолютное значение абсорбционной способности после термоциклирования, гЖРО/гсорбента	Активность по Cs-137, Бк	Комментарий по структуре и поведению
Перлит РК	3,0	70	10,7	8,6·105	Гранулы устойчивые, структура стабильна
Перлит М-100 (РФ)	4,4	72	8,8	8,2·105	Удовлетворительная устойчивость
Вермикулит РК	3,2	55	3,6	8,3·105	Размер гранул сохраняется, но емкость снижается
Агровермикулит	3,7	45	4,6	8,9·105	Частичное измельчение гранул *
Сорбент «Ш»	0,5	90	5,1	1,24·106	Минимальные изменения, высокая механическая прочность*
«Суперабсорбент»	>5,0	30	5,9	1,24·106	Выраженная деструкция, непригоден для применения
Примечание: Результаты приведены на момент прекращения испытаний вследствие разрушения мерных колб.					

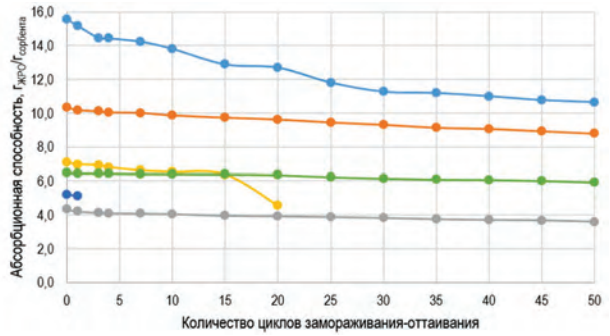


Рисунок 5. Изменение абсорбционной способности системы «ЖРО-сорбент» в процессе термоциклирования

Внешний вид сорбентов после термоциклирования представлен на рисунке 6. Визуальный анализ образцов после термоциклирования показал различный характер изменений структуры материалов. Для образцов из агровермикулита и вермикулита РК (Рисунок 6а и 6г) наблюдается укрупнение отдельных частиц, связанное преимущественно с их слипанием при смачивании ЖРО, в целом сорбенты сохранили сыпучее состояние. Для перлитовых образцов (Рисунок 6б и 6д) значительных изменений структуры не наблюдается при визуальном контроле, сыпучее состояние сохранилось. «Суперабсорбент» и сорбент «Ш» (Рисунок 6в и 6е) в результате набухания при насыщении ЖРО и последующего термоциклирования образовали монолитные агломераты, с полной потерей сыпучести.

По результатам гамма-спектрометрического анализа активность ^{137}Cs в системах «ЖРО-сорбент» после термоциклирования осталась неизменной. Это позволяет предположить сохранение барьерной функции сорбентов и эффективность фиксации ^{137}Cs в системе «ЖРО-сорбент».

Результаты длительных изотермических испытаний

Длительные изотермические испытания проводились для систем «ЖРО-сорбент» на основе перлита РК и вермикулита РК. Испытания проводили на трех независимо подготовленных образцах каждого типа. Среднее относительное отклонение результатов определения абсорбционной способности не превышало 10%.

Перлитовый сорбент оказался более стабилен в части формы (внешний вид и размер гранул) и объёма. Масса системы «ЖРО-сорбент» к концу испытаний уменьшилась на 70-75% относительно исходной массы насыщенного сорбента. Вероятно, это связано преимущественно с удалением свободной и слабо связанной жидкости. При этом изменение объёма составляло около 5%.

Вермикулит РК показал меньшее снижение массы системы «ЖРО-сорбент» - масса образцов к концу испытаний уменьшилась на 55-62% от первоначальной массы насыщенного сорбента. В образцах вермикулита отмечены признаки структурных изменений, в том числе уплотнение материала и частичное разрушение гранул).

Изменение абсорбционной способности сорбентов к ЖРО показано на рисунке 7. Перлит РК изначально обладает в 3–4 раза большей абсорбционной способностью, чем вермикулит. Несмотря на то, что перлит теряет ~80–85 % своей абсорбционной способности, его остаточная абсорбционная способность (1,2 г/г) всё же выше, чем у вермикулита (0,3–0,4 г/г). Вермикулит показывает более плавное снижение, но его низкая начальная емкость делает его менее перспективным. Внешний вид образцов после испытания приведен на рисунке 8 (Экспериментальные данные аппроксимированы полиномиальными зависимостями с коэффициентом детерминации R^2 = 0,9984 для перлита РК и R^2 = 0,9982 для вермикулита РК). Для образцов вермикулита и перлита не наблюдается существенных изменений агрегатного состояния − материалы сохранили сыпучесть и гранулированную структуру. Наблюдаемое уменьшение объема связано преимущественно с удалением свободной влаги при термическом воздействии.

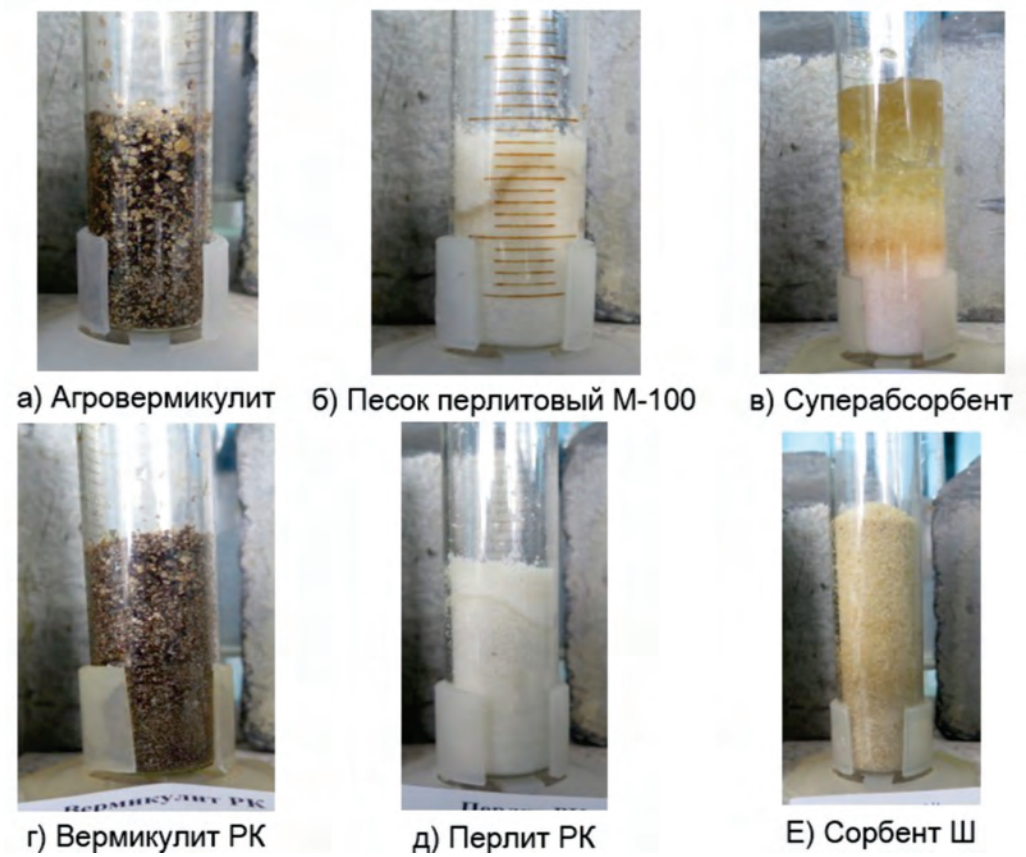


Рисунок 6. Внешний вид сорбентов после термоциклирования

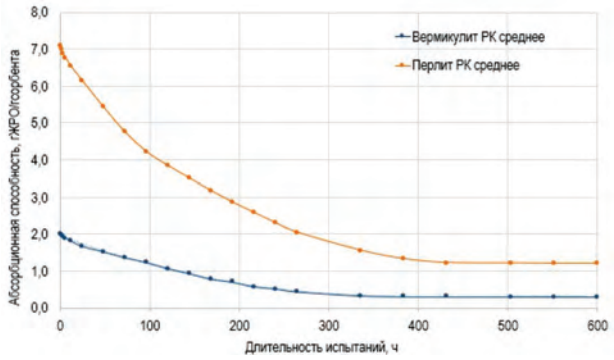


Рисунок 7. Изменение абсорбционной способности системы «ЖРО-сорбент» в процессе длительных термических испытаний

Удержание радионуклида ^{137}Cs в исследованных системах оставалось стабильным на протяжении всего периода испытаний.

Обсуждение

Полученные результаты показывают, что устойчивость системы «ЖРО-сорбент» при термических воздействиях в значительной мере определяется природой сорбционного материала.

В ранее выполненной авторами работе [6] проводилось сравнение сорбентов по их способности переводить ЖРО в нетекучее состояние. Результаты настоящего исследования дополняют эти данные и позволяют оценить поведение сорбентов при температурных воздействиях.

Перлитовые сорбенты, имеющие минеральную основу и развитую пористую структуру, демонстрируют наиболее стабильное поведение в процессе испытаний – высокую устойчивость как при циклических, так и при длительных температурных воздействиях. Сорбционные свойства при этом сохраняются, как и механическая целостность сорбента. Это свидетельствует о высокой устойчивости материала к температурным воздействиям и способности сохранять функциональные характеристики даже после термического старения.

Вермикулитовые материалы в целом также сохраняют гранулометрический состав, но их абсорбционная способность снижается. Для полимерного «Суперабсорбента» отмечено разрушение структуры и снижение эксплуатационных характеристик в условиях термоциклирования. Это ограничивает его применимость для приведения ЖРО в нетекучее состояние в условиях длительного хранения.

Снижение массы сорбента в процессе испытаний связано преимущественно с испарением свободной слабо связанной жидкости и не сопровождается высвобождением радионуклидов, что подтверждается

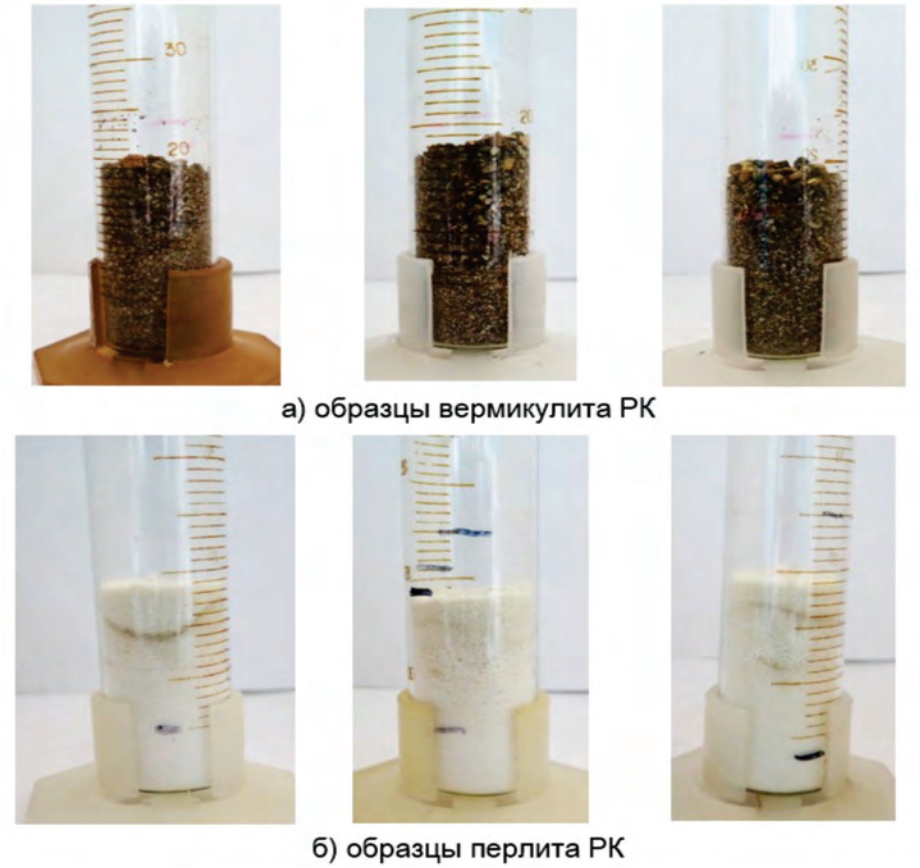


Рисунок 8 – Внешний вид сорбентов после длительных изотермических испытаний

сохранением активности ^{137}Cs после термических воздействий.

С практической точки зрения удаление влаги из системы может рассматриваться как потенциально положительный фактор, способствующий снижению объема кондиционированных отходов и повышению стабильности системы при последующем хранении.

Полученные результаты соответствуют требованиям к долговременной стабильности материалов, применяемым для обращения с РАО [5,18,19]. Сохранение механической целостности сорбента и стабильность активности ^{137}Cs, т.е. барьерных свойств, указывает на перспективность использования перлитовых сорбентов для перевода ЖРО в нетекучее состояние и их последующего хранения.

Заключение

В настоящей работе предложена и экспериментально апробирована методика оценки термической стабильности системы «ЖРО-сорбент», включающая термоциклические и длительные изотермические испытания. Показано, что предложенный подход позволяет оценивать изменение сорбционных свойств, механической устойчивости и способности к удержанию радионуклидов в условиях, моделирующих длительное хранение.

Установлено, что перлитовые сорбенты марки М-100 (производства РК и РФ) имеют наиболее благоприятное сочетание характеристик, включая высокую абсорбционную способность (сорбционную емкость), устойчивость к термическим воздействиям и сохранение структуры при удалении влаги, что обеспечивает надежный перевод ЖРО в нетекучее состояние. Вермикулитовые сорбенты характеризуются удовлетворительной механической устойчивостью, но, вместе с тем, выраженным снижением абсорбционной емкости. Полимерные сорбенты демонстрируют слабую устойчивость к термическим нагрузкам.

Показано, что в процессе термического воздействия не происходит высвобождения радионуклидов, это подтверждается сохранением активности ^{137}Cs после испытаний. Снижение массы сорбента в процессе испытаний связано преимущественно с испарением свободной и слабо связанной жидкости.

Полученные результаты подтверждают возможность применения предложенной методики для обоснования выбора сорбционных материалов при кондиционировании ЖРО. Перлитовые сорбенты являются наиболее эффективными для иммобилизации высокосолевых ЖРО при условиях длительного хранения.

Работа проводилась при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках ИРН BR24993140 «НИР по обоснованию выбора и реализации технологии переработки жидких радиоактивных отходов».

Литература/References:

1. Национальный доклад Республики Казахстан по объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами / - Астана, 2014. - 123 с.
2. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. СОВРЕМЕННЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ // Радиоактивные отходы. - 2020. - №№ 4 (13). - С. 80-89. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-4-80-89.
3. Abdel-Karima A.M., Zaki A.A., Elwana W. et al. Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal // Applied Clay Science. - 2016. - С. 391-401.
4. Mansy M.S., Hassana R.S., Selima Y.T. et al. Evaluation of synthetic aluminum silicate modified by magnesia for the removal of 137Cs, 60Co and 152+154Eu from low-level radioactive waste. Applied Radiation and Isotopes. 2017. № 130. P. 198—205.
5. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М., ДеЛи принт, 2008. 516 с.
6. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами // IAEA-TCS-27, Вена, 2005. [Электронный ресурс]. Точка доступа: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TCS-27_R_web.pdf. Дата обращения 15.04.2025.
7. Ноқанова Ә.Д., Букина О.С., Бакланова Ю.Ю., Коянбаев Е.Т., Бакланов В.В. Определение сорбционных характеристик для перевода ЖРО в нетекучее состояние // Вестник НЯЦ РК. – 2026. – № 1. – С. 36–42.
8. Artamonov, Y.; Krivitskiy,P.; Zhamaldinov, F.; Aseyev, V.; Klivenko, A. The Evaluation of the Effectiveness of Adsorbents Based on Acrylamide Hydrogels and Cryogels for Water Purification from Radioactive Contaminants // Gels. - 2025. - №11(5). - С. 311. https://doi.org/10.3390/gels11050311
9. ГОСТ 33622-2015. Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик абсорбентов [Текст]. – Введ. 2017–04–01. – М. : Изд-во стандартов, 2019. – 16 с. : ил. ; 29 см.
10. ГОСТ 33627-2015. Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов. [Текст]. – Введ. 2017–04–01. – М. : Изд-во стандартов, 2019. – 16 с. : ил. ; 29 см.
11. ГОСТ 16189-70. Сорбенты. Метод сокращения и усреднения проб. [Текст]. – Введ. 1971–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1970. – 4 с. : ил. ; 29 см.
12. ГОСТ 16187-70. Сорбенты. Метод определения фракционного состава. [Текст]. – Введ. 1971–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1970. – 6 с. : ил. ; 29 см.
13. ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. [Текст]. – Введ. 1971–07–01. – М.: Изд-во стандартов, 1970. – 6 с.: ил.; 29 см.
14. ГОСТ 19609.14-89. Каолин обогащенный. Метод определения влаги. [Текст]. – Введ. 1991–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1970. – 3 с. : ил. ; 29 см.
15. Коровина О.Ю., Лукашенко С.Н., Каширский В.В. К вопросу об эффективности технологии переработки жидких радиоактивных отходов реакторной установки БН-350 // Вестник НЯЦ. - 2011. - №2. - С. 20-27.
16. Зверева И.О., Лукашенко С.Н., Коровина О.Ю., Каширский В.В. Разработка технологии переработки неорганических ЖРО РУ БН-350 // Вестник НЯЦ. - 2011. - №3. - С. 111-115.
17. Комиссаренков А. А., Федорова О. В. Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов: учебно-методическое пособие для выполнения курсовой работы / СПбГТУРП. – СПб., 2015. – 44 с.
18. Сютова Е.А., Джигола Л.А. Исследование кинетических закономерностей твердофазного концентрирования ионов кальция природными сорбентами // Сорбционные и хроматогра-фические процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 64-78.
19. СТ РК 3723-2021 Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. [Текст]. – Введ. 2022–07–01. – Нур-Султан. : Госстандарт, 2021. – 16 с.; 29 см.
20. СТ РК 3722-2021. Отходы радиоактивные битумированные. Общие технические требования. [Текст]. – Введ. 2022–07–01. – Нур-Султан. : Госстандарт, 2021. – 16 с.; 29 см.
21. ГОСТ 10832-2009. Песок и щебень перлитовые вспученные. Технические условия. [Текст]. – Введ. 2011–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 2011. – 22 с.: ил.; 29 см.
22. Поправочный коэффициент при определении активности Cs-137 в мерных колбах с сорбентом. [Текст] Расчет.; рук. Повов Ю.А. – Курчатов, 2024. – 15 с. – Исполн.: Попов Ю.А.: с. 15. - Инв. №13-240-03/179 от 12.02.24.
23. Брискман Б.А., Генералов В.В., Крамер-Агеев Е.А., Трошин В.С. Внутриреакторная дозиметрия. Практическое руководство. . - М.: Энергоиздат, 1985. - 200 с.

СОРБЦИЯЛАНҒАН СҰЙЫҚ РАДИОАКТИВТІ ҚАЛДЫҚТАРДЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫН АНЫҚТАУ

О. С. Букина[1,2*], Ю. Ю. Бакланова[1], Ә. Д. Ноқанова[1], В. В. Бакланов[1]

[1] Атом энергиясы институтының филиалы, Курчатов, Қазақстан
[2] Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: bukina@nnc.kz*

Мақалада «СРҚ–сорбент» жүйесінің термиялық тұрақтылығын анықтау әдістемесі ұсынылған, ол сұйық радиоактивті қалдықтарды (СРҚ) сорбент материалдарын қолдану арқылы сұйық емес күйге көшіру мүмкіндігін бағалауға арналған. Зерттеу нысандары ретінде әртүрлі текті табиғи және синтетикалық сорбенттер пайдаланылды (перлит, М-100 перлитті құмы, вермикулит, агровермикулит, синтетикалық полимерлі сорбент («суперабсорбент») және Шәкәрім университетінде арнайы әзірленген минералды сорбент).
Сорбенттердің аязға төзімділігі (±40 °С температурада 50 цикл) және ұзақ мерзімді термиялық тұрақтылығы (+50 °С температурада 600 сағат) бойынша сынақтар жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде перлит негізіндегі сорбенттердің қасиеттер жиынтығы бойынша ең тиімді екені анықталды, жоғары сіңіру қабілеті мен термоциклдік әсерлерге төзімділігі үйлестірілді. Шәкәрім университетінде арнайы әзірленген минералды сорбент («Ш» сорбенті) масса мен құрылым бойынша өзгерістерінің ең төмен деңгейін көрсетті, алайда оның сорбциялық сыйымдылығы перлиттермен салыстырғанда төмен. Вермикулит пен агровермикулит жеткіліксіз сұйықтықты ұстап тұру жағдайында механикалық тұрақтылық қабілетін көрсетті, ал суперабсорбент термиялық әсер кезінде құрылымдық бұзылуына байланысты әрі қарай қарастырылудан шығарылды.
Алынған нәтижелер сақтау шарттарына тән температуралық әсерлер жағдайында «СРҚ–сорбент» жүйелерінің мінез-құлқын болжау үшін ұсынылған әдістеменің қолданылу мүмкіндігін растайды. Бұл нәтижелер БН-350 реактор қондырғысының сұйық радиоактивті қалдықтарымен жұмыс істеу технологияларын негіздеуде пайдаланылуы мүмкін.

Түйін сөздер: *СРҚ (сұйық радиоактивті қалдықтар), радиоактивті қалдықтар, сорбенттер, перлит, вермикулит, термиялық тұрақтылық, иммобилизация.*

DETERMINATION OF THERMAL STABILITY OF SORBENT-BOUND LIQUID RADIOACTIVE WASTE

O. S. Bukina[1,2*], Yu. Yu. Baklanova[1], A. D. Nokanova[1], V. V. Baklanov[1]

[1] Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan
[2] NP JSC “Shakarim University”, Semey, Kazakhstan

** E-mail for contacts: bukina@nnc.kz*

The paper presents a methodology for determining the thermal stability of the “LRW–sorbent” system, intended to assess the feasibility of converting liquid radioactive waste (LRW) into a non-flowing state using sorbent materials. Natural and synthetic sorbents of different origins were used as study objects, including perlite, perlite sand M-100, vermiculite, agrovermiculite, a synthetic polymer sorbent (“superabsorbent”), and a mineral sorbent developed at Shakarim University. The sorbents were tested for freeze–thaw resistance (50 cycles at ±40 °C) and long-term thermal stability (600 hours at +50 °C). It was found that perlite-based sorbents exhibit the most favorable combination of properties, combining high absorption capacity with resistance to thermal cycling. The mineral sorbent developed at Shakarim University (“S-sorbent”) demonstrated minimal changes in mass and structure; however, its sorption capacity is lower than that of perlite. Vermiculite and agrovermiculite showed mechanical stability but insufficient liquid retention capacity, while the superabsorbent was excluded from further consideration due to structural degradation under thermal exposure.
The obtained results confirm the applicability of the proposed methodology for predicting the behavior of “LRW–sorbent” systems under temperature conditions typical for storage. The results may be used to substantiate technologies for the management of LRW from the BN-350 reactor facility.

