

3. Gvozdev S.V., Frunze V.V., Amosov V.N. Numerical simulation of the energy spectrum of recoil nuclei and alpha particles from interactions of fast neutrons with diamond. — Instrum. Exp. Techn., 2009, v. 52, p. 637—645.
4. Pompili F., Esposito B., Marocco D. e.a. Radiation and thermal stress test on diamond detectors for the Radial Neutron Camera of ITER. — Nucl. Instrum. Meth. A, 2019, v. 936, p. 62—64.
5. Chernikova D., Romodanov V., Belevitin A. e.a. Experimental and numerical investigations of radiation characteristics of Russian portable/compact pulsed neutron generators: ING-031, ING-07, ING-06 and ING-10-20-120. — Ibid., 2014, v. 746, p. 74—86.
6. Yurkov D.I., Mikerov V.I., Ryabeva E.V. e.a. Ensuring safe operation of university neutron generators. — Izvestiya Vuzov. Yadernaya Energetika (in Russian), 2020, v. 2020, № 3, p. 160—168.
7. Gaganov V., Usenko P., Kryzhanovskaja M. Feasibility of the precise energy calibration for fast neutron spectrometers. — Phys. Atomic Nuclei, 2017, v. 80, p. 1651—1655.
8. Bolshakov A., Zyablyuk K., Kolyubin V. e.a. Thin CVD diamond film detector for slow neutrons with buried graphitic electrode. — Nucl. Instrum. Meth. A, 2017, v. 875, p. 142—147.
9. Toyli A., Vasilyev M., Khabashesku V. e.a. High-temperature diamond detector for neutron generator output monitoring in well logging applications. — IEEE Transactions Nuc. Sci., 2020, v. 67, p. 27—38.
10. Gaganov V.V. Calculation of neutron spectra produced in neutron generator target: code testing. — App. Rad. Isot., 2018, v. 133, p. 85—87.
11. Yonghao C., Ximeng C., Jiarong L. e.a. Unfolding the fast neutron spectra of a BC501A liquid scintillation detector using GRAVEL method. — Phys., Mech. Astronomy, 2014, v. 57, p. 34—49.
12. Faghihi F. Neutrons flux distributions of the Pu—Be source and its simulation by the MCNP code. — Intern. J. Modern Phys., 2006, v. 3, p. 737—745.
13. Комар Д.И., Кутень С.А., Гузов В.Д. Моделирование методом Монте-Карло метрологических характеристик установки поверочной нейтронного излучения УПН-АТ140. — Экологический вестник, 2016, т. 3, с. 53—58.
14. Ибрагимов Р.Ф., Кадиллин В.В., Тюрин Е.М. и др. Исследование явления поляризации в алмазных детекторах ионизирующего излучения. — Вестник НИЯУ МИФИ, 2014, т. 3, с. 416—422.

Поступила в Редакцию 14.06.22

УДК 621.039.534+544.424.2

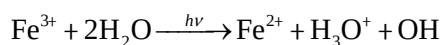
КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Шимкевич А.Л. (НИЦ «Курчатовский ин-т», г. Москва)

e-mail: shimkevich_al@nrcki.ru

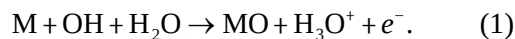
Эффективным способом удаления из водного теплоносителя радионуклидов с мольной долей меньше 10^{-9} является их принудительное соосаждение вводимым в раствор неравновесным носителем [1]. Инновационным развитием технологии соосаждения является активное окисление водного теплоносителя гидроксильными радикалами [ОН], которые вводятся в поток теплоносителя. Они интенсивно окисляют развитую поверхность сорбционного фильтра, непрерывно ее обновляя для адсорбции радионуклидов с их послойным закреплением в твердой матрице растущего оксида [2, 3].

