

Р и с. 6. Результаты сканирования вдоль некоторого направления в шлифе горной породы (образец 3302к), содержащей бор и литий:

а, б — число α-частиц из реакций $^{11}\text{B}(p, \alpha)^8\text{Li}$ и $^7\text{Li}(p, \alpha)^4\text{He}$ соответственно. Между 675 мкм и 1425 мкм от начала отсчета находится зерно биотита

чаемых зерен минералов и горных пород, а также определить пространственное распределение этих элементов вдоль выбранных направлений в шлифах.

В таблице приведено содержание бора и лития в некоторых минералах, полученное по данным спектров вторичных α-частиц.

Для выявления пространственного распределения бора и лития в исследуемых объектах проводили сканирование пучка протонов вдоль некоторых направлений по поверхности образцов. На рис. 6 в качестве примера показаны результаты сканирования, представленные в виде гистограммы, вдоль одного из таких направлений через зерно биотита в шлифе горной породы (образец 3302к). Как следует из приведенных результатов сканирования, зерно биотита содержит большее по отношению к вме-

щающей породе количество лития и меньше бора. Сканирование других участков этого и других образцов показало, что отношение C_{B} к C_{Li} для разных минералов может меняться в широком диапазоне соотношения концентраций. Выявление характера изменения указанного соотношения представляет значительный интерес для решения геохимических и генетических вопросов.

Таким образом, проведенные исследования позволили отдельно определять концентрацию бора и лития, локализованных в одном и том же участке исследуемого объекта, а также выявлять пространственное распределение этих элементов. Описанная методика может быть использована при геологических, минералогических и геохимических исследованиях для решения задач, связанных с изучением распределения бора и лития в породообразующих минералах, явлений неоднородности их составов, поведения обоих элементов в период минералообразования, а также других вопросов геохимии бора и лития в эндогенном и экзогенном процессах.

Поступила в Редакцию 27/1 1977 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берзина И. Г., Киевский В. Я. В кн.: Ядерная геофизика. М., «Недра», 1971, т. 9, с. 153.
2. Берзина И. Г., Малинко С. В. «Докл. АН СССР», 1970, т. 189, № 4, с. 849.
3. Берзина И. Г. и др. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1974, № 8, с. 75.
4. Берзина И. Г. и др. Там же, 1975, № 5, с. 130.
5. Lauritsen T., Ajsenberg-Selove F. «Nucl. Phys.», 1966, v. 78, N 1.
6. Ajsenberg-Selove F., Lauritsen T. Ibid., 1968, v. A114, N 1.
7. Джелепов Б. С., Пекер Л. К. В кн.: Схемы распада радиоактивных ядер $A < 100$, М.—Л., «Наука», 1966, с. 21.
8. Ajsenberg-Selove F. «Nucl. Phys.», 1972, v. A190, N 1.
9. Ajsenberg-Selove F. «Nucl. Phys.», 1970, v. A152, N 1.

УДК 542.61(546.799.4+546.791.6)

Экстракционные равновесия в системах водно-экстракционной переработки уран-плутониевого топлива быстрых реакторов

ВЕРЕЩАГИН В. Е., РЕНАРД Э. В.

Известно, что для расчета оптимальных режимов и условий ядерной безопасности (ЯБ) и для создания АСУ ТП необходима точная информация

о равновесии распределения макроколичеств урана и плутония при экстракционной регенерации уран-плутониевого топлива для

быстрых реакторов, т. е. в системе 30%-ный ТБФ — разбавитель — HNO_3 (0,1—4,0 М) — U(VI) (0—300 г/л) — Pu (IV) (0—100 г/л) — Pu (VI) (0—30 г/л).

Исследованию этой системы посвящено много работ [1—5], однако данных по равновесию экстракции в области высокой концентрации Pu (IV) в присутствии и в отсутствие урана крайне мало [6—10, 18].

Система с макроконцентрациями Pu (IV) (до 48 г/л в исходном водном растворе) изучена в работах [6, 7], где предложены эмпирические уравнения для описания равновесия в этой системе в форме зависимости кажущихся «констант» экстракции от суммарной ионной силы раствора. Однако реальные отклонения коэффициентов распределения * (E) урана и плутония оказались значительно большими, чем гарантированные авторами $\pm(20-25)\%$ [8]. Кроме того, ни рассмотренная математическая модель соэкстракции урана и плутония, ни модели, предложенные в [9, 10], не распространяются ** на системы с несколькими десятками и сотней граммов на 1 л Pu. Таким образом, информация о системе ТБФ — макроколичества U (VI) и Pu (IV) нуждается как в качественном, так и в количественном совершенствовании, особенно при высокой концентрации плутония.