Keywords: *liquid radioactive waste, LRW, sorbents, perlite, vermiculite, thermal stability, immobilization.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-202-210
УДК 669.018.44

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ПРИМЕНЕНИЯ БЕРИЛЛИДОВ ХРОМА ($CrBe_{12}$) В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН, РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАКРИТИЧЕСКОГО ВОДЯНОГО ПАРА

Т. В. Кульсартов[1], И. Е. Кенжина[1]*, Ж. А. Заурбекова[1], А. Б. Елишенков[1], А. Л. Козловский[1,2], А. А. Шаймерденов[2], С. В. Ударцев[3]

[1] Satbayev University, Алматы, Казахстан
[2] Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан
[3] Ульбинский Металлургический Завод, Усть-Каменогорск, Казахстан

** E-mail для контактов: kenzhina@physics.kz*

В работе выполнена оценка перспектив применения бериллидов хрома ($CrBe_{12}$) в качестве кандидатного материала для рабочих лопаток паровых турбин, функционирующих в условиях ультракритического водяного пара. Разработана диффузионная модель окисления, учитывающая формирование Cr_2O_3-обогащённого защитного слоя и его возможную деградацию вследствие растрескивания. Показано, что при температуре 600 °C бериллиды хрома характеризуются существенно меньшей скоростью роста оксидного слоя, по сравнению с ферритно-мартенситными сталями и титановыми сплавами, и сопоставимой или более низкой скоростью по сравнению с никелевыми суперсплавами. Предполагается, что низкая плотность $CrBe_{12}$ приводит к значительному снижению центробежных напряжений. Проведённый анализ показал, что $CrBe_{12}$ может рассматриваться как перспективный кандидатный материал для дальнейших исследований применительно к элементам паротурбинных установок нового поколения в температурном диапазоне до 650 °C. При этом полученные результаты следует рассматривать как предварительные и требующие прямой проверки в условиях ультракритического водяного пара, а также при выполнении дополнительного анализа ползучести, усталостной и термоциклической стойкости.

Ключевые слова: *бериллиды, бериллид хрома, ультракритический водяной пар, оксидный слой, коррозия.*

Введение

Одной из задач для казахстанской науки является развитие собственных казахстанских производств, на основе технологий, обладающих коммерческим потенциалом и предлагающих новые подходы к решению мировых задач, связанных с энергетикой. Как известно, флагманом казахстанских высокотехнологических производств является предприятие АО «Ульбинский металлургический завод», в котором, помимо линий продукции, связанных с производством ядерного топлива, существуют производственные мощности для изготовления бериллийсодержащих изделий. В этой связи одним из перспективных направлений исследований является поиск возможностей расширения применения бериллидов в ранее неиспробованных областях энергетики. Обычно традиционная ниша применения бериллидов (титана, хрома, циркония и ванадия) связана с их использованием в бланкетах термоядерных установок (ТЯР) [1–2]. Ряд известных и прогнозируемых свойств данных материалов свидетельствуют не только о хороших перспективах их применения в ТЯР, но также делают их интересными для решения задач традиционной энергетики, в частности, возможности их использования в качестве материалов для паровых турбинных установок (ПТУ), работающих в условиях ультракритического пара.

Как известно, ПТУ, работающие в условиях ультракритического пара, находятся под воздействием высокой температуры, химически активных сред (пар), а также заметных механических нагрузок (вибрация, центробежные силы). В зависимости от условий эксплуатации в качестве материала турбин и лопаток на настоящий момент используются стали (аустенитные и ферритно-мартенситные), титановые сплавы, а также никелевые сплавы типа INCONEL для наиболее подверженных экстремальным воздействиям участков ПТУ [3-7]. Сравнительные характеристики материалов для ПТУ, работающих в условиях ультракритического пара приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, одним из важных свойств для выбора материалов (помимо технологичности, стоимости, и пр.) является вопрос коррозионной устойчивости при высоких температурах и при давлениях пара ~ 25-35 МПа, приемлемых параметров ползучестойкости, а также малый вес. Здесь стоит отметить, что даже для никелевых сплавов, для которых есть ряд существенных ограничений (высокая стоимость и сложная обработка) проблема длительной коррозионной устойчивости также актуальна.

Как известно, многие исследованные бериллиды обладают очень высокой коррозионной устойчивостью в пару [8] из-за их способности формировать

плотный оксидный слой. Причем на этом фоне бериллиды хрома являются наиболее интересными, так как при взаимодействии с паром они помимо слоя BeO способны формировать слой Cr_2O_3, который обладает низкой проницаемостью для кислорода [9-11].

Еще одним преимуществом бериллидов является их низкая плотность по сравнению с обычными материалами ПТУ. Это обстоятельство будет способствовать снижению центробежных напряжений в лопатках и повышению их ресурса. Таким образом, бериллиды хрома представляют интерес как материалы, сочетающие потенциально высокую химическую стойкость и улучшенные массовые характеристики.

В то же время систематические исследования поведения бериллидов хрома в условиях ультракритического водяного пара в настоящее время практически отсутствуют, а их применимость в качестве конструкционных материалов для лопаток турбин остаётся неясной. В частности, остаются открытыми вопросы кинетики окисления, роли многослойного оксидного слоя, а также влияния растрескивания защитного слоя на общую скорость деградации материала.

В настоящей работе проводится предварительная оценка перспектив применения бериллидов хрома в качестве материала для лопаток паровых турбин, работающих в условиях ультракритического водяного пара. Подход основан на разработке физически обоснованной модели диффузионно-контролируемого окисления с учётом формирования двухслойного оксидного слоя и его возможного растрескивания. На основе аналитического решения модели выполняется оценка кинетики роста оксидного слоя и проводится сравнительный анализ с традиционными материалами, включая ферритно-мартенситные стали и никелевые суперсплавы. Дополнительно рассматривается влияние плотности материала на уровень центробежных напряжений в лопатках.

Следует подчеркнуть, что настоящая работа является предварительной оценкой. Для построения модели использованы собственные экспериментальные данные авторов по высокотемпературной коррозии бериллидов в водяном паре при давлениях до 100 Па. Эти данные хоть и не являются аналогичными условиями коррозии в ультракритическом пару, однако позволяют обосновать физическую схему модели и выбрать диапазон эффективных параметров окисления.

Модельная оценка параметров коррозии бериллидов хрома и их сравнительный анализ

Механизм коррозии

Коррозия бериллидов хрома в условиях ультракритического водяного пара представляет собой многостадийный процесс, включающий взаимодействие водяного пара с поверхностью материала, селективное окисление компонентов и формирование оксидных слоёв, через которые осуществляется последующий перенос кислорода. В отличие от традиционных ферритно-мартенситных сталей, для которых характерно образование многослойного, часто пористого и нестабильного оксидного слоя, для бериллидов хрома предполагается формирование более упорядоченной двухслойной структуры. Ключевым элементом рассматриваемого механизма является селективное окисление компонентов сплава с образованием внешнего слоя оксида бериллия (BeO) и внутреннего слоя оксида хрома (Cr_2O_3), выполняющего функцию барьер-

Таблица 1. Параметры материалов для ПТУ, работающих в условиях ультракритического пара

Материал	Условия эксплуатации	Преимущества	Недостатки
Ферритно-мартенситные стали (P91, P92)	T ≈ 500-620 °C, P ≈ 20-30 МПа	- приемлемая ползучестойкость, - низкая стоимость, - развитая технология производства.	- ограниченная коррозионная стойкость в паре, - формирование пористого многослойного барьера , - склонность к растрескиванию и отслаиванию оксидного слоя.
Аустенитные стали (Super304H, HR3C)	T ≈ 600-650 °C, P ≈ 25-30 МПа	- более высокая стойкость к окислению, - более стабильная пассивная плёнка.	- ниже ползучестойкость по сравнению с ферритными сталями, - структурная нестабильность при длительной эксплуатации, - ограниченное применение в лопатках.
Ni-суперсплавы (INCONEL 617, 740H)	T ≈ 650-800 °C (A-USC), P ≈20-35 МПа	- высокая жаропрочность, - отличная ползучестойкость, - формирование защитных оксидов (Cr_2O_3, Al_2O_3), - стабильность структуры.	- высокая плотность (~8,3 г/см^3) и, соответственно, центробежные напряжения, - высокая стоимость, - сложная обработка, - возможная деградация оксидного слоя в паре.
Титановые сплавы (лопатки LP)	T ≈ 300-500 °C (влажный пар)	- низкая плотность (~4,5 г/см^3), - снижение центробежных нагрузок, - хорошая усталостная стойкость.	- ограничение по температуре, - чувствительность к окислению, - не применимы в горячих зонах.
Бериллиды хрома (CrBe12 концепт)	Потенциально T ≈ 500-700 °C, P ≈ 25-35 МПа	- потенциальное формирование барьерного слоя (Cr_2O_3 обогащённого), - возможная высокая коррозионная стойкость в паре, - более низкая плотность, низкие центробежные напряжения.	-отсутствие данных по ползучести, усталостной прочности и термоциклической стойкости для условий ПТУ, - риск растрескивания оксидного слоя, - технологические ограничения.

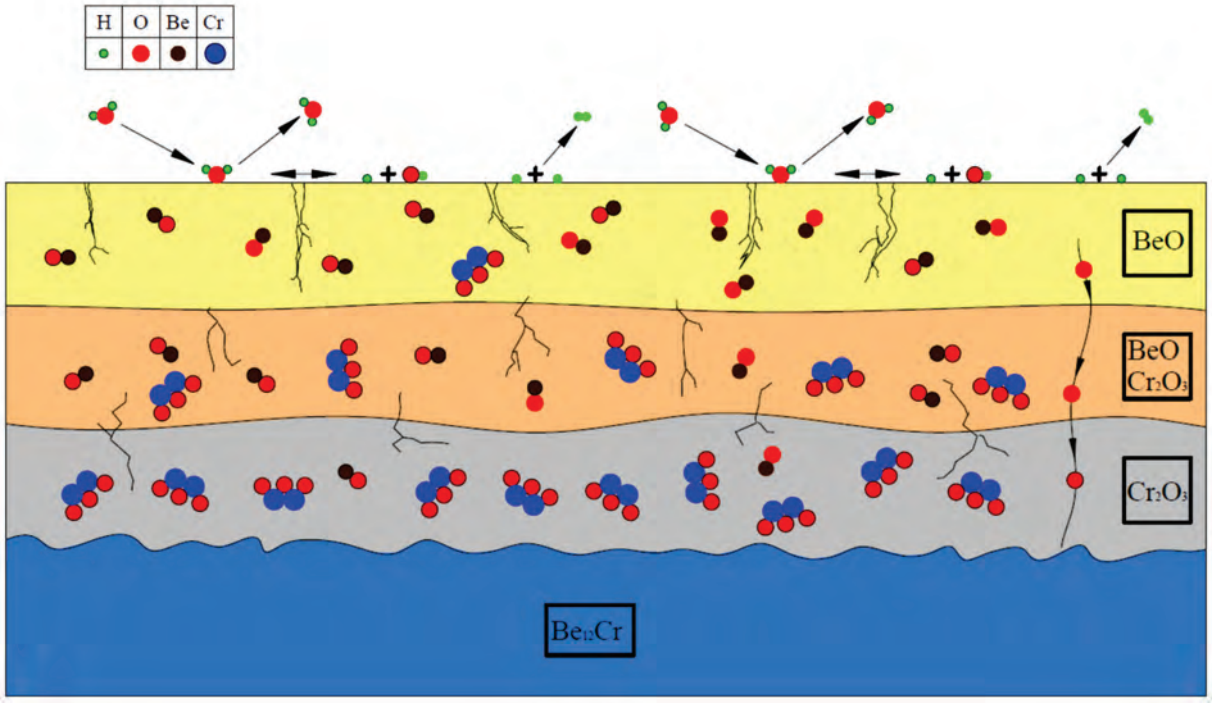


Рисунок 1. Механизм коррозии бериллида хрома

ного слоя. Аналогичные механизмы формирования защитных оксидных плёнок хорошо известны для Cr-содержащих жаропрочных сплавов, где именно Cr_2O_3 определяет устойчивость к окислению за счёт низкой диффузионной проницаемости для кислорода.

Механизм процесса представлен на рисунке 1. Первоначально происходит процесс адсорбции молекул водяного пара на поверхности материала и их термическая диссоциация с образованием активных кислородсодержащих частиц (O, OH), способных взаимодействовать с компонентами бериллида. В условиях высоких температур и давления, характерных для ультракритического пара, кинетика этих поверхностных реакций является достаточно быстрой, и концентрация активного кислорода на поверхности определяется в первую очередь условиями подвода реагента, а не скоростью химических превращений. В результате реализуется селективное окисление компонентов, при котором бериллий, обладающий высокой химической активностью, преимущественно окисляется с образованием BeO, формируя внешний слой оксидного слоя.

Помимо этого, происходит формирование слоя Cr_2O_3 над основной матрицей бериллида хрома. Проницаемость для атомов кислорода в получающейся двухслойной структуре определяется переносом через наиболее плотный внутренний слой (в данном случае внутренний слой из оксида хрома).

Наличие водяного пара непосредственно оказывает существенное влияние на стабильность оксидных слоёв. Для Cr-содержащих материалов установлено, что в водяной среде возможно образование летучих гидроксидных соединений хрома, таких как $CrO_2(OH)_2$, что приводит к деградации защитного слоя Cr_2O_3 и ускорению коррозии [12]. В рассматриваемой системе наличие внешнего слоя BeO потенциально может снижать прямое воздействие пара на слой Cr_2O_3, тем самым повышая его стабильность и замедляя процессы летучей деградации, что согласуется с представлениями о роли многослойных плотных оксидных барьеров.

По мере роста оксидного слоя в системе возникают механические напряжения, обусловленные различием коэффициентов термического расширения оксидов и металлической матрицы, а также объёмными эффектами, сопровождающими окисление. Возможные трещины приводят к нарушению сплошности слоя и к увеличению проницаемости системы для кислорода. В этом случае происходит переход от диффузионно-контролируемого режима к режиму, в котором скорость окисления определяется структурными дефектами оксидного слоя.

Таким образом, в рамках механизма коррозия бериллидов хрома включает последовательность процессов, начинающихся с взаимодействия водяного пара с поверхностью и завершающегося ростом двухслойного барьера. Стоит отметить, что в механизме заложена возможность реализации режима пассивации при сохранении целостности внутреннего слоя оксида хрома. Отдельно показано, что возможное раз-

рушение (растрескивание) оксидного слоя может приводить к резкому ускорению деградации материала. Описанная схема далее служит основой для построения модели, позволяющей количественно оценить кинетику роста оксидного слоя и влияние различных факторов на скорость коррозии.

Расчетная модель для оценок скорости коррозии

Как было определено выше в рамках предлагаемого механизма, будем считать, что система сформирована из градиентного слоя оксида бериллия и оксида хрома, в котором содержание бериллиевой и хромовой компоненты изменяется по координате от поверхности к границе оксид-матрица бериллида. Поскольку предполагается, что скорости диссоциации паров и окисление на поверхности гораздо выше, чем диффузия кислорода через барьерный слой, то, соответственно, коррозия будет определяться именно диффузией. В модели используется одномерная геометрия, где толщина слоя обозначена как *h(t)* и зависит от времени коррозии.

Поток атомов кислорода сквозь слой можно записать, используя закон Фика:

$$J(x,t) = -D_{eff}(x,t)\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}, \quad (1)$$

где $C(x,t)$ – концентрация диффузанта (моль/м^3); $D_{eff}(x,t)$ – эффективный коэффициент диффузии (м^2/с).

Для квазиравновесной ситуации, когда коррозия носит установившейся характер, можно сделать допущение, что поток постоянен и тогда уравнение (1) примет вид:

$$J_0 = -D_{eff}(x)\frac{\partial C_0(x)}{\partial x}. \quad (2)$$

Можно предположить, что концентрация кислорода существенно выше на поверхности, чем в конце барьерного слоя и тогда проинтегрировав последнее выражение по x получим выражение для потока, представленное в виде диффузионного сопротивления слоя:

$$J_0 = \frac{C_0(0)}{\int_0^h \partial x / D_{eff}(x)}. \quad (3)$$

Эффективный коэффициент диффузии можно описать в простейшем представлении как функцию состава слоя:

$$D_{eff}(x,t) = D_{eff}\big(\varphi(x,t)\big) = \\ = D_{BeO}\cdot(1-\varphi) + D_{Cr2O3}\cdot\varphi, \quad (4)$$

где φ – объемная доля слоя оксида хрома.

В свою очередь рост барьерного слоя при коррозии будет определяться выражением:

$$\frac{dh(t)}{dt} = \alpha \cdot J_0, \quad (5)$$

где α – эффективный коэффициент роста, учитывающий стехиометрию и молярный объем оксидной фазы.

Из выражений (4,5) можно получить

$$h^2(t) = {h_0}^2 + 2\cdot\alpha\cdot C_0(0)\cdot DD\cdot t = {h_0}^2 + k\cdot t, \quad (6)$$

где h_0 – начальная толщина слоя;

$DD = \left[\int_0^1 \frac{d\varepsilon}{D_{eff}(\varepsilon)}\right]^{-1}$; $k = 2\cdot\alpha\cdot C_0(0)\cdot DD$ – эффективная параболическая константа роста слоя.

Так как, согласно известным данным о диффузии кислорода в оксидах $D_{BeO} \ll D_{Cr2O3}$, выражение для константы роста примет вид:

$$k = 4\cdot\alpha\cdot C_0(0)\cdot DD, \quad (7)$$

Для описания влияния возможной деградации бериллида хрома в пару рассмотрены две предельные модели. В первой, условно жёсткой, предполагается линейный рост эффективного коэффициента диффузии с толщиной слоя:

$$D_{eff} = D_0(1+\beta h), \quad (8)$$

что соответствует сценарию формирования сквозных диффузионных каналов в результате растрескивания. Во второй, более реалистичной модели учитывается насыщение повреждаемости:

$$D_{eff} = D_0\frac{1+\beta h}{1+\gamma h}, \quad (9)$$

что отражает ограничение роста дефектной структуры вследствие релаксации напряжений и частичного “самозалечивания” слоя.

Результаты моделирования и сравнительный анализ

Влияние растрескивания оксидного слоя на кинетику окисления бериллидов хрома было проанализировано на основе модифицированной диффузионной модели, учитывающей рост эффективной проницаемости слоя после достижения критической толщины. В качестве базового случая рассмотрен идеальный слой, рост которого описывается параболическим законом $h^2 = k\cdot t$. Параметр k был оценен на основе данных коэффициентов диффузии кислорода в оксиде хрома $D_{Cr_2O_3}$ ~10^{-17} м^2/с, полученных из собственных экспериментальных данных [13]. Значение k составило 2,78·10^{-17}м^2/с.

Результаты расчетов приведены в таблице 2 и на рисунках 2-3. В таблице 2 приведены оценочные толщины оксидных слоёв для различных классов материалов при температуре 600 °С в условиях водяного пара. Для никелевого суперсплава Inconel 617 использованы литературные данные с последующей аррениусовской экстраполяцией [14,15], для ферритно-мартенситных сталей (типа P92) экспериментальные значения взяты из работ [16,17], тогда как для бериллида хрома ($CrBe_{12}$) приведены модельные оценки, полученные в рамках разработанной диффузионной модели с учётом формирования Cr_2O_3 – обогащённого защитного оксидного слоя. Для титанового сплава Ti-6Al-4V приведены оценки, основанные на высокой

Таблица 2. Оценочные толщины оксидных слоёв для различных классов материалов при температуре 600 °C при давлении пара 280 атм

Материал	Толщина за 100 ч	Относительная величина (Отношение к CrBe12)	Примечание
CrBe12	0,1-0,14 мкм	1	модель
Inconel 617	~0,2-0,4 мкм	~1-3	[14,15]
P92/P91 сталь с содержанием (9-12% Cr)	~5-20 мкм	10-100	[16]
Ферритно-мартенситные стали	~1-10 мкм	10-100	[17]
Ti-сплавы (Ti-6Al-4V)	~1-5 мкм	~103-104	[18,19]

диффузионной подвижности кислорода в TiO_2 и известных данных по интенсивному росту оксидного слоя при повышенных температурах [18,19].

Для $CrBe_{12}$ расчётная толщина слоя составляет порядка ~0,1 мкм за 100 ч. Для Inconel 617 толщина оксидного слоя возрастает до ~0,3 мкм, что соответствует умеренной скорости окисления, типичной для Cr_2O_3-защищённых никелевых суперсплавов. Для ферритно-мартенситных сталей было получено, что оксидный слой составляет около 5 микрон (за 100 часов окисления), что связано с образованием Fe_3O_4/Fe_2O_3 и высокой дефектностью (трещинами) оксидного слоя. Максимальные значения толщины (~15 мкм) характерны для титановых сплавов, где высокая диффузионная подвижность кислорода в TiO_2 и развитие зоны внутреннего окисления приводят к наиболее интенсивному росту слоя.

На рисунке 2 представлены рассчитанные зависимости толщины оксидного слоя от времени для указанных материалов. График наглядно демонстрирует различия в кинетике окисления: при одинаковых условиях эксплуатации толщина слоя для сталей и титановых сплавов превышает значения для $CrBe_{12}$ на один-два и три-четыре порядка, соответственно.

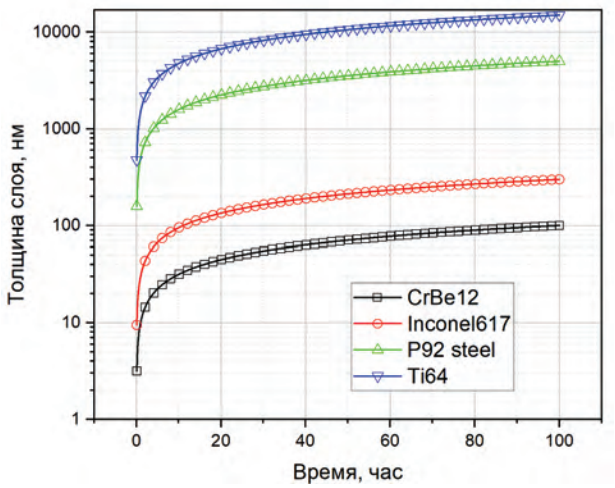


Рисунок 2. Зависимости толщины оксидного слоя от времени выдержки в ультракритическом пару при температуре 600 °C для различных материалов

Дополнительно для бериллида хрома рассмотрено влияние растрескивания оксидного слоя. Соответствующие зависимости, приведённые на рисунке 3, получены в рамках модели с насыщением повреждаемости. Показано, что при раннем начале растрескивания (при толщине оксидного слоя ~50 нм) наблюдается рост слоя до 150 нм за 100 ч, тогда как при более позднем начале трещинообразования (~75 нм) толщина слоя за 100 часов составляет ~130 нм. При этом даже в присутствии растрескивания $CrBe_{12}$ сохраняет существенно более низкую скорость окисления по сравнению с Inconel 617 и, тем более, со сталями и титановыми сплавами.