Короткоживущий $\sim 10^{-9}$ с радикал ОН — самый сильный окислитель обычно образуется из молекулы воды по фотореакции Фентона [2—5]



поглощением γ -кванта $h\nu$ или иным способом возбуждения молекулы воды. Гидроксильный радикал, образовавшийся со скоростью до

$10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, реагирует только с ближайшей окисляемой молекулой [6]. В таком случае для окисливания поверхности металлической подложки этот радикал следует вводить непосредственно в сорбционный фильтр и окислять подложку по анодной реакции [2]

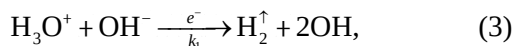


Тогда в электрохимической ячейке с равновесным анодом из металлического войлока (сорбционный фильтр) поток катионов гидроксония $[\text{H}_3\text{O}^+]$ к сильно поляризованному катоду из металлических спиц, генерирующему анионы гидроксида $[\text{OH}^-]$ по реакции



будет формировать двойной электрический слой $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ в вязком подслое водного теплоносителя около поверхности катода.

При электрическом потенциале катода, допускающем электронный обмен



двойной слой станет источником гидроксильных радикалов $[\text{OH}]$, неравновесных и химически активных за пределами этого слоя.

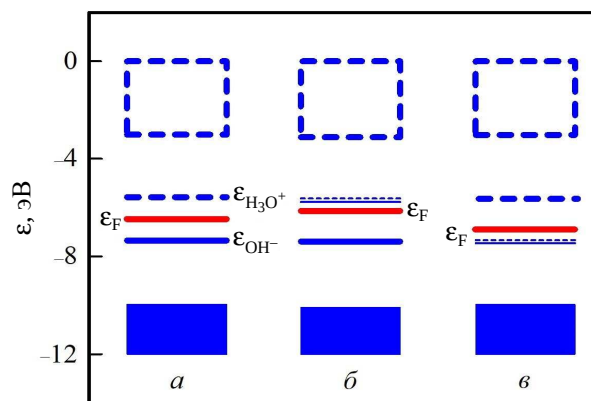
В обоснование кинетической модели (1)—(3) электрохимической очистки водного теплоносителя от микропримесей с концентрацией меньше 10^{-11} М рассмотрим его свойства в рамках зонной теории, акцентируя внимание на энергетическом состоянии валентных электронов в водной среде [7].

Зонная структура жидкой воды. Запрещенная зона жидкой воды, которая отделяет молекулярные орбитали, занятые электронами (валентная зона), от свободных (зона проводимости), является предметом пристального внимания исследователей как активный компонент электрохимических реакций [8]. С этой точки зрения чистую воду следует представить аморфным диэлектриком с широкой запрещенной зоной $\varepsilon_g = 6,9$ эВ, в которой есть два разрешенных уровня энергии: занятый электроном $\varepsilon_{\text{OH}^-} = -7,33$ эВ на анионе гидроксида OH^- и вакантный уровень $\varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+} = -5,58$ эВ на катионе гидроксония H_3O^+ [9—11]. С разностью энергии $\varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+} - \varepsilon_{\text{OH}^-} = 1,75$ эВ эти электронные уровни расположены симметрично относительно середины запрещенной зоны, где находится уровень Ферми ε_F в воде стехиометрического состояния H_2O (рис. 1, а). Он может перемещаться в запрещенной зоне (см. рис. 1, б, в), переводя водный теплоноситель в состояние восстановителя ($\varepsilon_F \rightarrow \varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}$) или окислителя ($\varepsilon_F \rightarrow \varepsilon_{\text{OH}^-}$) [12].

Возникающие при этом равновесные радикалы H_3O , OH в зонной теории интерпретируются как занятый электроном (—) и потерявший электрон ($\cdot\cdot\cdot$) носитель локальных энергетических уровней $\varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и $\varepsilon_{\text{OH}^-}$ согласно классическому распределению Максвелла—Больцмана для пропорций $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_3\text{O}]$, $[\text{OH}]/[\text{OH}^-]$ [13]:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_3\text{O}] = \exp[(\varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+} - \varepsilon_F)/k_B T]; \quad (4)$$

