

ранне европия составляет ~15% от имеющегося числа ядер; в тех же условиях гадолиний и самарий выгорают полностью. Поэтому сплавы с окисью европия наиболее перспективны для использования в стержнях регулирования реакторов с большими значениями потоков нейтронов и длительными кампаниями. Поглощающие материалы с гадолинием и самарием могут использоваться в реакторах при существенно меньших интегральных потоках.

Таким образом, на основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Поглощающие сплавы с окислами редкоземельных элементов, диспергированными в металлической матрице, обладают значительной поглощающей способностью при сравнительно небольшом содержании поглотителя в сплаве (~5 ÷ 10 вес.%).

2. Рассмотренные сплавы имеют сравнительно высокие значения прочностных и теплофизических характеристик при повышенных температурах в области концентрации поглотителя до ~10 вес.%.

3. Дисперсионные материалы подобного типа обладают удовлетворительной радиационной стойкостью в поле облучения (~ $3 \cdot 10^{20}$ тепл. нейтр/см²) в условиях высоких температур.

Поступила в Редакцию 10/X 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Марчук. Методы расчета ядерных реакторов. М., Атомиздат, 1961, стр. 458.
2. Н. Н. Пономарев-Степной, В. И. Носов. «Атомная энергия», 17,103 (1964).
3. H. Johnston, J. Russell. Nucl. Sci. Engng, 6, 93 (1959).
4. J. Montenson et al. Nucl. Sci. Engng, 8 448 (1960).
5. Power Reactor Technology, 4, 39 (1961).
6. T. Pashos, G. Ritland, J. Russell. Nucleonics, 18, 94 (1960).
7. H. Iskenderian. Nucleonics, 15, 150 (1957).
8. Металловедение реакторных материалов. Материалы замедлителя, отражателя и регулирующих устройств. Обзор института им. Бэттла. М., Госатомиздат, 1962.
9. Е. Г. Савельев, К. И. Портной, В. И. Носов. New Nuclear Materials Including Non-metallic Fuels. Vol. II. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1963, p. 367.

УДК 621.039.51.134:621.039.542.344

Распространение нейтронов в карбиде урана

И. И. Бондаренко, В. И. Голубев, А. В. Звоначев, М. Н. Николаев, М. Ю. Орлов, О. П. Узнадзе

Приведены результаты экспериментов по исследованию пространственно-энергетических распределений нейтронов в имитирующей карбид урана гетерогенной сборке из обедненного урана и графита. Полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с результатами многогруппового расчета. Рассмотрены характеристические спектры карбида урана — равновесный и асимптотический. Определен максимальный коэффициент воспроизводства для быстрого реактора с экраном из карбида урана, равный $2,5 \pm 0,2$.

Использование карбида урана в зоне воспроизводства быстрых реакторов в технологическом отношении более целесообразно, чем применение металлического урана. Однако необходимо исследовать, каков будет при этом коэффициент воспроизводства (КВ). Поскольку вылетание нейтронов в углероде практически отсутствует, замена металлического урана карбидом урана не приведет к снижению КВ за счет паразитного захвата, но при этом можно

ожидать некоторое уменьшение вклада в КВ делений U^{238} из-за замедления нейтронов углеродом. Важная характеристика материала зоны воспроизводства — длина диффузии нейтронов (чем она меньше при той же плотности ядер U^{238} , тем меньше требуется урана для зоны воспроизводства при том же КВ и тем выше удельная концентрация Pu^{239} , образующегося в зоне воспроизводства). Важно также знать спектр нейтронов, устанавливающийся в карбиде урана. Форма этого спектра определяет скорость выгорания накапливающегося плутония и, следовательно, влияет на оптимальную длительность выдержки урана в экране.

Цель настоящей работы — экспериментально определить пространственно-энергетические распределения нейтронов в карбиде урана и ряд интегральных величин, имеющих важное практическое значение, и таким образом выяснить указанные вопросы.

Эксперимент проведен на реакторе БР-1 [1] в сравнительно простой геометрии, что облегчило сравнение экспериментальных данных с результатами расчета.

