

$$\frac{\Delta F}{F} = \sqrt{\left(\frac{2\delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\delta(S(0) - 2qI)}{S(0) - 2qI}\right)^2 + \left(\frac{2\delta\beta_{эф}}{\beta_{эф}}\right)^2}.$$

Ошибка определения заряда в детекторе ($q = 0,76 \cdot 10^{-15}$) равна $\sim 10\%$. Однако она не вносит заметного вклада в суммарную погрешность, так как произведение $2qI$ было мало по сравнению с $S(f_0)$ (на всех уровнях мощности отношение $2qI/S(f_0)$ составляет менее 0,2 вследствие высокой эффективности нейтронного детектора). С учетом всех составляющих относительная погрешность определения абсолютной мощности составила 6—9%.

Полученные значения абсолютной мощности в пределах ошибок измерений согласуются с ходом показаний штатного токового измерителя мощности.

Время проведения каждого эксперимента занимает ~ 30 мин, обработка результатов измерений, т.е. получение абсолютной мощности — не более нескольких минут.

Следует отметить, что модифицированный частотный метод определения абсолютной мощности реактора является пассивным, т.е. не требует вмешательства в режим работы установки, а это является несомненным достоинством данной методики. Кроме того, он применим и к быстрым реакторам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bennett E. The rice formulation of pile noise. — Nucl. Sci. Engng, 1960, v. 8, p. 53—56.
2. Schroder R. Bestimmung der Reactorleistung mit Hilfe der Reactorrauschens. — Nukleonik, 1967, Hf. 4, S. 227—229.
3. Могильнер А.И., Швецов Д.М., Морозов С.А. и др. Измерение абсолютной мощности реактора и эффективного выхода запаздывающих нейтронов. — Вопросы физики ядерных реакторов, 1968, вып. 1, с. 166—170.
4. Уриг Р. Статистические методы в физике ядерных реакторов. М.: Атомиздат, 1974.

Поступила в Редакцию 25.08.2000

УДК 661.879.94

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПЛУТОНИЯ

*Царенко И.А., Серик В.Ф., Титов В.В. (РНЦ «Курчатовский ин-т»),
Акишин В.С., Хохлов В.А. (Сибирский химический комбинат)*

Плутоний — наиболее химически активный металл актиноидной группы, который заметно корродирует на воздухе. В то же время он является высокотоксичным и дорогостоящим материалом. Поэтому переработка плутонийсодержащих материалов представляется актуальной с точки зрения как экономической, так и охраны окружающей среды.

Раньше внимание к этой проблеме объяснялось стремлением увеличить сроки сохранности металлического плутония [1]. Сегодня больший интерес представляет поиск возможных вариантов его использования, прежде всего способов перевода в удобную для дальнейшего передела химическую форму [2]. Это может быть растворение в минеральных кислотах, фторирование или хлорирование металла.

Самостоятельный научный и практический интерес представляет окисление металлического плутония и его сплавов с образованием реакционноспособных оксидов, пригодных для различных схем переработки.

Исследованию получения порошков оксидов из металлического плутония посвящена настоящая статья.

Эксперименты по получению порошков оксидов из металлического плутония проводили на установке, представленной на рис. 1. Она состояла из ячейки, специально изготовленной для дифференциального термического анализа, задатчика температуры, обеспечивающего линейную скорость нагрева образцов в ячейке или работу в изотермическом режиме, датчиков перепада давления, газовых коммуникаций из нержавеющей стали для подачи в ячейку различных газов и их смесей, вакуумных коммуникаций для работы при пониженном давлении и отвода из ячейки газообразных продуктов взаимодействия, двухкоординатного самописца.

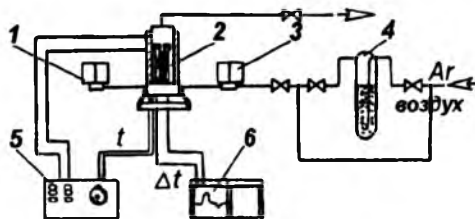


Рис. 1. Схема установки: 1 — датчик давления; 2 — ячейка для дифференциального термического анализа; 3 — датчик перепада давления; 4 — азотная ловушка; 5 — задатчик температуры; 6 — самописец

Ячейка (рис. 2) представляла собой вакуумную камеру из нержавеющей стали, внутри которой посредством электрической печи сопротивления мощностью 300 Вт создавались условия равномерного нагрева зоны, где находились тигли с исследуемым веществом и веществом сравнения. Тигли изготовлены из никеля или нержавеющей стали, в их нижней части сделано специальное гнездо для ввода спая дифференциальной термопары. В центральной части ячейки находилась хромель-алюмелевая термопара в нержавеющей чехле, которая подключена к задатчику температуры, регулирующему нагрев внутреннего объема от 20 до 600 °С с погрешностью 0,5°. В ячейке можно было создавать любую газовую среду для изучения химических реакций типа газ—твердое в статических или динамических условиях при пониженном давлении.

