

Т а б л и ц а 5. Результаты расчетной оценки основных показателей технологического процесса обезвреживания жидких отходов для достижения допустимой концентрации ^{137}Cs в водно-солевом растворе

Содержание основных компонентов отходов и показатели технологического процесса	Растворы		Концентраты
	низкосолевые	среднесолевые	
Солесодержание, г/л	До 2	До 15	До 200
Начальная активность ^{137}Cs , Бк/л	10^6	10^7	10^8
Число адсорбентов, необходимых для понижения активности ^{137}Cs ниже допустимой в воде	2	3	2
Ресурс адсорбентов в колоночных объемах	1000 (1-й), 750 (2-й)	1000 (1-й), 1000 (2-й), 750 (3-й)	50 (1-й), 300 (2-й)
Суммарный расход клиноптилолита, кг/м ³	1,9	2,7	18,4
Суммарный коэффициент очистки	10^4	10^5	10^6
Объем геоцементита после переработки 1 м ³ жидких отходов, м ³	0,002	0,003	0,025
Активность геоцементита, Бк/кг	$3 \cdot 10^9$	$3,5 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
Кратность сокращения объема жидких отходов при обезвреживании	500	330	40

Солевые растворы жидких отходов после извлечения из них цезия и стронция становятся нерадиоактивными или слаборадиоактивными, что значительно облегчит дальнейшее обращение с ними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляков А.С., Масанов О.Л., Захарова К.П. и др. Цементирование радиоактивных солевых концентратов. — Атомная энергия, 1994, т. 77, вып. 6, с. 468—470.
2. Коновалов Э.Е., Ластов А.И., Малумян И.В. и др. Иммобилизация радиоактивных отходов отверждением в геоцементитные камни. — В сб.: Радиозокологические проблемы в ядерной энергетике и при конверсии производства. Обнинский симпозиум XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 31 мая—5 июня 1993 г. Доклады ГНЦ РФ — ФЭИ, ч. 1. Обнинск, 1994, с. 273—280.
3. Комаревский В.М., Степанец О.В., Шарыгин Л.М. и др. Эффективность очистки жидких радиоактивных отходов неорганическими гранулированными сорбентами. — Атомная энергия, 1995, т. 79, вып. 6, с. 419—422.
4. Корнилович Б.Ю. Охрана водного бассейна от радиоактивных загрязнений с использованием модифицированных природных сорбентов. — В сб.: Радиозокологические проблемы в ядерной энергетике и при конверсии производства. Рефераты докладов. Обнинск, ГНЦ РФ — ФЭИ, 1993, т. 2, с. 104.
5. Никифоров А.С., Жихарев М.И., Землянухин В.И. и др. Обращение с радиоактивными отходами АЭС и регенерации отработавшего ядерного топлива. — Атомная энергия, 1981, т. 50, вып. 2, с. 128—136.
6. Тарасевич Ю.И. Кристаллохимический принцип избирательности природных цеолитов к крупноразмерным катионам. — Химия и технология воды, 1989, т. 11, № 4, с. 305—310.
7. Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания. ГОСТ 29114-91. М.: Изд-во стандартов, 1992.

Поступила в Редакцию 3.09.97

УДК 621.039.733

ПОВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ УПАРИВАНИЯ АЗОТНО-КИСЛЫХ РАФИНАТОВ

*Жирнов Ю.П., Жихарев М.И., Чиликин А.Я., Короткова Т.П.
(ГНЦ РФ — ВНИИНМ им. А.А. Бочвара)*

Азотно-кислые рафинаты, образующиеся при экстракционной переработке отработавшего ядерного топлива, обычно упаривают, из получаемых при выпарке соковых паров регенерируют азотную кислоту ректификацией [1]. Рафинаты могут содержать

органические вещества, которые попадают в них в результате растворения и уноса экстрагента и технологических добавок (в качестве комплексообразователей и восстановителей). Обычно в условиях упаривания рафинатов органические вещества взаимодействуют с азотной кислотой, некоторые из них одновременно отгоняются с соковым паром, что может повлиять на технологические режимы и качество продуктов упаривания и ректификации. Поэтому представляют практический интерес исследования поведения органических веществ в условиях упаривания рафинатов. Приводимые в статье результаты таких исследований дополняют имеющиеся (см., например, работы [2—4]) или публикуются впервые.

