

8. Сазыкин А.А. Термодинамический подход к разделению изотопов. — В кн.: Изотопы: свойства, получение, применение. Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000, с. 72—108.
9. Палкин В.А. Потенциал и разделительная способность в процессах разделения бинарных смесей изотопов. —

Атомная энергия, 1998, т. 84, вып. 3, с. 253—259. // Palkin V.A. Potential and Separative Power in Separation of Binary Mixtures of Isotopes. — Atomic Energy, 1998, v. 84, № 3, p. 196—201.

Поступила в Редакцию 12.05.21

УДК 546.791.6

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИЗКООБОГАЩЕННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ

Яковлев Д.М. (Госкорпорация «Росатом», г. Москва),

Громов О.Б., Метелкин Ю.А., Утробин Д.В., Михеев Е.Н. (АО «ВНИИНМ», г. Москва)

e-mail: dvutrobin@bochvar.ru

Как полагают, гексафторид урана в герметичной таре не изменяет своих свойств при длительном хранении. Например, в соответствии со стандартом ASTM C996—20 на гексафторид урана обогащением до 5% по ^{235}U ограничений на время хранения нет. Необходимо отметить, что конструкция зарубежных емкостей хранения в отличие от отечественных исключает использование неметаллических уплотнений. Однако состав гексафторида урана при длительном хранении, вероятно, может изменяться из-за используемой в нашей стране технологии герметизации емкостей, в частности, использования резиновых прокладок. Через прокладки диффундирует атмосферный воздух, содержащий влагу, которая изменяет физико-химические особенности системы внутри емкостей. Кроме того, независимо от страны-производителя состав гексафторида урана может изменяться за счет естественного радиолиза из-за наличия в замкнутой системе радиоактивных веществ, что подразумевает нестабильность хранящегося вещества во времени.

Целями работы являлось изучение основных технических характеристик гексафторида урана, определение стабильности основных свойств и развитие тенденций среды внутри емкостей вследствие радиоактивности хранящегося материала, а также прогнозная оценка допустимого срока хранения продукта без перетаривания. Объектом исследования являлся гексафторид урана марки РС обогащением 3,6%, находящийся в емкостях вместимостью 1 м³, которые хранились в течение 10—12 лет. В каждой емкости содержалось ~3 т гексафторида урана. В качестве сравнительного продукта ис-

пользовали характеристики гексафторида урана марки РС обогащением до 4,4%, произведенного не более одного месяца назад, в аналогичных емкостях, предварительно освобожденных от неиспаряемого остатка продукта.

Методы анализа. В ходе работы применяли методы традиционного химического анализа и физико-химических исследований: измерение γ -активности с регистрацией спектра излучающих нуклидов, давления газов в емкостях, анализ газовой фазы над гексафторидом урана и нелетучего остатка с определением степени гидролиза и радиолиза, а также оценка коррозии материала емкостей хранения. В качестве необходимых и достаточных методов изучения состава гексафторида урана были выбраны следующие:

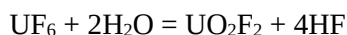
измерение γ -активности и регистрация спектра γ -излучающих нуклидов на высоте с максимальным углом коллимации не менее чем в трех точках по окружности емкости с использованием переносного гамма-спектрометра In Spector (Франция) для регистрации и количественной оценки целевых изотопов урана, оценки безопасной продолжительности работы с продуктом и на соответствие требованиям нормативных документов;

измерение давления газов в емкости непосредственно регистрирующими давление приборами (вакуумметрами) для определения изменения давления во времени. Давление в емкости повышается в результате накопления образующегося при радиолизе гексафторида урана элементного фтора и при гидролизе гексафторида урана с выделением фтороводорода, а также водорода, который может образоваться в емкости

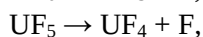
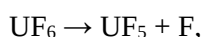
при взаимодействии фтороводорода с ее материалом. Необходимо отметить, что увеличение давления над твердым гексафторидом урана за счет возможного диффундирования летучих фторидов из массы продукта приведет, в конечном счете, к повышению чистоты основного продукта, так как перед использованием продукта из емкости откачивают газ (операция «тренировки» емкости);

