

С413Г

19/11-73

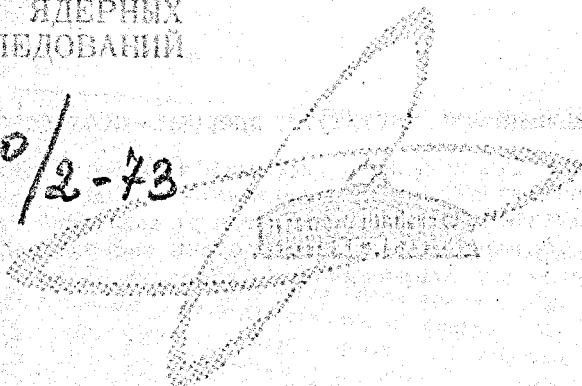
A-374

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

720/2-73

P12 - 6661



Б.Айхлер

УЛЕТУЧИВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ
ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ И ОКИСЛЕНИИ
ОБЛУЧЕННОЙ ОКСИ УРАНА

ИЗДАНИЕ

1972

P12 - 6661

Б.Айхлер

УЛЕТУЧИВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ
ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ И ОКИСЛЕНИИ
ОБЛУЧЕННОЙ ОКСИ УРАНА

Айхлер Б.

P12 - 6661

Улетучивание продуктов ядерных реакций при восстановлении и окислении облученной окиси урана

В работе исследовалось улетучивание элементов *Cd, In, Sn, Sb, Te, J, Xe, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn* без носителей из облученной протонами окиси урана в ходе циклических фазовых превращений в стехиометрической области $UO_{2,00} \dots UO_{2,67}$. Определялись оптимальные параметры процесса. Указанные элементы отделялись селективно от актиноидных элементов. Сделаны выводы о вероятном поведении гипотетических элементов 112...118 при условиях выделения.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований
Дубна, 1972

Eichler B.

P12 - 6661

Vaporization of Nuclear Reaction Products from
Irradiated Uranium Oxides By Oxidation
and Reduction Reactions

The vaporization of carrier free elements

Cd, In, Sn, Te, J, Xe

Hg, Tl, Pb, Po, At, Rn

from uranium oxides which was irradiated by protons in the process of cyclic phase transformation in the stoichiometric region $UO_{2,00} \dots UO_{2,67}$ was investigated. The optimum parameters of the process were determined. The mentioned elements were selectively separated from actinides. Conclusions are made with reference to the behaviour of hypothetical superheavy elements *Z=112...118* in the separation.

Communications of the Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1972

Введение

В настоящей работе исследовались свойства летучести элементов 48 (Cd) ... 54 (Xe), 80 (Hg) ... 86 (Rn) без носителей в ходе превращения фаз окисей урана ($UO_2 \rightarrow U_3O_8$), что позволяет сделать выводы о вероятном поведении гипотетических элементов 112...118 при этих условиях. Рассмотрение стандартных энтальпий газообразных элементов в атомарном состоянии в указанной области периодической системы /рис. 1/ позволяет высказать предположение о том, что гипотетические элементы 112...117 более летучи, чем их известные химические аналоги.

В литературе^{/3-8/} описаны результаты исследования диффузии и обогащения на поверхности UO_2 ^{/2/} труднолетучих продуктов деления и их перехода в расплавленные соли^{/5,6/} или же в газовую фазу^{/1,9-12/}.

Процесс отдачи продуктов реакций состоит из термоактивированных процессов диффузии в твердой фазе, реакции на поверхности и испарения с нее. Энергии активаций этих процессов сильно зависят от условий конкретных опытов, и потому невозможно сравнивать и обобщать результаты отдельных авторов. Скорость отдачи труднолетучих продуктов из тонкодисперсных частиц UO_2 , вероятно, определяется реакциями на поверхности и испарением. В основе настоящей методики лежат следующие соображения:

Окисление UO_2 проходит постепенно от U_4O_9 , U_3O_7 к U_3O_8 . Состав U_3O_7 достигается в ходе окисления UO_2 воздухом при $310^\circ C$. При $500^\circ C$ процесс окисления приводит к составу U_3O_8 ^{/13,14/}. Вследствие превращения решетки связанного с увеличением объема на ~ 30% происходит полная "перекристаллизация" в твердом

состоянии. Восстановление U_3O_8 водородом дает аналогичный эффект. Скорость восстановления зависит от размеров кристаллитов и скорости нагревания^{/16/}. В зависимости от температуры восстановления получают кристаллиты размером $4 \cdot 10^2 \dots 6 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ при $500 \dots 900 / ^\circ \text{C}$ ^{/15/}. При нагревании в тонкодисперсном состоянии UO_2 частично спекается, поэтому необходимо циклично повторять превращения фаз в интервале стехиометрии $UO_{2,00} \dots UO_{2,67}$.

В ходе превращений решетки происходит отдача газообразных и легколетучих продуктов, а также обогащение менее летучих продуктов на поверхности кристаллитов, если при этом не образуются смешанные кристаллы окисей.

Есть все основания предполагать, что в присутствии водорода при температурах $\sim 1000^\circ \text{C}$ интересные нас элементы улетучиваются в элементарном состоянии или в виде летучих низших окисей. Поведение элементов можно оценить на основе свободных энтальпий соответствующих окисей /рис. 2/.

Восстановление актиноидных элементов заканчивается при степени окисления ≥ 3 . Свойства чистых фаз окисей высших актиноидов не известны. Гипотетические фазы MO ($M = [Md], No$) можно сравнить с RaO . Фазы состава MO легких актиноидов образуются только в присутствии сильных восстановителей, например, углерода и тантала, при температурах выше 1500°C . В ходе превращения окисей урана окиси других актиноидов могут встраиваться в решетки всех фаз. Сравнение упругостей насыщенных паров /рис. 3/ и теплот возгонки окисей актиноидов $120 \dots 160$ ккал/моль^{/17,19,21/} позволяет предположить, что процесс улетучивания может обеспечить высокую селективность отделения восстанавливаемых элементов от актиноидов. Например, упругость пара двуокиси урана при 1000°C в 10^{12} раз ниже, чем у свинца. Чтобы избежать взаимодействия окисей выделенных продуктов с кварцем, нужно проводить окисление быстро и при низких температурах. Скорости восстановления U_3O_8 и испарения восстанавливаемых продуктов увеличиваются с температурой. В то же время при высоких температурах диффузия продуктов в кварц и вероятность транспортировки актиноидов увеличиваются. Использование аппаратуры из графита или платиновых металлов^{/22/} увеличивает вероятность восстановления актиноидов. Таким образом, нахождение оптимальных условий выделения является первоочередной задачей.

Экспериментальная часть

1. Аппаратура

Аппаратура представлена на рис. 4. Пробы U_3O_8 /-250 мг/ 1 помещались в кварцевую трубку 2 между тампонами кварцевой ваты 3. Свободный объем трубки заполнялся кварцевым порошком 4 / φ 150...200 мкм/, чтобы можно было безопасно проводить непосредственное чередование водорода и воздуха. Пробы нагревались в трубчатой печи 5. Температура измерялась термопарами (Pt-Rh/Pt) 6 и регистрировалась самописцем 7. Водород получался электролитически 8 /20 мл/мин/, осушался серной кислотой 9. Разность давлений в электродных ячейках выравнивалась посредством трубки, опускаемой в ртуть 10. Для транспортировки воздуха использовался мембранный насос 11. Газообразные продукты поглощались в ловушке, наполненной активированным углем 12. Измерительная установка состоит из $ZrO_2(CaO)$ - трубки /твердый электролит; число переноса ионов кислорода = 1²⁶/ 13 и платиновых электродов 14. Цепь для измерения ЭДС экранировалась стальной трубкой 16 для устранения индуктивного влияния электронагревателя.