Для работы использовали образцы металлического плутония с частично окисленной атмосферным воздухом поверхностью, форма которых была близка к шаровидной. Изменение массы исследуемых образцов регистрировали на аналитических весах с погрешностью 10^{-5} г.

Эксперименты проводили в два этапа. На первом образцы металлического плутония подвергали воздействию различных газовых смесей (воздуха, влажного воздуха, влажного аргона) при нормальном или пониженном давлении и постоянной скорости нагрева с непрерывной записью сигнала теплового эффекта взаимодействия металлического плутония с газом в координатах ΔT (мВ) от t (мин). На втором этапе образцы плутония окисляли воздухом, влажным воздухом и влажным аргоном в стационарных условиях ($P, T = \text{const}$) при разном давлении и температуре. Затем определяли реакционную способность полученных порошков оксидов плутония в процессах фторирования, хлорирования и растворения в азотной кислоте, т.е. в тех процессах, которые реально могут использоваться на следующих после вскрытия металла стадиях переработки.

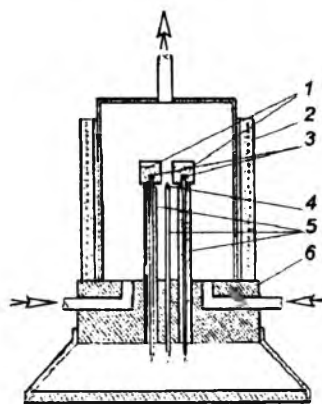
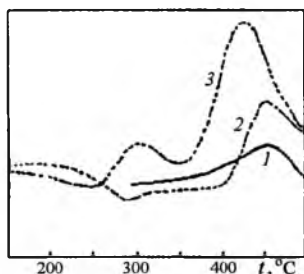
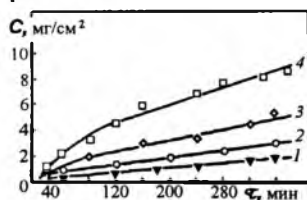


Рис. 2. Схема ячейки: 1 — тигли; 2 — печь нагрева; 3 — спай дифференциальной термопары; 4 — термопара задатчика температуры; 5 — керамические чехлы термопар; 6 — корпус ячейки

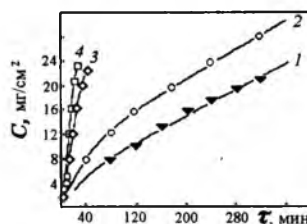
На первом этапе были проведены эксперименты по окислению образцов металлического плутония сухим воздухом при разном давлении. Результаты экспериментов в виде кривых дифференциального термического анализа представлены на рис. 3. Хорошо видно, что скорость и температура начала процесса для металлического плутония, покрытого оксидной пленкой, сильно зависят от давления газовой среды. Металл с механически очищенной поверхностью начинает активно окисляться уже при 250 °С. С ростом температуры процесс заметно ускоряется.



Р и с. 3. Окисление плутония при 115 (1), 530 (2), 760 мм рт. ст. (3)



Р и с. 4. Окисление плутония влажным воздухом (▼, ◇) и влажным аргонном (○, □) при 250 °C, 380 мм рт. ст. (1, 2) и 300 °C, 380 мм рт. ст. (3, 4) соответственно



Р и с. 5. Окисление плутония влажным воздухом (▼, ◇) и влажным аргонном (○, □) при 350 °C, 380 мм рт. ст. (1, 2) и 400 °C, 380 мм рт. ст. (3, 4) соответственно

Скорость окисления металлического плутония влажным воздухом также зависит от давления газа, но при этом отмечены два характерных пика: первый в области 250—350 °C, второй — 375—450 °C, свидетельствующих, что скорость процесса нелинейно зависит от температуры в силу изменяющегося механизма окисления.