анализ газовой фазы над гексафторидом урана для определения компонентного состава методом масс-спектрометрии на МИ-1201-АГМ-02 (Украина). Наличие элементного фтора является свидетельством радиолиза продукта. Количественные показатели позволяют оценить степень радиолиза и сопоставить полученные результаты с анализом нелетучего остатка;

оценка степени гидролиза и радиолиза гексафторида урана также путем анализа нелетучего остатка после перекомденсации гексафторида урана из емкостей в другие аналогичные емкости с последующим растворением полученного остатка и анализом раствора на U^{4+} и U^{6+} . Исходный цвет проб зеленый. Пробы растворяли в смеси плавиковой и соляной кислот и анализировали методом Сахарова на содержание U^{4+} и U^{6+} [1]. В результате гидролиза гексафторида урана по реакции



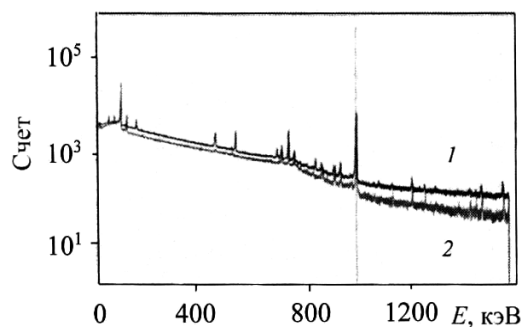
образуется только U^{6+} , по реакциям



— только U^{4+} .

Таким образом, по содержанию U^{4+} определяют степень радиолиза гексафторида урана, U^{6+} — степень его гидролиза. По степени гидролиза оценивают проницаемость резиновых прокладок.

Результаты и их обсуждение. Анализ спектров показал совпадение состава радионуклидов в свежих емкостях и емкостях длительного хранения, что находится в соответствии с составом низкообогащенного гексафторида урана в емкостях согласно нормативным требованиям. Основное отличие спектров продуктов из последних заключается в содержании в них радионуклидов, образующихся в процессе естественного распада ^{238}U и ^{235}U (Pb, Eu, Tl, Zr, Bi, Eu) [2],



Р и с. 1. Гамма-спектрограмма гексафторида урана из емкости 12 лет хранения (1) и свежей емкости (2)

а также ^{22}Na (период полураспада 2,6 года) — продукта радиолиза (рис. 1).

Суммарная активность радионуклидов позволяет сделать заключение о ее снижении в течение времени хранения, что обусловлено распадом короткоживущих нуклидов в свежем продукте, МБк: 36,6, 35,7, 27,4, 26 — свежий гексафторид урана, 12,9, 4,5, 4,2, 5,6 — хранящийся 10—12 лет соответственно, что видно на рис. 1 — более размытый спектр принадлежит свежему гексафториду урана.

Изменение давления в емкостях хранения в сторону как увеличения, так и снижения возможно вследствие протекания химических процессов гидролиза, коррозии и радиолиза, связанных с образованием или поглощением газообразных веществ.

При рассмотрении состава газовой фазы обращает на себя внимание значительное содержание элементного фтора в газе над твердым гексафторидом урана в емкостях длительного хранения. Необходимо отметить, что элементный фтор в емкостях при их заполнении исключен, поскольку в разделительном каскаде содержатся исключительно гексафторид урана и нормируемые летучие примеси, среди которых фтора нет. Измеренная концентрация фтора фактически постоянна. Содержание элементного фтора в газовой фазе емкостей хранения составляет 17—28% по массе.