Проведение эксперимента

Схема исследовавшейся сборки показана на рис. 1. Стержни регулирования и внутренние слои экрана, образующие цилиндр внешним диаметром 300 мм, были изготовлены из обедненного металлического урана. На этот цилиндр плотно надевался шестигранник из графита, который окружался основным экраном, собранным из чередующихся таблеток

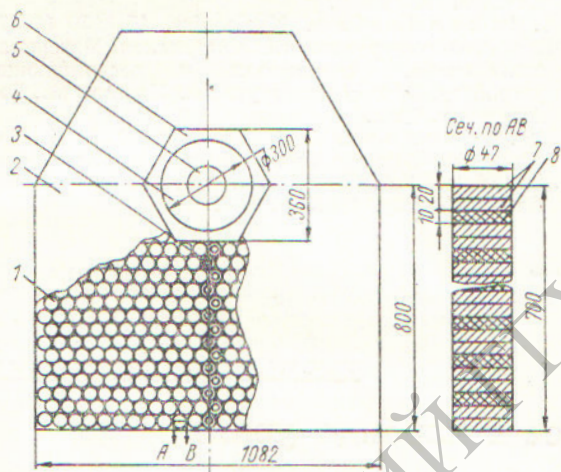


Рис. 1. Схема сборки:

1 — колонки таблеток; 2 — кадмиевое покрытие; 3 — экспериментальный канал; 4 — урановое кольцо; 5 — активная зона; 6 — графитовый шестигранник; 7 — урановая таблетка; 8 — графитовая таблетка.

обедненного урана и графита, имитирующих карбит урана. Колонки таблеток собраны плотно в гексагональную решетку. Для лучшего перемешивания урана и графита урановые и графитовые таблетки в соседних колонках чередовались так, чтобы против графитовой таблетки одной колонки была расположена урановая таблетка другой колонки. Средняя плотность ядер урана в решетке составляла $2,74 \times 10^{22}$ ядер/см³. Отношение плотности ядер углерода к плотности ядер урана равнялось 0,884, что близко к составу карбида урана. По оси экрана устанавливались колонки таблеток с отверстиями диаметром 18 мм, образующие экспериментальные каналы. Эти колонки можно было извлекать из экрана и вместо них устанавливать колонки из сплошных таблеток. Расстояние

между экспериментальными каналами во время измерений составляло не менее 82 мм. Измерялись распределения вдоль оси экрана реактора плотностей следующих реакций: $U^{235}(n, f)$; $Pu^{239}(n, f)$; $U^{238}(n, f)$; $Th^{232}(n, f)$; $U^{238}(n, \gamma)$; $Au^{197}(n, \gamma)$; $Mn^{55}(n, \gamma)$ и $Na^{23}(n, \gamma)$. Методика измерений описана в работах [1, 2]. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 2. Кроме того, в двух экспериментальных каналах, находящихся на расстоянии 57 и 61 см от центра активной зоны, где,

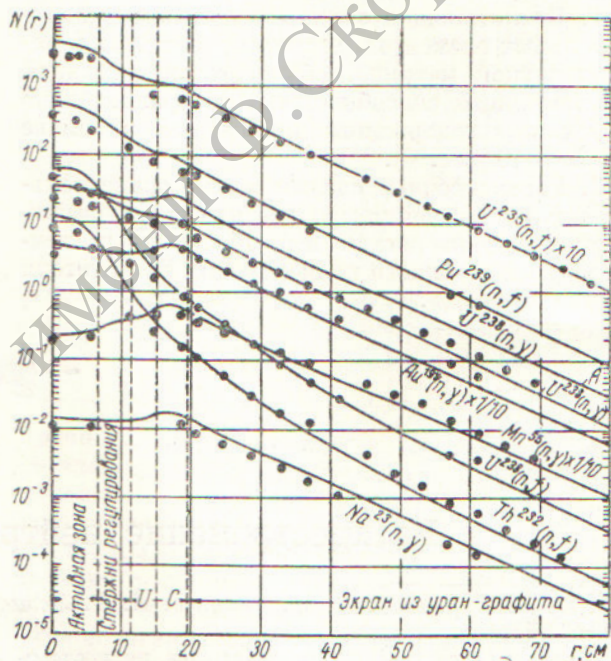


Рис. 2. Пространственно-энергетические распределения плотностей различных реакций по экрану реактора.