Таким образом, полученные результаты указывают на потенциальное преимущество бериллидов хрома в условиях эксплуатации при температурах порядка 600 °C в ультракритическом водяном паре. Ключевым фактором, определяющим их поведение, является устойчивость Cr_2O_3-обогащённой внутренней области слоя и характер эволюции дефектной структуры при термомеханическом воздействии.

Полученные результаты имеют важное физическое значение. Они показывают, что даже при наличии растрескивания бериллиды хрома способны

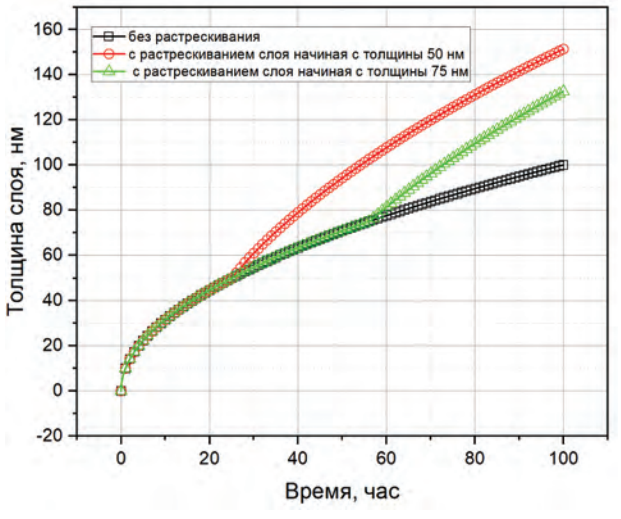


Рисунок 3. Зависимости толщины оксидного слоя от времени выдержки в ультракритическом пару при температуре 600 °C для бериллида хрома, в условиях без растрескивания и с растрескиванием оксидного слоя

сохранять режим ограниченного окисления при условии, что повреждаемость слоя не приводит к формированию сквозных каналов диффузии. В этом случае сохраняется доминирующая роль Cr_2O_3-обогащённой внутренней области как диффузионного барьера. Напротив, при реализации жёсткого сценария деградации происходит переход к ускоренной кинетике, что может существенно снизить коррозионную стойкость материала.

Более высокая скорость окисления никелевых суперсплавов по сравнению с бериллидами хрома в условиях водяного пара обусловлена совокупностью факторов. Несмотря на формирование защитного слоя Cr_2O_3 в обоих случаях, в сплавах на основе никеля этот слой подвержен деградации вследствие образования летучих гидроксидов хрома и накопления дефектов, что приводит к увеличению его эффективной проницаемости. Дополнительное влияние оказывают сложная многокомпонентная структура слоя и наличие быстрых диффузионных путей по границам зёрен. В случае бериллидов хрома формируется более стабильный градиентный оксидный слой, включающий Cr_2O_3-обогащённую внутреннюю область и BeO во внешней зоне, что обеспечивает более эффективное ограничение переноса кислорода и, как следствие, меньшую параболическую константу окисления.

Полученные зависимости показывают, что даже при учёте растрескивания оксидного слоя бериллиды хрома сохраняют более низкую скорость окисления по сравнению с никелевыми суперсплавами. При этом степень ускорения кинетики определяется моментом начала деградации защитного слоя и остаётся умеренной в рамках моделей с насыщением повреждаемости.

Оценка удельной прочности и комплексный сравнительный анализ материалов

Если рассматривать лопатку как радиально ориентированный стержень длиной R, то выражение для напряжения (σ_c) в корне (на расстоянии r от оси вращения) будет следующим:

$$\sigma_c = \frac{1}{2}\rho \cdot \omega^2 \cdot (R^2 - r^2), \quad (10)$$

где ρ – плотность материала, ω скорость вращения.

В приближении R>>r:

$$\sigma_c = \frac{1}{2}\rho \cdot \omega^2 \cdot R^2. \quad (11)$$

Условие прочности для материала, которое определяет скорости вращения лопаток турбины длиной R, будет следующим:

$$\frac{\sigma_c}{\rho} = \frac{1}{2}\omega^2 \cdot R^2 < \frac{\sigma_0}{\rho}, \quad (12)$$

где σ_0 – длительная прочность материала.

Результаты расчетов удельного напряжения приведены в таблице 3.

Для бериллида хрома использованы опубликованные экспериментальные данные по промышленно изготовленным блокам [20, 21]: плотность около 2,40 г/см^3, прочность при изгибе до 370 МПа при 900 °C и прочность при сжатии около 460 МПа при 1000 °C. (Данные значения не являются допускаемыми напряжениями для лопаток ПТУ, а используются только для качественной оценки удельного прочностного потенциала материала). На рисунке 4 приведены результаты интегрального анализа в виде диаграммы. Коррозионная устойчивость учитывалась по обратной нормированной шкале от скорости роста оксидного слоя за 100 часов, механические характеристики приведены как прямые нормированные удельные напряжения материалов.

Таблица 3. Результаты оценок удельного напряжения для различных материалов

Материал	Плотность, кг/м^3	σ_0 (МПа)	σ_0/ρ
CrBe12	2400	370-460	0,15-0,19
Inconel (617)	8300	500	0,06
Ферритно-мартенситные стали (P92)	7800	450	0,06
Титановые сплавы (Ti-6Al-4V)	4430	900	0,20
Аустенитные стали (304H)	7900	300	0,04

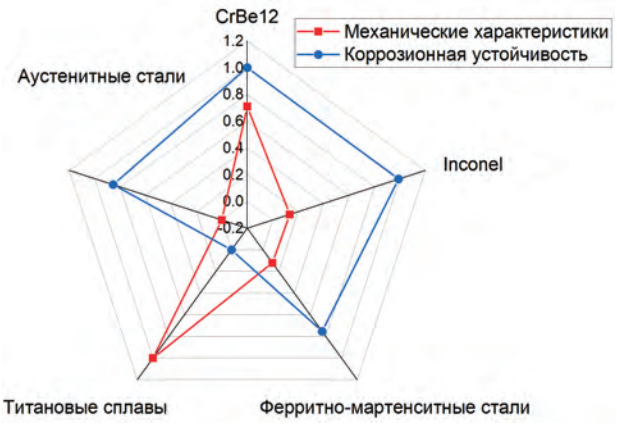


Рисунок 4. Диаграмма со сравнением коррозионных и механических свойств материалов, по результатам проведенных оценок

Как видно из графика 4, в рамках проведённой оценки $CrBe_{12}$ имеет благоприятное сочетание двух факторов: низкой скорости окисления и пониженных центробежных напряжений. При этом диаграмма не является полной инженерной оценкой материала для рабочих лопаток турбин, так как она не учитывает ползучесть, усталостную прочность, термоциклическую усталость и прочие важные свойства. Поэтому полученный результат следует рассматривать как основание для дальнейшей экспериментальной проверки свойств $CrBe_{12,}$ а не как доказательство его готовности к практическому применению.

Качественная оценка ползучести, усталостной и термоциклической стойкости $CrBe_{12}$

Так как прямые экспериментальные данные по ползучести, усталостной прочности и термоциклической усталости $CrBe_{12}$ (в условиях его взаимодействия с ультракритическим паром) отсутствуют, то приведённые ниже оценки имеют качественный характер.

С точки зрения ползучести $CrBe_{12}$ может иметь определённый потенциал в интервале температур 600-700 °C. На это указывают высокая температура плавления материала, порядка 1340 °C, высокая микротвёрдость (выше 1000 HV), модуль упругости около 304 ГПа и сохранение прочности при сжатии до температур порядка 1000 °C [20,21]. Для промышленно изготовленного $CrBe_{12}$ прочность при сжатии составляет около 1750 МПа при комнатной температуре, около 1820 МПа при 700 °C и около 460 МПа при 1000 °C. Поскольку заметное снижение прочности и развитие пластичности для бериллидов начинается преимущественно выше 800 °C, в диапазоне 600-700 °C можно ожидать, что $CrBe_{12}$ не склонен к быстрой ползучей деформации.

Оценка усталостной стойкости $CrBe_{12}$ менее однозначна. Положительными факторами являются высокая прочность, высокая твёрдость и низкая плотность, снижающая уровень центробежных напряжений. Однако низкая трещиностойкость $CrBe_{12}$ (~0.94 МПа·м$^{1/2}$) [20,21], крупнозернистая структура и преимущественно внутрикристаллитный характер разрушения могут ограничивать сопротивление циклическому нагружению. Поэтому усталостная стойкость материала, вероятно, будет определяться дефектностью, размером зерна, качеством поверхности и устойчивостью оксидного слоя к растрескиванию.

Термоциклическая стойкость также может быть оценена только предварительно. Для бериллидов имеются данные о высокой устойчивости к быстрым циклам нагрева и охлаждения, полученные применительно к условиям термоядерного бланкета. Кроме того, при температурах выше 800 °C бериллиды хрома начинают проявлять пластичность при сжатии, а при 1200 °C способны деформироваться до 20% без образования трещин [20,21]. Это указывает на возможность релаксации термических напряжений при высоких температурах. Однако для условий ПТУ такие данные являются только качественным ориентиром, поскольку необходимо учитывать воздействие ультракритического водяного пара и многократные температурные циклы.

Таким образом, $CrBe_{12}$ может рассматриваться как материал с удовлетворительной сопротивляемостью кратковременной высокотемпературной деформации и потенциальной термостойкостью в диапазоне 600-700 °C. При этом его применение в лопатках ПТУ требует обязательной проверки ползучести, усталостной и термоциклической стойкости, а также коррозионно-механической деградации в условиях ультракритического водяного пара.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе выполнена предварительная оценка перспектив применения бериллидов хрома в качестве материала для рабочих лопаток паровых турбин, работающих в условиях ультракритического водяного пара при температурах 500-700 °C.

На основе предложенного механизма была предложена модель оценки скорости коррозии, также были оценены механические напряжения в лопатках ПТУ.

Было показано, что коррозионное взаимодействие бериллидов хрома с паром определяется формированием оксидной структуры, включающей обогащённую оксидом хрома внутреннюю область, определяющую диффузионный барьер коррозии.

В рамках разработанной модели и на основе ранее проведенных экспериментов по коррозии бериллидов хрома при малых давлениях пара были получены значения эффективной параболической константы окисления и оценена толщина оксидного слоя (~ 0,1 мкм за 100 часов при температуре ~ 600 °C). Получено, что даже при растрескивании слоя в рамках модели с насыщением повреждаемости, рост слоя остаётся ограниченным (~ 0,13-0,15 мкм), что указывает на сохранение защитных свойств.

Анализ, приведенный в статье, показал, что бериллиды хрома обладают существенно более низкой скоростью окисления по сравнению со сталями и титановыми сплавами и сопоставимой или более низкой скоростью окисления по сравнению со сплавом Inconel 617.

Было показано, что использование бериллидов хрома в лопатках ПТУ благодаря низкой плотности приводит к снижению центробежных напряжений в 3-4 раза по сравнению с никелевыми сплавами, что будет потенциально способствовать повышению рабочих параметров турбины, либо увеличению срока службы.

Проведенная интегральная оценка и сравнение с материалами ПТУ, показала, что бериллиды хрома имеют одновременно более высокую устойчивость к окислению и низкий уровень механических нагрузок.

Стоит, однако, отметить, что полученные результаты для бериллидов хрома основаны на оценках и требуют экспериментальной проверки. Ключевыми направлениями дальнейших исследований являются уточнение параметров коррозии в условиях ультракритического пара, параметров ползучести при температурах выше 600 °C, а также исследование устойчивости оксидного слоя при термоциклировании и механических нагрузках.

Данное исследование было профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Гранта №AP23489790).

Использованная литература

1. J.H. Kim, M. Nakamichi. Characterization of modified Be13Zr beryllide pebbles as advanced neutron multipliers // Fusion Engineering Design. – 2019. – Vol. 146 (B). – P. 2608-2612. 10.1016/j.fusengdes.2019.04.054
2. F.A. Hernandez, et al. Advancements in the helium-cooled pebble bed breeding blanket for the EU DEMO: holistic design approach and lessons learned. – 2019. – Fusion Science and Technology. – 2019. – Vol. 75. – P. 352-364.
3. U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. Presentation FE0025064 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/20180410_1530A_Presentation_FE0025064_EIO.pdf. (дата обращения: 13.04.2026).
4. Abe F. Research and Development of Heat-Resistant Materials for Advanced USC Power Plants with Steam Temperatures of 700 °C and Above // Engineering. – 2015. – Vol. 1. – P. 211–224. – DOI: 10.15302/J-ENG-2015031.
5. Special Metals Corporation. INCONEL® alloy 617 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/inconel/inconel-alloy-617.pdf. (дата обращения: 13.04.2026).
6. Yates D.H., Ganesan P., Smith G.D. Recent Advances in the Enhancement of INCONEL Alloy 617 Properties to Meet the Needs of the Gas Turbine Industry // Advanced Materials and Coatings for Combustion Turbines: Proceedings of ASM Materials Congress. – Pittsburgh, PA, 1993. – P. 89–97.
7. Special Metals Corporation. INCONEL® alloy 740H [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/inconel/inconel-alloy-740h.pdf. (дата обращения: 13.04.2026).
8. Kulsartov T., Kenzhina I., Samarkhanov K., Kenzhin Y., Gordienko Y., Ponkratov Y., Chikhray Y., Bochkov V., Zaurbekova Z., Yelishenkov A., Begentayev M., Askerbekov S., Udartsev S., Podoinikov M. Comparative analysis of high-temperature corrosion processes of beryllides of different compositions // Fusion Engineering and Design. – 2025. – Vol. 219. – art. no. 115283. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2025.115283.
9. Cao, Penghui, Daniel Wells and Michael Philip Short. Anisotropic ion diffusion in α-Cr2O3: an atomistic simulation study // Physical chemistry chemical physics: PCCP. – 2017. – T. 19 (21). – C. 13658-13663. – DOI: 10.1039/c7cp00838d.
10. He N., Li H., Ji L., Liu X., Chen J. Investigation of metal elements diffusion in Cr_2O_3 film and its effects on mechanical properties // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, No. 5. – P. 6811–6819. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.173.
11. Lebreau F., Islam M.M., Diawara B., Marcus P. Structural, Magnetic, Electronic, Defect, and Diffusion Properties of Cr_2O_3: A DFT+U Study // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118, No. 31. – P. 18133–18145. – DOI: 10.1021/jp5039943.
12. Opila E.J. Volatility of Common Protective Oxides in High-Temperature Water Vapor: Current Understanding and Unanswered Questions // Materials Science Forum. – 2004. – Vol. 461–464. – P. 765–774. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.461-464.765.
13. Kulsartov T., Kenzhina I., Samarkhanov K., Kenzhin Y., Gordienko Y., Ponkratov Y., Chikhray Y., Bochkov V., Zaurbekova Z., Yelishenkov A., Begentayev M., Askerbekov S., Udartsev S., Podoinikov M. Comparative analysis of high-temperature corrosion processes of beryllides of different compositions // Fusion Engineering and Design. – 2025. – Vol. 219. – Article 115283. – DOI: 10.1016/j.fusengdes.2025.115283.
14. Jang C., Lee D., Kim D. Oxidation behaviour of an Alloy 617 in very high-temperature air and helium environments // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2008. – Vol. 85, No. 6. – P. 368–377. – DOI: 10.1016/j.ijpvp.2007.11.010.
15. Liang Z., Wang Y., Zhao Q. Steam Oxidation Behavior of Alloy 617 at 900 °C to 1100 °C // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2018. – Vol. 49A, No. 7. – DOI: 10.1007/S11661-018-4644-X.
16. Saunders S.R.J., Monteiro M., Rizzo F. The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review // Progress in Materials Science. – 2008. – Vol. 53, No. 5. – P. 775–837. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2007.11.001.
17. Ennis P.J., Quadakkers W.J. Implications of steam oxidation for the service life of high-strength martensitic steel components in high-temperature plant // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2007. – Vol. 84, No. 1–2. – P. 82–87. – DOI: 10.1016/j.ijpvp.2006.09.008.
18. Guleryuz H., Cimenoglu H. Oxidation of Ti–6Al–4V alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 472, No. 1–2. – P. 241–246. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.04.024.
19. Casadebaigt A., Monceau D., Hugues J. High temperature oxidation of Ti-6Al-4V alloy fabricated by additive manufacturing. Influence on mechanical properties // MATEC Web of Conferences. – 2020. – Vol. 321. – Article 03006. – DOI: 10.1051/matecconf/202032103006.
20. Gaisin R. Microstructure and high-temperature mechanical performance of industrial-scale titanium and chromium beryllides for fusion applications / R. Gaisin, R. Rolli, M. Podoinikov, V. Kuksenko, K. Seemann, T. Bergfeldt, V. Chakin, P. Vladimirov // Journal of Alloys and Compounds. — 2025. — Vol. 1044. — Art. 184503. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.184503.
21. Gaisin R. Beryllides as advanced materials for neutron multiplication / R. Gaisin, R. Rolli, V. Chakin, P. Vladimirov // 15th International Workshop on Beryllium Technology, Karlsruhe. — Karlsruhe, 2022. — P. 141–164.

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ПРИМЕНЕНИЯ БЕРИЛЛИДОВ ХРОМА ($CrBe_{12}$) В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН, РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАКРИТИЧЕСКОГО ВОДЯНОГО ПАРА

ASSESSMENT OF THE PROSPECTS FOR THE USE OF CHROMIUM BERILLIDES (CrBe12) AS A MATERIAL FOR STEAM TURBINE BLADES OPERATING IN ULTRA-CRITICAL WATER VAPOR CONDITIONS

T. V. Kulsartov[1], I. E. Kenzhina[1]*, Zh. A. Zaurbekova[1], A. B. Yelishenkov[1], A. L. Kozlovskiy[1,2], A. A. Shaimerdenov[2], S. V. Udartsev[3]

[1] Satbayev University, Almaty, Kazakhstan
[2] Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan
[3] Ulba Metallurgical Plant, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

** E-mail for contacts: kenzhina@physics.kz*

This paper evaluates the prospects for using chromium beryllides ($CrBe_{12}$) as a candidate material for the blades of steam turbines operating under supercritical steam conditions. A diffusion model of oxidation has been developed, taking into account the formation of a Cr_2O_3-enriched protective layer and its possible degradation due to cracking. It is shown that at a temperature of 600°C, chromium beryllides are characterized by a significantly lower oxide layer growth rate compared to ferritic-martensitic steels and titanium alloys, and a comparable or lower rate compared to nickel superalloys. It is assumed that the low density of $CrBe_{12}$ leads to a significant reduction in centrifugal stresses. The analysis conducted showed that $CrBe_{12}$ can be considered a promising candidate material for further research regarding components of next-generation steam turbine systems in a temperature range up to 650°C. However, the results obtained should be considered preliminary and require direct verification under ultra-superheated steam conditions, as well as through additional analysis of creep, fatigue, and thermal-cyclic resistance.

***Keywords**: beryllides, chromium beryllide, supercritical steam, oxide layer, corrosion.*

УЛЬТРАКРИТИКАЛЫҚ СУ БУЫ ЖАҒДАЙЫНДА ПАЙДАЛАНЫЛАТЫН БУ ТУРБИНАЛАРЫНЫҢ ҚАЛАҚШАЛАРЫНДА МАТЕРИАЛ РЕТІНДЕ ХРОМ БЕРИЛЛИДІҢ ($CRBE_{12}$) ҚОЛДАНУ КЕЛЕШЕГІН БАҒАЛАУ

Т. В. Кульсартов[1], И. Е. Кенжина[1]*, Ж. А. Заурбекова[1], А. Б. Елишенков[1], А. Л. Козловский[1,2], А. А. Шаймерденов[2], С. В. Ударцев[3]

[1] Satbayev University, Алматы, Қазақстан
[2] Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
[3] «Үлбі металлургиялық зауыты» АҚ, Өскемен, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail: kenzhina@physics.kz*

Бұл жұмыста ультракритикалық су буы жағдайында жұмыс істейтін бу турбиналарының жұмыс қалақшалары үшін перспективалы материал ретінде хром бериллидің ($CrBe_{12}$) қолдану мүмкіндіктері бағаланды. Cr_2O_3-пен байытылған қорғаныш қабатының түзілуін және оның жарықшақтану салдарынан ықтимал бұзылуын ескеретін тотығудың диффузиялық моделі әзірленді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, 600°C температурада хром бериллидтері ферритті-мартенситті болаттармен және титан қорытпаларымен салыстырғанда оксидті қабаттың өсу жылдамдығының айтарлықтай төмен мәндерімен сипатталады. Ал никель негізіндегі суперқорытпалармен салыстырғанда ұқсас немесе одан да төмен тотығу жылдамдығын көрсетеді. $CrBe_{12}$ қосылысының төмен тығыздығы орталықтан тепкіш кернеулердің едәуір азаюына ықпал етеді деп болжанады. Жүргізілген талдау нәтижесінде $CrBe_{12}$ қосылысы 650°C-қа дейінгі температуралық диапазонда жаңа буындағы бу турбиналық қондырғылар элементтері үшін болашақта зерттеуге лайық перспективалы кандидат материал ретінде қарастырылуы мүмкін екені анықталды. Сонымен қатар, алынған нәтижелер алдын ала сипатқа ие және ультракритикалық су буы жағдайында тікелей эксперименттік тексеруді, сондай-ақ жылжымалылық, шаршау және термоциклдік төзімділік қасиеттеріне қосымша талдау жүргізуді талап етеді.

***Түйін сөздер:** бериллидтер, хром бериллиді, ультракритикалық су буы, оксидті қабат, коррозия.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-211-219
УДК 538.9:621.352.6

ОТЫН ЭЛЕМЕНТТЕРІНЕ АРНАЛҒАН PT–RU/C БИМЕТАЛДЫҚ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ СИНТЕЗІ, ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

С. Опахай[1*], К. А. Кутербеков[1], К. Ж. Бекмырза[1], А. М. Кабышев[1], Ж. С. Зейнулла[1], С. Сырлыбекқызы[2], А. И. Койшина[2], Е. Пангалиев[2]

[1] Л .Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
[2] Ш. Есенов атындағы Каспий технология және инжиниринг университеті, Ақтау, Казақстан

** Байланыс үшін E-mail: serikzhan.opakhai07@gmail.com*

Мақалада көміртекті тасымалдағышта химиялық тотықсыздандыру арқылы алынған, салмағы 5%Pt, ал Pt:Ru атомдық қатынасы 1:1 болатын биметалдық Pt-Ru/C катализаторының синтезі және кешенді зерттеуі ұсынылған. Материалдың морфологиясы мен құрылымы сканерлеу және трансмиссиялық электронды микроскопияны қолдану арқылы зерттелді, нәтижесінде көміртегі матрицасының бетіне біркелкі таралған, шамамен 2-5 нм өлшемді жоғары дисперсті Pt-Ru нанобөлшектерінің пайда болғаны анықталды. Компоненттердің таралуының элементтік құрамы мен біртектілігі энергия-дисперсиялық спектроскопия арқылы расталды. Катализатордың фазалық құрамы рентгендік дифракция әдісі арқылы зерттелді, оның нәтижелері айқын фазалық сегрегациясыз нанокристалды Pt-Ru құрылымының пайда болғанын көрсетеді. Төмен температуралы азот адсорбция-десорбциясы арқылы анықталған беттік құрылымдық сипаттамалар тиімді масса алмасуын қамтамасыз ететін жоғары меншікті беттік ауданы мен кеуектілігі бар дамыған мезокеуекті құрылымның бар екенін көрсетті. Катализатордың электрохимиялық қасиеттері 0,5 M H_2SO_4 ерітіндісіндегі циклдік вольтамперметрияны қолдану арқылы бағаланды. Нәтижелер сутегінің адсорбция-десорбция шыңдарын, сондай-ақ рутений оксиді түрлерінің түзілуін көрсетеді, бұл екі функциялы механизмнің жүзеге асырылуын көрсетеді. Катализатор белсенді фазаның біркелкі дисперсиясы мен дамыған тасымалдағыш бетіне байланысты жоғары электрохимиялық белсенділік пен тұрақтылықты көрсетеді. Осылайша, алынған Pt-Ru/C катализаторы оңтайлы құрылымдық және электрохимиялық қасиеттермен сипатталады, сондай-ақ ол төмен температуралы отын элементтерінде қолдануға арналған тиімді материал болып табылады.