Приведенные ниже равновесные данные по распределению урана и плутония могут быть использованы для создания математических моделей различных процессов экстракционной переработки уран-плутониевого топлива, для расчета условий ядерной безопасности и профилей концентрации компонентов в каскаде, для создания АСУ ТП и пр.

В работе [8] графически проиллюстрированы основные закономерности соэкстракции макроколичеств Pu (IV) и U (VI) и приведены некоторые формулы для расчета E_{Pu} в присутствии урана (15—300 г/л в равновесной водной фазе) и E_{U} в диапазоне его концентрации 25—300 г/л в присутствии Pu (IV) (0—100 г/л), т. е. в области практически полного использования емкости экстрагента.

В настоящей работе представлены среднестатистическая количественная информация о распределении U (VI) (0—300 г/л), Pu (IV) (0—100 г/л) и HNO_3 (2—4 М) в 30%-ном ТБФ в н.-до-

декане, а также более корректные математические формулы для описания равновесия экстракции Pu (IV) и U (VI) в этой системе.

Экспериментальная часть

Реагенты. Раствор азотнокислого плутония (~270 г/л, кислотность ~7 М) был получен из металла; 4,68% суммарной α -активности раствора определялось активностью ^{241}Am . Валентность плутония — только четыре. В течение года накопления иных валентных форм плутония в этом стандартном растворе не наблюдалось (контроль по экстрагируемости и спектрофотометрия). Более концентрированные растворы Pu (IV) (до ~540 г/л) получали упаркой стандартного раствора (кислотность при этом не опускалась до 5,8 М). Уранил-нитрат, азотная кислота, н.-додекан марки «х. ч.» ТБФ очищали по методике [11].

Методика. Экстракцию при соотношении объемов фаз 1 : 1 проводили в центрифужных пробирках объемом 6—7 мл при механическом встряхивании в течение 10 мин, после чего фазы центрифугировали, разделяли и отбирали пробы (все операции в воздушном термостате $26 \pm 1^\circ\text{C}$).

Анализ. Плутоний определяли α -радио-, α -спектрометрией, уран — ванадатометрией [12], азотную кислоту в обеих фазах — потенциометрическим титрованием в среде оксалатного буфера [13, 14], погрешность определения $\pm(2-3)\%$ [15].

Экспериментальные данные по распределению U(VI) и Pu (IV) получены из 2—4 параллельных опытов с 2 анализами на Pu и 3—4 анализами на U из каждой фазы. Погрешность определения Pu (IV) в области 0,1—100 г/л составила $\pm(2-3)\%$, U (VI) при 0—100 г/л — $\pm(2-3)\%$; при 150—300 г/л — $\pm(4-5)\%$. Воспроизводимость E для урана и плутония — весьма удовлетворительная. Сходимость баланса по компонентам в каждом единичном опыте была лучше $\pm(4-5)\%$.

Изменение объемов фаз при экстракции. При концентрации азотной кислоты 2—4 М и U (VI) 0—300 г/л в равновесной водной фазе определено изменение объемов фаз (ΔV) при экстракции. Эта величина составляет 2—5,5%. Было принято, что ΔV органической фазы равно ΔV водной фазы, поскольку суммарный объем системы практически не изменялся в ходе экстракции. Данные по зависимости ΔV от концентрации азотной кислоты в водной и концентрации U (VI) в органической фазах были использова-

* Между органической и водной фазами.

** Вероятно, вследствие ограниченности объема данных в этой области.

Распределение Pu (IV), U (VI) и HNO₃ при экстракции их в 30%-ном ТБФ из 2 М водных растворов HNO₃