как будет показано ниже, устанавливается спектр нейтронов, близкий к асимптотическому [1], были измерены отношения сечений реакций $Pu^{239}(n, f)$; $U^{238}(n, f)$; $U^{238}(n, f)$; $Th^{232}(n, f)$; $Au^{197}(n, \gamma)$; $Mn^{55}(n, \gamma)$; $Na^{23}(n, \gamma)$; $Cu^{63}(n, \gamma)$; $U^{238}(n, \gamma)$; $S^{32}(n, p)$ к сечению реакции $U^{235}(n, f)$.

Все измерения проводились на уровне центра активной зоны реактора. Эффективности детекторов, чувствительных к тепловым нейтронам, исключались путем сравнения скоростей счета детекторов в стандартном потоке тепловых нейтронов [1]. При этом использовались значения сечений для тепловых нейтронов из работ [3, 4]. В случае реакции $U^{238}(n, f)$ градуировка проводилась таким же образом, при этом использовалось деление U^{235} , содержащегося в каме-

ре деления со слоем естественного урана. Градуировка детекторов, использующих реакции $\text{Th}^{232}(n, f)$ и $\text{S}^{32}(n, p)$, по отношению к $\text{U}^{238}(n, f)$ проводилась в центре активной зоны реактора. Принималось, что жесткая часть спектра нейтронов ($E_n > 1 \text{ Мэв}$) в центре активной зоны совпадает с соответствующей частью спектра деления Pu^{239} (это подтвердилось и градуировкой данных детекторов на пучке нейтронов с энергией 14 Мэв). Такая градуировка позволила определить отношения сечений $\text{Th}^{232}(n, f)$ $\text{S}^{32}(n, p)$ к сечениям всех остальных реакций, поскольку отношение сечения $\text{U}^{238}(n, f)$ к сечению $\text{U}^{235}(n, f)$ было определено градуировкой на тепловых нейтронах. Слой тория, который мы использовали в ториевой камере деления, содержал небольшую примесь естественного урана (около 0,4%). Доля делений урана вычиталась путем сравнения числа импульсов камеры деления с U^{235} и ториевой камеры в потоке тепловых нейтронов и в центре активной зоны реактора. Измерения с камерами деления были выполнены с точностью не ниже 3%, а точность измерений с активационными детекторами не ниже 7%.

Пространственно-энергетические распределения нейтронов

Пространственно-энергетические распределения нейтронов в экране изучались при измерении плотности перечисленных реакций, имеющих различную энергетическую зависимость сечений. Кроме того, на электронной машине с использованием 26-групповой системы констант [4] был проведен многогрупповой пространственно-энергетический расчет изучавшейся сборки. Использование этой системы констант позволило учесть резонансную самоэкранировку сечений. При расчете в значения констант были введены поправки, учитывающие гетерогенность системы и зависимость сечения замедления от реального спектра среды, на основе рекомендаций работы [4]. Геометрия системы в расчете принималась сферической. Анизотропия нейтронного потока учитывалась в P_1 -приближении, анизотропия рассеяния — в «сравненном транспортном приближении с непрерывными переходами» [4].

Полученные в расчете распределения плотностей изучавшихся реакций по радиусу экрана показаны на рис. 2 сплошными линиями (точки — результаты эксперимента). Нормировка экспериментальных и расчетных распределений проводилась по интегральному числу делений в активной зоне реактора.

Для выяснения влияния резонансной самоэкранировки на радиационный захват в U^{238} на рис. 2 приведено распределение числа захватов в U^{238} вдоль экрана, вычисленное без учета резонансной самоэкранировки сечения $\text{U}^{238}(n, \gamma)$. Как видно из графика, эта кривая идет существенно выше экспериментальных точек (кривая А).

Сравнение полученных в эксперименте распределений плотностей различных реакций с расчетными показывает хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными данными по всему реактору, за исключением его центральной области. Расхождение в этой области составляет около 30% и отчасти объясняется, по-видимому, неточностью учета геометрии системы в расчете, где она принимается сферической; на самом же деле центральные области реактора имеют форму цилиндра.

В табл. 1 приведены отношения сечений различных реакций к сечению $\text{U}^{235}(n, f)$ в центре активной зоны реактора, полученные экспериментальным и расчетным путями.