Среднее содержание фтора в газовой фазе 10-летнего хранения емкостей составляет 41,6% по объему (около 4,2% по объему в год), 12-летнего хранения — 53,5% по объему (около 4,5% по объему в год). При этом среднее давление зафиксировано на уровне 21,7 и 23,7 кПа соответственно (см. таблицу). Из этих данных следует вывод о повышении за 2 года давления на 1,9 кПа (на 8,6%) с увеличением концентрации,

Давление газа в емкостях при 300 К

Срок хранения, год	Давление, кПа
0,1	13,3
0,1	12,8
10	22
10	19,3
10	20,8
10	21,3
10	22,9
11	24
12	25,1
12	23,3
12	24

наиболее вероятно, за счет фтора на 12% по объему. Таким образом, накопление элементарного фтора в емкостях длительного хранения составляет в среднем 4,4% по объему в год.

Оценку давления P в емкости можно определять по формуле

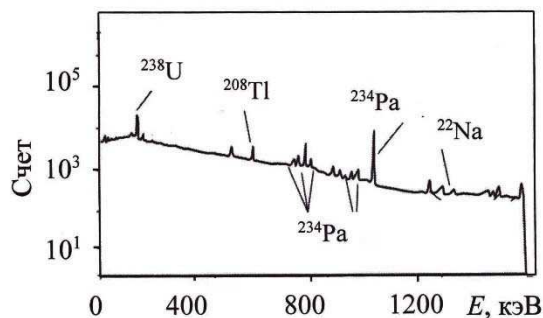
$$P = (1 + 0,044n)p,$$

где p — давление в емкости при заполнении, кПа; n — время хранения емкости, год.

Необходимо отметить, что наличие летучих фторидов в газе над твердым гексафторидом урана в значимом для анализа количестве не обнаружено, что может быть объяснено образованием различных комплексных соединений с фторидами урана, а также взаимодействием с продуктами коррозии емкости [2].

Наличие элементарного фтора в емкостях может существенно усложнить условия хранения. Это связано с возможным воздействием фтора на уплотнительный материал, которое может привести к его разрушению и потере герметичности емкости. Следует учесть, что фтор, а также HF и H₂O за счет градиента концентрации по высоте газовой фазы над твердым гексафторидом урана накапливаются именно в верхней части емкости в месте нахождения резиновой прокладки. При нарушении герметичности в результате попадания атмосферного воздуха, содержащего пары воды, возможно возникновение взрывоопасной ситуации.

Наличие в газовой фазе атомарного фтора маловероятно и, возможно, является косвенным подтверждением содержания стабильного ²²Ne, образующегося в результате позитронного распада детектируемого ²²Na (рис. 2). Неон мог быть идентифицирован атомарным фтором. Со-

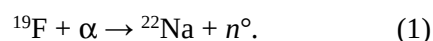


Р и с. 2. Типичный спектр γ -излучения емкостей длительного хранения

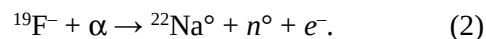
держание в газовой фазе над гексафторидом урана элементарного фтора и детектирование в гамма-спектрах ²²Na свидетельствует о радиолизе гексафторида урана, степень которого составляет 0,009% по массе в год.

В качестве возможного механизма восстановления урана представляют интерес превращения в данной системе с точки зрения ядерной химии [3, 4].

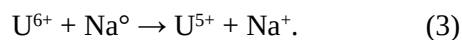
Известна ядерная реакция



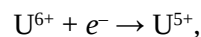
Однако излучаемая ядром урана α -частица взаимодействует с окружающими отрицательно заряженными атомами фтора, а не с электронейтральным атомом фтора по реакции (1):



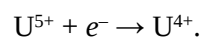
Образующийся в результате реакции (2) нейтральный атом натрия, который является сильным восстановителем, реагирует с единственно возможным из содержащихся в данной системе атомов, каковым является U⁶⁺, по реакции



Кроме того, свободные электроны, образующиеся в реакции (2), также взаимодействуют с U⁶⁺, понижая степень окисления урана сначала до +5:

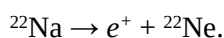


в дальнейшем до +4:

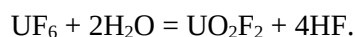


Полученный по реакции (3) Na⁺ как более электроположительный элемент по сравнению с ураном будет связывать F⁻ из фторидной оболочки ядра атома урана с образованием NaF и UF₅. Подтверждением подобного механизма

восстановления урана служит наличие в отложениях радиоактивного ^{22}Na , а также в газовой фазе стабильного неона, образующегося в результате позитронного распада:



Очевидно, что содержащийся в небольшом количестве фтороводород является продуктом гидролиза гексафторида урана. Гидролиз осуществляется посредством проникновения атмосферного воздуха, содержащего пары воды, через резиновые уплотнения емкостей хранения по реакции



Необходимо отметить, что при наличии большого избытка гексафторида урана (молярное отношение $\text{UF}_6:\text{H}_2\text{O}$ более чем 50:1, как в рассматриваемом случае) протекает реакция, описанная в работе [5], с образованием оранжевого соединения состава $\text{U}_3\text{O}_5\text{F}_8$, в котором уран также шестивалентен, и фтороводород.

Концентрация фтороводорода, измеренная на основании масс-спектрометрических исследований, находится в интервале 5—7% по объему, хотя его расчетное содержание не может превышать 2% по объему. Таким образом, как и в случае с элементарным фтором и гексафторидом урана, по высоте пространства газовой фазы емкости над гексафторидом урана наблюдается гравитационное распределение концентрации фтороводорода. При этом его максимальная концентрация будет наблюдаться в верхней части емкости около фланцевых соединений. Учитывая содержание фтороводорода в емкостях длительного хранения, можно сделать вывод о том, что степень гидролиза гексафторида урана во всех исследованных емкостях примерно равнозначная и незначительная (не более 0,001% в год), что позволяет сделать вывод об одинаковой герметичности емкостей хранения и надежности применяемого уплотнительного материала.

С герметичностью тесно связана коррозия внутренних поверхностей емкостей длительного хранения. Если допустить, что все продукты коррозии концентрируются в нелетучем остатке, то можно говорить о том, что коррозия материала емкостей длительного хранения незначительна. Масса продуктов коррозии представлена преимущественно фторидами железа, а также

^{22}NaF и комплексными фторидами натрия и урана. Очевидно, что наличие элементарного фтора и фтороводорода уменьшает срок эксплуатации уплотнительных материалов.

Анализ нелетучего остатка в емкостях указывает на превалирование радиолиза, обусловленного содержанием в системе радиоактивных химических элементов, и возможность протекания гидролиза гексафторида урана. Анализ нелетучего остатка определил содержание U^{4+} , которое оказалось равным 43% по массе, и содержание U^{6+} — 4,5% по массе. Наличие U^{6+} в нелетучем остатке, а также фтороводорода в газовой фазе свидетельствует о гидролизе гексафторида урана (~0,001% по массе в год) и, следовательно, о незначительном диффундировании атмосферного воздуха через уплотнительный материал фланцев обечайки и запорных клапанов емкостей. Таким образом, суммарные потери гексафторида урана за счет радиолиза и гидролиза не превышают 0,01% по массе в год.

За время хранения гексафторида низкообогащенного урана 10—12 лет его состав допустимо стабильный и соответствует нормативным требованиям по ТУ 95 466—2020. Однако на основании полученных данных за 12 лет, когда давление газа в емкостях еще не превышает допустимое, расчетным методом показано, что в закрытых емкостях через 20 лет их хранения давление газа может достичь небезопасного. Это может привести к выбросу вещества 1-го класса опасности в окружающую среду. Поэтому тенденции образования и накопления газовой фазы над гексафторидом урана за счет его радиолиза и гидролиза не позволяют рекомендовать хранить гексафторид урана более 20 лет. При этом необходим визуальный контроль внешнего состояния емкостей. Кроме того, после 15 лет хранения следует выборочно измерять давление в емкостях одинакового срока хранения.