Таблица 1

[Pu], г/л		E _{Pu}	[U], г/л		E _U	[HNO ₃], моль/л		E _{H+}	[Pu], г/л		E _{Pu}	[U], г/л		E _U	[HNO ₃], моль/л		E _{H+}
А	Б		А	Б		А	Б		А	Б		А	Б		А	Б	
0,017	0,13	7,6	—	—	—	2,02	0,45	0,22	11,2	7,3	0,65	40	85	2,0	1,93	0,12	0,06
0,154	1,04	6,8	—	—	—	2,02	0,44	0,22	17,4	15,4	0,89	36	75	2,3	2,02	0,13	0,07
0,69	5,2	7,6	—	—	—	2,07	0,39	0,19	43,7	26,2	0,60	50	79	1,6	1,91	0,10	0,05
1,44	9,3	6,5	—	—	—	2,04	0,42	0,21	72,7	41,3	0,57	53	68	1,3	2,04	0,10	0,05
4,33	21,9	5,1	—	—	—	2,05	0,36	0,18	94	56	0,60	44	52	1,2	1,96	0,11 *	0,05
5,9	30,5	5,2	—	—	—	2,09	0,32	0,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7,1	32,2	4,5	—	—	—	2,04	0,30	0,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8,5	35	4,1	—	—	—	2,00	0,29	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9,2	38,7	4,2	—	—	—	2,02	0,28 *	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9,4	41,8	4,4	—	—	—	1,95	0,27 *	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10,8	43,4	4,0	—	—	—	1,99	0,26 *	0,13	0,114	—	—	82	106	1,3	2,02	0,10	0,05
—	—	—	0,41	7,0	17	1,97	0,43	0,22	0,47	0,045	—	80	107	1,3	1,97	0,11	0,06
0,16	0,98	6,1	0,43	6,4	15	2,07	0,41	0,20	3,11	0,17	0,36	84	106	1,3	2,00	0,11	0,05
0,8	4,6	6,0	0,50	6,1	12	2,03	0,41	0,20	—	0,46	—	82	103	1,3	1,98	0,11	0,06
3,4	19,3	5,7	0,54	5,1	9,5	1,99	0,34	0,17	10,7	4,7	0,44	85	100	1,2	2,03	0,11	0,05
4,0	21,5	5,4	0,50	5,4	11	2,01	0,31	0,15	19,5	9,0	0,46	87	97	1,2	2,06	0,11	0,05
8,3	32,7	3,9	0,47	3,9	8,3	2,94	0,27	0,14	40,6	17,4	0,43	87	94	1,1	2,07	0,10	0,05
10,3	41,8	4,1	0,55	3,5	6,4	2,01	0,22	0,11	78,6	31,0	0,39	99	82	0,83	2,02	0,08	0,04
—	—	—	—	—	—	—	—	—	96,2	41,9	0,44	92	76	0,83	1,99	0,07	0,03
0,41	0,60	4,3	2,8	36	13	2,02	0,33	0,46	—	—	—	162	109	0,68	2,01	0,08	0,04
0,72	3,10	4,3	2,8	34	12	2,10	0,32	0,15	0,118	0,035	0,30	166	110	0,66	2,00	0,06	0,03
4,3	14,2	3,3	2,8	31	11	2,02	0,28	0,44	0,576	0,153	0,27	164	108	0,66	2,01	0,07	0,04
11,3	30,6	2,7	3,5	28	8	1,97	0,24	0,12	3,18	0,87	0,27	156	107	0,69	2,09	0,06	0,03
19,8	43,7	2,2	3,7	29	7,8	2,08	0,22 *	0,10	11,0	3,0	0,27	156	105	0,68	2,01	0,09	0,05
—	—	—	11,4	72	6,3	2,02	0,20	0,10	21,8	6,2	0,29	149	102	0,70	2,08	0,09	0,04
0,160	0,252	1,6	12,3	66	5,4	2,03	0,21	0,10	43	13,5	0,31	144	100	0,69	2,09	0,09	0,04
0,68	1,20	1,8	10,9	63	5,8	2,07	0,21	0,10	74	20,7	0,28	165	96	0,58	2,02	0,09	0,05
3,36	5,39	1,6	12,8	60	4,7	2,00	0,19	0,10	90	28,7	0,32	161	90	0,58	2,02	0,09	0,05
11,5	15,6	1,4	14,1	58	4,2	2,00	0,19	0,09	—	—	—	316	117	0,37	2,02	0,07	0,03
18,2	26,8	1,5	16,9	58	3,6	2,02	0,18	0,09	0,403	0,020	0,19	314	117	0,37	1,93	0,09	0,05
40	52,2	1,3	19,8	52	2,6	1,85	0,11 *	0,06	0,515	0,102	0,20	301	118	0,39	2,04	0,10	0,05
—	—	—	34,5	96	2,8	2,05	0,16	0,08	1,17	0,241	0,21	332	117	0,35	2,02	0,08	0,04
0,099	0,115	1,2	24,8	91	3,7	2,05	0,17	0,08	3,30	0,65	0,20	324	116	0,36	2,06	0,07	0,03
0,130	0,086	0,7	45,9	101	2,2	2,10	0,16	0,08	10,3	2,2	0,21	330	115	0,35	1,99	0,07	0,03
0,59	0,59	1,0	29,4	92	3,1	2,05	0,17	0,08	20,6	4,3	0,21	293	113	0,39	2,02	0,08	0,04
0,72	0,46	0,64	49,6	102	2,1	2,08	0,15	0,07	36,9	8,2	0,22	326	109	0,33	1,88	0,06	0,03
2,68	2,41	0,90	36	90	2,5	1,94	0,14	0,07	78	19,2	0,25	303	98	0,32	1,84	0,07	0,04
—	—	—	—	—	—	—	—	—	97,2	25	0,26	312	93	0,30	1,78	0,05	0,03

А — водная фаза, Б — органическая.