Таблица 1

Отношение сечений различных реакций к сечению $\text{U}^{235}(n, f)$ в центре активной зоны реактора БР-1 с экраном из карбида урана

Реакция	Эксперимент	Расчет
$\text{U}^{235}(n, f)$	1,00	1,00
$\text{Pu}^{239}(n, f)$	$1,30 \pm 0,06$	1,33
$\text{U}^{238}(n, f)$	$0,163 \pm 0,0009$	0,154
$\text{Th}^{232}(n, f)$	$0,0313 \pm 0,0016$	0,0289
$\text{Mn}^{55}(n, \gamma)$	$0,00650 \pm 0,00040$	0,00554
$\text{Au}^{197}(n, \gamma)$	$0,118 \pm 0,007$	0,0117
$\text{Na}^{23}(n, \gamma)$	$0,000403 \pm 0,000024$	0,000354
$\text{U}^{238}(n, \gamma)$	$0,0763 \pm 0,0063$	0,0853
$\text{Cu}^{63}(n, \gamma)$	$0,0137 \pm 0,0008$	0,0134

На рис. 3 приведена расчетная форма спектра нейтронов в точке экрана, отстоящей от центра активной зоны на расстоянии 63 см. Для этой же точки экрана экспериментально были получены отношения сечений ряда реакций к сечению деления U^{235} . Эти отношения даны в табл. 2. Там же приведены значения отношений сечений, полученные в многогрупповом расчете (по спектру рис. 3). Для сравнения показаны отношения сечений тех же реакций для асимптотического спектра в металлическом уране, взятые из работы [1]. Результаты показывают, что данные расчета хорошо согласуются с экспериментальными.

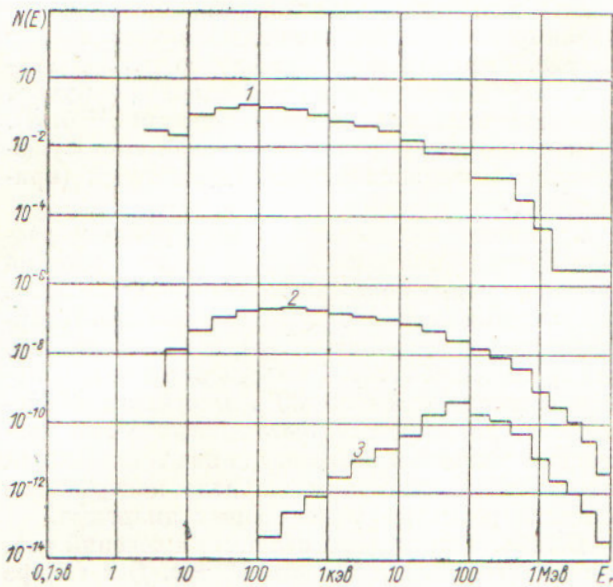


Рис. 3. Равновесные спектры нейтронов в карбиде урана и металлическом уране:

1 — расчетный спектр в карбиде урана в точке радиуса 63 см (многогрупповой расчет); 2 — равновесный спектр в карбиде урана; 3 — равновесный спектр в металлическом уране.

Таблица 2

Отношение эффективных сечений различных реакций к сечению $U^{235}(n, f)$ в асимптотической области экрана реактора БР-1

Реакция	Экран из карбида урана			
	эксперимент	расчет по асимптотическому спектру	многогрупповой расчет	Экран из металлического урана [1] (эксперимент)
$U^{235}(n, f)$	1,00	1,00	1,00	1,00
$Pu^{239}(n, f)$	$0,79 \pm 0,03$	0,84	0,83	$0,93 \pm 0,03$
$U^{238}(n, f)$	$0,0026 \pm 0,0002$	0,0026	0,0028	$0,0027 \pm 0,0001$
$U^{233}(n, f)$	$1,38 \pm 0,06$	1,29	1,32	$1,53 \pm 0,08$
$Th^{232}(n, f)$	$0,00056 \pm 0,00003$	0,00047	0,00058	—
$U^{238}(n, \gamma)$	$0,418 \pm 0,009$	0,096	0,105	$0,126 \pm 0,005$
$Au^{197}(n, \gamma)$	$0,70 \pm 0,05$	0,60	0,59	$0,25 \pm 0,03$
$Mn^{55}(n, \gamma)$	$0,100 \pm 0,005$	0,103	0,099	—
$Na^{23}(n, \gamma)$	$0,0017 \pm 0,0001$	0,0018	0,0021	—
$Cu^{63}(n, \gamma)$	$0,045 \pm 0,003$	0,046	0,046	—
$S^{32}(n, n)$	$0,00049 \pm 0,00003$	0,00048	0,00055	—