2. Измерение парциального давления кислорода в системе $H_2 - (H_2O)$

Решающее значение для положения равновесия реакции восстановления имеет парциальное давление кислорода P_{O_2} , которое в состоянии равновесия зависит только от температуры и парциального давления воды P_{H_2O} . P_{O_2} измерялось гальванической цепью с твердым электролитом /23/ рис. 4/:

Pt, воздух ($P_{O_2} = 0,21$) / $ZrO_2(CaO)$ / $H_2 - (H_2O)$, ($P_{O_2} = x$), Pt

P_{O_2} следует из электродвижущей силы $E(V)$ цепи:

$$P_{O_2}(H_2 - (H_2O)) = P_{O_2}(\text{воздух}) \cdot \exp \frac{4F}{RT} \cdot E \text{ атм.}$$

При $P_{H_2} = 1$ атм. P_{H_2O} можно вычислить

$$P_{H_2O} = \sqrt{K_p \cdot P_{O_2}} \text{ атм.}$$

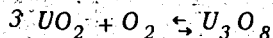
P_{H_2O} составляло $1,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$ атм. / K_p^{24} /. Функция

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G_T^0(H_2O) - 2RT \ln P_{H_2} / P_{H_2O}$$

представлена на рис. 2.

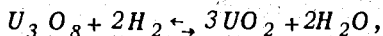
3. Измерение скоростей окисления и восстановления окисей урана

Ход и конец реакции измерялись путем газопотенциометрического анализа вытекающих газов /рис. 5,6/. В опытах скорость окисления измерялась при изотермических условиях; скорость восстановления - при увеличивающихся температурах. $UO_2/250$ мг/нагревалась до $450^\circ C$ в присутствии водорода. Рис. 5 показывает ход эдс в случае замены водорода воздухом /1/. Вследствие протекания реакций



парциальное давление кислорода в потоке воздуха сначала уменьшается, а затем, после окончания реакции, снова достигает $0,21$ атм. Для сравнения представлен ход эдс в случае переключения газов в отсутствие UO_2 /II/.

Изменение эдс при восстановлении U_3O_8 в зависимости от температуры и времени относительно эдс в отсутствие U_3O_8 представлено на рис. 6. Согласно реакции



P_{H_2O} увеличивается, и вследствие этого увеличивается P_{O_2} . Восстановление практически заканчивается в течение 7,5 мин.

4. Скорость выделения свинца; транспорт актиноидов

Исходные продукты: $(UX)_3O_8$ ($X = {}^{200,201,203}Pb; {}^{239}Pu; {}^{241}Am; {}^{244}Cm$) готовились путем осаждения указанных изотопов вместе с ураном водным раствором аммиака и прокаливанием полученного диурата аммония в потоке воздуха при $600^\circ C$. Выделение свинца проводилось в аппаратуре согласно рис. 4 /без измерительной части/. Восстановление /30 мин./ проводилось при 900 и $1200^\circ C$, а окисление /10 мин./ при $450^\circ C$. После каждой реакции измерялась доля активности свинца, которая осталась в окиси урана. В процессе окисления отдача свинца не наблюдалась. В ходе

восстановления 50% отдача достигалась при 900⁰ С в течение 54 мин. и при 1200⁰ С через 24 мин. Отдача ²³⁹Pu, ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm /исходный продукт содержал равные активности этих нуклидов/ исследовалась после 5 циклов при температуре восстановления 1000 и 1200⁰ С путем измерения абсолютной α -активности зоны возгона. Относительные доли отдельных изотопов определялись измерением α -спектров. При 1200⁰ С "фактор очистки" возоганных элементов от ²³⁹Pu равен $1,1 \pm 0,8 / 10^{-4}$ от ²⁴¹Am $1,6 \pm 0,8 / 10^{-4}$ и от ²⁴⁴Cm $1,9 \pm 0,8 / 10^{-4}$.

Некоторая $\sim 10^{-4}$ %/ транспортировка актиноидных элементов может происходить, вероятно, вместе с пылью окиси урана или же из-за диффузии по поверхности кварцевой трубки и порошка. В случае возгонки при 1000⁰ С суммарная α -активность была в 10 раз ниже, чем при 1200⁰ С и поэтому нельзя было проводить количественные измерения.