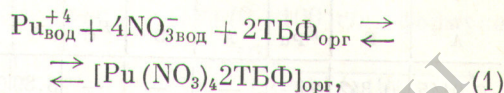
ны при подсчете баланса компонентов в каждом опыте и для коррекции радиометрических анализов с поправкой на ²⁴¹Am.

Обсуждение результатов. В табл. 1—3 приведены равновесные данные по распределению

Pu (IV), U (VI) и азотной кислоты из 2—4 М водных растворов азотной кислоты в 30%-ный раствор ТБФ в н.-додекане. Видно, что при постоянной концентрации U (VI) (здесь и далее — в равновесной водной фазе) свыше

15 г/л значение E_{Pu} в пределах погрешностей эксперимента остается постоянным, не зависящим от концентрации плутония в водной фазе (линейный ход изотермы экстракции плутония в насыщенный ураном ТБФ напоминает линейный начальный ход изотерм экстракции U (VI) или Pu (IV) в ТБФ). Это явление можно объяснить тем, что при достаточно высокой концентрации металлов в равновесной водной фазе и соответственно при практически полном насыщении органического раствора металлами и кис-

лотой концентрация «свободного» экстрагента стремится к нулю. В этих условиях плутоний экстрагируется, вероятнее всего, уже не «свободным» экстрагентом (ТБФ₀) по известному механизму:



а «связанным» три-н.-бутилфосфатом, в частности дисольватом урана по обменной молеку-

Распределение Pu (IV), U (VI) и HNO₃ при экстракции их в 30%-ном ТБФ из 3 М водных растворов HNO₃

Таблица 2

[Pu], г/л			[U], г/л			[HNO ₃], моль/л			[Pu], г/л			[U], г/л			[HNO ₃], моль/л		
A	B	E_{Pu}	A	B	E_U	A	B	E_{H^+}	A	B	E_{Pu}	A	B	E_U	A	B	E_{H^+}
0,011	0,140	13	—	—	—	2,97	0,59	0,20	—	—	—	40,6	105	2,6	3,01	0,14	0,05
0,124	1,35	11	—	—	—	2,99	0,59	0,20	0,101	0,108	1,1	42,1	99	2,4	3,00	0,18	0,06
0,50	6,2	12	—	—	—	2,98	0,55	0,48	0,48	0,53	1,1	36,5	96	2,6	2,95	0,18	0,06
0,90	12,0	13	—	—	—	2,95	0,55	0,19	3,13	3,37	1,1	42	99	2,4	3,00	0,16	0,05
2,29	28,8	13	—	—	—	3,01	0,48	0,16	10,6	9,5	0,9	35	94	2,7	3,02	0,12	0,04
2,99	27	9	—	—	—	3,02	0,47	0,16	21,0	18,5	0,9	48	89	1,9	3,02	0,14	0,05
4,2	35	8,3	—	—	—	3,02	0,43	0,14	41	33,1	0,8	47	73	1,6	2,99	0,11	0,04
4,9	44,9	9,2	—	—	—	3,01	0,32 *	0,11	77,6	70,2	0,9	33,9	36	1,1	3,69	0,09	0,03
5,5	43	7,8	—	—	—	2,97	0,39 *	0,13	—	—	—	87	113	1,3	3,07	0,09	0,03