Исследование равновесного и асимптотического спектров в карбиде урана

Кроме данных о пространственно-энергетическом распределении нейтронов в экране из

карбида урана целесообразно привести результаты исследования двух характеристических спектров — равновесного и асимптотического.

Равновесным называется спектр, устанавливающийся в бесконечной среде, если в ней равномерно распределены источники нейтронов [1]. Легко показать, что равновесный спектр среды совпадает с интегральным спектром бесконечной среды, в которой помещен точечный источник нейтронов. Ясно, что форма равновесного спектра не зависит от транспортных характеристик среды. Она полностью определяется параметрами, описывающими замедление и поглощение нейтронов. Последнее обстоятельство позволяет путем сравнения экспериментальных и расчетных данных о равновесном спектре проверить параметры, характеризующие среднее энергетическое распределение нейтронов в среде, вне всякой связи с величиной транспортных параметров. В нашем случае эксперимент проводился на экране, интегральный спектр которого отличается от равновесного из-за гетерогенности центральных областей и поглощения нейтронов в активной зоне. Так как полный многогрупповой расчет показал, что это различие невелико, то такое сравнение целесообразно провести.

Таблица 3

Отношения эффективных сечений различных реакций к сечению $U^{235}(n, f)$ для равновесного (суммарного) спектра

Реакция	Экран из карбида урана			
	эксперимент	расчет для равновесного спектра	многогрупповой расчет	Экран из металлического урана [1] (эксперимент)
$U^{235}(n, f)$	1,00	1,00	1,00	1,00
$Pu^{239}(n, f)$	$0,995 \pm 0,045$	0,897	0,914	$1,068 \pm 0,037$
$U^{238}(n, f)$	$0,0130 \pm 0,0008$	0,0133	0,0127	$0,0169 \pm 0,0009$
$U^{233}(n, f)$	—	—	—	—
$Th^{232}(n, f)$	$0,00257 \pm 0,00014$	0,00236	0,00226	—
$Mn^{55}(n, \gamma)$	$0,0817 \pm 0,0057$	0,0500	0,0610	—
$Au^{197}(n, \gamma)$	$0,0571 \pm 0,0043$	0,376	0,441	$0,252 \pm 0,014$
$Na^{23}(n, \gamma)$	$0,00169 \pm 0,00011$	0,00151	0,00177	—
$U^{238}(n, \gamma)$	$0,125 \pm 0,010$	0,118	0,110	$0,121 \pm 0,010$

В табл. 3 приведены отношения сечений различных реакций для интегрального спектра использовавшегося экрана, полученные экспериментально и из полного пространственно-энергетического расчета. Здесь же даны отношения сечений этих реакций, полученные усред-

нением по равновесному спектру, рассчитанному по константам, использованным для полного пространственно-энергетического расчета. Для сравнения приводятся отношения сечений на равновесном спектре металлического урана [1]. Форма равновесного спектра для экрана из карбида урана показана на рис. 3. Там же для сравнения изображена форма равновесного спектра в металлическом уране. Из рис. 3 следует, что форма равновесного спектра нейтронов в карбиде урана хорошо совпадает с формой спектра, полученного из полного пространственно-энергетического расчета для точки, лежащей на значительном расстоянии от центра активной зоны. Табл. 3 показывает, что характеристики равновесного спектра для карбида урана удовлетворительно совпадают с данными для интегрального спектра, полученными путем расчета и в эксперименте.