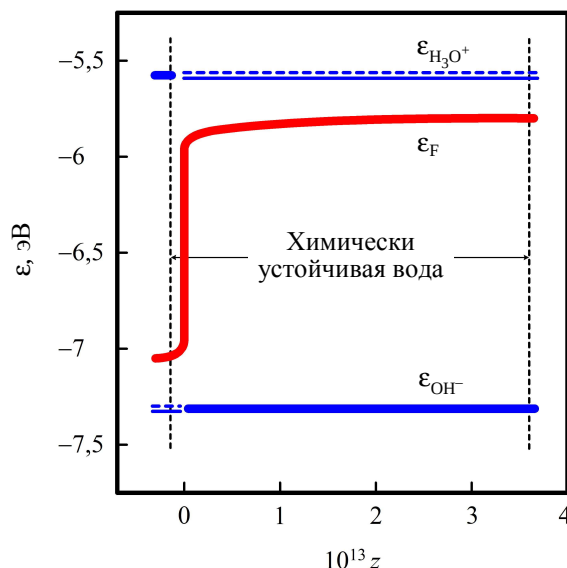
$$[\text{OH}]/[\text{OH}^-] = \exp[(\varepsilon_{\text{OH}^-} - \varepsilon_F)/k_B T], \quad (5)$$



Р и с. 1. Энергия электрона ε в зонной структуре жидкой воды стехиометрического состояния H_2O с уровнем Ферми ε_F (—) посередине запрещенной зоны (а), восстановленной воды с уровнем Ферми ε_F (—) около $\varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}$ (.....) (б), окисленной воды с ε_F (—) около $\varepsilon_{\text{OH}^-}$ (.....) (в): ■ — валентная зона; □ — зона проводимости; — — занятые электроном уровни гидроксония $\varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и гидроксида $\varepsilon_{\text{OH}^-}$; — вакантные уровни

где k_B — постоянная Больцмана; $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ М; T — температура. Причем концентрация радикалов $[\text{H}_3\text{O}]$, $[\text{OH}]$ в химически устойчивой воде при 300 К не превышает $2 \cdot 10^{-11}$ и $7 \cdot 10^{-13}$ М соответственно [7].

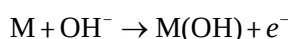
На рис. 2 видно, что уровень Ферми ε_F , соответствующий этим предельным значениям,



Р и с. 2. Зависимость уровня Ферми ε_F (—) нейтральной (рН 7) воды нестехиометрического состояния H_2O_{1-z} от индекса z при 300 К: --- — граница химической устойчивости жидкой воды; — — занятый электроном локальный уровень гидроксония $\varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и гидроксида $\varepsilon_{\text{OH}^-}$; — вакантные уровни

достигается гораздо раньше: при незначительном отклонении $|z| < 10^{-14}$ воды H_2O_{1-z} от стехиометрического состава, где индекс z выражается формулой $z = 0,018\{[H_3O] - [OH]\}$ [7]. Поэтому малая добавка окислителя или восстановителя в чистую воду легко изменит положение уровня Ферми ϵ_F в запрещенной зоне, если водная среда будет обмениваться электроном с вводимой примесью. Это означает, что в запрещенной зоне есть новый электронный уровень и его локальным носителем является ион этой примеси, поскольку равновесный электрон не может свободно существовать в водной среде — он должен заселять разрешенный энергетический уровень в запрещенной зоне [10].

Электрохимическое получение гидроксильных радикалов. Обычно радикалы $[OH]$ образуются на аноде электрохимической ячейки [2]

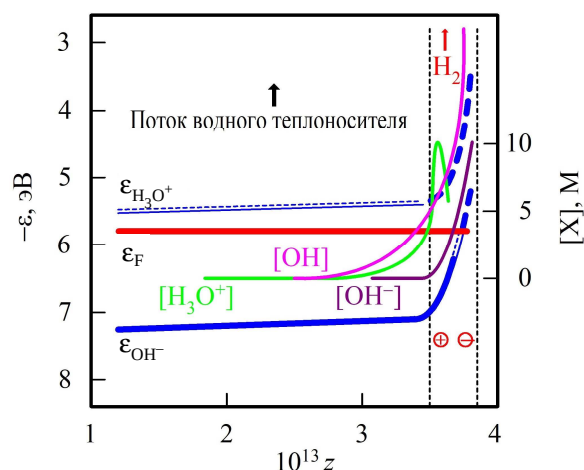
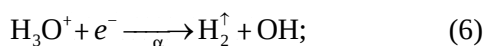


из анионов гидроксида $[OH^-]$, рожденных на катоде вместе с газообразным водородом по реакции (2). Поэтому электрохимическая обработка водных сред сосредоточивается на анодном окислении удаляемых микропримесей [3].