6,5	48,4	7,4	—	—	—	3,00	0,38 *	0,13	0,093	0,058	0,62	80	110	1,4	3,00	0,12	0,04
7,5	52,1	6,9	—	—	—	3,04	0,33 *	0,11	0,56	0,32	0,57	78	108	1,4	2,97	0,15	0,05
9,3	54,7	5,9	—	—	—	2,97	0,38 *	0,13	3,41	2,10	0,62	85	105	1,2	2,98	0,13	0,04
10	58	5,8	—	—	—	2,97	0,37 *	0,13	11,3	6,6	0,58	82	103	1,3	3,00	0,11	0,04
14,3	71,8	5,0	—	—	—	3,01	0,27 *	0,09	20,3	11,8	0,58	81	95	1,2	2,95	0,10	0,04
—	—	—	0,34	13,5	40	3,05	0,71	0,23	42,5	23,3	0,55	82	86	1,1	2,97	0,11	0,04
0,120	1,14	9,5	0,38	12	32	3,01	0,55	0,18	74,8	42,2	0,56	82	69	0,9	3,10	0,12	0,04
0,514	5,1	9,9	0,58	14	24	2,99	0,54	0,18	99,4	58,6	0,59	81	51	0,06	3,93	0,07	0,02
3,13	23,2	7,4	0,44	9,6	22	3,03	0,48	0,16	—	—	—	174	116	0,67	2,95	0,09	0,03
5,21	36,5	7,0	0,59	7,2	12	3,08	0,39	0,13	0,112	0,040	0,36	148	110	0,74	3,00	0,10	0,03
6,82	42,7	6,3	0,69	6,4	9,3	3,06	0,38	0,13	0,600	0,235	0,39	174	112	0,64	3,04	0,09	0,03
43	95	2,2	0,97	2,4	2,5	3,03	0,14 *	0,05	3,39	1,12	0,33	176	112	0,64	3,09	0,11	0,04
—	—	—	3,31	49	15	2,95	0,40	0,13	10,9	4,26	0,39	161	107	0,67	3,00	0,11	0,04
0,113	0,60	5,3	3,62	53,9	15	2,98	0,38	0,13	19,5	7,9	0,41	147	104	0,71	2,95	0,08	0,03
0,50	2,58	5,2	4,7	55	12	2,97	0,34	0,12	39,3	13,7	0,35	159	108	0,68	3,06	0,09	0,03
3,09	14,2	4,6	4,6	50	11	2,97	0,30	0,10	69,9	20,1	0,29	190	98	0,52	3,02	0,08	0,03
9,5	32,8	3,5	5,4	43	8	3,04	0,24	0,08	80	29,9	0,37	169	90	0,53	3,09	0,11	0,03
—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	40	0,40	164	73	0,45	3,39	0,07 *	0,02
0,128	0,266	2,1	14,9	89	6	2,95	0,23	0,08	—	—	—	320	120	0,38	2,95	0,07	0,02
0,526	1,12	2,1	14,2	87	6,1	3,04	0,24	0,08	0,078	0,024	0,31	294	118	0,40	2,94	0,10	0,03
3,24	7,27	2,2	13,4	85	6,3	3,01	0,25	0,08	0,516	0,146	0,28	290	119	0,41	2,89	0,09	0,03
10,1	20,2	2,0	15,6	77	4,9	3,02	0,21	0,07	3,11	0,926	0,30	297	117	0,39	2,80	0,07	0,03
20,4	37,7	1,9	16,9	71	4,2	2,99	0,19	0,06	10,7	3,00	0,28	304	114	0,38	2,93	0,07	0,02
56,1	42,0	0,75	15,6	56,7	3,6	3,00	0,16	0,06	21,2	5,96	0,28	304	108	0,36	2,91	0,12	0,04
—	—	—	12	53	4,4	3,01	0,12 *	0,04	42,7	12,1	0,28	307	105	0,34	2,86	0,09	0,03
—	—	—	—	—	—	—	—	—	76	23,0	0,30	296	94	0,32	2,67	0,07	0,03
—	—	—	—	—	—	—	—	—	96	10,5	0,32	284	89	0,31	2,94	0,06	0,02

