

Академик В. И. СПИЦЫН, В. В. ГРОМОВ, Д. АБДУЛАЕВ

МЕХАНИЗМ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАСТВОРЕНИЯ ОКИСЛОВ УРАНА В ПОЛЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

В работах (¹, ²) было установлено, что предварительное облучение сухих окислов урана γ -квантами, ускоренными электронами и особенно нейтронами может быть эффективным методом воздействий на растворение UO_2 и U_3O_8 в серной кислоте. Не менее перспективным должно быть облучение всей системы твердого тела — жидкой фазы в ходе растворения. В последнем случае процесс во многом должен зависеть от участия продуктов радиолиза жидкой фазы в гетерогенной реакции окисления $U(IV)$ до $U(VI)$, лимитирующей растворение (³). Так, известно, что окисление урана до шестивалентного состояния при γ -облучении идет с довольно высокими выходами в аэрированных сернокислых растворах (⁴). Это может влиять и на скорость растворения его природных соединений в H_2SO_4 при действии γ -излучения. Однако исследование этого интересного явления не проводилось. Поэтому в данной работе была поставлена задача — проанализировать механизм воздействия ионизирующего излучения на кинетику растворения окислов урана в серной кислоте.

Опыты выполнялись с тонкодисперсными порошками UO_2 и U_3O_8 , которые готовились по обычной методике (⁵). Поверхность окислов, определенная методом БЭТ по адсорбции криптона, равнялась 7,0 и 6,8 м²/г для UO_2 и U_3O_8 соответственно.

В качестве источника γ -излучения применялся Co^{60} . Облучение проводилось на воздухе в открытых сосудах. Дозиметрия, анализ жидкой фазы на содержание урана, условия растворения и определения параметров данного процесса описаны в работах (¹, ²)*. Соотношение твердой и жидкой фазы было взято равным 500 мг окисла на 100 мл 0,1 N H_2SO_4 , что позволяло в начальный период при нахождении скорости растворения пренебрегать изменением концентрации серной кислоты и начальной поверхности окисла. Температура опытов составляла $23 \pm 1^\circ C$. Поглощенные дозы определялись для всей системы в целом, т. е. практически рассчитывались на жидкую фазу, количество которой было в 200 раз больше, чем окислов.

На рис. 1 представлены результаты определений степени перехода (ϵ) урана в раствор при различных мощностях дозы. Значение ϵ определялось из выражения:

$$\epsilon = U_{p-p} / U_{тв} \cdot 100, \quad (1)$$

где U_{p-p} — количество урана в жидкой фазе; $U_{тв}$ — количество урана в твердой фазе.

Как видно из рис. 1, под влиянием излучения переход урана в жидкую фазу возрастает и увеличивается при мощностях доз $1,2 \cdot 10^3$ рад/сек приблизительно в 2,5 раза для U_3O_8 и 2,1 раз в случае UO_2 , т. е. процесс растворения заметно ускоряется. Для больших интенсивностей излучения при длительности растворения более 2 час., когда жидкая фаза насыщается ураном и начинает сказываться расход H_2SO_4 и зависимость скорости растворения ν от мощности дозы нарушается, рис. 2.

* Условия экспериментов соответствовали кинетической области растворения. Это исключало влияние трудно контролируемых диффузионных процессов на растворение.

Из рис. 2 можно сделать следующие выводы. По крайней мере в течение первого часа, величина v не зависит от полученной дозы, так как в ходе γ -облучения при фиксированной мощности дозы скорость растворения UO_2 остается постоянной. С увеличением мощности дозы v закономерно повышается. Интервал постоянных значений v сокращается с ростом мощности дозы, что вызвано постепенным насыщением жидкой фазы ураном. Аналогичные данные получены и при растворении U_3O_8 .