Во многих работах, например, [3—5] отмечалось, что скорость коррозии металлического плутония и его сплавов значительно возрастает с увеличением влажности газовой среды и достигает максимума для плутония с влажными инертными газами. Это означает, что механизм окисления парами воды отличается от механизма окисления кислородом. Скорость процесса в целом при этом увеличивается.

Взаимодействие плутония с влажным воздухом и влажным аргонном показано на рис. 4, 5. Эти процессы хорошо описывает комбинация параболического и линейного уравнений [4]. Параболическое уравнение процесса имеет вид $x = k\tau^{1/2} + c$, где x — количество прореагировавшего вещества, мг/см²; τ — время, мин; k — параболическая константа скорости, мг/(см²·мин^{1/2}); c — константа, связанная с временем индукции; линейное уравнение $x = k\tau + c$, где k — линейная константа скорости, мг/(см²·мин).

При 250, 300 и 350 °C на начальной стадии окисления (80—100 мин) наблюдается параболический участок, переходящий в линейную область (общее время окисления до 360 мин). По-видимому, в начальный период скорость процесса лимитирована диффузией окислителя через тонкую плотную оксидную пленку, покрывающую поверхность металла. При 400 °C окисление имеет более сложный характер: парабола—прямая линия—парабола. Увеличение скорости процесса обусловлено не столько температурой, сколько изменением состава и структуры образующихся оксидов.

Как показано в работе [6], при температуре ниже 400 °C без избытка кислорода образуются нестехиометрические оксиды состава PuO_{2-x} , ниже 300 °C — смесь $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ и $\text{PuO}_{1,98}$, выше 300 °C — смесь кубической $\text{PuO}_{1,61}$ и $\text{PuO}_{1,98-x}$. Выше 350 °C существует равновесие гексагонального Pu_2O_3 и кубического $\text{PuO}_{1,61}$.

При 400 °C в отличие от более низкой температуры на начальной стадии (около 10 мин) наблюдается ускорение (обратная парабола), которое связано с фазовым переходом, приводящим к разрушению оксидной пленки и исключению диффузионной составляющей процесса. Линейная стадия процесса аналогична таковой для 250—350 °C, параболический участок для $\tau > 25\text{—}30$ мин соответствует общему уменьшению скорости, которое определяется существенным сокращением размеров образца плутония.

Данные о параболической и линейной константе скорости реакции для всех температурных условий окисления приведены в табл. 1.

Энергия активации параболической и линейной скоростей процесса может быть рассчитана по уравнению Аррениуса $k^2 = A \exp(-E/RT)$ и $k = A \exp(-E/RT)$. Это удобно сделать графическим путем, представляя данные в координатах соответственно $2\ln(k)$ от $1/T$ и $\ln(k)$ от $1/T$ (рис. 6).

Т а б л и ц а 1. Константы скорости окисления плутония

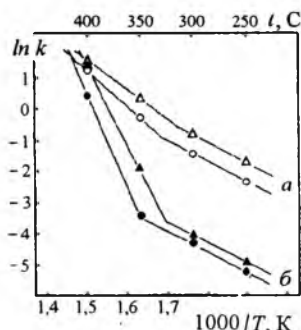
Температура, °С	Тип окислителя с 5% Н ₂ О	Константа скорости	
		параболическая, мг/(см ² ·мин ^{1/2})	линейная, мг/(см ² ·мин)
250	Воздух	0,0074	0,0061
250	Аргон	0,033	0,0078
300	Воздух	0,055	0,015
300	Аргон	0,20	0,018
350	Воздух	1,1	0,037
350	Аргон	2,2	0,15
400	Воздух	12	1,6
400	Аргон	20	3,8

Энергия активации параболического процесса окисления имеет два значения. При окислении влажным воздухом при 250—350 °С она равна 28,5 ккал/моль, влажным аргонном — 30 ккал/моль. Эти значения близки к 29,2 ккал/моль, полученным в том же температурном диапазоне при окислении нелегированного плутония [7]. В диапазоне 350—400 °С изменяется механизм окисления, отсюда и энергия активации — 60 и 53,7 ккал/моль при окислении влажным воздухом и влажным аргонном соответственно. Эти данные отличаются от энергии активации для нелегированного плутония в тех же условиях (38 ккал/моль [7]), что, по-видимому, связано со свойствами исходного плутония.