Определяли кинетику взаимодействия органических веществ с азотной кислотой в водных растворах. Изученные области концентрации обусловлены технологической необходимостью. Исследования проводили в стеклянном сосуде с обратным холодильником и электрическим обогревом стенок. К холодильнику подсоединяли вакуумную систему для поддержания заданной температуры кипения раствора, а также систему склянок (емкостей), заполненных насыщенным раствором NaCl для измерения объема выделяющихся газов, растворами NaOH — для поглощения кислых газов (CO_2 и NO_2) и пероксида водорода — для поглощения NO. Концентрацию азотной кислоты определяли алкалометрическим титрованием, органических веществ — по известным методикам.

Взаимодействие молочной и азотной кислот. Концентрацию кислот определяли потенциометрическим титрованием щелочью в водной среде [5] и среде ацетона [6]. Из табл. 1 следует, что взаимодействие азотной и молочной кислот заметно с начальной концентрации первой (X_0) 3,44 моль/л. Оно усиливается с ростом X_0 и m_0 (установлено, что Mn^{2+} и Fe^{3+} также повышают скорость взаимодействия). Реакция заканчивается примерно через 4 ч (X и m становятся постоянными). Для идентификации оставшегося органического вещества после завершения реакции часть раствора отгоняли. В результате получали конденсаты, по анализу которых определяли равновесное распределение содержащегося в них органического вещества между жидкостью и паром (равновесие находили по методике [7]). Состав конденсатов находился в пределах X 0,5—1,4 моль/л, m 0,2—0,3 моль/л. При атмосферном давлении коэффициент распределения органического вещества между паром и жидкостью составил 0,6—1, что оказалось близким к коэффициенту распределения уксусной кислоты, определенному в тех же условиях. Наличие следов уксусной кислоты в конденсатах было подтверждено качественным анализом по методике [8].

Т а б л и ц а 1. Изменение концентрации компонентов азотно-молочно-кислых растворов со временем при температуре кипения $100 \pm 2^\circ\text{C}$

τ	X	m	X	m	X	m	X	m
0	0,96	2,38	3,44	2,92	5,60	2,56	7,31	2,75
2	1,24	2,23	3,27	3,18	4,75	3,42	4,23	1,73
4	1,14	2,33	3,27	3,10	3,47	3,09	3,80	1,42
6	0,96	2,52	2,67	3,05	3,18	3,18	3,29	1,62
12	1,14	2,38	2,58	3,10	3,27	2,85	3,18	1,56

Примечание. Здесь и далее: X , m — концентрация азотной кислоты и органического вещества соответственно, моль/л; τ — время взаимодействия, ч.

Взаимодействие молочной и азотной кислот сопровождалось выделением газа: например, при $m_0 = 0,5$ моль/л и $X_0 = 1$ моль/л выделялось 0,04 л газа на 1 г молочной кислоты, при $X_0 = 4$ моль/л — 0,8 л, $X_0 = 8$ моль/л — 1,6 л. Молекулярная масса

газа (определенная по потере массы раствора и объему газа) составила 50 ± 10 . Часть газа поглощалась щелочью, оставшаяся — пероксидом водорода, что указывало на присутствие CO_2 , NO_2 и NO .