Түйін сөздер: *Pt–Ru/C катализаторы, биметалдық нанобөлшектер, көміртек тасымалдағышы, химиялық тотықсыздану, мезокеуекті құрылым, меншікті бет ауданы, циклді вольтамперометрия, отын элементтері.*

Кіріспе

Кейінгі онжылдықта электрохимиялық энергияның, әсіресе отын элементтерінің қарқынды дамуы тиімді және экологиялық таза энергия көздерін жасау қажеттілігінен туындатып отыр. Отын элементтерінің әртүрлі түрлерінің ішінде анодтық және катодтық процестер үшін катализатордың белсенділігі мен тұрақтылығы маңызды рөл атқаратын протон алмасу мембраналық отын элементтері (ПМОЭ) және тікелей метанол отын элементтері (МОЭ) сияқты төмен температуралы жүйелерге ерекше назар аударылып келеді [1].

Pt-негізді катализаторлардың негізгі мәселелерінің бірі көміртек монооксидінің (CO) Pt белсенді орталықтарына күшті адсорбциялануы болып отыр. CO молекулалары Pt бетінде тұрақты түрде байланысып, катализатордың электрохимиялық белсенділігін төмендетеді. Pt–Ru биметалдық жүйесінде Ru компоненті CO тотығуын жеңілдетіп, Pt белсенді орталықтарының улануға төзімділігін арттырады [2, 3, 4].

Pt–Ru катализаторларының тиімділігі көбінесе белсенді фазаның дисперсия дәрежесімен, нанобөлшектердің өлшемімен және олардың тірек бетіндегі таралуымен анықталады. Дамыған кеуекті құрылымы және жоғары меншікті беті бар көміртекті материалдар тірек ретінде кеңінен қолданылады, бұл металл бөлшектерінің біркелкі таралуын және масса алмасуын жақсартуды қамтамасыз етеді. Катализатордың морфологиясын, құрылымдық сипаттамаларын және фазалық құрамын бақылау оның электрохимиялық белсенділігін арттырудың негізгі факторы болып табылады [5, 6].

Бұл мақалада 5% Pt және Pt:Ru қатынасы 1:1 болатын биметаллдық Pt-Ru/C катализаторының синтезі және кешенді зерттеуі ұсынылған. Материалдың құрылымы мен қасиеттерін зерттеу үшін сканерлеу және трансмиссиялық электронды микроскопия, энергияны дисперсиялық талдау, рентгендік дифракция және төмен температуралы азот адсорбция-десорбциясы әдістері қолданылды. Электрохимиялық сипаттамалары қышқыл ортада циклдік вольтамперметрияны қолдану арқылы бағаланды. Бұл зерттеудің негізгі мақсаты – катализатордың құрылымдық және электрохимиялық қасиеттері мен оның электрохимиялық энергетикалық жүйелердегі

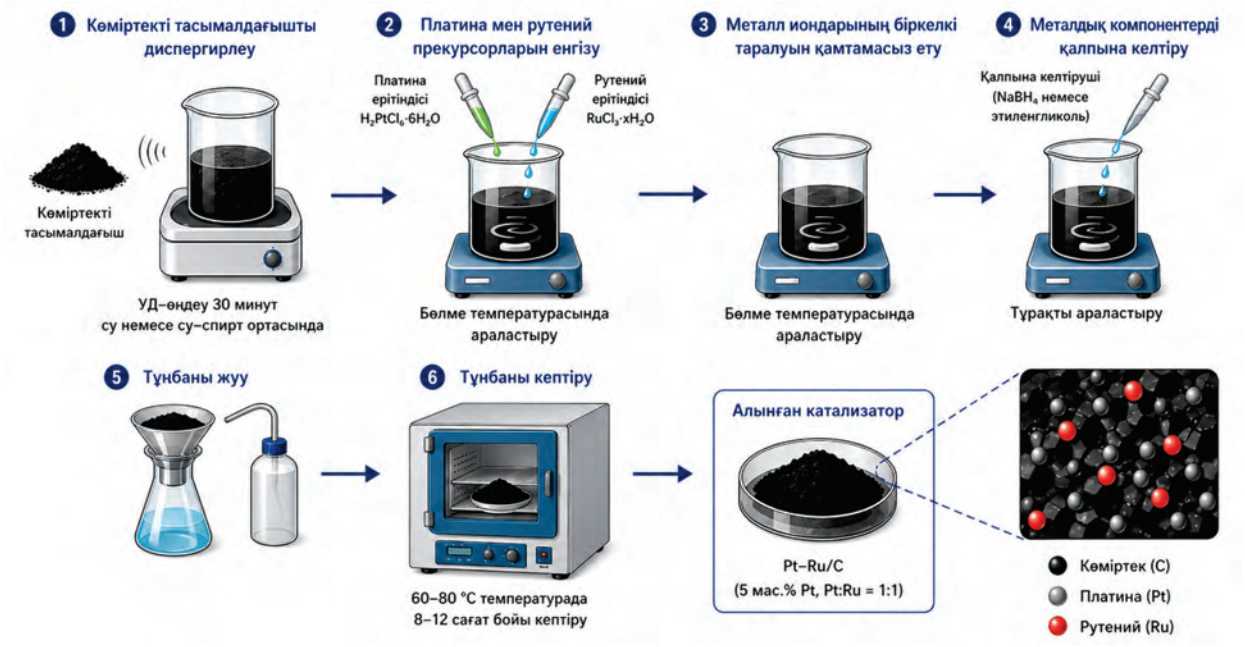
әлеуетті тиімділігі арасындағы байланысты анықтау болып табылады.

Ұсынылған жұмыстың ғылыми жаңалығы төмен платина жүктемесі (5% Pt) кезінде Pt = 1:1 қатынасындағы Pt–Ru/C катализаторын синтездеу және белсенді фазаның көміртекті тасымалдағыш бетінде жоғары дисперсті әрі біркелкі таралуын қамтамасыз етумен байланысты. Синтез нәтижесінде өлшемі шамамен 2–5 нм болатын Pt–Ru нанобөлшектері және дамыған мезокеуекті құрылым қалыптасты. Алынған катализатор жоғары меншікті бет ауданы (~412 м²/г) және тиімді массаалмасуды қамтамасыз ететін кеуекті құрылымымен сипатталады. Сонымен қатар Pt–Ru биметалдық жүйесінде Ru қатысуы қышқыл ортадағы бифункционалды механизмнің жүзеге асуына ықпал етіп, катализатордың электрохимиялық белсенділігін арттырады. Бұл материал төмен температуралы PEMFC және DMFC жүйелерінде қолдануға перспективалы болып табылады.

Зерттеу әдістемесі мен материалдар

Биметалдық Pt-Ru нанобөлшектерін көміртекті тасымалдағышта тұндыру арқылы 5% Pt және Pt:Ru атомдық қатынасы 1:1 болатын Pt-Ru/C катализаторы алынды. Тасымалдағыш ретінде дамыған кеуекті құрылымы бар көміртекті материал пайдаланылды. Бастапқы көміртекті ұнтақ ультрадыбыстық өңдеу кезінде 30 минут бойы ионсыздандырылған суда немесе сулы-спирттік ортада біртекті суспензия алу үшін алдын ала ерітілді. Платина және рутений прекурсорлары ретінде сәйкесінше $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ және $RuCl_3 \cdot xH_2O$ қолданылды. Көміртекті тасымалдағыш ретінде Vulcan XC-72 типті жоғары дисперсті көміртекті материал пайдаланылды. Синтез барысында 200 мг көміртекті тасымалдағыш 100 мл ионсыздандырылған су-этанол қоспасында 30 минут ультрадыбыстық өңдеуден өткізілді. Кейін алдын ала дайындалған $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ және $RuCl_3 \cdot xH_2O$ ерітінділері Pt = 1:1 атомдық қатынасын қамтамасыз ететін мөлшерде суспензияға енгізілді. Қоспа бөлме температурасында 2 сағат бойы үздіксіз араластырылды. Металл иондарын тотықсыздандыру үшін 0.1 M $NaBH_4$ ерітіндісі қолданылды. $NaBH_4$ ерітіндісі суспензияға тұрақты араластыру жағдайында баяу тамшылатып енгізілді. Синтез процесі бөлме температурасында (25 °C) жүргізілді. Ерітіндінің pH мәні шамамен 9-10 аралығында сақталды. Тотықсыздану аяқталғаннан кейін алынған тұнба бейтарап pH мәніне дейін ионсыздандырылған сумен бірнеше рет жуылып, кейін 80 °C температурада 12 сағат бойы кептірілді (1-сурет).

Алынған катализатордың морфологиясы сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) (TESCAN VEGA3) көмегімен зерттелді. СЭМ кескіндері екінші реттік электронды режимді қолдана отырып, 5 кВ үдеу кернеуінде алынды. Pt, Ru, C және O компоненттерінің элементтік құрамы мен таралуы энергиялық дисперсиялық рентгендік спектроскопия (ЭДС) арқылы анықталды (Oxford Instruments X-Max 50). Наноқұрылым мен бөлшектердің өлшемін бағалау үшін 80 кВ үдеу кернеуіндегі беріліс электронды микроскопиясы қосымша қолданылды. Катализатордың фазалық құрамы 2θ = 10-70° диапазонында рентгендік дифракция арқылы зерттелді (Bruker D8 Advance). Алынған дифракциялық үлгілер көміртекті тасымалдағыштың, Pt және Ru-ның



1-сурет. Pt–Ru/C катализаторының синтез сұлбасы (5% Pt, Pt:Ru = 1:1)

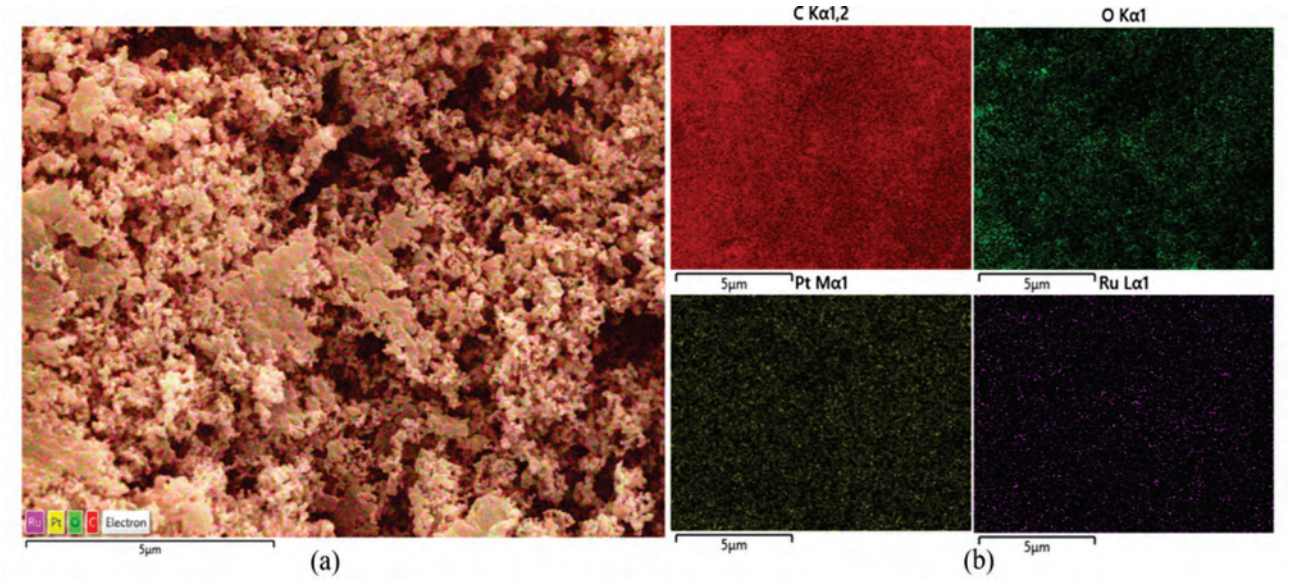
сипаттамалық шағылысулары үшін талданды. Pt–Ru кристаллиттерінің өлшемі Шеррер теңдеуін қолдана отырып, дифракциялық максимумдардың кеңеюінен бағаланды.

Материалдың құрылымдық сипаттамалары төмен температуралы азот адсорбция-десорбциясы (Micromeritics, HPVA II) арқылы анықталды. Өлшеу алдында үлгі 120°C температурада 2-4 сағат бойы газсыздандырылды. Меншікті беткі аудан BET әдісімен есептелді, жалпы кеуек көлемі $P/P_0 \approx 0,99$ салыстырмалы қысым кезінде анықталды және кеуек өлшемінің таралуы BJH әдісімен бағаланды. BET талдауы алдында үлгілер 200 °C температурада 4 сағат бойы вакуум жағдайында дегазацияланды. Меншікті бет ауданы Brunauer–Emmett–Teller (BET) әдісі бойынша, ал кеуек өлшемдерінің таралуы Barrett–Joyner–Halenda (BJH) әдісі бойынша анықталды. Азот адсорбция–десорбция изотермалары 77 K температурада тіркелді.

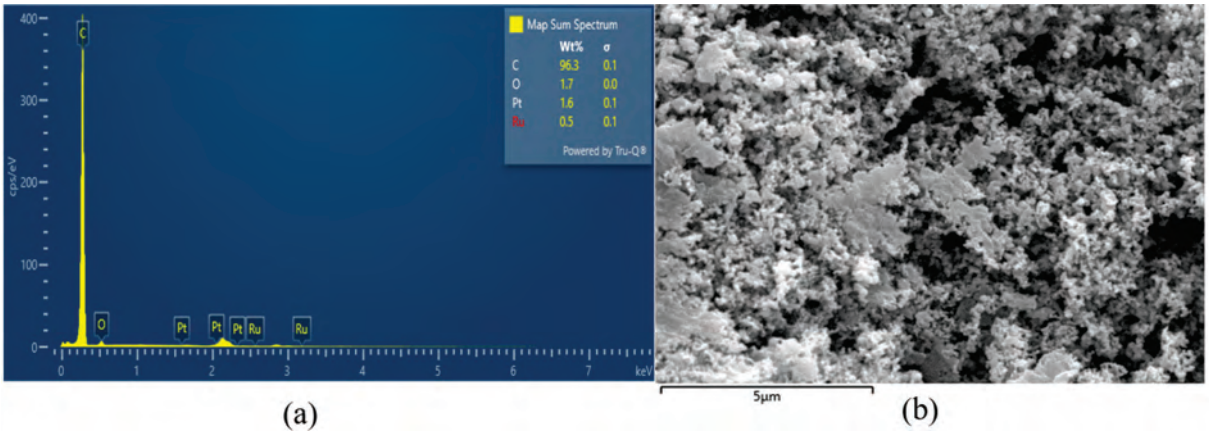
Катализатордың электрохимиялық қасиеттері үш электродты ұяшықты (CS350 потенциостат/импеданс гальвостат (EIS)) пайдаланып, 0,5 M H_2SO_4 ерітіндісінде циклдік вольтамперметрия арқылы зерттелді. Жұмыс электроды Pt–Ru/C каталитикалық сиясын шыны көміртекті электрод бетіне жағу арқылы дайындалды. Каталитикалық сияны дайындау үшін 5 мг Pt–Ru/C катализаторы, 950 мкл изопропанол және 50 мкл Nafion ерітіндісі араластырылып, 30 минут ультрадыбыстық өңдеуден өткізілді. Алынған суспензиядан 10 мкл шыны көміртекті электрод бетіне тамызылып, бөлме температурасында кептірілді. Шыны көміртекті электродтың геометриялық ауданы 0.07 см² құрады. Электрохимиялық өлшеулер кезінде ток мәндері электродтың геометриялық ауданына және Pt жүктемесіне қатысты сәйкестендірілді. Циклдік вольтаммограммалар 50 мВ/с сканерлеу жылдамдығында тіркелді және электрохимиялық белсенді бет ауданы (ECSA) сутегі адсорбция-десорбция аймағындағы заряд мәндері негізінде есептелді.

Зерттеу нәтижелері және талқылаулар

Ұсынылған Pt–Ru/C катализаторының СЭМ/ЭДС кескіндемесі (5 % Pt, Pt:Ru = 1:1) өлшемі ~5-20 мкм болатын сипаттамалық агрегаттар бар көміртекті тасымалдағыштың дамыған кеуекті-агломерацияланған құрылымын көрсетеді. Беті кішігірім бөлшектерден (~0,1-1,0 мкм) тұрады, олардың арасында шамамен 0,5-5 мкм болатын аралық тесіктер бар, бұл кеуектіліктің жоғары дәрежесін және дамыған нақты беттік ауданды көрсетеді. Элементтік картаға түсіру (ЭДС) негізгі элементтердің біркелкі таралуын көрсетеді. Көміртек картасы (C Kα) бүкіл талдау аймағының біркелкі жабылуын көрсетеді, бұл көміртек тасымалдағышының үздіксіз матрица екенін растайды. Оттегі картасы (O Kα) да біркелкі таралған, бұл беттік оттегі бар функционалды топтардың болуына немесе көміртек бетінің ішінара тотығуына байланысты болуы мүмкін. Pt (Pt Mα) және Ru (Ru Lα) металдарының таралуы жоғары концентрациялы жергілікті аймақтардың пайда болмауынсыз жоғары дәрежелі біртектілікпен сипатталады. Карталарда айқын «ыстық нүктелердің» болмауы ірі металл агломераттарының (>100 нм) жоқтығын көрсетеді және белсенді фазаның тиімді дисперсиясын көрсетеді. Төмен жүктемені ескере отырып (жалпы салмағы ~10%, оның ішінде 5% Pt), Pt–Ru нанобөлшектерінің өлшемдері кейінгі TEM статистикалық талдауы



2-сурет. Pt–Ru/C катализаторының СЭМ кесіндемесі (a) және элементтік карта таралу (ЭДС), (b) сипаттамалары (5% Pt, Pt:Ru = 1:1)

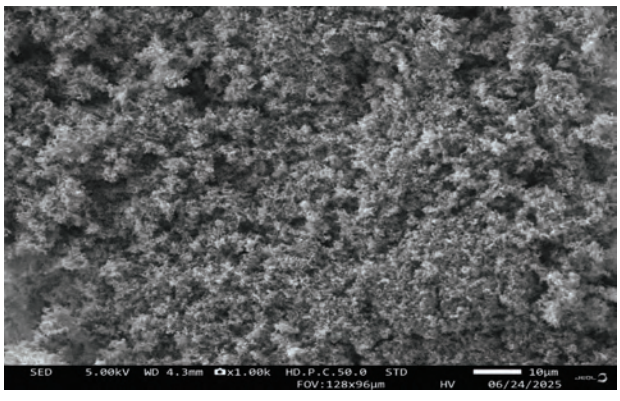


3-сурет. (а) Элементтік құрамның ЭДС спектрі және
(b) Pt–Ru/C катализаторының морфологиясының СЭМ кескіні (5% Pt, Pt:Ru = 1:1)

арқылы нақтыланды және олардың негізгі бөлігі 2-5 нм диапазонында орналасқаны анықталды, бұл СЭМ ажыратымдылығынан төмен және байқалған біркелкі сигнал таралуына сәйкес келеді (2-сурет).

Ұсынылған СЭМ кескіндемесі және Pt–Ru/C катализаторының EDS спектрі (5% Pt, Pt:Ru = 1:1) көміртекті тасымалдағыштың сипаттамалық кеуекті-агломерацияланған құрылымын көрсетеді. Мұнда шамамен 5–20 мкм өлшемді агрегаттар түзіледі, олар кішірек бөлшектерден (~0,1-1,0 мкм) тұрады, ал бөлшектерде аралық кеуектілігі (0,5–5 мкм) дамыған болып табылады, яғни бұл беткі қабатқа жоғары қолжетімділікті қамтамасыз етеді. ЭДС талдауы негізгі элемент көміртек (C – 96,3%) екенін көрсетеді, бұл көміртек матрицасының басым екенін растайды. Оттегінің мөлшері 1,7% құрайды, бұл беткі функционалды топтардың (–OH, –COOH) болуына немесе тіреудің ішінара тотығуына байланысты болуы мүмкін. Платина мөлшері 1,6%, ал рутений 0,5% құрайды. Абсолютті мәндер номиналды мәндерден (5% Pt) төмен болғанымен, бұл ЭДС талдауының жергілікті сипатымен және көміртегі сигналының басым болуымен түсіндіріледі. Pt (~2-2,3 кэВ диапазонында) және Ru (~2,5-3 кэВ) сипаттамалық шыңдарының болуы биметалдық белсенді фазаның болуын растайды. Бұл шыңдардың төмен қарқындылығы және қосымша айқын максимумдардың болмауы металдардың жоғары дисперсиясын және ірі агломераттардың (>100 нм) болмауын көрсетеді. Синтез жағдайларын ескере отырып, Pt–Ru бөлшектерінің өлшемін 2-5 нм диапазонында бағалауға болады, бұл ұқсас катализаторлар үшін типтік мәндерге сәйкес келеді (3-сурет).

Pt–Ru/C катализаторының ұсынылған СЭМ кескіні (×1000 үлкейту, масштаб жолағы 10 мкм) көміртекті тасымалдағыштың біркелкі таралған кеуекті-агломерацияланған құрылымын көрсетеді. Беті шамамен 10-50 мкм өлшемді борпылдақ және кішігірім агрегаттардан (~0,2-1,0 мкм) тұрады. Бұл морфология қара күйе немесе Vulcan XC-72 сияқты жоғары дисперсті көміртекті материалдарға тән. Құрылым кеуектіліктің жоғары дәрежесімен сипатталады: агрегаттар арасында шамамен 1-10 мкм өлшемді бөлшектер аралық қуыстар бар, бұл ашық кеуекті желіні құрайды. Бұл реактивтер мен реакция өнімдерінің тиімді масса алмасуын қамтамасыз етеді, нәтижесінде олар электрохимиялық процестер үшін өте маңызды. Агрегаттардың беті айқын кедір-бұдырлыққа және дамыған құрылымға ие, бұл жоғары меншікті бет ауданын көрсетеді (әдетте мұндай көміртекті тіректер үшін 200-800 м²/г). Бұл құрылым Pt-Ru металл фазасының тиімді дисперсиясын жеңілдетеді. Мұнда үлкейту кезінде Pt-Ru металл бөлшектері көрінбейді, бұл олардың наноөлшемді өлшемін көрсетеді. ~10% (Pt + Ru) жүктелген катализаторлар әдетте 2-5 нм бөлшектердің өлшемдерін көрсетеді, бұл осы СЭМ режимінің ажыратымдылығынан айтарлықтай төмен екендігін анықтайды. Көрінетін агломераттардың болмауы (>100 нм) белсенді фазаның жоғары дисперсия дәрежесін және металдардың көміртек бетінде біркелкі таралуын жанама түрде растайды (4-сурет).