Таким образом, решающим фактором ускорения перехода урана в жидкую фазу (по крайней мере, на первых стадиях растворения), является взаимодействие растворяющегося окисла с радикальными продуктами радиолиза воды, концентрация которых зависит от интенсивности излучения. Дан-

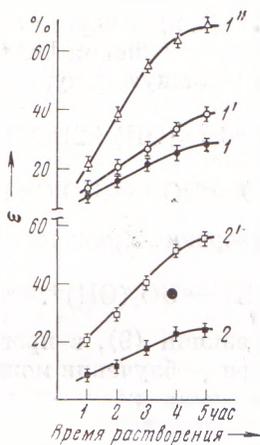


Рис. 1

Рис. 1. Изменение степени перехода урана (ϵ) в жидкую фазу при растворении UO_2 и U_3O_8 в $0,1 N H_2SO_4$, 1 — U_3O_8 , система не облучалась, 1', 1'' — U_3O_8 , облучение велось в процессе растворения, мощность дозы 20 и $1,2 \cdot 10^3$ рад/сек соответственно; 2 — UO_2 , система не облучалась, 2' — UO_2 , γ -облучение в процессе растворения, мощность дозы $1,2 \cdot 10^3$ рад/сек

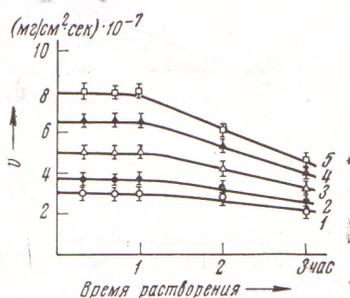


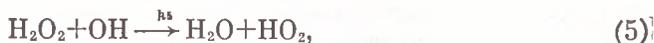
Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости растворения UO_2 от времени растворения при постоянных мощностях дозы γ -излучения. 1 — система не облучалась; 2, 3, 4, 5 облучение велось в процессе растворения в $0,1 M H_2SO_4$ при мощностях доз 20, 400, 850 и $1,2 \cdot 10^3$ рад/сек соответственно

ный вывод подтверждается опытами с акцепторами радикалов, добавление которых в раствор резко понижало эффект γ -излучения. Например, добавление к раствору серной кислоты $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л CH_3OH , являющегося эффективным акцептором радикалов OH , снизило величину ϵ в 1,3 раза при мощности дозы ~ 400 рад/сек.

Учитывая полученные результаты, попытаемся связать скорость растворения окислов урана v с интенсивностью γ -излучения. Будем считать, что продукты радиолиза кислоты не оказывают заметного влияния на рассматриваемую систему и радиационно-химические процессы в растворе с участием ионов урана также не существенны.

При радиолизе разбавленных кислых растворов в наших условиях наиболее вероятны такие реакции ⁽⁶⁾:



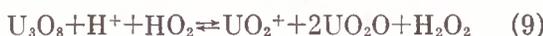
Все продукты, образующиеся по реакциям (2), (3), (5) и (6), обладают окислительными свойствами. Атомарный водород по реакции (6) частично трансформируется в ион H_2^+ , который также является окислителем. Тем не менее, реакцией (6) по сравнению с (2) можно пренебречь, так как соответствующие константы скорости различаются более чем на два порядка.

Ищем скорость растворения в форме:

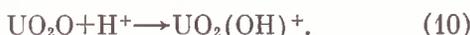
$$v_{\text{общ}} = v_0 + \Delta v_I, \quad (7)$$

где v_0 — скорость растворения окислов без облучения; Δv_I — вклад в $v_{\text{общ}}$, определяемый воздействием γ -квантов.

Согласно данным работы (3), растворение U_3O_8 идет через стадию образования на поверхности окисла промежуточного соединения UO_2O , которое затем переходит в жидкую фазу, т. е.



и, наконец, растворение в кислоте;



Как видно из реакции (9), в процессе растворения U_3O_8 при γ -облучении может образовываться значительное количество перекиси водорода, которая, очевидно, по реакции (11) дает дополнительное количество гидроксил-радикалов, участвующих в окислении U_3O_8 ,



Будем считать, что этим и ограничивается влияние H -радикалов на процесс растворения окислов урана. В соответствии с принятой схемой, найдем стационарные концентрации OH и HO_2 в жидкой фазе (6, 7).