Полученные данные с учетом общих представлений об окислении молочной кислоты [2] позволяют предположить, что реакцию между азотной и молочной кислотами, по-видимому, можно описать уравнением $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + 8\text{HNO}_3 = \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{CO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействие трилона Б с азотной кислотой. Концентрацию трилона Б в азотно-кислых растворах определяли обратным титрованием раствором азотно-кислого то-рия с ксиленоловым оранжевым [9]. Взаимодействием трилона Б с азотной кислотой характеризуется данными табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Изменение концентрации трилона Б со временем в кипящих при $100 \pm 2^\circ\text{C}$ азотно-кислых растворах

τ , ч	X_0 , моль/л			
	0,8	1,67	5,6	10,4
0	0,081	0,081	0,081	0,081
1	0,075	0,064	0,061	0,006
3	0,052	0,047	0,032	0,001
6	0,038	0,020	0,010	—
9	0,010	0,009	0,004	—
12	—	0,004	0,0015	—

В экспериментах концентрация азотной кислоты со временем в отличие от трилона Б не менялась, поскольку был ее избыток. Зависимость $\lg(m/m_0) - \tau$ оказалась линейной, что говорит о первом порядке реакции относительно трилона Б. Константа скорости реакции K_1 возрастает с увеличением концентрации кислоты и температуры кипения (табл. 3). При температуре ниже 70°C трилон Б в азотно-кислых растворах устойчив.

Т а б л и ц а 3. Константа скорости реакции трилона Б с азотной кислотой, ч^{-1}

X_0 , моль/л	T , $^\circ\text{C}$		
	100	90	70
0,80	0,14	0,055	0
1,67	0,23	0,09	0
5,60	0,30	0,13	0
10,4	1	0,38	0,06

Взаимодействие ТБФ с азотной кислотой. Концентрацию ТБФ в азотно-кислых растворах определяли фотоколориметрически по фосфору [10]. Известно, что (см., например, работу [11]) в азотно-кислых растворах ТБФ подвергается гидролизу с образованием ДБФ, МБФ и фосфорной кислоты. Нами определено, что эта реакция первого порядка относительно ТБФ. Из данных табл. 4 следует, что гидролиз становится заметным при температуре выше 80°C и ускоряется с повышением концентрации азотной кислоты. ТБФ при кипении раствора отгоняется с паром [11].

Т а б л и ц а 4. Константы скорости гидролиза ТВФ K_1 , ч^{-1}

X_0 , моль/л	T , °C	
	95,7	80,6
0	—	—
4	0,1	0
6	0,15	0
8	0,20	0
10	0,26	0,05
13	0,31	0,06

Эксперименты показали, что коэффициент распределения ТВФ между паром и жидкостью в изученной области больше 1 и только при $X_0 = 13$ моль/л меньше 1. Поэтому при упаривании азотно-кислых растворов содержащийся в них растворенный ТВФ будет одновременно отгоняться с паром и подвергаться гидролизу. Например, определено, что при упаривании азотно-кислого раствора, содержащего ТВФ, при атмосферном давлении степень отгонки ТВФ уменьшалась от 96% при концентрации кислоты в упаренном растворе 4 моль/л до нуля при 13 моль/л. Это обусловлено тем, что при $X_0 = 13$ моль/л K_1 значительно выше, чем в табл. 4, так как температура кипения при атмосферном давлении 118 °C.

Взаимодействие сахарозы с азотной кислотой. Концентрацию сахаров в азотно-кислых растворах определяли по Шоорлю [5]. В воде сахара подвергается гидролизу с образованием *D*-фруктозы [2]. Нами определено, что гидролиз наблюдается и в азотно-кислых растворах, причем гидролиз — реакция первого порядка относительно сахарозы: при 20 ± 2 °C K_1 изменяется от $0,42 \text{ ч}^{-1}$ при $X_0 = 1$ моль/л до 6 ч^{-1} при $X_0 = 10$ моль/л. Поэтому кинетику взаимодействия с азотной кислотой изучали для сахарозы и продуктов ее гидролиза. Было установлено, что для сахарозы при малой начальной концентрации и *D*-фруктозы порядок реакции ближе к третьему (K_3), для сахарозы при более высокой концентрации и *D*-глюкозы — ко второму (K_2) (табл. 5). Скорость реакции возрастает с повышением концентрации азотной кислоты.