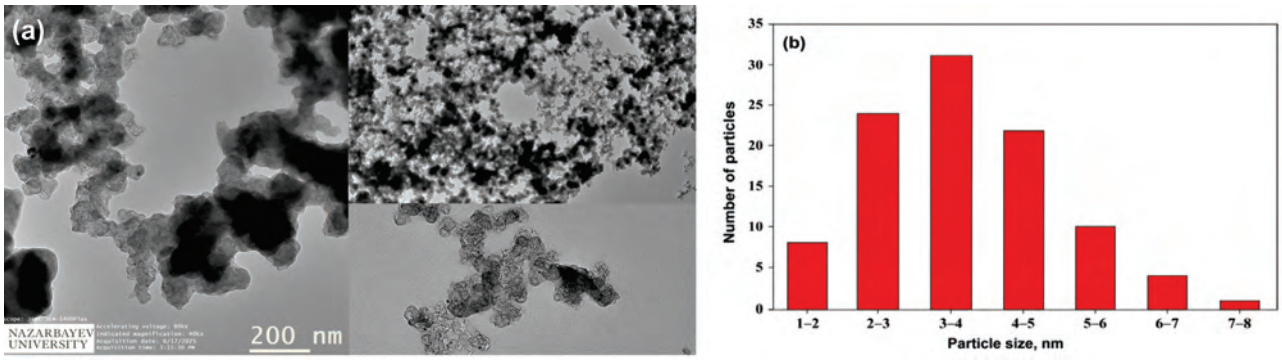
4-сурет. Pt–Ru/C катализаторының беті мен морфологиясының ×1000 үлкейтудегі СЭМ кескіні (масштабы 10 мкм)

Pt–Ru/C катализаторының ұсынылған трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЭМ) кескіндемесі ~40 000× үлкейтумен (масштабты жолақ 200 нм) көміртекті тасымалдағыштың дамыған наноқұрылымды морфологиясын көрсетеді, ол өзіне тән тізбекті агломерацияланған құрылымға ие болады. Көміртек шамамен 20-50 нм өлшемді бастапқы бөлшектерден тұратын, 100-300 нм үлкен кластерлерге біріктірілген тармақталған агрегаттарды құрайды. Бұл құрылым жоғары дисперсті көміртекті материалдарға тән және айтарлықтай меншікті беттік ауданды қамтамасыз етеді. ТЭМ кескіндерінің контрасты көміртек матрицасының бетінде біркелкі таралған Pt-Ru металл нанобөлшектеріне сәйкес келетін қараңғы аймақтарды анықтауға мүмкіндік береді. Бөлшектердің өлшемі шамамен 2-5 нм диапазонында деп есептеледі, бұл белсенді фазаның дисперсиясының жоғары дәрежесін көрсетеді. Кейбір аймақтарда ~8-10 нм дейінгі шоғырланған ірілену байқалады, бұл синтез кезінде бөлшектердің ішінара бірігуіне байланысты болуы мүмкін. Көміртек агрегаттары арасында мезокеуекті диапазонға сәйкес келетін 10-100 нм тән кеуек өлшемдері бар дамыған кеуек құрылымы пайда болады. Бұл морфология реактивтер мен реакция өнімдерінің тиімді тасымалдануын, сондай-ақ каталитикалық белсенді аймақтарда жоғары қолжетімділікті қамтамасыз етеді. Pt және Ru-ның 1:1 қатынасында біркелкі таралуы наноөлшемде айқын фазалық сегрегациясыз биметалдық жүйенің пайда болғанын көрсетеді. Бұл компоненттер арасындағы синергетикалық әсерді жеңілдетеді және материалдың каталитикалық белсенділігі мен тұрақтылығын арттырады (5a-сурет).

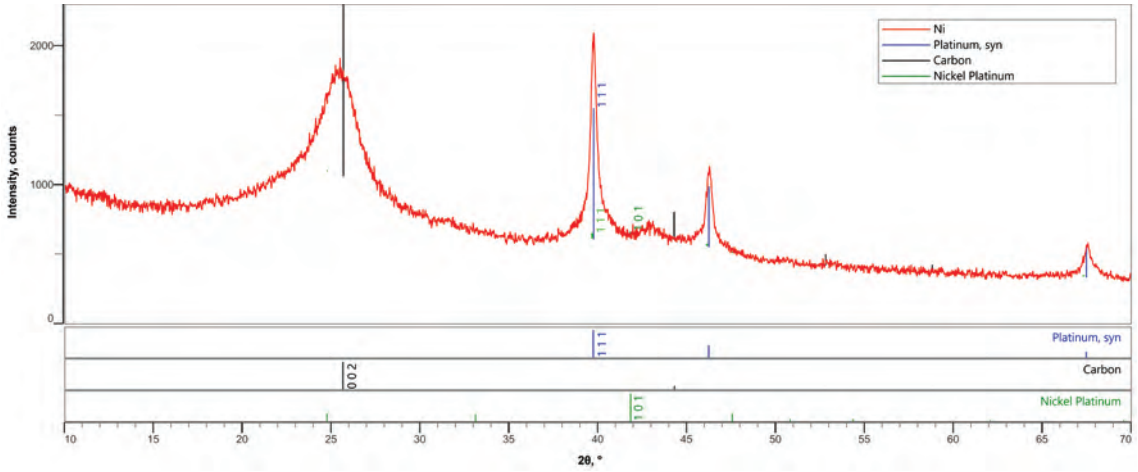
Pt–Ru нанобөлшектерінің өлшемдерін нақтылау үшін ТЕМ кескіндері бойынша қосымша статистикалық өңдеу жүргізілді. Әртүрлі аймақтардан алынған ТЕМ кескіндері бойынша 100-ден астам бөлшек талданды. Бөлшек өлшемдерінің негізгі бөлігі 2-5 нм диапазонында орналасқаны анықталды. Өлшемдердің таралу гистограммасы Pt–Ru нанобөлшектерінің жоғары дисперстілікпен және салыстырмалы түрде біркелкі таралғанын көрсетті. Орташа бөлшек өлшемі шамамен 3.8 ± 0.9 нм құрады. Кейбір жеке аймақтарда өлшемі 6-8 нм болатын аздаған іріленген бөлшектер байқалғанымен, олардың үлесі төмен болды. Бұл Pt–Ru белсенді фазасының көміртекті тасымалдағыш бетінде тиімді дисперсті түрде қалыптасқанын көрсетеді (5b-сурет).

Алынған ТЕМ нәтижелері XRD талдауы бойынша есептелген Pt–Ru кристаллит өлшемдерімен жақсы сәйкес келеді және Pt–Ru нанобөлшектерінің нанокристалды әрі жоғары дисперсті құрылымын растайды.

Pt–Ru/C катализаторының рентгендік дифракциялық суреті көміртекті нанотүтікшелерге сәйкес келетін 2θ ≈ 25-26° аймағында қарқынды кең максимумды көрсетеді. Бұл шыңның кең сипаты көміртекті тіреудің наноқұрылымды және ішінара аморфты күйін, жоғары дәрежелі ақаулық пен дамыған беттік ауданды көрсетеді. Бұл шағылудың жоғары қарқындылығы катализатор құрамында көміртегі фазасының басым екенін көрсетеді. Pt және Ru металл фазаларына қатысты әлсіз шыңдар 2θ ≈ 39-41° және 43-46° аймақтарында байқалады. 39-40° маңындағы шың бет-орталықтанған текше платинаның (111) жазықтығына сәйкес келеді, ал 43-45° аймағындағы шағылыстар рутенийдің болуымен байланысты. Металл шыңдарының төмен қарқындылығы мен кеңеюі көміртекті тіреудің бетінде біркелкі таралған ұсақ дисперсті Pt және Ru нанобөлшектерінің пайда болғанын көрсетеді. Қосымша айқын дифракциялық максимумдардың болмауы синтезделген материалдың жоғары фазалық тазалығын және айтарлықтай қоспа фазаларының жоқтығын көрсетеді. Алынған нәтижелер белсенді компоненттердің жоғары дәрежедегі дисперсиясы бар нанодисперсті Pt–Ru/C катализаторының сәтті түзілуін растайды, бұл материалдың электрокаталитикалық белсенділігін арттыруда маңызды фактор болып табылады. (6-сурет).



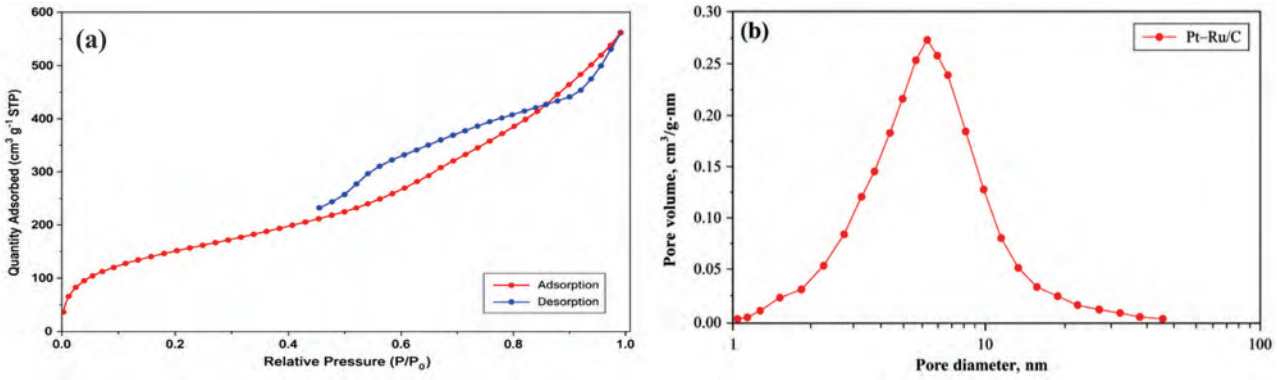
5-сурет. (a) Көміртекті тасымалдағыштың биметалдық Pt-Ru бөлшектерінің наноқұрылымы мен таралуының ТЭМ кескіндері (масштабы 200 нм), (b) Pt–Ru нанобөлшектерінің өлшемдік таралу гистограммасы



6-сурет. Көміртек, платина және рутений фазаларын анықтайтын Pt-Ru/C катализаторының рентгендік дифракция (XRD) диаграммасы

Pt-Ru/C катализаторы үшін ұсынылған азот адсорбциясы-десорбциясы изотермасы IUPAC жіктемесі бойынша IV типті изотермаларға сәйкес келетін сипаттамаларды көрсетеді, бұл материалдың мезокеуекті құрылымының басым екенін дәлелдейді. Адсорбция және десорбция қисықтары $P/P_0 \approx 0{,}45$–$0{,}9$ диапазонында айқын гистерезис ілмегін құрайды, бұл мезокеуектердегі капиллярлық конденсация құбылысымен байланысты. Бастапқы аймақта ($P/P_0 < 0{,}1$) адсорбцияланған көлемнің күрт ұлғаюы (~100 см³/г дейін) байқалады, бұл микрокеуектердің болуын және көміртек тірегінің айтарлықтай меншікті беткі ауданын көрсетеді. Аралық аймақта ($P/P_0 = 0{,}2$–$0{,}5$) адсорбцияның ұлғаюы тегіс болады, бұл мезокеуектердің толтырылуына тән. Гистерезистің болуы көміртек бөлшектерінің агломераттарынан пайда болған күрделі кеуек геометриясын, мүмкін, саңылауға ұқсас екенін көрсетеді. Жоғары салыстырмалы қысым кезінде ($P/P_0 \rightarrow 1{,}0$) адсорбцияланған көлемнің ~550–560 см³/г дейін күрт артуы байқалады, бұл макрокеуектер мен агломератаралық қуыстардың толтырылуымен байланысты. Бұл микро-, мезо- және макрокеуектерден тұратын иерархиялық кеуекті құрылымның бар екенін көрсетеді. Адсорбция және десорбция қисықтары арасындағы айырмашылық (гистерезис) тиімді масса алмасуын қамтамасыз етуде маңызды рөл атқаратын дамыған мезокеуектіліктің бар екенін растайды. Бұл құрылым Pt-Ru нанобөлшектерінің біркелкі таралуына ықпал етеді және каталитикалық белсенді аймақтардың қолжетімділігін арттырады (7a-сурет).

Pt–Ru/C катализаторының азот адсорбция–десорбция изотермалары IV типті изотерма мен айқын гистерезис ілмегін көрсетті, бұл материалдың мезокеуекті құрылымға ие екенін растайды. BET талдауы бойынша Pt–Ru/C катализаторының меншікті бет ауданы шамамен 412 м²/г, жалпы кеуек көлемі шамамен 0.78 см³/г және орташа кеуек диаметрі шамамен 6.8 нм құрады (7b-сурет). Салыстырмалы талдау барысында бастапқы көміртекті тасымалдағыштың меншікті бет ауданы шамамен 450 м²/г және кеуек көлемі шамамен 0.85 см³/г екені анықталды (1-кесте). Pt–Ru нанобөлшектерін енгізгеннен кейін меншікті бет ауданы мен кеуек көлемінің аздап төмендеуі көміртекті



7-сурет. (a) Гистерезис циклі бар Pt-Ru/C катализаторының азот адсорбция-десорбциясы изотермасы (БЕТ), (b) Pt–Ru/C катализаторының ВЈН әдісі бойынша кеуек өлшемдерінің таралуы

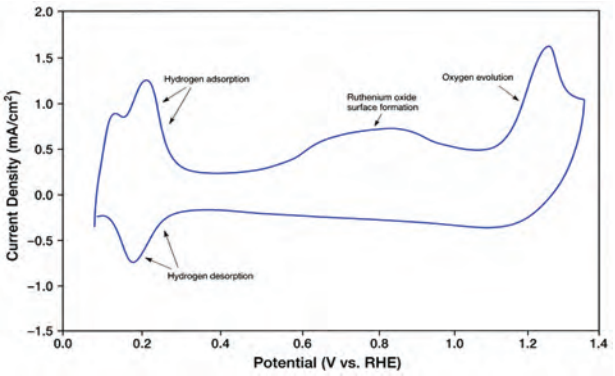
тасымалдағыш бетінің бір бөлігінің Pt–Ru белсенді фазасымен жабылуына байланысты түсіндірілді. Соған қарамастан материал өзінің дамыған мезокеуекті құрылымын сақтап қалды, бұл реагенттердің тиімді массаалмасуына және электрохимиялық белсенді аймақтардың жоғары қолжетімділігіне ықпал етеді.

1-кесте. Бастапқы көміртекті тасымалдағыш пен Pt–Ru/C катализаторының BET/BJH параметрлері

Үлгі	BET бет ауданы, $м^2/г$	Кеуек көлемі, $см^3/г$	Орташа кеуек диаметрі, нм	Құрылым түрі
Бастапқы көміртекті тасымалдағыш	~450	~0.85	~7.2	Мезокеуекті
Pt–Ru/C катализаторы	~412	~0.78	~6.8	Мезокеуекті

Алынған BET параметрлері әдебиетте сипатталған ұқсас Pt–Ru/C катализаторларының көрсеткіштерімен жақсы сәйкес келеді және Pt–Ru белсенді фазасының көміртекті тасымалдағыш бетінде тиімді дисперсті түрде қалыптасқанын көрсетеді.

Қышқыл ортадағы Pt–Ru/C катализаторының ұсынылған циклдік вольтамперметрия (CV) қисығы биметалдық платина жүйелеріне тән электрохимиялық қасиеттерді көрсетеді. Төмен потенциалды аймақта (0,05-0,30 В және RHE) сутегі адсорбциясы мен десорбция шыңдары айқын көрінеді. Дегенмен, олардың пішіні таза платинамен салыстырғанда тегістелген болады, бұл Ru болуымен және Pt бетінің өзгеруімен байланысты. Бұл электрондық құрылымның өзгеруін және Pt–Ru катализаторларына тән ерекшелік болып табылатын сутегі адсорбциясы энергиясының төмендеуін көрсетеді. Осы шыңдардың астындағы интегралдық ауданға сүйене отырып, мұндай жүйелер үшін әдетте 40-тан 80 м²/г Pt-ге дейін болатын электрохимиялық белсенді беттік ауданды бағалауға болады. Аралық потенциал аймағында (0,4-0,9 В) Ru оксидінің (Ru–OH, RuO_2) түрлерінің түзілуімен байланысты кең анодтық ток байқалады. Бұл процесс бифункционалды механизмде маңызды рөл атқарады, себебі рутений оксиді топтары Pt бетінде адсорбцияланған аралық өнімдердің (мысалы, CO) тотығуын күшейтеді. Бұл кең шыңның болуы Ru-ның каталитикалық процеске белсенді қатысуын растайды. Жоғары потенциалдарда (>1,0 В) оттегінің бөліну реакциясымен байланысты анодтық токтың күрт артуы байқалады. Кері катодтық үлгі оксид түрлерінің тотықсыздануын көрсетеді, бұл сәйкес тотықсыздану токының болуымен расталады. Айқын бұрмаланулардан бос және жақсы қайталанатын ілмектері бар қисық пішіні материалдың тұрақты электрохимиялық сипаттамаларын көрсетеді. Қосымша паразиттік шыңдардың болмауы беттің жоғары тазалығын және айтарлықтай қоспалардың жоқтығын көрсетеді (8-сурет).



8-сурет. Сутегі адсорбциясы/десорбциясы және рутений оксидтерінің түзілуінің сипаттамалық аймақтары бар қышқыл ортадағы Pt–Ru/C катализаторының циклдік вольтаммограммасы

Алынған нәтижелер әдебиетте сипатталған ұқсас Pt–Ru/C катализаторларымен салыстырғанда төмен платина жүктемесі кезінде де жоғары дисперстілік пен дамыған мезокеуекті құрылымның сақталатынын көрсетті. Белсенді фазаның біркелкі таралуы және Pt–Ru нанобөлшектерінің шағын өлшемдері электрохимиялық белсенді аймақтардың қолжетімділігін арттыруға ықпал етеді.

2-кесте. Әдебиеттегі Pt–Ru/C катализаторларымен салыстырғандағы құрылымдық және электрохимиялық параметрлер

Катализатор	Pt мөлшері	Бөлшек өлшемі, нм	BET бет ауданы, $м^2/г$	Кеуек көлемі, $см^3/г$	ECSA, $м^2/г$ Pt	Ерекшелігі	Дереккөз
Pt–Ru/C (осы жұмыс)	5 wt.%	2–5	~412	~0.78	40–80	Жоғары дисперсті Pt–Ru нанобөлшектері және дамыған мезокеуекті құрылым	Осы жұмыс
Pt–Ru/C	10 wt.%	3–6	280	0.52	35–60	Метанол тотығуына арналған PtRu/C катализаторы	[7]
Pt–Ru/C	20 wt.%	4–8	250	0.48	30–55	PEMFC үшін PtRu қорытпасы	[8]
Pt–Ru/C	10 wt.%	2–4	365	0.63	50–75	Жоғары ECSA және жақсы дисперстілік	[9]
Pt–Ru/C	15 wt.%	5–10	210	0.40	25–45	Агломерация әсері байқалған	[10]
Pt–Ru/C	5 wt.%	2–5	390	0.70	45–70	Төмен Pt жүктемесінде жоғары белсенділік	[11]

2-кестеден көрініп тұрғандай, осы жұмыста алынған Pt–Ru/C катализаторы төмен платина мөлшерінде жоғары меншікті бет ауданы, дамыған мезокеуекті құрылым және жоғары электрохимиялық белсенді бет ауданы арқылы сипатталады. Pt–Ru нанобөлшектерінің 2–5 нм диапазонында біркелкі таралуы белсенді аймақтардың қолжетімділігін арттырып, төмен температуралы PEMFC және DMFC жүйелерінде қолдануға перспективалы екенін көрсетеді.

Қорытынды

Бұл зерттеуде 5% Pt және Pt:Ru атомдық қатынасы 1:1 болатын биметаллдық Pt-Ru/C катализаторы көміртекті тасымалдағышта химиялық тотықсыздану арқылы сәтті синтезделді. Құрылымы мен қасиеттерін кешенді зерттеу көміртекті матрицаның бетіне біркелкі таралған. ТЕМ статистикалық өңдеуі бойынша орташа өлшемі 3.8 ± 0.9 нм құрайтын Pt–Ru нанобөлшектері бар жоғары дисперсті белсенді фазаның пайда болғанын анықталды. СЭМ және ТЭМ деректері көміртекті тасымалдағыштың агрегат өлшемдері 5-50 мкм болатын дамыған агломерацияланған құрылым түзетінін, жоғары кеуектілікті қамтамасыз ететінін көрсетті. Рентгендік дифракциялық талдау Pt-Ru нанокристалды құрылымын $2\theta \approx 40\text{-}47°$ аймағында тән шағылысулармен және айқын фазалық сегрегацияның болмауымен расталды. Шеррер теңдеуін пайдаланып есептелген кристаллит өлшемі ~2-5 нм құрайды. BET/BJH талдауы Pt–Ru/C катализаторының жоғары меншікті бет ауданымен (~412 м²/г), дамыған мезокеуекті құрылымымен және шамамен 6.8 нм орташа кеуек диаметрімен сипатталатынын көрсетті. Бастапқы көміртекті тасымалдағышпен салыстыру Pt–Ru белсенді фазасының енгізілуі нәтижесінде бет ауданы мен кеуек көлемінің аздап төмендегенін, алайда материалдың дамыған кеуекті құрылымы сақталғанын көрсетті. 0,5 M H_2SO_4-та циклдік вольтамперметрия арқылы жүргізілген электрохимиялық зерттеулер 0,05-0,30 В диапазонындағы сутегі адсорбция-десорбция шыңдарының сипаттамасын, сондай-ақ RHE-ге қарсы 0,4-0,9 В диапазонындағы рутений оксиді түрлерінің түзілуін анықтады, бұл екі функциялы механизмнің жүзеге асырылуын растайды. Катализатордың электрохимиялық белсенді беткі ауданы 40-80 м²/г Pt құрайды, бұл белсенді аймақтардың жоғары қолжетімділігін көрсетеді. Осылайша, алынған Pt-Ru/C катализаторы құрылымдық және электрохимиялық қасиеттердің оңтайлы үйлесімімен сипатталды. Зерттеу нәтижелері төмен платина мөлшерінде жоғары дисперсті Pt–Ru нанобөлшектерін және дамыған мезокеуекті құрылымды алуға мүмкіндік беретін синтез тәсілінің тиімді екенін көрсетті. Pt–Ru белсенді фазасының көміртекті тасымалдағыш бетінде біркелкі таралуы және бифункционалды механизмнің байқалуы катализатордың жоғары электрохимиялық белсенділігіне ықпал етеді.