Степень переноса урана и нептуния легко определять по образующимся при облучении урана протонами изотопам ²³⁹Np и ²³⁷U. Во всех опытах в γ -спектрах фракций возоганных элементов присутствие изотопов ²³⁹Np и ²³⁷U не было обнаружено. Фактор очистки составлял $< 10^{-3}$.

5. Выделение элементов Cd, In, Sn, Sb, Te, J, Xe, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn без носителей

Результаты предварительных исследований позволили установить "оптимальные" параметры процесса выделения указанных элементов:

- окисление - 10 мин при 450⁰ С
- восстановление - 30 мин; /900...1100/⁰ С
- объемный расход газов - 20 мл/мин
- число циклов превращений фаз - 5.

^U₃^O₈ /250.....500 мг/ облучалась на внешнем пучке синхротронного ОИЯИ /в Дубне/ протонами с энергией 660 Мэв /интегральная доза: /9.10¹⁵ ...2.10¹⁶ р/. При этом образуются изотопы элементов Cd...Xe в качестве продуктов деления, Hg ... Rn путем глубокого расщепления и Np - в ходе (p; xn)-и (n; γ) - реакций. Опыты по выделению проводились через 5-300 часов после облучения. Пробы восстанавливались в потоке водорода при увеличивающихся температурах и окислялись изотермически при 450⁰ С в потоке воздуха. Осаждение выделенных активностей начиналось

непосредственно за нагревающей зоной и оканчивалось в зоне конденсации воды, представляющей эффективную ловушку для таких летучих соединений, как, например, HJ и HAt .

Относительные доли улетучивающихся продуктов определялись по γ -спектрам отдельных проб, остатков и возгонов. Измерения γ -спектров проводились на $Ge-Li$ -детекторе с разрешением 1,3 кэв, соединенным с 2048-канальным анализатором. Для облегчения идентификации измерялись γ -спектры отдельных разделенных фракций возгонов и благородных газов /25/.

Результаты и обсуждение

Средние величины выходов отдельных изотопов соответствующих элементов, определенные по их γ -спектрам, представлены на рис. 7. Благородные газы выделялись полностью. На рис. 7 выходы отдельных элементов без носителей сопоставлены со стандартными интегральными газообразных элементов в атомарном состоянии в качестве меры их летучести. Видно, что можно выделять летучие элементы / $\Delta H_{298}^0(r) \leq 40$ ккал /г.а./ с приблизительно одинаково высоким выходом / $\geq 90\%$ / при температуре $1100^\circ C$. Равные выходы легколетучих элементов также достигались при $T = 900$ и $1000^\circ C$. Выход менее летучих элементов / $\Delta H_{298}^0(r) > 40$ ккал /г.а./ уменьшается с увеличением $\Delta H_{298}^0(r)$ и с уменьшением температуры восстановления. Сильное отклонение поведения сурьмы можно объяснить летучестью ее окиси в процессе окисления.

Нужно отметить, что полученные закономерности следуют из термодинамических оценок относительно состояний отдельных элементов. Поэтому выводы на основе этих результатов имеют характер качественных оценок.

Для разделения суммарного возгона, полученного в зоне возгонки, применялось его хлорирование и улетучивание в водородце²⁵. Эффективность улетучивания определялась по γ -спектрам возгона и остатка. Условия и результаты суммированы в табл. 1.

Заключение

1. Из экстраполяции величин $\Delta H_{298}^0(r)$ и исследования поведения химических аналогов гипотетических элементов 112....118

Таблица 1.