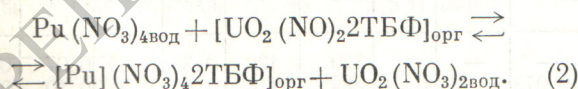
Распределение Pu (IV), U (VI) и HNO₃ при экстракции их в 30%-ном ТБФ из 4 М водных растворов HNO₃

Таблица 3

[Pu], г/л			[U], г/л			[HNO ₃], моль/л			[Pu], г/л			[U], г/л			[HNO ₃], моль/л		
A	B	E _{Pu}	A	B	E _U	A	B	E _{H+}	A	B	E _{Pu}	A	B	E _U	A	B	E _{H+}
0,0145	0,342	24	—	—	—	3,89	0,77	0,20	—	—	—	84	114	1,4	3,96	0,15	0,04
0,129	2,27	18	—	—	—	3,98	0,75	0,19	—	—	—	79	114	1,4	4,05	0,11	0,03
0,450	8,6	19	—	—	—	3,94	0,72	0,18	0,120	0,096	0,80	77	110	1,4	4,07	0,17	0,04
0,98	16,7	17	—	—	—	3,93	0,65	0,17	0,50	0,39	0,78	86	110	1,3	4,04	0,16	0,04
1,77	25,0	14	—	—	—	4,01	0,67	0,17	2,91	2,35	0,81	74	101	1,4	4,08	0,15	0,04
2,60	33,0	13	—	—	—	4,00	0,59	0,15	10,14	8,12	0,80	86	96	1,2	4,09	1,14	0,03
3,26	37,0	11	—	—	—	3,99	0,59	0,14	21,8	15,5	0,71	82	79	0,96	4,14	0,12	0,03
3,65	42,1	12	—	—	—	4,03	0,42	0,10	41,8	28,8	0,69	82	79	0,69	4,28	0,09*	0,02
4,30	42,0	10	—	—	—	4,05	0,42	0,11	82,1	50,4	0,61	78	60	0,69	4,28	0,09*	0,02
4,82	50,0	10	—	—	—	4,03	0,39	0,10	99,4	58,6	0,59	81	51	0,63	3,93	0,07*	0,02
5,9	55,6	9,4	—	—	—	4,07	0,44	0,11									
7,37	61,7	8,4	—	—	—	4,06	0,39*	0,10									
—	—	—	0,74	20,8	28	3,99	0,64	0,16	—	—	—	160	117	0,73	4,03	0,12	0,03
0,17	2,27	13	0,85	20,6	24	4,00	0,63	0,16	0,115	0,052	0,45	168	116	0,69	3,99	0,12	0,03
—	—	—	3,5	51,4	15	4,04	0,46	0,12	0,52	0,239	0,46	168	115	0,69	3,97	0,14	0,03
0,124	0,87	7,0	4,5	58,3	13	3,95	0,43	0,11	3,12	1,44	0,46	150	114	0,76	4,06	0,14	0,03
0,468	3,33	7,1	3,5	48,2	14	3,99	0,46	0,12	3,21	1,35	0,42	174	115	0,66	3,96	0,09	0,02
2,42	20,6	8,5	2,4	33,2	14	3,94	0,46	0,12	10,0	4,8	0,48	160	106	0,66	4,01	0,13	0,03
8,01	47,9	6,0	2,4	22,1	9,4	4,05	0,32	0,08	10,3	4,1	0,40	171	107	0,63	3,98	0,12	0,03
—	—	—	15,9	93	5,9	4,03	0,24	0,06	18,3	8,5	0,46	156	103	0,66	4,00	0,11	0,03
0,144	0,30	2,1	15,9	92	5,8	4,02	0,24	0,06	33,0	11,2	0,34	176	98	0,56	3,80	0,12	0,03
0,69	1,57	2,3	16,9	87	5,2	4,05	0,24	0,06	40,2	19,8	0,49	159	94	0,59	3,95	0,09	0,02
3,7	10,1	2,7	19,5	80	4,1	4,05	0,22	0,05	69	30	0,44	195	84	0,43	3,95	0,11	0,03
8,4	21,5	2,6	13,6	64	4,7	4,03	0,26	0,06	75,4	37,9	0,50	160	77	0,48	4,11	0,08	0,02
17,0	25,5	1,5	19,9	62	3,1	3,96	0,20	0,05	100,1	47,1	0,47	156	67	0,43	4,25	0,10*	0,02
17,9	47	2,6	9,5	44	4,6	4,15	0,22	0,05									
—	—	—	43	108	2,5	3,98	0,20	0,05	—	—	—	296	119	0,40	3,91	0,12	0,03
0,113	0,169	1,5	42	107	2,6	4,03	0,19	0,05	0,097	0,036	0,37	294	118	0,40	3,94	0,13	0,03
0,55	0,70	1,3	40	106	2,7	4,02	0,20	0,05	0,493	0,175	0,36	294	117	0,40	3,82	0,12	0,03
3,22	4,15	1,3	40	97	2,4	3,99	0,20	0,05	3,15	1,07	0,34	299	113	0,38	3,89	0,13	0,03
12,6	13,5	1,1	46	87	1,9	3,99	0,17	0,04	10,0	3,6	0,36	297	108	0,36	4,00	0,14	0,04
21,3	24,8	1,2	36	77	2,2	4,14	0,17	0,04	19,2	7,0	0,37	297	106	0,36	3,89	0,13	0,03
39,2	44,5	1,1	35	59	1,7	4,20	0,17	0,04	39,4	14,4	0,37	306	103	0,34	3,88	0,10	0,03
									73	29	0,40	302	86	0,29	3,96	0,10*	0,03

* Наблюдалось расслоение органической фазы.

лярной реакции



При большой концентрации урана в смеси U—Pu и преимущественном характере экстракции U (VI) в ТБФ, по сравнению с Pu (IV), равновесие реакции (2) сдвинуто в левую часть.

Действительно, в опытах с переменной концентрацией Pu (VI) в системе, а также при

наличии больших постоянных количеств U (VI) (т. е. при малом содержании плутония в экстракте) и при кислотности 2—4 М практическое постоянство концентрации нитрат-ионов, кислотности, экстрагента («связанного» ТБФ), коэффициентов активности Pu⁴⁺* должно опре-

* Известно, что в области ионной силы >1 коэффициент активности иона Pu⁴⁺ остается неизменным и равным 1,1—1,2 [17].