Алғыс білдіру

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің BR24992964 «Каспий теңізінің Қазақстандық секторында теңіз операцияларының тиімділігін және экологиялық тұрақтылығын дамыту үшін интеграцияланған энергия үнемдеу технологияларын әзірлеу» бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру жобасы аясында жасалды.

Қолданылған әдебиет тізімі / References

1. Osman S. H., Kamarudin S. K., Shaari N., Zakaria Z. Low-temperature fuel cell technology development and issues: an overview // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2025. – Vol. 50, No. 13. – P. 9675–9688.
2. Din M. A. U., Idrees M., Jamil S., Irfan S., Nazir G., Mudassir M. A., Saidur R. Advances and challenges of methanol-tolerant oxygen reduction reaction electrocatalysts for the direct methanol fuel cell // Journal of Energy Chemistry. – 2023. – Vol. 77. – P. 499–513.
3. Liu P., Xu S. A review of low-temperature proton exchange membrane fuel cell degradation caused by repeated freezing start // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Vol. 48, No. 22. – P. 8216–8246.
4. Hu X., Yang B., Ke S., Liu Y., Fang M., Huang Z., Min X. Review and perspectives of carbon-supported platinum-based catalysts for proton exchange membrane fuel cells // Energy & Fuels. – 2023. – Vol. 37, No. 16. – P. 11532–11566.
5. Nie Y., Shi Z., Li B., Meyer Q., Zhao C. Engineering platinum-based alloy catalysts for oxygen reduction reaction in hydrogen fuel cells: A mini-review // Energy & Fuels. – 2025. – Vol. 39, No. 34. – P. 16049–16064.
6. Alonso-Vante N. Parameters affecting the fuel cell reactions on platinum bimetallic nanostructures // Electrochemical Energy Reviews. – 2023. – Vol. 6, No. 1. – P. 3.
7. Liu Z., Ling X. Y., Su X., Lee J. Y. Carbon-supported Pt and PtRu nanoparticles as catalysts for a direct methanol fuel cell // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108, No. 24. – P. 8234–8240.
8. Li L., Xing Y. Pt−Ru nanoparticles supported on carbon nanotubes as methanol fuel cell catalysts // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, No. 6. – P. 2803–2808.
9. Maiyalagan T., Alaje T. O., Scott K. Highly stable Pt–Ru nanoparticles supported on three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (Pt–Ru/CMK-8) as promising electrocatalysts for methanol oxidation // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116, No. 3. – P. 2630–2638.
10. Zeng J., Francia C., Dumitrescu M. A., Monteverde Videla A. H., Ijeri V. S., Specchia S., Spinelli P. Electrochemical performance of Pt-based catalysts supported on different ordered mesoporous carbons (Pt/OMCs) for oxygen reduction reaction // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51, No. 22. – P. 7500–7509.
11. Wang D., Zhuang L., Lu J. An alloying-degree-controlling step in the impregnation synthesis of PtRu/C catalysts // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, No. 44. – P. 16416–16422.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА PT–RU/C ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. Опахай[1*], К. А. Кутербеков[1], К. Ж. Бекмырза[1], А. М. Кабышев[1], Ж. С. Зейнулла[1], С. Сырлыбекқызы[2], А. И. Койшина[2], Е. Пангалиев[2]

[1] Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
[2] Каспийский университет технологии и инжиниринга им. Ш. Есенова, Актау, Казахстан

** E-mail для контактов: serikzhan.opakhai07@gmail.com*

В статье представлен синтез и всестороннее исследование биметаллического катализатора Pt-Ru/C с содержанием Pt 5% по массе и атомным соотношением Pt:Ru 1:1, полученного методом химического восстановления на углеродной подложке. Морфология и структура материала были изучены с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, которые выявили образование высокодисперсных наночастиц Pt-Ru размером около 2-5 нм, равномерно распределенных по поверхности углеродной матрицы. Элементный состав и однородность распределения компонентов были подтверждены энергодисперсионной спектроскопией. Фазовый состав катализатора был изучен методом рентгеновской дифракции, результаты которой указывают на образование нанокристаллической структуры Pt-Ru без явного фазового разделения. Структурные характеристики поверхности, определенные методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, показали наличие развитой мезопористой структуры с высокой удельной поверхностью и пористостью, обеспечивающей эффективный массоперенос. Электрохимические свойства катализатора были оценены с помощью циклической вольтамметрии в растворе 0,5 M H_2SO_4. Результаты показывают пики адсорбции-десорбции водорода, а также образование частиц оксида рутения, что указывает на реализацию бифункционального механизма. Катализатор демонстрирует высокую электрохимическую активность и стабильность благодаря равномерному распределению активной фазы и развитой поверхности носителя. Таким образом, полученный катализатор Pt-Ru/C характеризуется оптимальными структурными и электрохимическими свойствами и является эффективным материалом для использования в низкотемпературных топливных элементах.

Ключевые слова: *катализатор Pt–Ru/C, биметаллические наночастицы, углеродный носитель, химическое восстановление, мезопористая структура, удельная площадь поверхности, циклическая вольтамметрия, топливные элементы.*

SYNTHESIS, STRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE BIMETALLIC CATALYST PT–RU/C FOR FUEL CELLS

S. Opakhai[1*], K. A. Kuterbekov[1], K. Zh. Bekmyrza[1], A. M. Kabyshev[1], Zh. S. Zeinulla[1], S. Syrlybekkyzy[2], A. I. Koishina[2], E. Pangaliev[2]

[1] Eurasian National University named after L.N. Gumilyov, st. Satpayeva 2, Astana, Kazakhstan
[2] Caspian University of Technology and Engineering named after. Sh. Yesenova, Aktau, Kazakhstan

** E-mail for contacts: serikzhan.opakhai07@gmail.com*

This article presents the synthesis and comprehensive study of a bimetallic Pt-Ru/C catalyst with a Pt content of 5% by weight and a Pt:Ru atomic ratio of 1:1, obtained by chemical reduction on a carbon support. The morphology and structure of the material were studied using scanning and transmission electron microscopy, which revealed the formation of highly dispersed Pt-Ru nanoparticles with a size of about 2-5 nm, uniformly distributed over the surface of the carbon matrix. The elemental composition and homogeneity of the component distribution were confirmed by energy-dispersive spectroscopy. The phase composition of the catalyst was studied by X-ray diffraction, the results of which indicate the formation of a nanocrystalline Pt-Ru structure without obvious phase separation. The structural characteristics of the surface, determined by low-temperature nitrogen adsorption-desorption, showed the presence of a developed mesoporous structure with a high specific surface area and porosity, ensuring efficient mass transfer. The electrochemical properties of the catalyst were evaluated using cyclic voltammetry in a 0.5 M H_2SO_4 solution. The results reveal hydrogen adsorption-desorption peaks, as well as the formation of ruthenium oxide particles, indicating a bifunctional mechanism. The catalyst exhibits high electrochemical activity and stability due to the uniform distribution of the active phase and the developed support surface area. Thus, the resulting Pt–Ru/C catalyst is characterized by optimal structural and electrochemical properties and is an effective material for use in low-temperature fuel cells.

Keywords: *Pt–Ru/C catalyst, bimetallic nanoparticles, carbon support, chemical reduction, mesoporous structure, specific surface area, cyclic voltammetry, fuel cells.*

https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-220-230
УДК 620.3:539.21:544.526

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ И УСЛОВИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА. КРАТКИЙ АНАЛИЗ

Т. К. Идрисова[1], А. А. Алиакбарова[1], Н. Б. Бакранов[1], Н. Е. Абдылдаева[1*], Л. С. Рахымбай[1], И. А. Лебедев[1,2], Е. К. Хусаинов[1], Е. Шабдан[1], Д. И. Бакранова[1,3*]

[1] «Research Group altAir Nanolab», Алматы, Казахстан
[2] «Институт Ядерной Физики» Агентства РК по Атомной Энергии, Алматы, Казахстан
[3] Университет СДУ, Школа Информационных Технологий и Математики, Каскелен, Казахстан

** E-mail для контактов: akhmetovanuriya@gmail.com*

Данная работа представляет собой анализ влияния окружающей среды на эффективность фотокаталитических процессов в очистке воздуха. Современные фотокаталитические системы очистки воздуха представляют собой устройства, в которых полупроводниковые материалы под действием света генерируют активные формы кислорода, способные окислять загрязнители до менее токсичных продуктов. Согласно экспериментальным данным, наблюдается значительный прогресс в разработке фотокатализаторов на основе оксидных и гетероструктурированных материалов. Тем не менее, высокая активность фотокаталитических материалов, продемонстрированная в лабораторных условиях, не всегда воспроизводима в реальных условиях окружающей среды. Основное внимание было уделено влиянию следующих факторов на кинетику фотокаталитических реакций и доступность активных поверхностных участков: относительная влажность, интенсивность солнечного излучения, температура окружающей среды и условия массопереноса. Установлено, что влияние влажности носит нелинейный характер и определяется балансом между образованием гидроксильных радикалов и конкурирующей адсорбцией молекул воды и целевых загрязнителей. Эффективность фотокаталитических процессов в реальных условиях эксплуатации определяется не только внешними параметрами окружающей среды, но и структурным дизайном самих систем. Наиболее перспективными являются интегрированные фотокаталитические структуры, такие как волокнистые мембраны и композитные материалы, обеспечивающие одновременную фильтрацию, адсорбцию и каталитическое окисление загрязняющих веществ, а также улучшенный массоперенос к активным центрам. Такая архитектура значительно повышает стабильность и воспроизводимость фотокаталитической активности в изменяющихся внешних условиях. Была проведена дополнительная оценка практической эффективности очистки воздуха с учетом образования промежуточных продуктов реакции и их потенциального воздействия на здоровье человека. Было показано, что использование фотокаталитического окисления без предварительной или сопутствующей фильтрации может приводить к образованию нежелательных побочных продуктов, тогда как комбинированные системы обеспечивают более полную очистку воздуха и снижают негативное воздействие на кардиореспираторные параметры. В целом полученные результаты указывают на необходимость перехода от материального подхода к системному проектированию фотокаталитических технологий с учетом их реальных условий эксплуатации.

Ключевые слова: *фотокатализ, очистка воздуха, газовая фаза, относительная влажность, интенсивность излучения, гетероструктурные материалы, массоперенос, фотокаталитическое окисление, качество воздуха, воздействие на здоровье человека.*

Введение

В условиях роста урбанизации и увеличения времени пребывания человека в закрытых помещениях возрастает проблема обеспечения эффективной очистки воздуха от летучих органических соединений и токсичных примесей. Традиционные методы очистки, основанные на адсорбции и механической фильтрации, обеспечивают лишь перенос загрязнителей из одной фазы в другую и требуют регулярной замены фильтрующих элементов, что ограничивает их долговременную эффективность. В этой связи фотокаталитические процессы рассматриваются как перспективный подход, обеспечивающий окислительное разложение загрязнителей до малотоксичных или инертных продуктов, в том числе дезактивацию бактерий [1]. В частности, показано, что очиститель на основе фотокатализаторов продемонстрировал превосходное удаление твердых частиц, достигнув 99% эффективности в течение 10 минут и снизив концентрацию ультрадисперсных частиц до одной десятой от концентрации, наблюдаемой при использовании высокоэффективной фильтрации HEPA [2].

В последнее время исследовательский интерес направлен на развитие фотокатализаторов на основе TiO_2, полимерного нитрида углерода, углеродных наноматериалов, ZnO, $NaTaO_3$, Zn_2SnO_4, CdTe, перовскитов и других полупроводниковых материалов [3-11]. Несмотря на значительный прогресс в разра-

ботке фотокатализаторов, практическое применение данных материалов сопровождается существенными ограничениями. В частности, эффективность фотокаталитических систем, продемонстрированная в лабораторных условиях, часто не воспроизводится при эксплуатации в реальных средах, что указывает на наличие факторов, выходящих за рамки свойств самого катализатора. Одной из ключевых причин данного расхождения является влияние параметров окружающей среды, которые в большинстве исследований либо фиксируются, либо рассматриваются как второстепенные. В частности, модификация поверхности фотокатализаторов, например, ZnO, функционализированного силановыми соединениями, позволяет существенно повысить эффективность фотокаталитических процессов за счёт увеличения количества гидроксильных групп и улучшения переноса заряда. Данные эффекты напрямую зависят от влажности, температуры и интенсивности освещения. Так, в системах с иммобилизованными фотокаталитическими плёнками достигалась степень разложения метиленового синего до 91% и метилового оранжевого до 60% при ультрафиолетовом облучении, а также удаление бензола из газовой фазы до 35%. Однако данные результаты получены в контролируемых условиях реакторных систем, что ограничивает их прямую экстраполяцию на реальные условия эксплуатации [12].

Поверхность катализатора в системах в газовой фазе находится в постоянном взаимодействии с компонентами окружающей среды. В таких условиях водяной пар, кислород и органические соединения конкурируют за активные центры. Это напрямую влияет на эффективность процесса. Относительная влажность определяет степень покрытия поверхности молекулами воды и влияет на образование гидроксильных радикалов. Между тем, кинетика элементарных стадий, а также процессов адсорбции и десорбции регулируется температурой окружающей среды, а состав газовой среды влияет на конкуренцию за активные центры и приводит к изменению механизма реакций.

Использование гетероструктурных катализаторов, таких как $LaVO_4$/BiOBr, продемонстрировало высокие скорости фотокаталитического разложения летучих органических соединений в ряде исследований. В некоторых случаях в газофазных реакторах в течение нескольких часов достигалось удаление до 95% ацетона и 87% толуола [13]. Однако данные результаты получены в лабораторных условиях с фиксированными и контролируемыми параметрами и ограниченным объемом реактора. Соответственно они не отражают полной сложности реальных эксплуатационных условий, включая вариации влажности, температуры и состава газовой смеси. Несмотря на значительный прогресс в области фотокаталитических материалов, их широкое использование ограничено вследствие недостаточной эффективности в реальных условиях эксплуатации, где на фотокаталитическую активность существенно влияют параметры окружающей среды, включая влажность, температуру, интенсивность и спектральный состав излучения, а также условия массопереноса в газовой фазе. Эти факторы приводят к снижению доступности активных центров, изменению путей реакции и уменьшению стабильности фотокаталитических систем, что проявляется в виде их сниженной долговечности и производительности по сравнению с лабораторными условиями [14].

2. Общие механизмы фотокатализа в газовой фазе

Фотокаталитические процессы в газовой фазе являются следствием стимуляции полупроводникового материала излучением с энергетическими уровнями, превышающими ширину запрещенной зоны, что приводит к образованию электронно-дырочных пар. Образовавшиеся носители заряда перемещаются к поверхности катализатора, участвуя в окислительно-восстановительных реакциях с элементами газовой среды (рисунок 1).

Ключевые элементарные стадии фотокаталитического процесса могут быть представлены формулами 1-4.

$$\text{Полупроводник} + h\nu \rightarrow e^- + h^+ . \quad (1)$$

Фотогенерированные электроны и дырки взаимодействуют с адсорбированными компонентами газовой среды, приводя к образованию реакционноспособных форм кислорода:

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot -}, \quad (2)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+. \quad (3)$$

Образующиеся гидроксильные и супероксидные радикалы инициируют последовательные стадии окисления органических загрязнителей, приводящие к их частичной или полной минерализации:

$$\cdot OH + \text{летучие органические соединения} \rightarrow CO_2 + H_2O. \quad (4)$$

Несмотря на универсальность элементарных стадий, описанных формулами 1-4, эффективность фотокаталитического процесса в газовой фазе определяется не только скоростью генерации носителей заряда, но и условиями их участия в поверхностных реакциях до рекомбинации. В этом контексте ключевую роль играет адсорбция реагентов на поверхности катализатора, поскольку именно она определяет вероятность взаимодействия активных частиц с молекулами загрязнителей. Летучие органические соединения, кислород и водяной пар конкурируют за активные центры, формируя динамическое равновесие, от которого зависит концентрация реакционноспособных частиц.

В отличие от жидкофазных систем, где транспорт реагентов осуществляется преимущественно за счёт диффузии в объёме, в газовой фазе процессы ограничиваются скоростью адсорбции, десорбции и поверхностной диффузии. Даже при высокой фотокаталитической активности материала общая эффективность процесса может лимитироваться условиями массопереноса и доступностью активных центров [15].

Таким образом, фотокаталитическая активность в газовой фазе формируется в результате сочетания трёх взаимосвязанных процессов: фотогенерации носителей заряда, поверхностных реакций и транспорта реагентов. Данное обстоятельство определяет необходимость перехода от оценки свойств отдельных материалов к анализу системы в целом, включая влияние параметров окружающей среды и условий эксплуатации, которые определяют реальную эффективность фотокаталитической очистки воздуха.

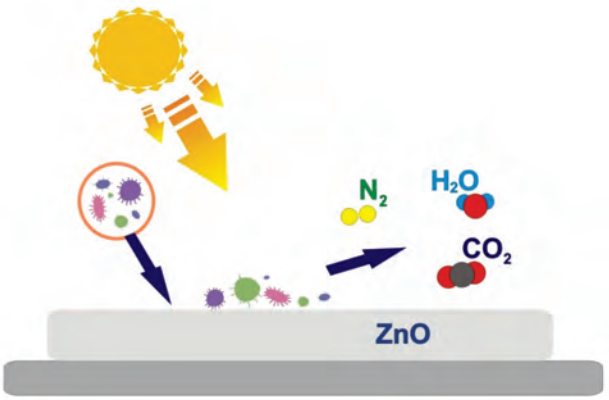


Рисунок 1. Схематическое изображение механизма фотокаталитического (на основе ZnO) разложения загрязнения окружающего воздуха. Сложные органические соединения, в том числе бактерии и вирусы разлагаются на молекулы воды, двуокиси углерода и N_2

3. Влияние различных условий на эффективность фотокаталитических процессов

3.1 Влияние относительной влажности

Относительная влажность является одним из ключевых параметров, определяющих эффективность фотокаталитических процессов в газовой фазе, поскольку она непосредственно влияет на состояние поверхности катализатора, адсорбционные свойства и механизмы формирования реакционноспособных форм кислорода. Молекулы воды, адсорбируясь на поверхности полупроводника, участвуют в генерации гидроксильных радикалов (•OH), играющих центральную роль в окислении органических загрязнителей. В то же время вода выступает в качестве конкурирующего компонента, способного занимать активные центры и ограничивать адсорбцию целевых соединений.

Экспериментальные исследования показывают, что влияние влажности на фотокаталитическое окисление носит нелинейный характер и определяется балансом между генерацией реакционноспособных частиц и доступностью активных центров. В частности, на примере разложения формальдегида установлено существование оптимального диапазона относительной влажности, при котором достигается максимальная скорость реакции, тогда как отклонение в сторону более низких или более высоких значений приводит к снижению эффективности процесса [16, 17].

При низкой относительной влажности наблюдается ограниченная доступность молекул воды на поверхности катализатора, что приводит к снижению скорости образования гидроксильных радикалов. В этих условиях фотокаталитическая активность в основном определяется реакциями с супероксидными радикалами, которые обладают пониженной окислительной способностью, ограничивая степень минерализации загрязняющих веществ.

При повышении влажности до умеренного уровня устанавливается удовлетворительное равновесие между количеством адсорбированной воды и доступностью активных центров для молекул загрязняющих веществ. Это усиливает образование OH-радикалов, обеспечивая при этом эффективную адсорбцию органических соединений, что приводит к оптимальной скорости фотокаталитической деградации. Этот диапазон влажности считается наиболее подходящим для эффективного использования фотокаталитических систем очистки воздуха.

По мере повышения относительной влажности поверхность катализатора насыщается молекулами воды, образуя многослойные адсорбционные структуры. В результате активные центры экранируются, органические загрязнения с меньшей вероятностью адсорбируются, а перенос заряда к реакционным центрам нарушается. Кроме того, образовавшееся водное покрытие может изменить механизм реакции и препятствовать прохождению кислорода, что снижает фотокаталитическую активность.

Экспериментальные исследования нескольких фотокаталитических систем подтверждают эти тенденции. Так, для TiO_2, отожжённого при 500 °C в сухих условиях достигается высокая степень удаления ацетальдегида (93.5%), тогда как при повышении влажности степень конверсии несколько снижается, но при этом возрастает глубина минерализации, что связано с усилением окисления промежуточных продуктов [18]. Аналогично, для фотокаталитических волоконных гетероструктур на основе системы $Fe_3(PO_4)_2$/MIL-88B(Fe)-NH_2 выявлено, что при высокой относительной влажности (до 90%) наблюдается снижение адсорбции формальдегида вследствие конкуренции за активные центры, однако одновременно усиливается генерация гидроксильных радикалов, что обеспечивает высокую эффективность удаления загрязнителей,

превышающую 85% даже при многократных циклах работы [19].

В проточных газофазных системах с иммобилизованными фотокатализаторами влияние влажности проявляется в сочетании с гидродинамическими параметрами. В частности, для системы Au/TiO_2 при относительной влажности около 30% и контактном времени порядка 4–5 минут достигается высокая степень конверсии этилена (88%) в условиях непрерывного потока. При этом оптимизация режима течения, обеспечивающая переход от диффузионного к кинетическому контролю, приводит к дополнительному росту эффективности процесса [20].

В условиях реального воздуха поверхность фотокатализатора, как правило, покрыта многослойной структурой адсорбированной воды, концентрация которой значительно превышает концентрацию органических загрязнителей, присутствующих на уровне ppbv (parts per billion by volume - частей на миллиард по объёму). В отличие от лабораторных условий, где фотокаталитические процессы обычно исследуются при контролируемой влажности, фиксированном составе газовой смеси и ограниченной толщине пограничного слоя, в реальных условиях наблюдается существенное изменение механизма реакции. Это приводит к тому, что взаимодействие загрязнителей с активными центрами происходит не напрямую, а через водные адсорбционные слои. При этом гидроксильные радикалы, формирующиеся при фотоактивации, способны мигрировать внутри этих слоёв и реагировать с молекулами загрязнителей на некотором удалении от поверхности катализатора [21].

3.2 Влияние интенсивности излучения

Эффективность фотокаталитических процессов напрямую определяется интенсивностью падающего излучения, поскольку именно поток фотонов определяет скорость генерации электронно-дырочных пар и, соответственно, концентрацию реакционноспособных форм кислорода. Увеличение плотности потока фотонов приводит к ускорению фотокаталитических реакций за счёт повышения вероятности образования •OH и O_2• радикалов.

Экспериментальные данные подтверждают данную зависимость. В частности, при увеличении интенсивности излучения от 211 до 612 Вт/м^2 время полураспада нафталина сокращается с 268 до 102 мин, что свидетельствует о более чем двукратном ускорении процесса разложения [22]. Это указывает на переход системы в режим, ограниченный фотонным потоком, при котором скорость реакции определяется количеством поглощённого излучения.

В то же время, при высоких интенсивностях излучения возможен переход к насыщению фотокаталитической системы, при котором дальнейшее увеличение светового потока не приводит к пропорциональному росту эффективности вследствие усиления рекомбинации носителей заряда. Таким образом, существует оптимальный диапазон интенсивности, при котором эффективность фотокаталитического процесса достигает до максимального значения.

