

15. Курина И.С., Румянцев В.Н., Самойлов С.Г. Исследование топлива (U, Th)O₂. — Там же, 2014, т. 116, вып. 6, с. 322—325.
16. Курина И.С., Попов В.В., Румянцев В.Н., Дворяшин А.М. Исследование свойств модифицированных оксидов с аномально повышенной теплопровод-

ностью. — Перспективные материалы, 2009, № 3, с. 38—45.

17. Андриевский А.Р. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия, 1989. 367 с.

Поступила в Редакцию 13.11.14

УДК 621.039+621.039.72

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРЕНИЯ НИТРИДА УРАНА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Ершов Б.Г., Кулюхин С.А. (ИФХЭ РАН, г. Москва)

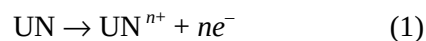
Нитрид урана UN характеризуется металлической проводимостью (электрическая проводимость 183 мкОм⁻¹·м⁻¹) и при контакте с электролитически проводящей средой (водный раствор HNO₃) растворяется по электрохимическому механизму. Согласно этому механизму на поверхности твердого проводника нитрида урана одновременно протекают два взаимосвязанных процесса: катодный и анодный. Нитрид урана растворяется именно на аноде. В его кристаллической решетке есть дефекты и неоднородности, а также инородные включения, поэтому на поверхности в водном растворе HNO₃ возникает множество короткозамкнутых через сам проводник блуждающих микроэлектродов. Контактная с коррозионной средой, образующиеся гальванические элементы способствуют его электрохимическому растворению. Местные гальванические пары могут быть сформированы несколькими причинами, такими, как фазовая неоднородность нитрида урана и наличие в нем микро- и макровключений, неравномерность оксидных и других пленок на поверхности, в том числе образующихся в процессе растворения, наличие на поверхности границ зерен кристаллов, выход дислокации на поверхность и анизотропность кристаллов. Необходимо отметить, что местные гальванические пары могут также возникать на поверхности проводника вследствие локальной неоднородности состава раствора — область с ограниченным доступом окислителя будет анодом по отношению к области со свободным доступом, что ускоряет электрохимическую коррозию, неоднородность физического воздействия на поверхность (температура среды, облучение и др.).

Процесс электрохимического растворения нитрида урана можно выразить двумя одно-

временно протекающими электродными реакциями:

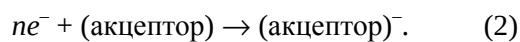
на аноде —

ионы UN переходят в раствор



и катоде —

избыточные электроны взаимодействуют с растворенными соединениями — акцепторами электронов, которые при этом восстанавливаются:



В азотно-кислых растворах на катоде происходит восстановление HNO₃. Ускорение или торможение анодного процесса приводит соответственно к ускорению или торможению и катодного процесса.

На границе раздела электропроводящих фаз (металл/водная среда) формируется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов. Электродные потенциалы определяют скорость коррозионного процесса.

Изменение разности потенциалов, приводящее к уменьшению силы тока, принято называть поляризацией. Скорость электрохимической коррозии (растворение) тем меньше, чем больше поляризация. Соединения, которые удаляют избыточные электроны на катоде (катодные деполяризаторы), ускоряют процесс коррозии. Применительно к нитриду урана деполяризаторами являются молекулы азотной кислоты, ускоряющие растворение.

При коррозии металла в электролитах состояние, при котором он находится в состоянии равновесия с собственными катионами, является равновесным (обратимым). Равновесный потенциал подчиняется уравнению Нернста, и при его

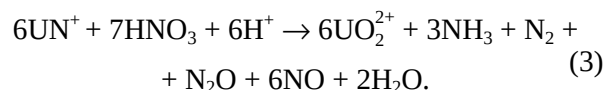
достижении электрохимическая коррозия не наблюдается. В случае растворения нитрида урана происходит глубокое химическое преобразование урана и азота. Поэтому с позиций термодинамики процесс носит необратимый характер. Прекращение растворения может быть вызвано кинетическими причинами — уменьшением скорости подвода окислителя к поверхности, удаления с нее продуктов, а также образованием на поверхности новой фазы, предотвращающей доступ реагентов к ней.