Большие расхождения экспериментальных и расчетных данных наблюдаются для реакций $Mn^{54}(n, \gamma)$ и $Au^{197}(n, \gamma)$. Эти расхождения в основном вызваны гетерогенностью центральных областей реактора (наличием графитового шестигранника). Смягчение спектра в области графитового шестигранника приводит к заметному увеличению плотности захватов в золоте и марганце (см. рис. 2), сечения которых быстро увеличиваются с уменьшением энергии нейтрона. Сечения других реакций слабее зависят от энергии, поэтому для них указанная гетерогенность гораздо менее существенна.

Рассмотрим характеристики асимптотического спектра для карбида урана. Этот спектр устанавливается в среде вдали от посторонних источников и границ [1] и может быть сравнительно просто рассчитан в многогрупповом приближении, так как в асимптотической области вопрос о нахождении спектра сводится к решению чисто энергетической задачи [5] (аналогично голому реактору). Для асимптотической области характерны одинаковая форма кривых пространственного распределения плотностей реакций в детекторах, имеющих различную энергетическую зависимость, а также постоянство сечений в различных точках среды.

На основании данных эксперимента и результатов многогруппового пространственно-энергетического расчета было установлено, что асимптотический спектр в нашем случае установился на расстоянии около 60 см от центра активной зоны (см. рис. 2). Длина диффузии нейтронов в карбиде урана оказалась равной 10,7 см. Она была получена на основании трехмерного распределения потока нейтронов в асимптотиче-

ской области. Распределения по высоте и ширине экрана хорошо описываются косинусоидами: $\cos \frac{\pi x}{a}$ и $\cos \frac{\pi h}{b}$ с параметрами $a = 111$ см и $b = 74$ см, что соответствует поперечным размерам экрана с учетом экстраполированной длины. Величина $\kappa = \frac{B^2}{N_U}$ (B^2 — лапласиан; N_U — число ядер урана в 1 см^3 карбида урана) оказалась равной $3,3 \pm 0,1$ барн. Расчетное значение этой величины 3,45 барн.

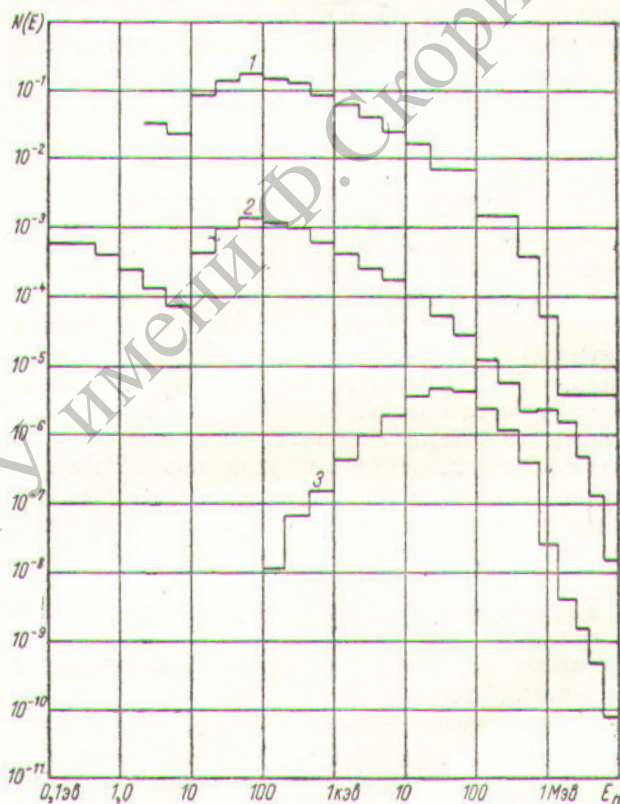


Рис. 4. Асимптотические спектры нейтронов в карбиде урана и металлическом уране:

1 — расчетный спектр в карбиде урана в точке радиусом 63 см (многогрупповой расчет); 2 — асимптотический спектр в карбиде урана; 3 — асимптотический спектр в металлическом уране.

Полученная форма асимптотического спектра нейтронов показана на рис. 4. Здесь же приведена форма спектра, полученная из полного многогруппового расчета для точки, лежащей в асимптотической области ($r = 63$ см). Оба спектра хорошо повторяют друг друга. Для сравнения на рис. 4 дана форма расчетного асимптотического спектра нейтронов в металлическом уране.