Т а б л и ц а 5. Константы скорости взаимодействия сахаров с азотной кислотой при температуре кипения под атмосферным давлением и $n_0 = 0,15$ моль/л

X , моль/л	Сахароза		<i>D</i> -фруктоза	<i>D</i> -глюкоза
	K_1 , ч^{-1}	K_3 , л/(моль·ч)	K_3 , л ³ /(моль ³ ·ч)	K_2 , л/(моль·ч)
0,5	3,5		9,5	0
1,0	14,0		76	0
2,0	21,0		152	0
5,0		11	1045	55
7,5		110	1330	110
10,0		33	2470	440

Взаимодействие щавелевой кислоты с азотной кислотой. Концентрацию щавелевой кислоты в азотно-кислых растворах определяли по известной методике [12]. Взаимодействие щавелевой и азотной кислот хорошо изучено [3]. Нами дополнительно оценено влияние на взаимодействие нитратов Fe^{3+} и Cr^{3+} . Из данных табл. 6 следует, что Cr^{3+} ускоряет реакцию, Fe^{3+} — замедляет.

Т а б л и ц а 6. Взаимодействие щавелевой и азотной кислот
в присутствии нитратов Cr^{3+} и Fe^{3+} ($m_0 = 0,5$ моль/л)

X_0 , моль/л	T , °C	Cr^{3+} , г/л	Fe^{3+} , г/л	K_1 , ч ⁻¹
5	80	—	—	0,016
5	80	—	2,3	0,01
5	80	1,5	—	0,05
8	95	—	—	0,09
8	95	1,5	2,3	0,16
10	80	—	—	0,03
10	80	—	2,3	0,007
10	80	1,5	—	0,035

Полученные опытные данные удовлетворительно описываются уравнением первого порядка относительно щавелевой кислоты (см. K_1 в табл. 6).

Взаимодействие муравьиной кислоты с азотной кислотой. Концентрацию муравьиной кислоты определяли титрованием щелочью в среде ацетона [6]. Было определено, что при температуре кипения 98 °C в области $X_0 = 3\text{—}8$ моль/л и $m_0 = 0,22\text{—}0,4$ моль/л порядок реакции только приближенно можно считать вторым относительно муравьиной кислоты. Скорость реакции возрастает с повышением X_0 и m_0 .

Отношение прореагировавшего количества муравьиной и азотной кислот (около 2) и объем выделившихся газов соответствовали следующему известному [4] уравнению реакции: $2\text{HNO}_3 + 4\text{HCOOH} = \text{N}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

По изложенным и имеющимся в научно-технической литературе данным можно оценивать поведение органического вещества при упаривании азотно-кислых рафинатов. Для этого применим предложенный метод [13] совместного решения уравнений материального баланса и равновесного распределения, но с учетом константы скорости взаимодействия органического вещества с азотной кислотой. В частности, если эта реакция первого порядка и органическое вещество одновременно отгоняется с паром, как ТБФ и муравьиная кислота, поведение органического вещества будет характеризоваться следующим уравнением:

$$m_Q = \frac{nm_F}{n(\alpha + K) + 1},$$

где m_Q , m_F — концентрация органического вещества в кубовом остатке и исходном растворе соответственно; n — степень упаривания; α — коэффициент распределения органического вещества между паром и жидкостью; K — безразмерная постоянная, численно равная константе скорости реакции первого порядка K_1 при условии, что время нахождения органического вещества в кубовом остатке (время реакции τ) для непрерывного процесса упаривания численно равно n (так обычно наблюдается на практике).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dzekun E.G. e.a. Evaporation procedures in spent fuel reprocessing. — In: Proc. the Third Intern. Conf. of Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, Recod'91, v. 1, Japan, 1991.
2. Физер А., Физер М. Органическая химия, т. 1, 2. М.: Химия, 1996.
3. Колтунов В.С. Кинетика и механизм окисления щавелевой кислоты азотной кислотой в присутствии ионов Mn^{2+} . — Кинетика и катализ, 1968, т. IX, № 5, с. 1034—1041.
4. Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing. OECD, Paris, 1972.