Растворение нитрида урана в водном растворе HNO_3 сопровождается образованием газов NH_3 , N_2 , N_2O , NO , NO_2 и продуктов их гидролиза (NH_4OH и HNO_2) [1, 2].

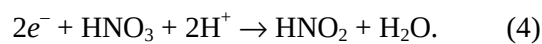
При обосновании электрохимического механизма растворения нитрида урана важно определить заряд катиона UN^{n+} , который переходит в первичном акте с анода в водную среду HNO_3 [реакция (1)]. Электроны, освободившиеся в результате ионизации молекулы UN , расходуются в дальнейшем в катодном процессе восстановления HNO_3 [реакция (2), где акцептор — HNO_3] с образованием HNO_2 . При этом важно отметить, что в качестве катодного деполяризатора могут выступать и другие соединения, в том числе и возникающие при растворении нитрида урана. Однако, учитывая высокую окислительную способность HNO_3 и ее концентрационное преобладание в водном растворе, можно с достаточной степенью определенности утверждать, что на катоде преимущественно восстанавливается HNO_3 . Многочисленные другие продукты, содержащие атом азота (NH_3 , N_2 , N_2O , NO , NO_2), возникают в результате химических превращений катиона UN^{n+} с азотной кислотой на аноде [1, 2]. При этом при увеличении степени окисления UN^{n+} , образовавшегося в реакции (1), возрастает вероятность образования соединений азота в ряду NH_3 , N_2 , N_2O , NO , NO_2 , т.е. соединений с азотом в более высокой степени окисления. Было установлено, что при использовании в схеме катиона UN^{3+} и тем более UN^{4+} не удастся согласовать схему реакций превращений с образованием аммиака и азота при растворении нитрида урана. Хорошее согласие удастся получить в предположении анодного растворения нитрида урана по реакции $\text{UN} \rightarrow \text{UN}^+ + e^-$.

По-видимому, высокая вероятность того, что первичным катионом анодного растворения

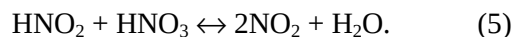
нитрида урана является UN^+ , вытекает из особенностей электронной структуры молекулы нитрида урана как типичного нитрида с выраженными металлическими свойствами. В нитриде урана атом азота отдает электрон атому урана, приобретая стабильную конфигурацию sp^3 . Связь между ними при этом сохраняет определенную долю ковалентности. Этот избыточный электрон, по-видимому, передается далее в зону проводимости, обеспечивая материалу металлические свойства. Катионы UN^+ на границе раздела твердое тело/раствор и/или в объеме раствора вступают во взаимодействие с азотной кислотой и водой. Стехиометрию сложных химических превращений, протекающих на аноде, описывает уравнение



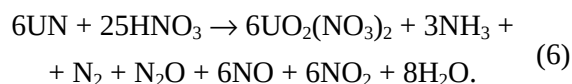
На катоде электроны, образовавшиеся в результате ионизации нитрида урана, восстанавливают HNO_3 , которая выступает в качестве катодного деполяризатора растворения нитрида урана по электрохимическому механизму:



В растворах концентрированной HNO_3 необходимо учитывать равновесие



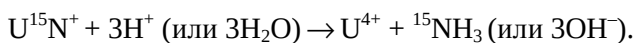
Процессы ионизации на аноде и разряда на катоде взаимосвязаны, но протекают раздельно. Суммируем эти процессы с соответствующими коэффициентами, которые учитывают одинаковое число зарядов электронов и катионов, участвующих в процессах на катоде и аноде. Кроме того, для удобства примем, что в реакции (5) образуется только диоксид азота NO_2 . В результате получим уравнение, отражающее стехиометрию процесса растворения нитрида урана по электрохимическому механизму:



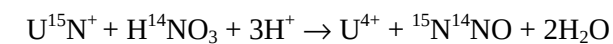
Это уравнение описывает всю совокупность продуктов, образующихся при растворении нитрида урана в азотно-кислом водном растворе. Более того, наблюдается хорошее согласие с экспериментальными наблюдениями за выходом малорастворимых в воде газов, N_2O и NO . Уравнение (6) показывает, что они образуются в

соотношении 1:6. Согласно данным [3] это отношение для 3 — 16 моль/л растворов HNO_3 составляет 1:6,5. Это можно рассматривать как подтверждение предлагаемой модели растворения нитрида урана в водном растворе азотной кислоты. Для установления механизма процесса необходимы дальнейшие исследования по определению выхода продуктов в газовой фазе и растворе при разной концентрации кислоты.