делять постоянно коэффициент распределения плутония. Естественно, что при дальнейшем росте концентрации Pu (IV) в системе вследствие вытеснения урана и насыщения экстрагента Pu (IV) значение E_{Pu} должно падать, а изотерма экстракции подобно уравнению искривляться.

Математическая обработка полученных результатов не позволила получить достаточно корректную единую формулу, описывающую изотермы экстракции урана и плутония во всем диапазоне исследований.

Например, в отсутствие U (VI) изотермы экстракции плутония подобны графику функции вида $y = kx^n$ и описываются с точностью $\pm(2-3)\%$ формулой

$$[Pu]_0 = (4,48 [H^+]_в - 2) [Pu]_в^{0,846 - 0,034[H^+]_в}, \quad (3)$$

где $[Pu]_0$, $[Pu]_в$ — концентрация плутония в органической и водной фазах, г/л; $[H^+]_в$ — концентрация азотной кислоты, М. Эта формула описывает изотермы экстракции Pu (IV) из 2—4 М растворов азотной кислоты при его концентрации 0,5—10 г/л в водной фазе (до ~ 50 г/л в органической фазе), т. е. в области устойчивой двухфазной системы ($26 \pm 1^\circ C$).

В присутствии умеренной концентрации U (VI) (0,5—40 г/л) изотерма экстракции плутония описывается (с погрешностью $\pm 5\%$), аналогичными функциями:

$$\lg [Pu]_0 = \left(\frac{[U]_в}{0,15 + 1,08 [U]_в} \right) \lg [Pu]_в + 0,74 - 0,48 \lg [U]_в; \quad (4)$$

$$\lg [Pu]_0 = \left(\frac{[U]_в}{0,11 + 1,10 [U]_в} \right) \lg [Pu]_в + 0,90 - 0,34 \lg [U]_в; \quad (5)$$

$$\lg [Pu]_0 = \left(\frac{[U]_в}{0,59 + 0,98 [U]_в} \right) \lg [Pu]_в + 1,2 - 0,69 \lg [U]_в \quad (6)$$

для 2—4 М растворов азотной кислоты соответственно. Изотермы экстракции Pu (IV) в присутствии больших количеств урана (15—300 г/л) удовлетворительно рассчитываются по формулам, приведенным ранее [8].

В свою очередь, изотермы экстракции U (VI) (без Pu (IV)) в области концентрации $> 1-300$ г/л в водной фазе подобны в билогарифмическом масштабе графику функции $y = x/(a + bx)$ и описываются с погрешностью

$\pm(3-5)\%$ уравнением

$$\lg [U]_0 = \frac{\lg [U]_в}{0,445 \lg [U]_в + \frac{[H^+]_в}{20 [H^+]_в - 19,8}}, \quad (7)$$

а в присутствии Pu (IV) (0—100 г/л) формулой

$$\lg [U]_0 = \frac{\lg [U]_в}{(0,445 - 0,001 [H^+]_в [Pu]_в) \lg [U]_в + 0,026 [H^+]_в [Pu]_в + \frac{[H^+]_в}{20 [H^+]_в - 19,8}} \quad (8)$$

Экстракция азотной кислоты удовлетворительно описывается известными уравнениями, приведенными в работах [6, 7], кроме области высокого насыщения экстрагента. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в последующих сообщениях.

Выводы. 1. Получены равновесные данные по распределению Pu (IV) (0—100 г/л), U (VI) (0—300 г/л) и азотной кислоты (2—4 М в равновесных водных фазах) при их соэкстракции в 30%-ный раствор ТБФ в н.-додекане при $26 \pm 1^\circ C$.

2. Математическим анализом экспериментальных результатов получены формулы для расчета изотерм экстракции Pu (IV) из 2—4 М растворов азотной кислоты с погрешностью $\pm(2-3)\%$, а также получены новые и расширен концентрационный диапазон применения известных формул, описывающих равновесие при концентрации 1—300 г/л U и 0,5—100 г/л Pu с погрешностью $\pm(5-10)\%$.

3. Предложен механизм экстракции, поясняющий постоянство коэффициентов распределения Pu (IV) (0—100 г/л) в условиях высокого насыщения экстрагента и при постоянной концентрации урана (15—300 г/л) в водной фазе.

Поступила в Редакцию 15/II 1977 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ренард Э. В. «Радиохимия», 1976, т. 18, с. 4.
2. Плутоний. Под ред. О. Вика, В. Б. Шевченко и В. К. Маркова. Т. 1. М., Атомиздат, 1971.
3. Переработка ядерного горючего. Под ред. С. Столера, Р. Ричардса. М., Атомиздат, 1964.
4. Розен А. М., Моисеенко Э. И. «Журн. неорг. химии», 1959, т. 4, с. 547.
5. Cleveland J. «Plutonium Chemistry». N.Y. — London — Paris; Gordon and Breach, 1970.
6. Koch G. e.a. In: Proc. «Reprocessing of Highly Irradiated Fuels». IAEA-115, Vienna, 1970, p. 289.
7. Baumgartel G. e.a. Rep. EURFNR-499, 1967; KFK-680, 1967.
8. Верещагин В. Е., Шевченко В. Б., Ренард Э. В. «Радиохимия», 1975, т. 17, с. 766.