Величина κ для карбида урана больше, чем для металлического урана, поэтому в карбиде урана значительнее роль притока нейтронов из областей с более высокой нейтронной плотностью. Этот эффект в асимптотической области компенсирует увод нейтронов под порог деления U^{238} при замедлении на углероде.

В табл. 2 даны отношения эффективных сечений различных реакций, рассчитанные на асимптотическом спектре в карбиде урана, и отношения тех же реакций, полученные для асимптотической области в эксперименте и полном многогрупповом расчете. Как видно из таблицы, все три значения хорошо согласуются. Для сравнения в табл. 2 показаны отношения сечений из работы [1] для асимптотического спектра в металлическом уране.

Коэффициент воспроизводства

Коэффициент воспроизводства определяется как отношение числа вновь образованных атомов горючего к числу выгоревших атомов (как за счет деления, так и за счет радиационного захвата) [1]. В настоящей работе экспериментально был определен КВ для экрана из карбида урана, оказавшийся равным $2,5 \pm 0,2$. При этом потеря атомов Pu^{239} и U^{235} за счет радиационного захвата учитывалась по результатам многогруппового расчета. Расчетные величины α (отношение сечения деления к сечению захвата) оказались равными 0,06 и 0,36 для Pu^{239} и U^{235} соответственно.

Указанное значение КВ в пределах ошибок совпадает с величиной 2,4 — 2,5, полученной в работе [1] для реактора БР-1 с урановым экраном. Отсюда следует, что замена металлического урана монокарбидом урана не приводит к существенному уменьшению КВ. Для количественной оценки роли углерода в экране целесообразно сравнить вклады деления U^{238} в КВ. Для уранового экрана эта величина равна $0,73 \pm 0,05$, в нашем случае $0,63 \pm 0,04$.

Приведем, наконец, значение коэффициента использования нейтронов деления в U^{238} . Под этой величиной понимается число делений U^{238} , которые произойдут в бесконечном блоке, если в него впустить один нейтрон деления. Для исследованной уран-графитовой системы эта величина равна $0,15 \pm 0,01$, в чистом U^{238} она составляет $0,17 \pm 0,01$ [1]. Разница между этими величинами хорошо объясняется дополнительным уводом нейтронов под порог деления U^{238} в результате замедления их на углероде (по расчетам этот эффект должен уменьшать коэффициент использования нейтронов на 0,015).

Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что использованные при расчете 26-групповые системы констант [4] удовлетворительно описывают пространственно-энергетические распределения нейтронов в приведенной сборке из карбида урана. Расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Расхождения, как правило, не превышают 20—30% [за исключением реакций $Au^{197}(n, \gamma)$ и $Mn^{55}(n, \gamma)$ для равновесного спектра]. На лучшее согласие трудно надеяться, так как групповые сечения большинства индикаторов известны, как правило, с точностью 20%.

Полученные данные показывают, что карбид урана с ядерно-физической точки зрения является весьма перспективным материалом для зон воспроизводства быстрых реакторов. Поскольку длина диффузии в карбиде урана в 1,4 раза меньше, чем в металлическом уране [1] (в расчете на одинаковую плотность ядер урана), применение карбида урана позволит уменьшить загрузку урана в зону воспроизводства и увеличить концентрацию накапливающегося плутония. Коэффициент воспроизводства для карбида урана оказался таким же, как и для металлического урана. Спектр нейтронов в карбиде урана существенно мягче, чем в металлическом уране (см. рис. 3 и 4). Но из сравнения отношения сечений деления U^{238} и U^{235} в асимптотической области для карбида урана ($0,0026 \pm 0,0002$) и металлического урана ($0,0027 \pm 0,0001$) видно, что в карбиде урана не происходит существенного уменьшения коэффициента воспроизводства за счет уменьшения числа делений U^{238} . Следует отметить, что сечение деления U^{235} при замене металлического урана карбидом урана возрастает сильнее, чем сечение деления Pu^{239} (примерно на 15%). Вследствие этого в карбиде урана выгорание U^{235} будет происходить более интенсивно (по сравнению с выгоранием накапливающегося плутония), чем в экране из металлического урана.