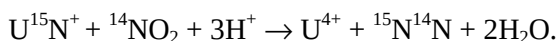
Ранее было установлено [4], что при растворении нитрида урана, обогащенного на 85% изотопом ^{15}N , в водном растворе HNO_3 с естественным содержанием ^{15}N (0,4%) образующийся NH_3 имел ту же степень обогащения ^{15}N , что и нитрид урана. В то же время содержание ^{15}N в N_2 и N_2O было равно примерно 40%, в NO и NO_2 соответствовало его наличию в азотной кислоте (0,4%). Также было обнаружено, что при использовании HNO_3 , обогащенной ^{15}N (99,7%), и нитрида урана с естественным содержанием ^{15}N (0,4%) распределение ^{15}N было прямо противоположное. Содержание ^{15}N в NH_3 составляло 0,4%, в N_2 и N_2O — примерно 50%, в NO и NO_2 соответствовало его наличию в азотной кислоте. Это укладывается в рассматриваемый механизм электрохимического растворения нитрида урана в азотно-кислых растворах. Действительно, NO_2 возникает только при катодном восстановлении HNO_3 [реакция (4)], и поэтому естественно, что изотопный состав азота в этом газе должен соответствовать таковому в кислоте, что и имеет место. Другие газы (NH_3 , N_2 , N_2O и NO) образуются на аноде [реакция (3)], и особенности протекания реакций на аноде и в прианодном пространстве отражаются на их изотопном составе. Так, можно полагать, что аммиак возникает в результате гидролиза катиона UN^+ на аноде, например, в реакции типа



Для молекул N_2O и N_2 изотопный состав азота свидетельствует об их образовании в реакциях UN^+ с HNO_3 или с продуктами ее восстановления:



и



Наконец, изотопный состав азота молекулы NO с определенностью указывает на ее образование при восстановлении HNO_3 , а не при окис-

лении UN^+ . Это, скорее всего, происходит в объеме раствора в результате взаимодействия кислоты с U^{4+} в соответствии с реакцией



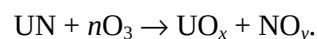
Необходимо отметить, что электрохимическая модель растворения нитрида урана в водных растворах HNO_3 указывает на наличие двух взаимосвязанных, но отдельно протекающих процессов:

растворение нитрида урана на аноде и его последующее химическое разложение в прианодном пространстве;

окисление HNO_3 на катоде.

Модель описывает природу образующихся продуктов разложения нитрида урана и их количественное соотношение. Данные об изотопном составе атомов азота (^{15}N , ^{14}N) в продуктах разложения UN (NH_3 , N_2 , N_2O , NO , NO_2) подтверждают такой механизм.

При этом важно отметить, что электрохимический механизм растворения нитрида урана в водной среде предполагает возможность заметного влияния природы катодного деполяризатора и состава раствора на продукты разложения нитрида урана, а также на скорость процесса. Так, замена HNO_3 на другие неорганические кислоты и применение H_2O_2 или O_3 в качестве окислителей должны привести к заметному изменению возникающих продуктов и тем самым влиять на выброс радиоактивного ^{15}N в газовую сферу. Кроме того, поскольку химический механизм коррозии металлов и материалов с металлической проводимостью, к которым относится нитрид урана, реализуется в условиях отсутствия проводящего электролита (водные растворы кислот, щелочей и солей), то целесообразно рассмотреть возможность окисления тонко измельченного нитрида урана озоном в соответствии с реакцией