Выводы. Таким образом, исследованиями подтверждена стабильность изотопного состава гексафторида урана в период хранения 10—12 лет. Суммарная активность γ -излучающих продуктов деления урана имеет тенденцию к снижению в течение срока хранения. Давление газа в емкостях имеет положительную динамику ~4,4% по объему в год, обусловленную радиолизом и гидролизом. В газовой фазе емкости над твердым гексафторидом урана установлено

наличие элементного фтора, являющегося продуктом радиолиза. В соответствии с принятым механизмом образования фтора отмечается тенденция к накоплению элементного фтора в емкостях с гексафторидом урана на всех сроках хранения. Установлено, что степень радиолиза гексафторида урана составляет 0,009% в год. Наличие урана в виде U^{6+} в нелетучем остатке, а также фтороводорода в газовой фазе свидетельствует о протекании внутри аппарата гидролиза гексафторида урана (0,001% в год), следовательно, о незначительном диффундировании в него атмосферного воздуха через уплотнительный материал. Суммарные потери гексафторида урана не превышают 0,01% по массе в год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия урана. Под ред. А.П. Виноградова. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. М.: Атомиздат, 1975.
3. Вдовенко В.М. Химия урана и трансурановых элементов. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960.
4. Громов О.Б., Михаличенко А.А., Михеев П.И. и др. Восстановление гексафторида урана, адсорбированного на фториде натрия. — Атомная энергия, 2010, т. 109, вып. 2, с. 77—79.
5. Otey M., Le Doux R. $U_3O_5F_8$ — a new compound in the U—O—F-system. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, № 9, p. 2249—2251.

Поступила в Редакцию 23.10.20

УДК 621.039

ПРОГРАММА MZK ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЖЕСТКИХ СИСТЕМ В ЗАДАЧАХ НУКЛИДНОЙ КИНЕТИКИ

Митенкова Е.Ф., Соловьева Е.В. (ИБРАЭ РАН, г. Москва),
Маничев В.Б., Кожевников Д.Ю. (МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва)
e-mail: mit@ibrae.ac.ru

Для решения задач нуклидной кинетики разработано много программ, реализующих математические модели с разными допущениями и ограничениями, которые, как показывает практика, не всегда принимаются во внимание при оценке достоверности получаемых результатов [1, 2]. В этих программах концентрация разных нуклидов вычисляется с разной погрешностью, которая в результате указывается только для наиболее значимых из них или отдельных групп. Программы нового поколения используют расширенную модель нуклидной кинетики с коротко- и долгоживущими элементами, формируемую для всех элементов продуктов деления с независимым выходом на основе нелинейных переходных цепочек с ветвлениями и циклами. При этом в переходных цепочках к используемым в стандартных расчетах реакциям (n, γ) , (n, f) , $(n, 2n)$, $(n, 3n)$, (n, p) , (n, α) допускается подключение дополнительных реакций (n, d) , (n, t) , $(n, 2\alpha)$, (n, nd) , (n, np) , $(n, 2n\alpha)$ и др. Такая расширенная модель приводит к системе обыкновенных дифференциальных уравнений размерностью ~ 3000 и числом обусловленности до 10^{28} , которая характеризуется как сверхжесткая

[3]. Соответствующие матрицы имеют характерную структуру и оказываются сильно разреженными с заполнением менее 1%. Методы решения жестких систем ориентированы на получение устойчивых решений с гарантированной точностью вычисляемых значений для всех элементов. Реализация таких методов усложняется в отсутствие точных аналитических решений и экспериментального элементного состава облучаемых композиций [4].

Особенности вычислительного алгоритма. Отсутствие универсальных методов решения жестких систем обуславливает дополнительные требования к вычислительным алгоритмам. Использование тех же методов, что и в существующих программах с ограниченным числом нуклидов, не обеспечивает корректных решений, причем нуклиды с недостоверно вычисляемыми значениями зависят как от начальной облучаемой композиции, так и от параметров облучения. Решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений в виде аппроксимации матричной экспоненты $\exp(At) =$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} (At)^k / k! \text{ устойчиво только для нормальных}$$