Другим способом повышения эффективности является использование люминесцентных или накапливающих свет компонентов, которые способны собирать энергию и продолжать производить активные частицы после прекращения внешнего облучения. Эти устройства имеют больший потенциал для практического применения, поскольку они сохраняют остаточную фотокаталитическую активность в темной среде [23].

3.3 Влияние температуры и гидродинамических условий

Температура и условия массопереноса оказывают существенное влияние на кинетику фотокаталитических процессов в газовой фазе. Повышение температуры может изменить равновесие адсорбции реагентов на поверхности катализатора, а также ускорить основные стадии реакции и процессы десорбции продуктов.

Экспериментальные данные показывают, что повышение температуры увеличивает константу скорости реакции. Для модифицированных наностержней β-MnO_2 с дефектами наблюдается увеличение константы скорости с 24.0×10^{-3} до 36.7×10^{-3} мин$^{-1}$ при повышении температуры до 90 °C, что частично можно объяснить фототермическим эффектом [24].

Гидродинамические факторы, такие как скорость потока и условия потока, также имеют большое значение. В газофазных системах процессы массопереноса могут ограничивать скорость фотокаталитических реакций, особенно с иммобилизованными катализаторами. Улучшение гидродинамики, в частности переход от диффузионного к кинетическому режиму, может значительно повысить эффективность процесса, облегчая перемещение реагентов к активным центрам и устраняя продукты реакции [20].

Mikyskova с соавторами в своем исследовании [25] продемонстрировали, что эффективность фотокаталитического разложения NO_x в проточных реакторах при скоростях потока воздуха, приближенных к реальным условиям, значительно зависит от гидродинамических параметров. Так, при скорости потока порядка 0.1 м/с достигается степень конверсии NO_x до 80%, тогда как при увеличении скорости до 0.7 м/с эффективность снижается до 20%, что указывает на переход системы в режим, ограниченный массопереносом. Одновременно реакционная скорость демонстрирует противоположную зависимость, увеличиваясь с ростом расхода газа и достигая значений порядка 130 мкмоль·м$^{-2}$·ч$^{-1}$, что связано с увеличением количества поступающего загрязнителя и интенсификацией пе-

реноса вещества к поверхности катализатора. Это может быть объяснено интенсивным перемешиванием и формированием вихревых структур, обусловленных шероховатостью поверхности со снижением диффузионных ограничений и повышением эффективности массопереноса.

4. Материалы и интеграция фотокаталитических систем очистки воздуха

Современные фотокаталитические системы очистки воздуха развиваются в направлении интеграции функциональных наноматериалов в инженерные конструкции, обеспечивающие одновременное удаление твёрдых частиц, газообразных загрязнителей и биоаэрозолей. В отличие от традиционного подхода, ориентированного преимущественно на оптимизацию свойств отдельных фотокатализаторов, в настоящее время ключевое внимание уделяется созданию комплексных систем, в которых эффективность определяется сочетанием каталитических, адсорбционных и гидродинамических характеристик. В то же время, морфология фотокатализатора сама по себе не является определяющим фактором его активности, поскольку она неразрывно связана с кристалличностью, фазовым составом и концентрацией дефектов. Структуры с высокой удельной поверхностью, такие как нанотрубки, не обязательно демонстрируют высокую фотокаталитическую активность, что связано с ухудшением кристаллического качества и усилением рекомбинации носителей заряда. С другой стороны Yoo с соавторами в [26] показали, что нанофиброзная структура TiO_2 обеспечивает более высокую эффективность удаления NO_x по сравнению с порошковыми формами за счёт увеличенной удельной поверхности и улучшенного контакта с газовой фазой. В то же время, наилучшие результаты достигаются для морфологий, обеспечивающих комплексное управление ключевыми процессами, включая перенос фотонов, разделение зарядов и массообмен. В частности, нанолисты, обладающие открытыми высокоэнергетическими поверхностями, способствуют эффективному разделению электронов и дырок, тогда как полые структуры усиливают поглощение света за счет многократных внутренних отражений и улучшенной диффузии загрязняющих веществ. С другой стороны, использование различных кристаллических фаз повышает эффективность за счет создания внутренних гетеропереходов [27].

Наноматериалы играют решающую роль в этих системах благодаря большой удельной площади поверхности, наличию дефектных состояний и возможности точной регулировки их электронных свойств. В отличие от объемных материалов, наноструктуры демонстрируют повышенную каталитическую активность благодаря эффектам квантового ограничения и большей плотности активных центров. Это позволяет эффективно использовать их для удаления примесей при низких концентрациях, характерных для реальных условий эксплуатации [28] (Рисунок 2).

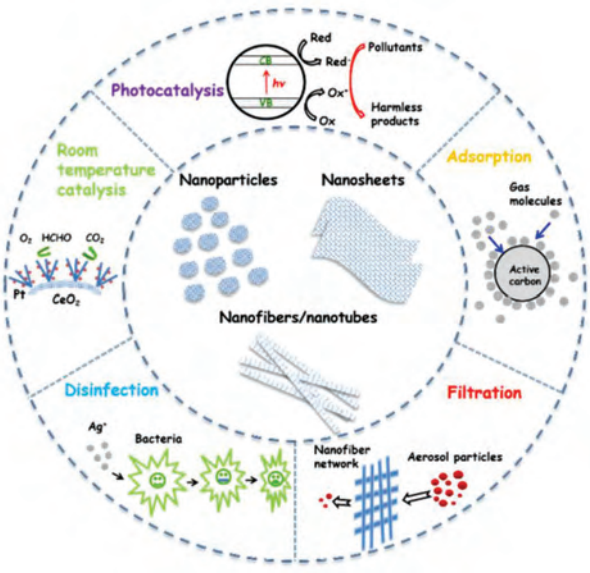


Рисунок 2. Технологии, используемые для очистки атмосферного воздуха с помощью наноматериалов [28] (MDPI)

Одним из наиболее перспективных направлений является интеграция фотокатализаторов в волокнистые и мембранные структуры, обеспечивающие совмещение процессов фильтрации и фотокаталитического окисления. В частности, электроспиннинговые нанофибры, модифицированные плазмонными наностержнями Ag-TiO_2, обеспечивают синергетическое удаление как твёрдых частиц, так и летучих органических соединений (рисунок 3). Эффективность удаления PM достигает 90%, что существенно превышает показатели немодифицированных волокон (60%) и систем на основе TiO_2 (80%), при этом степень фотокаталитической деградации толуола превышает 90% в течение 120 минут [29]. Аналогично, нанофиброзные мембраны на основе полиакрилонитрила (PAN), модифицированные S-схемной гетероструктурой Ag_3PO_4-$BiVO_4$, демонстрируют эффективность удаления частиц PM0.3 (particulate matter, аэрозольные частицы с аэродинамическим диаметром $\leq$ 0.3 мкм) до 99.3% при низком перепаде давления на уровне 54.6 Па, одновременно обеспечивая фотокаталитическое разложение формальдегида и выраженный антибактериальный эффект [30].

Дополнительным направлением является разработка дефектно-модифицированных оксидных систем, обеспечивающих высокую степень минерализации загрязнителей. Так, β-MnO_2 наностержни с контролируемыми кислородными вакансиями и смешанными валентными состояниями Mn^{3+}/Mn^{4+} обеспечивают до 95% разложения толуола и до 93% его

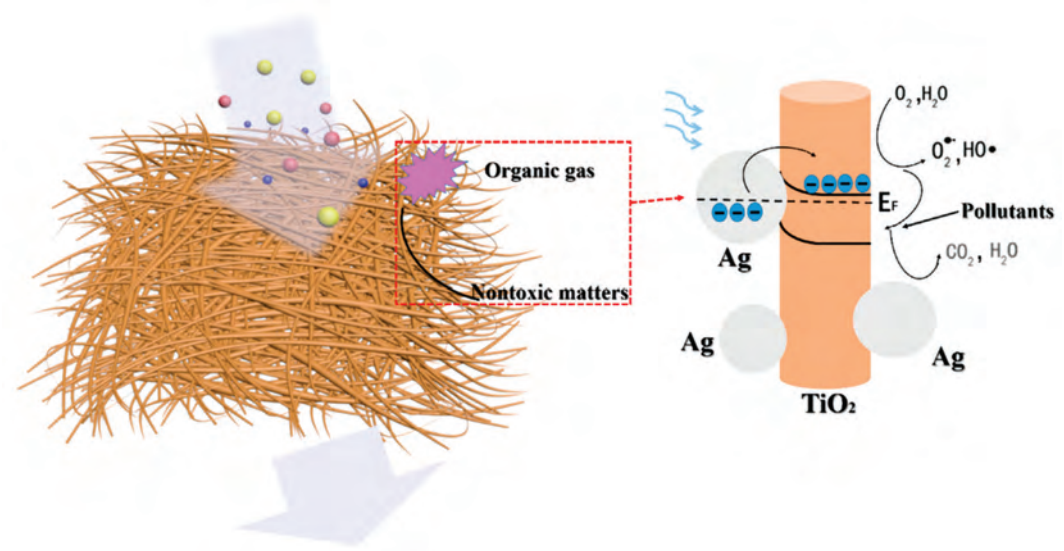


Рисунок 3. Механизм разложения загрязняющих веществ в воздухе с помощью нановолоконных фильтров из полистирола, содержащих композит из наностержней Ag-TiO_2 [29] (MDPI)

полной минерализации в CO_2 в течение 40 минут, демонстрируя высокую стабильность и эффективность в проточных режимах [24].

Перспективным классом материалов являются фотокаталитические цементные композиты, в которых активные компоненты, такие как TiO_2, интегрируются в строительные материалы и способны обеспечивать конверсию оксидов азота на уровне десятков процентов в условиях, приближенных к реальной городской среде, включая низкие концентрации загрязнителей и ограниченную интенсивность излучения [31-33]. При этом эффективность данных материалов определяется не только присутствием фотокатализатора, но и микроструктурой матрицы, включая пористость, фазовый состав и распределение активных центров.

Следует отметить, что фотокаталитическая активность материалов не является аддитивной характеристикой и существенно зависит от их взаимодействия с носителем и окружающей средой. Данный эффект наблюдается в различных композитных системах, где фотокатализатор распределён в объёме или на поверхности матрицы. Например, в цементных композициях с добавлением TiO_2 возможно его агломерирование и частичное экранирование продуктами гидратации, что приводит к снижению доступности активных центров и уменьшению эффективности фотокаталитического процесса [32]. Аналогичные эффекты могут наблюдаться и в других гетерогенных системах, где дополнительные компоненты, такие как кварц или минеральные наполнители, изменяют массоперенос и селективность реакции, несмотря на сохранение структурных характеристик материала [31].

Для повышения эффективности и предотвращения вторичного загрязнения всё большее внимание уделяется разработке композитных систем, сочетающих фотокаталитические и адсорбционные свойства. В частности, использование TiO_2/цеолитных материалов позволяет существенно снизить образование токсичных промежуточных продуктов. При фотокаталитическом окислении этанола применение чистого TiO_2 может приводить к увеличению общего индекса опасности (ОИО) до 720%, тогда как использование композитного катализатора ограничивает рост данного показателя до 32% [34]. Использование металлоорганических каркасов в качестве функциональных фильтров позволяет эффективно сочетать высокую адсорбционную способность с фотокаталитической активностью. При этом фильтрующие системы на основе металло-органического каркаса MIL-100(Fe), нанесённого на пористую металлическую подложку, обеспечивают степень адсорбции летучих органических соединений на уровне 94%, тогда как эффективность их последующего фотокаталитического разложения достигает 76%. К тому же такие системы характеризуются высокой стабильностью при многократном использовании, сохраняя эффективность удаления загрязнителей на уровне 73% после 50 циклов работы. Результаты Lee с соавторами подтверждают, что комбинированные фильтрующие структуры, объединяющие адсорбционные и фотокаталитические механизмы, являются перспективным направлением для создания эффективных систем очистки воздуха в реальных условиях эксплуатации [35].

На рисунке 4 представлена кинетика фотокаталитического разложения органических загрязнителей в системе на основе поливинилиденфторида (PVDF), выступающего в качестве полимерной матрицы, и фотокаталитического материала BiCuSO, выполняюще-

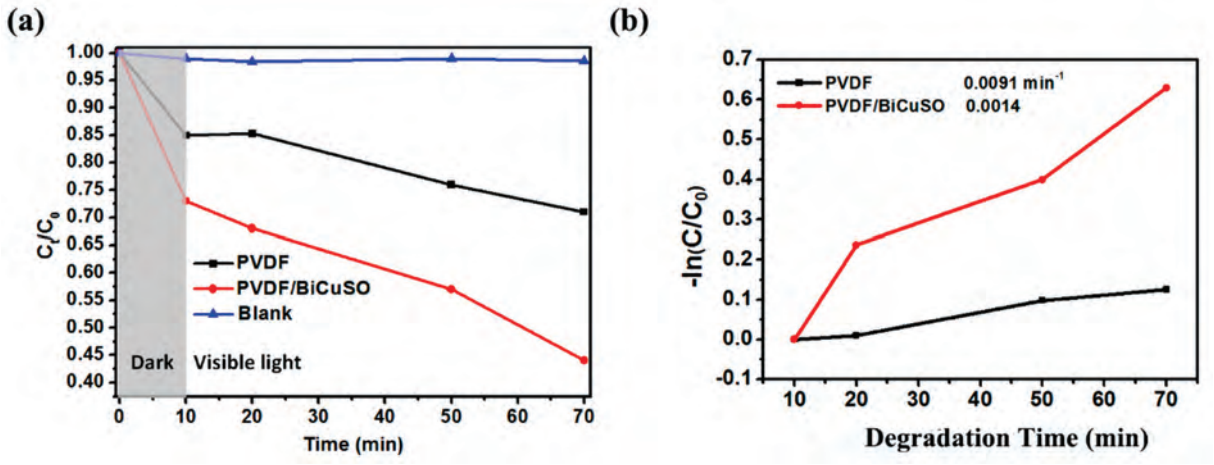


Рисунок 4 – (a) Зависимость относительной концентрации загрязнителя от времени при фотокаталитическом разложении; (b) кинетическая зависимость в координатах псевдопервого порядка для систем PVDF и PVDF/BiCuSO при видимом облучении [36] (MDPI)

го функцию активного компонента, обеспечивающего окисление газообразных загрязнителей, наблюдается эффективное взаимодействие с молекулами загрязнителей – PVDF/BiCuSO при видимом облучении. Показано, что композитный материал обеспечивает существенно более высокую скорость деградации по сравнению с исходной полимерной матрицей. В частности, степень разложения достигает более 50% в течение 70 минут, тогда как для чистого PVDF данный показатель не превышает 30% (рисунок 4a). Кинетический анализ (рисунок 4b) показывает, что процесс подчиняется псевдопервому порядку, при этом константа скорости увеличивается с 0.0014 до 0.0091 мин$^{-1}$ при переходе от PVDF к композитной системе PVDF/BiCuSO. Полученные результаты указывают на существенное ускорение фотокаталитического процесса, обусловленное улучшением разделения электронно-дырочных пар и повышением эффективности генерации реакционноспособных форм кислорода [36].

В целом результаты показывают, что эффективность фотокаталитических систем очистки воздуха определяется не только свойствами активного материала, но и уровнем его интеграции в функциональные структуры. Комбинация фотокатализа, адсорбции и фильтрации, а также оптимизация морфологии и гидродинамики системы являются ключевыми условиями для достижения высокой эффективности в реальных условиях эксплуатации.

5. Практическая эффективность и влияние на здоровье

Практическая эффективность фотокаталитических систем очистки воздуха не может оцениваться исключительно на основе степени удаления загрязнителей, поскольку фотокаталитическое окисление часто сопровождается образованием промежуточных продуктов, обладающих потенциальной токсичностью. В этой связи ключевым аспектом является комплексная оценка качества воздуха с учётом как степени очистки, так и возможного вторичного загрязнения.

Экспериментальные и клинические исследования показывают, что применение фотокаталитического окисления без дополнительной фильтрации приводит к снижению концентраций газообразных загрязнителей, включая суммарные летучие органические соединения и диоксид серы, однако сопровождается ухудшением физиологических показателей. В частности, наблюдается увеличение уровня оксида азота в выдыхаемом воздухе, являющегося маркером воспаления дыхательных путей, а также снижение показателей функции лёгких, включая форсированную жизненную ёмкость и объём форсированного выдоха за первую секунду [37]. В противоположность этому интеграция фотокаталитического окисления с фильтрационными системами обеспечивает более комплексную очистку воздуха, включая удаление твёрдых частиц, биоаэрозолей и газообразных загрязнителей. Комбинированные системы приводят не только к снижению концентраций загрязняющих веществ, но и к улучшению кардиореспираторных показателей, что свидетельствует о снижении воспалительной нагрузки на дыхательную систему [37-39] .

Дополнительным подтверждением необходимости комплексного подхода является использование интегральных показателей, учитывающих суммарную токсичность воздушной смеси. В частности, введение показателя ОИО позволяет учитывать вклад всех компонентов, включая промежуточные продукты фотокаталитического окисления. При использовании чистого TiO_2 возможно значительное увеличение общего уровня опасности воздуха вследствие накопления частично окисленных соединений, тогда как применение композитных фотокатализаторов с адсорбцион-

ными свойствами позволяет существенно снизить данный эффект [34].

Помимо способности расщеплять газообразные загрязняющие вещества, наноструктурированные оксиды металлов, такие как TiO_2 и ZnO, демонстрируют заметные антимикробные свойства благодаря сочетанию синергетических механизмов, что значительно ограничивает способность микроорганизмов к развитию резистентности. Ключевым этапом является повреждение клеточной мембраны, обеспечивающее проникновение активных форм кислорода и наночастиц внутрь клетки, где реализуется дальнейшее разрушение биологических структур. Образующиеся реактивные формы кислорода ингибируют репликацию ДНК, синтез белков и метаболические процессы, что в конечном итоге приводит к гибели клетки. При этом введение металлических наноструктур, например серебра, способствует захвату фотоиндуцированных электронов, снижению скорости рекомбинации и увеличению времени жизни носителей заряда, что усиливает генерацию реактивных форм и повышает бактерицидную эффективность фотокаталитической системы [40].

Эффективность фотокаталитических систем существенно зависит от условий окружающей среды и свойств материала. Так, для фотокаталитического разложения бензола модифицированные системы на основе TiO_2, допированные германийсодержащими компонентами и графеновыми квантовыми точками, обеспечивают практически полное удаление загрязнителя при низких концентрациях на уровне 15 частиц на миллион и низкой относительной влажности, около 5%, в течение 120 минут. При этом увеличение интенсивности освещения приводит к росту эффективности процесса, что указывает на переход системы в фотон-лимитированный режим [41].

Практическая эффективность фотокаталитических систем определяется не только способностью к разложению загрязнителей, но и их влиянием на состав воздуха и состояние здоровья человека. Это требует перехода от оценки отдельных показателей очистки к комплексному анализу, учитывающему образование промежуточных продуктов, интегральную токсичность и физиологические эффекты воздействия очищенного воздуха.

6. Заключение

Проведённый анализ показывает, что эффективность фотокаталитических процессов очистки воздуха в газовой фазе определяется не только свойствами используемых материалов, но в значительной степени условиями окружающей среды и особенностями интеграции катализаторов в реальные системы. Несмотря на значительный прогресс в разработке фотокатализаторов на основе TiO_2, ZnO и гетероструктурных композитов, их высокая активность, продемонстрированная в лабораторных условиях, не всегда воспроизводится при эксплуатации в реальной среде, что указывает на определяющую роль внешних факторов.

Установлено, что параметры окружающей среды, включая относительную влажность, интенсивность излучения, температуру и условия массопереноса, формируют режим функционирования фотокаталитической системы. В частности, влияние влажности носит нелинейный характер и определяется балансом между генерацией реакционноспособных гидроксильных радикалов и доступностью активных центров поверхности, тогда как интенсивность излучения контролирует скорость фотогенерации носителей заряда и может переводить систему в фотон-лимитированный режим. Температура и гидродинамические условия, в свою очередь, определяют кинетику элементарных стадий и эффективность транспорта реагентов, что становится критически важным при переходе к проточным и масштабируемым системам.

Наибольшая эффективность очистки воздуха достигается при использовании комплексных решений, сочетающих фотокаталитические, адсорбционные и фильтрационные механизмы. Интеграция фотокатализаторов в волокнистые мембраны, пористые структуры и строительные материалы позволяет обеспечить одновременное удаление твёрдых частиц, газообразных загрязнителей и биоаэрозолей, однако требует оптимизации морфологии, распределения активных центров и условий эксплуатации. При этом эффективность таких систем определяется не только степенью разложения загрязнителей, но и глубиной их минерализации, а также подавлением образования токсичных промежуточных продуктов.

Особое значение имеет оценка практической эффективности фотокаталитических систем с учётом их влияния на здоровье человека. Показано, что использование фотокаталитического окисления без дополнительной фильтрации может сопровождаться образованием промежуточных соединений, приводящих к ухудшению физиологических показателей, тогда как комбинированные системы обеспечивают не только очистку воздуха, но и улучшение кардиореспираторных параметров. Это подчёркивает необходимость перехода от оценки отдельных показателей очистки к комплексному анализу, включающему интегральные показатели токсичности.

Следовательно, дальнейшее развитие фотокаталитических технологий очистки воздуха должно быть направлено на переход от материал-ориентированного подхода к системному проектированию, учитывающему взаимодействие фотокатализатора с окружающей средой и условиями эксплуатации. Такой подход является ключевым для обеспечения стабильной и безопасной работы фотокаталитических систем в реальных условиях и их успешного внедрения в практику.

Благодарность

В процессе подготовки данной работы авторы использовали ChatGPT (версия 4.0) для улучшения рукописи. Весь текст был впоследствии проверен и отредактирован авторами, которые несут полную ответственность за окончательную версию публикации.

Данное исследование было профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP23490626 «Исследование и разработка фотоэлектродов ZnO/$BiVO_4$ и Cu_2O/ZnO для создания высокоэффективных тандемных светоуправляемых систем производства водорода»), Авторы заявляют, что финансовая поддержка была получена для исследования, авторства и/или публикации данной статьи.