Формирование оксидного слоя на поверхности металла соответствует переходу процесса из параболической области в линейную. Энергия активации линейного процесса окисления также изменяется в области 325—350 °С (см. рис. 5). При 250—350 °С для окисления плутония влажным воздухом линейная энергия активации равна 18,9 ккал/моль, для влажного аргона — 14 ккал/моль. При 350—400 °С энергия активации значительно возрастает и составляет 40 и 44 ккал/моль для влажного воздуха и влажного аргона соответственно. Полученные данные в диапазоне 350—400 °С выше приводимых [7] для окисления нелегированного плутония.

Параболический закон окисления соответствует неустановившемуся характеру процесса, в частности, это отмечается, когда оксидная пленка на поверхности плутония разрушается при фазовом переходе выше 350 °С или когда изменяется толщина слоя оксида, образующегося на поверхности плутония.

Линейный закон окисления указывает на установившийся характер процесса, одна из стадий которого определяет скорость процесса в целом. В рассматриваемом случае эта стадия имеет первый порядок по веществу. Полученная энергия активации позволяет сделать вывод о том, что при температуре ниже 350 °С процесс протекает в диффузионной или переходной (между диффузионной и кинетической) области, когда диффузия окислителя через слой оксида к поверхности плутония определяет скорость процесса в целом или существенно на нее влияет. При температуре выше 350 °С фазовые переходы между различными модификациями промежуточных оксидов приводят к разрушению плотного оксидного слоя и переходу процесса в чисто кинетическую область. Здесь его скорость определяется скоростью окисления низших оксидов плутония (PuO и Pu₂O₃), которые могут образовываться как при окислении плутония в условиях недостатка кислорода, так и при взаимодействии диоксида на поверхности плутония с ним самим.



Р и с. 6. Зависимость от температуры параболической (а) и линейной констант скорости окисления (б) плутония влажным воздухом (○, ●) и влажным аргонном (Δ, ▲)

Исследование окисления металлического плутония влажным воздухом и влажным аргоном в диапазоне 250—400 °С показало, что оно описывается параболой в переходной области и имеет первый порядок при установившемся режиме. При 325—350 °С происходит изменение механизма взаимодействия, связанное с образованием промежуточных оксидов (PuO и Pu_2O_3) на поверхности металлического плутония. Ниже 325—350 °С процесс протекает преимущественно в диффузионной или переходной области, выше этой температуры — в кинетической.

Получены следующие зависимости скорости окисления от температуры: параболические константы скорости реакции при температуре ниже 350 °С во влажном воздухе $6 \cdot 10^9 \exp(-28\,500/RT)$, влажном аргоне $1,1 \cdot 10^{11} \exp(-30\,000/RT)$, линейные константы соответственно $4,8 \cdot 10^5 \exp(-18\,900/RT)$ и $6,1 \cdot 10^3 \exp(-14\,000/RT)$. Соответственно при температуре выше 350 °С параболические константы равны $3,7 \cdot 10^{20} \exp(-60\,000/RT)$ и $5,5 \cdot 10^{18} \exp(-53\,700/RT)$, линейные — $1,6 \cdot 10^{13} \times \exp(-40\,000/RT)$ и $7,3 \cdot 10^{14} \exp(-44\,000/RT)$.

В дальнейшем был проведен гранулометрический анализ характерных образцов оксидов плутония, результаты которого представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Удельная поверхность и гранулометрический состав оксидов плутония

Условия получения оксида	Удельная поверхность, м ² /г	Гранулометрический состав, мкм	Содержание фракций, %	Формула оксида
Ar + H ₂ O (5%), t = 300 °С, P = 380 мм рт. ст. с последующим доокислением на воздухе при 300 °С	1,58	50—10	20	PuO ₂
		10—3	37	
		3—1	11	
		<1	32	
Воздух + H ₂ O (5%), 300 °С, 380 мм рт. ст.	3,67	50—10	18	PuO ₂
		10—3	35	
		3—1	27	
		<1	20	
Ar + H ₂ O (5%), 400 °С, 380 мм рт. ст.	7,33	50—10	15	PuO _{1,93}
		10—3	27	
		3—1	21	
		<1	37	

Наибольшей удельной поверхностью и соответственно реакционной способностью обладают оксиды, полученные при взаимодействии металлического плутония с влажным аргоном. Реакционную способность порошков оксидов проверяли путем их растворения в азотной кислоте, а также фторирования и хлорирования.