Под действием напряжения ~ 2 В в электрохимической ячейке с почти равновесным анодом из металлического войлока и сильно поляризованным катодом из металлических спиц около последнего в вязком подслое водного теплоносителя образуется двойной электрический слой вследствие очевидного условия [7]

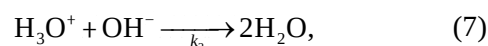
$$[H_3O^+]_c f_c \frac{d\epsilon_{H_3O^+}}{dz} \Big|_c = [H_3O^+]_a f_a \frac{d\epsilon_{H_3O^+}}{dz} \Big|_a,$$

где $f_a \gg f_c$ — удельная площадь поверхности разветвленного анода a и компактного катода c , 1/дм; производная $d\epsilon_{H_3O^+}/dz$ определяет градиент электрического потенциала в ячейке (рис. 3). В таком случае катионы гидроксония $[H_3O^+]$ фактически формируют анод двойного слоя, где происходят параллельные электрохимические реакции (2), (3). Последние следует дополнить прямым разрядом катода



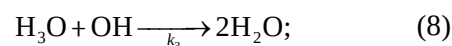
Р и с. 3. Уровень Ферми ϵ_F (—) водного теплоносителя в электрохимической ячейке с разностью потенциалов ~ 2 В на равновесном аноде из стального войлока и сильно поляризованном катоде из металлических спиц с двойным электрическим слоем (+ —); — занятый электроном локальный уровень гидроксония $\epsilon_{H_3O^+}$ и гидроксида ϵ_{OH^-} ; ... — вакантные уровни; —, —, — молярная доля $[H_3O^+]$ катионов гидроксония, анионов $[OH^-]$ гидроксида, гидроксильных радикалов $[OH]$ соответственно

реакцией слияния ионов

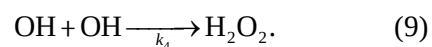


блокирующей выход анионов гидроксида $[OH^-]$ из двойного электрического слоя (см. рис. 3);

реакцией стока радикалов $[H_3O] \sim 10^{-11}$ М из водного теплоносителя в двойной слой



реакцией слияния гидроксильных радикалов



Параллельные реакции (1)–(3), (6)–(9), контролирующие в двойном слое молярную долю $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, $[OH]$, описываются системой кинетических уравнений [14]:

$$\frac{d[H_3O^+]}{dt} = \frac{I[H_2O]}{N_A |e^-|} - \alpha \frac{I[H_3O^+]}{N_A |e^-|} - (k_1 + k_2)[OH^-][H_3O^+]; \quad (10)$$

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = \frac{I[H_2O]}{N_A |e^-|} - \alpha \frac{I[H_3O^+]}{N_A |e^-|} - (k_1 + k_2)[OH^-][H_3O^+]; \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = 2k_1[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] - k_3[\text{H}_3\text{O}][\text{OH}] - 2k_4[\text{OH}]^2 - \frac{I[\text{H}_2\text{O}]}{N_A |e^-|} + \alpha \frac{I[\text{H}_3\text{O}^+]}{N_A |e^-|}, \quad (12)$$

где I — плотность тока в гальванической ячейке, А/л; N_A — число Авогадро; $|e^-|$ — модуль заряда электрона; $\alpha \leq 1$ — вероятность реакции (6); k_1, k_2, k_3, k_4 — константа скорости прямой реакции (3), (7), (8), (9) соответственно, 1/с.

Стационарное решение задачи (10)—(12) принимает вид:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]; \quad (13)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{I[\text{H}_2\text{O}]}{(k_1 + k_2)N_A |e^-|} + \left(\frac{\alpha I}{2(k_1 + k_2)N_A |e^-|}\right)^2} - \frac{\alpha I}{2(k_1 + k_2)N_A |e^-|}; \quad (14)$$

$$[\text{OH}] = \sqrt{\frac{(k_1 - k_2)[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{2k_4} + \frac{k_3^2[\text{H}_3\text{O}]^2}{16k_4^2}} - \frac{k_3[\text{H}_3\text{O}]}{4k_4}. \quad (15)$$

Обсуждение результатов. Решения (13) и (14) очевидны из-за общего вида уравнений (10) и (11). Решение (15) также не вызывает сомнений как непосредственно следующее из формул (13) и (14).