В заключение авторы благодарят А. И. Лейпунского за постановку задачи и ценные обсуждения, а также А. И. Ашуркина, Н. Д. Голяева, П. В. Киндинова, Е. А. Осипова, Ю. Ф. Колеганова, К. И. Нестерова за помощь при измерениях.

Поступила в Редакцию 20/XI 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Лейпунский и др. «Атомная энергия», 5, 277 (1958).

2. В. И. Голубев и др. Там же, 15, 327 (1936).
 3. И. В. Гордеев, Д. А. Кардашев, А. В. Малышев. Справочник по ядерно-физическим константам для расчетов реакторов. М., Атомиздат, 1960.
 4. Л. П. Абагян, Н. О. Базазянц, И. И. Бон-

даренко, М. Н. Николаев. Групповые константы быстрых и промежуточных нейтронов для расчета ядерных реакторов. М., Атомиздат, 1964.

5. Б. Дэвисон. Теория переноса нейтронов. М., Госатомиздат, 1962.



УДК 542.943/546.791

Некоторые особенности процесса окисления урана ионами трехвалентного железа

Викт. И. Спицын, Г. М. Несмеянова, А. И. Видулов

В работе представлены результаты по окислению UO_2 ионами $Fe(III)$ в «нейтральных», серно- и хлорнокислых растворах. Разобран один из возможных механизмов, по которым может проходить это окисление, и определен ряд факторов, влияющих на реакцию окисления.

Приводятся результаты по определению влияния ионов SO_4^{2-} и HSO_4^- на окисление UO_2 в хлорнокислых растворах ионами $Fe(III)$. Сделано предположение, что в исследованных условиях окисление урана протекает в диффузионной области.

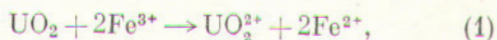
Реакции окисления различных соединений ионами $Fe(III)$ давно привлекают внимание исследователей [1—4]. Так как при кислотном выщелачивании урансодержащих руд в растворах всегда содержится железо, то реакции взаимодействия $U(IV)$ с ионами $Fe(III)$ и окислителей с ионами $Fe(II)$ представляют не только теоретический, но и практический интерес.

При наличии в растворе ионов $Fe(II)$ любой окислитель взаимодействует с ними, а образующиеся ионы $Fe(III)$ в свою очередь реагируют с ураном.

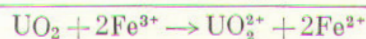
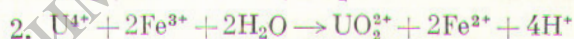
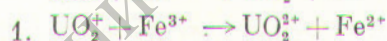
Если в растворе имеется окисное железо, то окислитель взаимодействует с $Fe(II)$, образовавшимся в результате окисления урана $Fe(III)$.

Основные работы по изучению влияния соединений железа на окисление урана проводились в условиях двух последовательно протекающих реакций, и только работы [5, 6] посвящены исследованию механизма отдельных реакций.

Так как в литературе не освещен вопрос об окислении урана непосредственно ионами $Fe(III)$ по реакции



то мы предположили, что процесс может протекать по двум возможным механизмам:



Согласно первому механизму окисление урана происходит на поверхности UO_2 без участия ионов водорода. Поскольку уран обычно растворяется в кислой среде, не менее вероятным может оказаться второй механизм, в котором первой стадией является растворение UO_2 в кислоте с последующим окислением $U(IV)$ в растворе.

По данным ряда исследований двуокись урана плохо растворима в кислотах [6, 7]. Действительно, даже при температуре $70^\circ C$ за 6 ч в H_2SO_4 концентрации 12,5 г/л растворяется 1,76% урана, при концентрации 100 г/л — 2,5% (табл. 1). В хлорной кислоте растворяется такое же количество урана, а в соляной 1,51—1,28%. В связи с этим можно предположить, что второй механизм не играет основной роли в процессе и окисление UO_2 ионами $Fe(III)$ идет по первому механизму.

Для исследования первого механизма интересно было изучить окисление UO_2 растворами солей $Fe(III)$, содержащими комплексообразующие ионы SO_4^{2-} , а также некомплексообразующие анионы ClO_4^- . Для этого навеску двуокиси урана ($UO_{2,01}$) 1,5 г помещали в реакционный сосуд, снабженный механической мешалкой и заполненный водным раствором солей серно-