$$[OH]_{\text{ст}} = I \left\{ G_{\text{OH}} + \frac{k_{11}[H_2O_2]}{k_2[O_2]} (G_H + G_{\text{OH}}) \right\} / \left\{ k_4[H^+] + k_5[H_2O_2] + \frac{k_{11}k_5[H_2O_2]^2}{k_2[O_2]} \right\}, \quad (12)$$

$$[HO_2]_{\text{ст}} = (I/2k_3)^{1/2} (G_H + G_{\text{OH}})^{1/2}. \quad (13)$$

Значение Δv , согласно реакции (14), определится как

$$\Delta v_I = k_{14}[UO_2O][H^+]. \quad (14)$$

Найдя по реакциям (8) и (9) концентрацию UO_2O в зависимости от стационарной концентрации радикальных продуктов и подставив ее значение в (14), получим

$$\Delta v_I = k_{10}[H^+] \left\{ \bar{K}_8 I^{1/2} \left[G_{\text{OH}} + \frac{k_{11}[H_2O_2]}{k_2[O_2]} (G_H + G_{\text{OH}}) \right]^{1/2} / \left(k_4[H_2] + k_5[H_2O_2] + \frac{k_{11}k_5}{k_2} \frac{[H_2O_2]^2}{[O_2]} \right)^{1/2} + \bar{K}_9 I^{1/4} (G_H + G_{\text{OH}})^{1/4} \frac{[H^+]^{1/2}}{[H_2O_2]^{1/2} (2k_3)^{1/4}} \right\}, \quad (15)$$

где \bar{K} — константы, полученные из условия равновесия реакций (8) и (9); k — соответствующие константы скорости. Если в формуле (15) вынести $I^{1/2}$, то путем несложных преобразований в первом приближении можно получить такую зависимость:

$$\lg \Delta v_I = \text{const} + \lg [H^+] + 1/2 \lg I, \quad (16)$$

где $\Delta v_I = v_{\text{общ}} - v_0$.

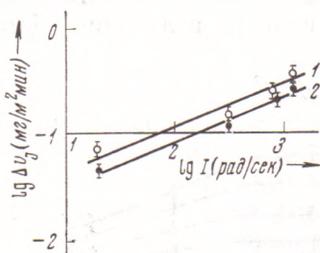


Рис. 3. Зависимость $\lg \Delta v$ от логарифма интенсивности γ -излучения для UO_2 (1) и U_3O_8 (2). Определения v выполнялись для интервала растворения 0–60 мин.

Легко видеть, что аналогичную формулу (со всеми ранее сделанными допущениями и ограничениями) можно вывести и для растворения UO_2 в H_2SO_4 под влиянием γ -излучения, если для радиационно-химического окисления UO_2 постулировать также реакции, подобные (8) и (9).

Изменение $\lg \Delta v_I$ ($\text{мг}/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$) от $\lg I$ ($\text{рад}/\text{сек}$) приведено на рис. 3, из которого видно, что наклон прямой в соответствии с формулой (16) равен (в пределах ошибок опытов) 0,5 как для U_3O_8 , так и для UO_2 . Отклонения от линейной зависимости наблюдаются для мощностей доз $1,2 \cdot 10^3$ рад/сек, когда, вероятно, накапливающаяся перекись водорода также ускоряет растворение окислов (вследствие чего первое слагаемое выражения (16) может измениться). Заметим также, что отношение $\lg \Delta v_I / \lg I$ становится большим 0,5 после 2–3-часового растворения. Это вызвано изменением поверхности растворяющихся окислов, которое невозможно с достаточной точностью оценить расчетными методами.

Выполненные эксперименты показывают, что в исследованном интервале мощностей доз решающее влияние на скорость растворения U_3O_8 и UO_2 оказывают радикальные продукты радиолитического распада воды. Данный вывод должен быть справедлив и для других веществ, переход которых в жидкую фазу лимитируется окислительно-восстановительными процессами.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Спицын, В. В. Громов, А. С. Медведев, ДАН, т. 178, № 2, 397 (1968).
² В. В. Громов, А. С. Медведев, Радиохимия, т. 13, № 5, 716 (1971). ³ J. Celeda, J. Gomezhara, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 27, № 12, 2561 (1966). ⁴ В. Г. Фурсов, Б. В. Эршлер, В сборн. Тр. I. Всесоюзн. совещ. по радиационной химии, Изв. АН СССР, 1958, стр. 60. ⁵ В. К. Марков, А. В. Виноградов и др., Уран и методы его определения, М., 1964. ⁶ В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи, Теория и методы радиационной химии воды, «Наука», 1969. ⁷ Б. В. Эршлер, ДАН, т. 129, № 4, 866 (1959).