Учитывая, что $[\text{H}_2\text{O}] = 55,6$ М, и вводя мощность внешнего (электронного) источника радикалов $J \equiv I/N_A |e^-|$, преобразуем решение (14) к виду

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{J[\text{H}_2\text{O}]}{(k_1 + k_2)}} \left(\sqrt{1 + \frac{\alpha^2 J}{4(k_1 + k_2)[\text{H}_2\text{O}]}} - \frac{\alpha}{2} \sqrt{\frac{J}{(k_1 + k_2)[\text{H}_2\text{O}]}} \right). \quad (16)$$

При $I = 1$ А/л имеем в двойном электрическом слое поток ионов $J \sim 10^{-5}$ М/с. Поскольку подвижность электронов на локальных уровнях существенно выше подвижности ионов в воде, имеем $k_1 \gg k_2 \sim k_3 \sim k_4$. Кроме того, при сильной поляризации катода $\varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+} - \varepsilon_F = 2,3$ эВ и $\varepsilon_{\text{OH}^-} - \varepsilon_F = 0,6$ эВ (см. рис. 3). Тогда из формул

(4), (5) следует равновесная пропорция: $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_3\text{O}] \sim 3 \cdot 10^{38}$, $[\text{OH}]/[\text{OH}^-] \sim 10^{10}$ при 300 К, т.е. в двойном слое нет радикалов $[\text{H}_3\text{O}]$, анионы $[\text{OH}^-]$ неравновесны при любой концентрации радикалов $[\text{OH}]$, что активирует реакции (3), (7), (8). При этом реакция (9) может быть частично подавлена, поскольку гидроксильные радикалы $[\text{OH}]$ равновесны в двойном слое. Поэтому формулы (15), (16) можно упростить:

$$[\text{OH}] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{H}_3\text{O}^+];$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}] = \sqrt{J/k_1[\text{H}_2\text{O}]} \left(1 - \alpha/2\sqrt{J/k_1[\text{H}_2\text{O}]} \right). \quad (17)$$

Согласно реакции (1) ионный поток J определяется диффузионным выходом гидроксильных радикалов $[\text{OH}]$ из двойного слоя, т.е. $J = Df_c[\text{OH}]/h$, где h — толщина этого слоя на катоде, дм. Отсюда формула (17) преобразуется к виду

$$[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}] = \sqrt{Df_c/hk_1} \sqrt{[\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}]} \times \left(1 - \frac{\alpha\sqrt{Df_c/hk_1}}{2} \sqrt{[\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}]} \right).$$

Вводя $k_0 \equiv Df_c/h \ll k_1$ — константу скорости выхода из двойного слоя радикалов $[\text{OH}]$, получим для определения концентрации $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$ и $[\text{OH}]$ выражения

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{\sqrt{k_0^2/2k_1k_4}}{(1 + \alpha\sqrt{k_0^2/8k_1k_4})^2} [\text{H}_2\text{O}]; \quad (18)$$

$$[\text{OH}] = \frac{k_0/2k_4}{(1 + \alpha\sqrt{k_0^2/8k_1k_4})^2} [\text{H}_2\text{O}]. \quad (19)$$

Из формул (18), (19) следует, что в верхнем пределе $\alpha = 1$, $k_0 \sim k_4$ концентрация гидроксильных радикалов $[\text{OH}]$ в двойном слое может достигать 20 М (см. рис. 3), концентрация анионов гидроксида $[\text{OH}^-]$ будет в 10 раз меньше.

Таким образом, получение гидроксильных радикалов в электрохимической ячейке, имеющей сильно поляризованный катод и квазиравновесный анод на адсорбционном фильтре (см. рис. 3), может запустить механизм интенсивного извлечения радионуклидов из водного теплоносителя возобновляемой поверхностью окисляемого анода с послойным удержанием в твердой матрице растущего оксида.

Выводы. В электрохимической ячейке с равновесным анодом из металлического войлока (сорбционный фильтр) и сильно поляризованным катодом (из металлических спиц) катионы гидроксония $[H_3O^+]$ и анионы гидроксида $[OH^-]$ формируют двойной электрический слой $[H_3O^+]||[OH^-]$ в вязком подслое водного теплоносителя около поверхности катода.