В заключение можно отметить, что основные принципы, заложенные в данной электрохимической модели растворения нитридного топлива, могут составить научную основу для создания новых технологий переработки облученного ядерного топлива, причем не только нитридного.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ferris L.** Reactions of uranium mononitride, thorium monocarbide and uranium monocarbide with nitric acid and other aqueous reagents. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, v. 30, № 10, p. 2661—2669.
2. **Sears M.** Reactions of uranium carbonitrides and uranium nitride with aqueous solutions of hydrochloric, sulfuric, and nitric acids. — *Ibid.*, 1970, v. 32, № 9, p. 2971—2984.
3. **Voskresenskaya Yu.A., Shadrin A.Yu., Kulyukhin S.A.** A study of nitrogen oxides released into the gas phase during uranium nitride dissolution in nitric acid. — In: 17th Radiochem. Conf. Mariánské Lázně, Czech Republic, 11—16 May 2014, p. 386—387.
4. **Hadibi-Olschewski N., Glatz J.-P., Bokelund H., Leroy M.** The fate of nitrogen upon reprocessing of nitride fuels. — *J. Nucl. Mater.*, 1992, v. 188, p. 244—248.

Поступила в Редакцию 23.05.14

УДК 621.039.543.4

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФфуЗИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МАССОПЕРЕДАЧЕ МЕЖДУ ЖИДКОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗОЙ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСЕЙ

Ежов В.К. (НИЦ «Курчатовский ин-т», г. Москва)

Массообмен в процессе ректификации заключается в переходе высококипящих веществ из паровой фазы в жидкую, низкокипящих компонентов — из жидкой фазы в паровую в эквивалентном количестве. Процесс фазового перехода можно описать тремя последовательно проходящими стадиями: перенос вещества из объема отдающей фазы к границе раздела между фазами, затем переход вещества через границу раздела фаз и, наконец, перенос вещества в объем принимающей фазы. Скорость каждой стадии зависит от движущей силы процесса, за которую обычно принимают разность концентрации переносимого вещества и сопротивления переносу, зависящего, главным образом, от гидродинамики массообмена. Согласно этой модели общий коэффициент массопередачи делят на частные коэффициенты массоотдачи, основываясь на уравнении аддитивности сопротивлений в фазах [1]:

$$\frac{1}{K_{oy}} = \frac{1}{\beta_y} + \bar{m} \frac{1}{\beta_x}, \quad (1)$$

где K_{oy} — общий коэффициент массопередачи, выраженный через движущую силу в паровой фазе; β_x , β_y — частные коэффициенты массоотдачи в жидкой и паровой фазе соответственно; $\bar{m}$ — средний тангенс угла наклона равновесной кривой жидкость—пар.

В соответствии с этим большое значение для кинетики ректификации имеет распределение диффузионного сопротивления между жидкой и паровой фазой в процессе массообмена. Экспериментально удается определить только

общий коэффициент массопередачи, что не дает возможности проанализировать процесс и правильно интерпретировать опытные данные, а также оценить роль каждой фазы при массообмене. Знание частных коэффициентов массоотдачи позволяет выявить влияние гидродинамических режимов и физических свойств фаз, а также конструктивных элементов аппарата на скорость массоотдачи в каждой фазе. Если, например, при ректификации в насадочной колонне диффузионное сопротивление лимитируется жидкой фазой, то, учитывая пленочный характер течения жидкости по насадке, следует применять насадку с развитой поверхностью. В случае сосредоточивания диффузионного сопротивления в паровой фазе надо стремиться к турбулизации парового потока в свободном объеме насадки.

По мнению некоторых исследователей, основное сопротивление массопередаче при ректификации сосредоточено в паровой фазе [2, 3], в то время как другие считают лимитирующим сопротивление жидкой фазы [4]. Эти выводы были сделаны при ректификации веществ, не применяемых в атомной отрасли, главным образом, органического происхождения. Исследованиям массообменных процессов при ректификации смесей на основе гексафторида урана посвящена только одна работа [5]. Кроме того, диффузионному сопротивлению при ректификации хлоридов цветных металлов посвящено несколько работ, результаты которых обобщены в книге [6]. Ввиду крайней информационной ограниченности представлялось целесообразным