Эффективность улетучивания выделенных элементов в потоках
 $Cl_2 - CCl_4$ $H_2 - H_2O$

газоноситель		$Cl_2 - CCl_4 (15\%)$ *	$H_2 - H_2O (0,19\%)$
объемный расход	[мл/мин]	20	20
температура	[C°]	800	1000
время	[мин]	30	60
выход	[%]		
<i>Cd</i>		97	94
<i>Jn</i>		98	97
<i>Sn</i>		99	77
<i>Sb</i>		99	98
<i>Te</i>		99	97
<i>J</i>		99	99
<i>Hg</i>		98	99
<i>Tl</i>		98	97
<i>Pb</i>		97	94
<i>Bi</i>		98	94
<i>Po</i>		99	99
<i>At</i>		99	99

x/ Большой выход в случае хлорирования объясняется тем, что при этих условиях реагируют и те частицы, которые химически поглощаются на поверхности кварца.

следует, что возможно экспериментальное выделение таких элементов с эффективностью $\geq 90\%$ и степенью их очистки от актиноидных элементов не меньше 10^{-4} .

2. Предложена методика для периодического выделения продуктов ядерных реакций из облученного урана (*on line*).

3. Преимущества исследованной методики заключаются в простоте операций, в малом числе фаз и возможности непосредственного использования газохроматографических процессов с целью очистки и разделения продуктов ядерных реакций вплоть до благородных газов включительно.

При этом можно выделять продукты ядерных реакций из облученного металлического урана после его окисления.

Автор благодарен академику Г.Н.Флерову и доктору химических наук И.Зваре за интерес к работе, Е.Херрманну и Г.Байеру за проведение облучений.

Литература

1. W.E.Browning jr., C.F.Miller jr., R.B.Childs, B.F.Roberts. *Nucl.Sci.Eng.*, 18, 151 (1964).
2. N.Oi, J.Tanabe. *J.Nucl.Mat.*, 25, 288 (1968).
3. N.Oi, J.Takaki. *Z.Naturforschung*, 19a, 1331 (1964).
4. N.Oi, J.Takaki. *Z.Naturforschung*, 20a, 673 (1965).
5. D.Naumann, W.Burk, S.Riedel. *Kernenergie*, 8, 98 (1965).
6. R.Thomas, R.Lindner. *Radiochimica Acta*, 4, 170 (1965).
7. R.Lindner, H.Matzke. *Z.Naturforschung*, 14a, 582 (1959).
8. F.Schitz, R.Lindner. *Z.Naturforschung*, 16a, 1096 (1961).
9. G.W.Parker, G.E.Creek, W.J.Martin. *Report ORNL-CF 601214* (1961).
10. E.Röder. *These, Johannes-Gutenberg-Universität. Mainz* (1964).
11. H.Matzke. *J.Nucl.Mat.*, 23, 209 (1967).
12. J.Takaki. *Z.Naturforschung*, 20a, 1566 (1965).
13. K.T.Scott, K.T.Harrison. *J.Nucl.Mat.*, 8, 307 (1963).
14. J.Schmets, G.Camozzo, A.Francesconi. *Report EUR 2399 f* (1966).
15. В.С.Емельянов, А.И.Евстюхин. *Металлургия ядерного горючего. Москва, Атомиздат /1968/*.
16. J.Schmets. *Report EUR 2088 f* (1965).
17. C.Keller. *The Chemistry of the Transuranium Elements. Weinheim* (1971).
18. T.Chikalla, C.E.McNeilly, R.E.Skavadahl. *J.Nucl.Mat.*, 12, 131 (1964).
19. IAEA Technical Reports Series No. 38. *Tables of Thermodynamic Data, Vienna* (1964).
20. J.Krivy. *Report UJV 1738* (1967).
21. S.Rimshaw, E.E.Ketchen. *Report ORNL 4187* (1967).
22. B.Erdmann. *Report KFK 1444* (1971).
23. H.Ullmann. *Dissertation. Technische Universität. Dresden* (1967).
24. Н.М.Барон. *Краткий справочник физико-химических величин Москва, "Химия" /1972/*.