9. Horner D. ORNL-TM-2741, 1970 Berlin, 1973, p. 7.
10. Rosen A. «Atom. Energy Rev.», 1968, v. 6, N 2, p. 59.
11. Комаров Е. В. и др. «Радиохимия», 1971, т. 13, № 3, с. 380.
12. Марков В. К. и др. Уран, методы его определения. М., Атомиздат, 1960, с. 165.
13. Booman J. e.a. «Analyt. Chem.», 1958, v. 30, p. 284.
14. Эдзава Манеси и др. «Japan Analyst.», 1968, v. 17, p. 1273.
15. Клыгин А. Е. и др. «Атомная энергия», 1974, т. 37, вып. 5, с. 401.
16. Моисеенко Э. И., Розен А. М. «Радиохимия», 1960, т. 3, с. 274.
17. Землянухин В. И. и др. Там же, 1964, т. 6, с. 697.
18. Розен А. М., Моисеенко Э. В. В кн.: Экстракция. Вып. 2. М., Атомиздат, 1962, с. 251.

УДК 533.932

Баланс энергии в реакторе токамаке с турбулентными коэффициентами переноса

КОЛЕСНИКОВ В. К., ПЕТРОВ В. Г., ХАИТ В. Д.

Оптимистическая ситуация, сложившаяся вокруг проблемы управляемого термоядерного синтеза, делает актуальным предварительный анализ работы реакторов токамаков будущего [1—3]. Эти исследования выявили ряд проблем, требующих решения. В частности, стало ясно, что механизмы потерь энергии и частиц, наблюдаемые в существующих установках (неоклассические или псевдоклассические коэффициенты переноса), приведут в больших установках к чересчур высоким значениям температуры плазмы. Кроме того, вывод золы оказывается при этом сложной проблемой. Так как предельное давление плазмы ограничено условиями существования равновесия, большие значения температуры означают низкую плотность плазмы, а следовательно, и низкую удельную генерируемую мощность, неприемлемую по экономическим соображениям. Оптимальным с этой точки зрения является диапазон температуры 10—20 кэВ. Такая температура плазмы не может быть обеспечена в больших токамаках с неоклассическими коэффициентами переноса. Эти коэффициенты должны быть существенно выше.

В настоящей статье не рассматривается находящийся сейчас в начальной стадии теоретических исследований вопрос об увеличении отношения газодинамического давления плазмы к магнитному с использованием замороженных магнитных потоков [4]. В этом случае возможно увеличение плотности плазмы и, следовательно, неоклассических коэффициентов переноса.

Исследования, основанные на идее снижения температуры за счет введения посторонней примеси [2], показали ее неэффективность. Возникающее добавочное давление, обусловленное примесью, оказывается существенным, что опять требует снижения плотности топлива.

Современные теоретические представления [5] предсказывают, что в области более высокой, чем в существующих установках, термоядерной температуры возможно развитие неустойчивости на запертых частицах. Турбулентные коэффициенты переноса, соответствующие этой неустойчивости, быстро растут с увеличением температуры как $T^{7/2}$, в то время как ядерное выделение в рассматриваемом температурном диапазоне является более пологой функцией. Именно этот факт позволяет надеяться на то, что температура стабилизируется на достаточно приемлемом низком уровне.

Существующая теория носит, однако, оценочный характер, а отсутствие экспериментальных данных не позволяет уточнить числовые коэффициенты. Ввиду этого пока не имеет, по-видимому, большого смысла исследовать баланс энергии в установках с турбулентными коэффициентами на основе двумерных и даже одномерных [6] уравнений. Более отвечающей современному уровню наших знаний о турбулентных коэффициентах переноса является, надо полагать, нуль-мерная схема расчета, основанного на осреднении уравнений по объему.

Такой осредненный баланс может быть получен интегрированием по объему плазмы системы локальных уравнений баланса энергии электронов и ионов, а также баланса топлива и золы (α -частиц):

$$\frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial t} (nT_e) = -\operatorname{div} q_e + Q_e; \quad (1)$$

$$\frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial t} (nT_i) = -\operatorname{div} q_i + Q_i; \quad (2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div} q_n + Q_n; \quad (3)$$

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = -\operatorname{div} q_\alpha + Q_\alpha. \quad (4)$$