5. Бауер К. Анализ органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
6. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971.
7. Ефимов А.Н., Жихарев М.И., Жирнов Ю.П. Равновесие жидкость—пар в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. — Радиохимия, 1970, т. 12, вып. 5, с. 766—768.
8. Крешков А.П. Основы аналитической химии, т. 1. М., 1970.
9. Пришибл Р. Комплексоны в химическом анализе. М., 1955.
10. Губен-Вейль П. Методы органической химии. М., 1957.
11. Переработка топлива энергетических реакторов. Под ред. В.Б. Шевченко. М.: Атомиздат, 1972.
12. Крешков А.П. Основы аналитической химии, т. 2. М., 1976.
13. Ефимов А.Н., Жихарев М.И., Жирнов Ю.П. Физико-химические основы и расчет процессов упаривания высокоактивных азотнокислых растворов. — Атомная энергия, 1975, т. 39, вып. 6, с. 416—419.

Поступила в Редакцию 3.11.97

УДК 620.192.53

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Косенков В.М., Воробьев С.А. (ГНЦ РФ — НИИАР)

Кислородные соединения элементов привлекают конструкторов и расчетчиков активных зон ядерных реакторов комплексом своих свойств: обычно высокая температура плавления, совместимость с оболочечными материалами (сталью, цирконием и др.), во многих случаях отсутствие взаимодействия с водой, что важно в случае разгерметизации оболочек пэлов.

Однако считалось, что керамические материалы не испытывают сколько-нибудь значительных объемных изменений в результате реакторного облучения. Это мнение, вероятно, и служило оправданием их использования в активных зонах без предварительных реакторных испытаний. Нередко встречается ошибочное мнение, что «керамики, работающие в нейтронных полях, более стабильны, чем металлы и сплавы», причем рекомендуется «с уверенностью использовать экспериментальные данные по воздействию облучения на металлические материалы... и для керамики» [1].

В связи с особенностями связей атомов в металлах не происходит значительных изменений атомного объема под облучением. В то же время в неметаллических материалах изменение объема, приходящееся на один атом (молекулу) и измеренное по изменению среднего объема элементарной ячейки, может меняться в большом диапазоне: от 56% у алмаза, 35% нитрида бора и 16% оксида бериллия до 4% у титаната диспрозия и около 0,1% MgO и UO_2 .

Неоднократно делались попытки установить градацию радиационной стойкости неметаллических материалов, исходя из начальных кристаллографических данных. Например, утверждается [2], что устойчивость к воздействию облучения в ряду BeO , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 падает в связи с уменьшением ионности соединений, и кроме того, более плотные и более симметричные структуры являются более устойчивыми к воздействию радиации. Оксид бериллия и алмаз находятся на противоположных концах по шкале ионности, однако имеют большие и примерно одинаковые значения роста атомного (молекулярного) объема. Увеличение радиационной стойкости в ряду BeO , AlN , Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 объясняется [3] увеличением степени симметрии решетки. Однако, например, симметрия структур BeO и $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с исходной структурой пироклора выше, чем у Gd_2MoO_6 , а увеличение объема Gd_2MoO_6 , моноклинного в исходном состоянии, минимально среди этих трех соединений. В то же время BeO , AlN , ZnO , CdS , обладающие одинаковыми вюрцитными структурами, имеют существенно разное увеличение молекулярного объема при одинаковых условиях облучения: 3,46; 1,04; 0,66 и 0,3% соответственно [4].