Хорошо известно, что растворимость и реакционная способность диоксида плутония, полученного прямым окислением кислородом, находится в обратной зависимости от температуры получения. В то же время полученные в присутствии влаги порошки диоксида плутония имели наибольшую удельную поверхность при самой высокой температуре получения. Действительно, эксперименты показали, что оксиды плутония нестехиометрического состава, образующиеся в присутствии влажного аргона, лучше растворяются в 8 и 12 н азотной кислоте, чем оксиды, приготовленные традиционными способами, например, прокалкой оксалата плутония при 450 °С. Те же оксиды, полученные с влажным аргоном, показали хорошую реакционную способность при взаимодействии с молекулярным и атомарным фтором уже при комнатной температуре и давлении 20 мм рт. ст.

Более высокую реакционную способность оксиды плутония, синтезированные в атмосфере влажного аргона и влажного воздуха, проявили также при хлорировании по традиционной методике в присутствии четыреххлористого углерода.

Исследование процессов получения порошков оксидов из металлического плутония показало, что его взаимодействие с влажным воздухом или влажным аргоном при 300—400 °С и давлении 300—400 мм рт. ст. позволяет получать мелкодисперсные высокореакционноспособные порошки оксидов плутония, пригодные для использования в процессах дальнейшей переработки, включая растворение в азотной кислоте, фторирование и хлорирование. Порошки оксидов нестехиометрического состава, приготовленные путем окисления плутония влажным аргоном, обладали большей реакционной способностью, чем полученные при его взаимодействии с влажным воздухом. Те и другие превосходили по реакционной способности диоксид плутония, полученный при окислении плутония кислородом воздуха, а также оксалатный диоксид плутония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плутоний. Справочник. Под ред. О. Вика. Пер. с англ. Т. 2. М.: Атомиздат, 1971.
2. Гребенкин К.Ф., Зуев Ю.Н., Лохтин Л.Н. и др. Синтез трифторида плутония из оружейного плутония как потенциального топлива для оружейных реакторов. — Атомная энергия, 1997, т. 83, вып. 2, с. 140—148.
3. Stakebake J. The high temperature oxidation of plutonium-3.3 a/o gallium. — J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, № 3, p. 460—465.
4. Stakebake J. Atmospheric oxidation of Pu-1wt % Ga in the temperature range 150—500 °C. — J. Less-Common Metals, 1986, v. 123, p. 185—197.
5. Stakebake J., Lewis L. Oxidation of Pu-1wt % Ga in nitrogen/5,5% oxygen atmospheres. — J. Nucl. Mater., 1987, v. 148, p. 115—120.
6. Gardner E., Markin T., Street R. The plutonium oxygen phase diagram. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, v. 27, p. 541—551.
7. Schnizlein J., Fischer D. The kinetics of oxidation of plutonium metal and a plutonium-3.4 a/o aluminium alloy at temperatures from 140 to 550 °C. — J. Electrochem. Soc., 1967, v. 114, № 1, p. 23—29.

Поступила в Редакцию 5.04.2000

УДК 621.039.75.16

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ ПРИ ГЛУБИННОМ ЗАХОРОНЕНИИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОЭТАПНОГО УДАЛЕНИЯ

*Косарева И.М., Савушкина М.К., Архипова М.М. (Институт физической химии РАН),
Волин Ю.М., Кабакчи С.А. (ГНЦ РФ—НИФХИ им. Л.Я. Карпова),
Лебедев В.А., Ахунов В.Д., Борзунов А.И., Раков Н.А., Кудрявцев Е.Г.
(Минатом РФ)*

В работе [1] описана математическая модель глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов и компьютерная программа HEAT для расчета температурного поля в пласте-хранилище, содержащем удаленные отходы. Верификация программы была проведена путем сравнения расчетных данных с опубликованными результатами натурных наблюдений при одноэтапном удалении отходов [2]. Результаты работы [1] показали, что даже упрощенная сферически симметричная модель их расположения в пласте, не учитывающая естественного движения пластовой жидкости, достоверно отражает пространственно-временное распределение температуры и влияние на него закачки холодной воды — технологического приема, позволяющего регулировать температуру в прифилтровой зоне.