При электрическом потенциале на катоде, допускающем электронный обмен между этими ионами, двойной слой становится мощным источником гидроксильных радикалов $[OH]$, химически активных за его пределами.

В потоке водного теплоносителя через такой адсорбционный фильтр будет реализован механизм интенсивного извлечения радионуклидов адсорбцией на возобновляемой поверхности анода из металлического войлока, непрерывно окисляемого гидроксильными радикалами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Harvey D.** Modern Analytical Chemistry. NY: McGraw-Hill, 2000.
2. **Wang J., Xu L.** Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. — Critical Rev. Environ. Sci. Techn., 2012, v. 42, p. 251—325.
3. **Zhou H., Smith D.** Advanced technologies in water and wastewater treatment. — J. Environ. Engng Sci., 2002, v. 1, p. 247—264.
4. **Gamal A.** Comparative efficiencies of the degradation of C.I. Mordant Orange 1 using UV/H₂O₂, Fenton, and photo-Fenton processes. — Life Sci. J., 2010, v. 7, № 4, p. 51—59.
5. **Bauer R., Fallmann H.** The photo-Fenton oxidation — a cheap and efficient wastewater treatment method. — Res. Chem. Intermed., 1997, v. 23, № 4, p. 341—354.
6. **Deng Y., Zhao R.** Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. — Current Pollution Reps., 2015, v. 1, p. 167—176.
7. **Shimkevich A.** The Basics of Electrochemical Modifying of Liquid Dielectrics. Dusseldorf: LAMBERT Academic Publ., 2017.
8. **Laasonen K., Sprik M., Parrinello M., Car R.** Ab initio liquid water. — J. Chem. Phys., 1993, v. 99, p. 9080—9089.
9. **Couto P., Guedes R., Costa-Cabral B.** The density of states and band gap of liquid water by sequential Monte Carlo and quantum mechanics calculations. — Brazilian J. Phys., 2004, v. 34, № 1, p. 42—47.
10. **Bernas A., Ferradini C., Jay-Gerin J.** On the electronic structure of liquid water: facts and reflections. — Chem. Phys., 1997, v. 222, p. 151—160.
11. **Shimkevich A.** Electrochemical view of the band gap of liquid water for any solution. — World J. Condensed Matt. Phys., 2014, v. 4, p. 243—249.
12. **Shimkevich A.** On performance capabilities of alkaline anolyte in wastewater management. — In: Proc. Intern. Conf. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. Japan, 2014, v. 2, p. 882—893.
13. **Kittel Ch., Kroemer H.** Thermal Physics. San Francisco: W.H. Freeman, 1980.
14. **Черепанов В.А., Аксенова Т.В.** Химическая кинетика. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2016.

Поступила в Редакцию 19.01.23

УДК 621.039

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАДИАЦИОННОГО ОБСЛЕДОВАНИЯ ВЫВОДИМОГО ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ БЛОКА АС

Грязнов А.С., Иванов Е.А., Коротков А.С., Селькин С.С., Сухих Л.Э., Шаров Д.А.

(АО «ВНИИАЭС», г. Москва)

e-mail: askorotkov@vniiaes.ru

В настоящее время планируются и проводятся работы по подготовке к выводу и выводу АЭС из эксплуатации. Так, получена лицензия на вывод из эксплуатации первых двух блоков Нововоронежской АЭС, остановлены и готовятся к выводу из эксплуатации третий блок Нововоронежской АЭС, блоки Белоярской, Ленинградской, Билибинской и Курской АЭС.

Важным этапом подготовки блока АС к выводу из эксплуатации является комплексное инженерное и радиационное обследование, цель

которого состоит в получении информации о текущем состоянии блока, достаточной для разработки проекта вывода из эксплуатации. Опыт проведения таких обследований получен специалистами АО «ВНИИАЭС» на первых двух блоках Нововоронежской АЭС (2019—2020 гг.) и особенно блоках первой очереди Ленинградской АЭС (2021—2022 гг.).

В настоящей статье анализируются нормативные требования к радиационному обследованию блоков АС, находящихся на разных эта-