Библиография

1. Ochiai T., Nagai T., Hamada K., Tobe T., Aoki D., Sunada K., Ishiguro H. Estimating the Anti-Viral Performance of Photocatalytic Materials: The Correlation between Air Purification Efficiency and Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 Inactivation // Catalysts. – 2024. – T. 14, № 3.
2. Liu B., Zhang J., Li Z., Shu Y., Dai W., Cao J., Zhang B., Zhang T., Yang C., Yang W., Liu G., Lan B., Feng F., Huang H. Efficient Purification of Multiple Pollutants of Tobacco Smoke via Photocatalytic Oxidation Purifier // Environmental Science & Technology. – 2025. – T. 59, № 20. – C. 10108-10119.
3. Zhou M., Ou H., Li S., Qin X., Fang Y., Lee S., Wang X., Ho W. Photocatalytic Air Purification Using Functional Polymeric Carbon Nitrides // Advanced Science. – 2021. – T. 8, № 24.
4. Yu Q., Brouwers H. Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study // Applied Catalysis B-Environmental. – 2009. – T. 92, № 3-4. – C. 454-461.
5. Tapia-Brito E., Riffat J., Wang Y., Wang Y., Ghaemmaghami A., Coleman C., Erdinç M., Riffat S. Experimental study of the purification performance of a MopFan-based photocatalytic air cleaning system // Building And Environment. – 2023. – T. 240.
6. Chung M., Choi M., Lee B., He F., Kim J., Weon S. Carbon Cocatalysts Self-Destruction in Photocatalytic Air Purification // Environmental Science & Technology. – 2025. – T. 59, № 24. – C. 12314-12327.
7. Le Pivert M., Kerivel O., Zerelli B., Leprince-Wang Y. ZnO nanostructures based innovative photocatalytic road for air purification // Journal Of Cleaner Production. – 2021. – T. 318.
8. Ding Z., Guo S., Wu X., Fida H. One-step synthesis of spherical $NaTaO_3$ and graphene spherical $NaTaO_3$ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity for NO purification // Functional Materials Letters. – 2018. – T. 11, № 4.
9. Wang C., Li N., Yu B., Uddin M., Ji J. A novel solar spectrum-splitting utilization photocatalytic CdTe double-skin facade: Concept, design and performance investigation // Building And Environment. – 2021. – T. 195.
10. Estrada-Pomares J., Oliva M., Sánchez L., de Miguel G. Exploring the photocatalytic performance of (CH3NH3)2AgInBr6, a Pb-free perovskite, and the composite with a MgAlTi layered double hydroxide for air purification purposes // Journal Of Environmental Chemical Engineering. – 2025. – T. 13, № 1.
11. Ai Z., Lee S., Huang Y., Ho W., Zhang L. Photocatalytic removal of NO and HCHO over nanocrystalline Zn_2SnO_4 microcubes for indoor air purification // Journal Of Hazardous Materials. – 2010. – T. 179, № 1-3. – C. 141-150.
12. Ghamarpoor R., Jamshidi M., Fallah A., Eftekharipour F. Preparation of dual-use GPTES@ZnO photocatalyst from waste warm filter cake and evaluation of its synergic photocatalytic degradation for air-water purification // Journal Of Environmental Management. – 2023. – T. 342.
13. Zou X., Yuan C., Dong Y., Ge H., Ke J., Cui Y. Lanthanum orthovanadate/bismuth oxybromide heterojunction for enhanced photocatalytic air purification and mechanism exploration // Chemical Engineering Journal. – 2020. – T. 379.
14. Seiss V., Thiel S., Eichelbaum M. Preparation and Real World Applications of Titania Composite Materials for Photocatalytic Surface, Air, and Water Purification: State of the Art // Inorganics. – 2022. – T. 10, № 9.
15. Sharma S., Kumar R., Raizada P., Ahamad T., Alshehri S., Nguyen V., Thakur S., Nguyen C., Kim S., Van Le Q., Singh P. An overview on recent progress in photocatalytic air purification: Metal-based and metal-free photocatalysis // Environmental Research. – 2022. – T. 214.
16. Lu Y., Ma C., Xia G., Wei W., Chang M., ISHVAC. The effect of humidity on the photocatalytic degradation of air contaminants using TIO_2 film // Proceedings Of The 4th International Symposium On Heating, Ventilating And Air Conditioning, Vols 1 And 2 –, 2003. – C. 427-432.
17. Lu Y., Ma C., Xia G., Yin X., Jiang S. Photocatalytic degradation of air contaminants using TiO_2 film in a reticulated photocatalytic reactor // Energy And Environment, Vols 1 And 2 –, 2003. – C. 1531-1536.
18. Kwon Y., Jung K., Zhao S., Ji Y., Saqlain S., Kim Y. TiO_2 for efficient photocatalytic decomposition of acetaldehyde: An investigation of the effects of annealing temperature, humidity, and binder // Bulletin Of The Korean Chemical Society. – 2024. – T. 45, № 8. – C. 706-719.
19. Lee J., Park G., Kim G., Yun J., Lee D., Roh S., Kim J. Self-Sacrificial Growth of Heterojunction Photocatalytic Fibers as a Humidity-Adaptive Platform for Sustainable VOC Purification // Advanced Fiber Materials. – 2026.
20. Eliyas A., Petrova P., López-Tenllado F., Tomova D., Marinas A. Experimental arrangements for determining the photocatalytic activity of Au/TiO_2 in air and wastewater purification // Bulgarian Chemical Communications. – 2015. – T. 47, № 4. – C. 978-984.
21. Pichat P. Some views about indoor air photocatalytic treatment using TiO_2: Conceptualization of humidity effects, active oxygen species, problem of C1-C3 carbonyl pollutants // Applied Catalysis B-Environmental. – 2010. – T. 99, № 3-4. – C. 428-434.
22. Schnabel T., Dutschke M., Schuetz F., Hauser F., Springer C. Photocatalytic air purification of polycyclic aromatic hydrocarbons: Application of a flow-through reactor, kinetic studies and degradation pathways // Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry. – 2022. – T. 430.

23. Zhang W., Niu Y., Xia H., Wu Z., Song L., Li X., Cui L. Preparation and performance of fluorescent-assisted photocatalytic self-cleaning coatings for enhanced NO degradation // Separation And Purification Technology. – 2025. – T. 359.
24. Kong J., Chen H., Li Z., Tang M., Wang Y., Guo Y., Zhang W., An T. Synergistic defect engineering in β-MnO_2 nanorods for energy-efficient photocatalytic air purification // Chemical Engineering Journal. – 2025. – T. 522.
25. Mikyskova E., Martiniakova I., Zouzelka R., Rathousky J. Photocatalytic NOx abatement: The effect of high air flow velocity // Environmental Technology & Innovation. – 2022. – T. 28.
26. Yoo S., Lee J., Park B., Choi Y. Photocatalytic NOx degradation performance of TiO_2-nanofiber-spray-coated foam composite according to saturated conditions // Construction And Building Materials. – 2022. – T. 358.
27. Mamaghani A., Haghighat F., Lee C. Role of titanium dioxide (TiO_2) structural design/morphology in photocatalytic air purification // Applied Catalysis B-Environment And Energy. – 2020. – T. 269.
28. Cao J., Huang Y., Zhang Q. Ambient Air Purification by Nanotechnologies: From Theory to Application // Catalysts. – 2021. – T. 11, № 11.
29. Wang S., Zhang X., Su D., Wang Y., Qian C., Zhou X., Li Y., Zhang T. Electrospinning Ag-TiO_2 Nanorod-Loaded Air Treatment Filters and Their Applications in Air Purification // Molecules. – 2020. – T. 25, № 15.
30. Yang M., Guo M., Lou Y., Zhang Y., Li D., Liu S., Ma J., Zhang H., Li C., Li X., Wang B. A versatile electrospinning polyacrylonitrile nanofiber membrane integrated with S-scheme heterojunction for indoor air filtration, disinfection, and photocatalytic degradation of pollutants // Separation And Purification Technology. – 2025. – T. 377.
31. Liu D., Zepper J., Hon K., Chen Y., Yu Q. Photocatalytic cementitious composites: enhanced air purification performance by BOF slag addition // Cement & Concrete Composites. – 2025. – T. 164.
32. Kalinowski M., Chilmon K., Jackiewicz-Rek W., Rakowski B. The Influence of Selected Material Variables of Photocatalytic Cementitious Composites on the Self-Cleaning Properties and Air Purification Efficiency from NOx Pollutants // Sustainability. – 2023. – T. 15, № 1.
33. Chilmon K., Kalinowski M., Jackiewicz-Rek W. Effect of Cement Substitution with Mineral Fillers on NOx Air-Purification Efficiency and Photocatalytic Reaction Selectivity of Nano-TiO_2-Modified Cementitious Composites // Materials. – 2024. – T. 17, № 23.
34. Kovalevskiy N., Lyulyukin M., Selishchev D., Kozlov D. Analysis of air photocatalytic purification using a total hazard index: Effect of the composite TiO_2/zeolite photocatalyst // Journal Of Hazardous Materials. – 2018. – T. 358. – C. 302-309.
35. Lee J., Jang J., Kim J., Lim S. A recyclable indoor air filter system based on a photocatalytic metal-organic framework for the removal of harmful volatile organic compounds // Chemical Engineering Journal. – 2022. – T. 430.
36. Luo Y., Qiao L., Wang H., Lan S., Shen Y., Lin Y., Nan C. Bismuth Oxysulfide and Its Polymer Nanocomposites for Efficient Purification // Materials. – 2018. – T. 11, № 3.
37. Zhang J., Liao G., Lin H., Xie J., Li W., Chen H., Wu D., Juan H., Kuo J., Chen P. Enhancing indoor air quality and cardiopulmonary health in patients with asthma by photocatalytic oxidation and filters air cleaner // Journal Of Hazardous Materials. – 2025. – T. 482.
38. Link M., Robertson R., Claflin M., Poppendieck D. Quantification of Byproduct Formation from Portable Air Cleaners Using a Proposed Standard Test Method // Environmental Science & Technology. – 2024. – T. 58, № 18. – C. 7916-7923.
39. Collins D., Farmer D. Unintended Consequences of Air Cleaning Chemistry // Environmental Science & Technology. – 2021. – T. 55, № 18. – C. 12172-12179.
40. Martínez-Montelongo J., Medina-Ramírez I., Romo-Lozano Y., Zapien J. Development of a sustainable photocatalytic process for air purification. // Chemosphere. – 2020. – T. 257.
41. Zhang Y., Lu P., Feng C., Zheng X., Hu P. Mechanism study on photocatalytic purification of low-concentration gaseous benzene over germanium & graphene quantum dot-doped titanium dioxide: An experimental and theoretical study // Chemical Engineering Journal. – 2025. – T.525.

ЫЛҒАЛДЫЛЫҚ ПЕН ҚОРШАҒАН ОРТА ЖАҒДАЙЛАРЫНЫҢ АУАНЫ ФОТОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ТАЗАРТУ ТИІМДІЛІГІНЕ ӘСЕРІ. ҚЫСҚАША ТАЛДАУ.

Т. Қ. Идрисова[1], А. А.Әлиакбарова[a], Н. Б. Бакранов[1], Н. Е. Абдылдаева[1*], Л. С. Рахымбай[1], И. А. Лебедев[1,2], Е. К. Хусаинов[1], Е. Шабдан[1], Д. И. Бакранова[1,3*]

[1] «Research Group altAir Nanolab», Алматы, Қазақстан
[2] Қазақстан Республикасының Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің «Ядролық физика институты», Алматы, Қазақстан
[3] SDU университеті, Ақпараттық Технологиялар және Математика Мектебі, Қаскелең, Қазақстан

** Байланыс үшін E-mail:akhmetovanuriya@gmail.com*

Бұл зерттеу қоршаған орта параметрлерінің ауаны тазарту үшін фотокаталитикалық процестердің тиімділігіне әсерін талдайды. Қазіргі заманғы фотокаталитикалық ауаны тазарту жүйелері ластаушы заттарды аз уытты өнімдерге дейін тотықтыруға қабілетті реактивті оттегі түрлерін алу үшін жарықпен белсендірілген жартылай өткізгіш материалдарды пайдаланады. Эксперименттік деректер оксидті және гетероқұрылымды материалдарға негізделген фотокатализаторларды әзірлеуде айтарлықтай ілгерілеушілікті көрсетеді. Дегенмен, зертханалық жағдайларда көрсетілген фотокаталитикалық материалдардың жоғары белсенділігі нақты қоршаған орта жағдайларында әрдайым қайталана бермейді. Зерттеу фотокаталитикалық реакциялардың кинетикасына және

белсенді беттік учаскелердің қолжетімділігіне салыстырмалы ылғалдылық, күн радиациясының қарқындылығы, қоршаған орта температурасы және масса алмасу жағдайларының әсеріне бағытталған. Ылғалдылықтың әсері сызықты емес екені және гидроксил радикалдарының түзілуі мен су молекулалары мен нысаналы ластаушы заттардың бәсекелес адсорбциясы арасындағы тепе-теңдікке байланысты анықталды. Нақты жұмыс жағдайларындағы фотокаталитикалық процестердің тиімділігі тек сыртқы қоршаған орта параметрлерімен ғана емес, сонымен қатар жүйелердің өздерінің құрылымдық дизайнымен де анықталады. Талшықты мембраналар мен композиттік материалдар сияқты интеграцияланған фотокаталитикалық құрылымдар ең перспективті болып табылады. Бұл құрылымдар ластаушы заттардың бір мезгілде сүзілуін, адсорбциялануын және каталитикалық тотығуын, сондай-ақ белсенді орындарға масса тасымалын жақсартуды қамтамасыз етеді. Бұл архитектура әртүрлі қоршаған орта жағдайларында фотокаталитикалық белсенділіктің тұрақтылығы мен қайталануын айтарлықтай жақсартады. Реакция аралық өнімдерінің түзілуін және олардың адам денсаулығына ықтимал әсерін ескере отырып, практикалық тиімділікті одан әрі бағалау жүргізілді. Алдын ала немесе қатарлас сүзілусіз фотокаталитикалық тотығуды қолдану жағымсыз қосалқы өнімдердің түзілуіне әкелуі мүмкін екені, ал аралас жүйелер ауаны толық тазартуды қамтамасыз ететіні және кардиореспираторлық параметрлерге теріс әсерін азайтатыны көрсетілді. Жалпы алғанда, алынған нәтижелер фотокаталитикалық технологиялардың нақты жұмыс жағдайларын ескере отырып, материалға негізделген тәсілден жүйелік жобалауға көшу қажеттілігін көрсетеді.

Түйін сөздер: *фотокатализ, ауаны тазарту, газ фазасы, салыстырмалы ылғалдылық, сәулелену қарқындылығы, гетероқұрылымды материалдар, масса алмасу, фотокаталитикалық тотығу, ауа сапасы, адам денсаулығына әсері.*

INFLUENCE OF HUMIDITY AND ENVIRONMENTAL CONDITIONS ON THE EFFICIENCY OF PHOTOCATALYTIC AIR PURIFICATION. A BRIEF ANALYSIS.

T. K. Idrisova[1], A. A. Aliakbarova[1], N. B. Bakranov[1], N. E. Abdyldaeva[1*], L. S. Rakhymbay[1], I. A. Lebedev[1,2], Ye. K. Khussainov[1], E. Shabdan[1], D. I. Bakranova[1,3*]

[1] Research Group altAir Nanolab, Almaty, Kazakhstan
[2] Institute of Nuclear Physics of the Agency of the Republic of Kazakhstan for Atomic Energy, Almaty, Kazakhstan
[3] SDU University, School of Information Technology and Mathematics, Kaskelen, Kazakhstan

**E-mail for contacts: akhmetovanuriya@gmail.com*

This study analyzes the influence of environmental parameters on the efficiency of photocatalytic processes for air purification. Modern photocatalytic air purification systems utilize light-activated semiconductor materials to generate reactive oxygen species capable of oxidizing pollutants to less toxic products. Experimental data indicate significant progress in the development of photocatalysts based on oxide and heterostructured materials. However, the high activity of photocatalytic materials demonstrated in laboratory conditions is not always reproducible under real-world environmental conditions. The study focused on the influence relative humidity, solar radiation intensity, ambient temperature, and mass transfer conditions on the kinetics of photocatalytic reactions and the availability of active surface sites. It was found that the effect of humidity is nonlinear and is determined by the balance between the formation of hydroxyl radicals and the competing adsorption of water molecules and target pollutants. The efficiency of photocatalytic processes under real-world conditions is determined not only by external environmental parameters but also by the structural design of the systems themselves. Integrated photocatalytic structures, such as fibrous membranes and composite materials, offer the most promise. These structures provide simultaneous filtration, adsorption, and catalytic oxidation of pollutants, as well as improved mass transfer to active sites. This architecture significantly improves the stability and reproducibility of photocatalytic activity under varying environmental conditions. A further evaluation of practical efficiency was conducted, taking into account the formation of reaction intermediates and their potential impact on human health. It was shown that the use of photocatalytic oxidation without pre- or concomitant filtration can lead to the formation of undesirable byproducts, whereas combined systems provide more thorough air purification and reduce the negative impact on cardiorespiratory parameters. Overall, the obtained results indicate the need to move from a material-based approach to a systems-based design of photocatalytic technologies, taking into account their real-world operating conditions.

Keywords: *photocatalysis, air purification, gas phase, relative humidity, irradiation intensity, heterostructured materials, mass transfer, photocatalytic oxidation, air quality, impact on human health.*

СПИСОК АВТОРОВ

Akhmetova A. S., 131
Alibay T. T., 131
Amangeldieva Yu. O., 67
Bairbayeva G. B., 131
Daurenbekov D. H., 131
Daurenbekova R. K., 131
Dolzhikov S. A., 176
Elistratov S., 5
Hamidova S. N., 37
Khazhidinov A., 5
Khazhidinova A., 5
Koshkinbayev Y. G., 131
Kurbanbekov Sh. R., 67
Mammadov V. U., 37
Mukhamedov N. E., 176
Skakov M. K., 67
Stepanova O., 5
Surayev A. S., 176
Talgatuly A., 131
Tokezhanov A. B., 67
Toleubekov K. O., 176
Yermolenko M., 5
Yussupbekova B. N., 131
Zhangylyssov K. B., 131
Абдигамитов Б. А., 74
Абдылдаева Н. Е., 220
Абуова Г. У., 29
Абуова Ф. У., 29
Абуталип М., 151
Абылкасова Г. Е., 120
Адильбаев Д. Н., 57
Акаев А. С., 94
Ақылбеков Б. С., 151
Алиакбарова А. А., 220
Аманкелдиева А. С., 151
Амренова Е. А., 151
Асқаруұлы Қ., 12
Атантаева Б. Ж., 57, 74
Бакланов В. В., 104, 142, 191
Бакланова Ю. Ю., 104, 191
Бакранов Н. Б., 220
Бакранова Д. И., 185, 220
Бедельбекова К. А., 160
Бейсенов Р. Е., 12
Бейсенова Е. Е., 12
Бекмырза К. Ж., 211
Бельгибаева Д. К., 142
Букина О. С., 104, 191
Ворлитских А. М., 20, 120
Горлачев И. Д., 112
Гурин А. Н., 20, 120
Дауменов Б. Е., 57
Дауменова А. К., 57
Должиков С. А., 167
Дүйсенбек Ә. Н., 12
Елишенков А. Б., 202
Ерсаинова А. В., 47
Есенгалиева Н. Б., 47
Жеңіс Д. Т., 167
Жумабаев А. М., 47
Жумажанова А. Т., 83
Жумашова Г. Т., 120
Заурбекова Ж. А., 202
Зейнулла Ж. С., 211
Ибрагимов А. Х., 20, 120
Идинов М. Т., 57, 74
Идрисова Т. К., 220
Кабдрахимова Г. Д., 29
Кабышев А. М., 211
Калияскарова Б. А., 74
Кәрібаев М. М., 151
Кенжина И. Е., 202
Кенжина Л. Б., 57, 74
Керімкулов Ж. К., 151
Козловский А. Л., 202
Койшина А. И., 211
Коянбаев Е. Т., 142
Краснопёрова М. В., 112
Куздеубай А. А., 167
Кульбедин Д. С., 142
Кульсартов Т. В., 202
Кутербеков К. А., 211
Қабдылқақов Е. А., 167
Қойшыбайқызы Т., 47
Лебедев И. А., 220
Ленник С. Г., 160
Машенцева А. А., 47
Мильц О. С., 112
Миниязов А. Ж., 142
Мирхаджи Д. В., 160
Мусабек Г. К., 185
Мухамедиев А. К., 94, 104
Мухамедов Н. Е., 167
Мухамедова Н. М., 142
Ноқанова Ә. Д., 191
Опахай С., 211
Өкен О., 142
Пангалиев Е., 211
Пахниц А. В., 167
Прозоров А. А., 94, 104
Прозорова И. В., 94, 104
Ракишева С. Р., 47
Рахымбай Л. С., 220
Ролланұлы Р. Р., 57
Сабыртаева А. А., 142
Сарсекеев А. Ш., 74
Сатанова Б. М., 151
Северинено М. А., 112
Серикканов А. С., 185
Серікбеков А. М., 185
Серікқанова К. Б., 74
Силачев И. Ю., 160
Соколенко Е. К., 160
Соколов И. А., 142
Суздальцева Т. В., 160
Сураев А. С., 167
Сырлыбекқызы С., 211
Танатаров С. З., 57, 74
Темирбаева А. А., 29
Турар А. М., 120
Ударцев С. В., 202
Усен Е. Б., 29
Харкин П. В., 112
Хусаинов Е. К., 220
Чакрова Е. Т., 20, 120
Шабдан Е., 220
Шаймерденов А. А., 202
Шакирзянов Р. И., 83
Швецова Е. В., 20
Ыдырышева С. К., 160

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).

Текст печатается **в одну колонук** на листах формата А4 (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, Результаты (возможно, с подразделами) и Заключение. После текста статьи приводится список литературы (на языках оригиналов) и блоки «название статьи, аннотация, ключевые слова» на двух оставшихся языках.

Обратите внимание, что Ф.И.О. авторов и представляемые организации в статье указывать не нужно, т.к. статьи проходят двойное «слепое» рецензирование. **Эту информацию НЕОБХОДИМО заполнить на трех языках (русском, казахском, английском) в форме на веб-сайте журнала 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.
- Не допускается использование механизма 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 статьи 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.

Файлы рисунков.

Название статьи, аннотация, ключевые слова, а также сведения обо всех авторах статьи и представляемых организациях 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** (https://journals.nnc.kz/jour/about/submissions).

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

ОБРАЗЕЦ

Название статьи (на русском языке)

Таблица 1. Авторы (на русском языке)

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.ф.-м.н.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на русском языке)

Порядковый номер организации	Наименование	Полный почтовый адрес (индекс, страна, город, улица, дом)	Официальный веб-сайт (если имеется)
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	Тегі	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	ф.-м.ғ.к.	+69992223366	my_mail@google.com	1

Таблица 2. Организации (на казахском языке)

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

Название статьи (на английском языке)

Таблица 1. Авторы (на английском языке)

Order number of author's article	Surname	Full Name	Full Middle Name (if any)	Position	Academic degree	Telephone (free of brackets, gaps and hyphens)	E-mail	Numbers of 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

Таблица 2. Организации (на английском языке)

Order number of organization	Title	Full post address (zip code, country, city, street, house)	Official web-site (if any)
1	L.N. Eurasian National University	010008, Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, 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.

Собственник:
РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан»

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: 180010, Казахстан, г. Курчатов, ул. Бейбіт атом, 2Б
https://journals.nnc.kz/jour

© Редакция журнала «Вестник НЯЦ РК», 2026

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

Журнал издается при поддержке
Национальной академии наук Республики Казахстан
при Президенте Республики Казахстан (НАН РК)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ПРЕЗИДЕНТІНІҢ ЖАНЫНДАҒЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ
АКАДЕМИЯСЫ

Тираж 300 экз.

Отпечатано в типографии
ТОО «Шаңырақ-Медиа»
г. Астана, ул. Кокарал, 2/1
тел.: 87027674341