25. Б. Айхлер. Препринт ОИЯИ, Р12-6662, Дубна, 1972.
26. H. Wagner, H. Sundermann. *Z. Analyt. Chem.*, 222, 217 (1966).
27. F. L. Oetting. *Chem. Rev.*, 67, 261 (1967).
28. M. H. Rand, O. Kubaschewski. *The Thermodynamical Properties of Uranium Compounds*, London (1963).
29. Ю. А. Горбань, Л. В. Павлинов, В. М. Быков. АЭ, 22 /6/, 465 /1967/.
30. R. J. Ackermann, R. L. Faircloth, E. G. Rauh, R. J. Thorn. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, III (1966).
31. R. J. Ackermann, R. L. Faircloth, M. H. Rand. *J. Phys. Chem.*, 70, 3698 (1966).
32. P. K. Smith, D. E. Peterson. *J. Chem. Phys.*, 52, 4963 (1970).
33. Справочник химика. Ленинград, "Химия" /1971/.
34. И. Д. Верягин. Термодинамические свойства неорганических веществ. Москва, Атомиздат /1965/.
35. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Москва, "Химия" /1968/.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 ноября 1972 года.

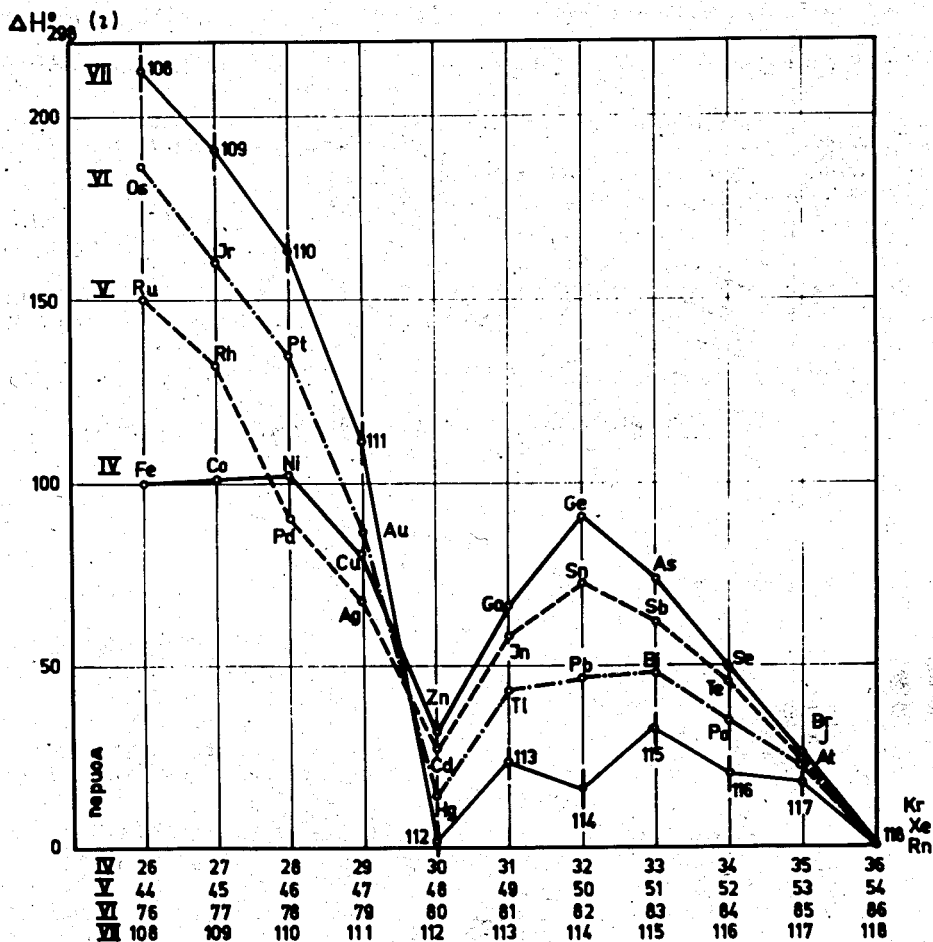


Рис. 1. Стандартная энтальпия газообразных элементов в атомарном состоянии [35] и экстраполированные величины ΔH_{298}^0 гипотетических элементов.

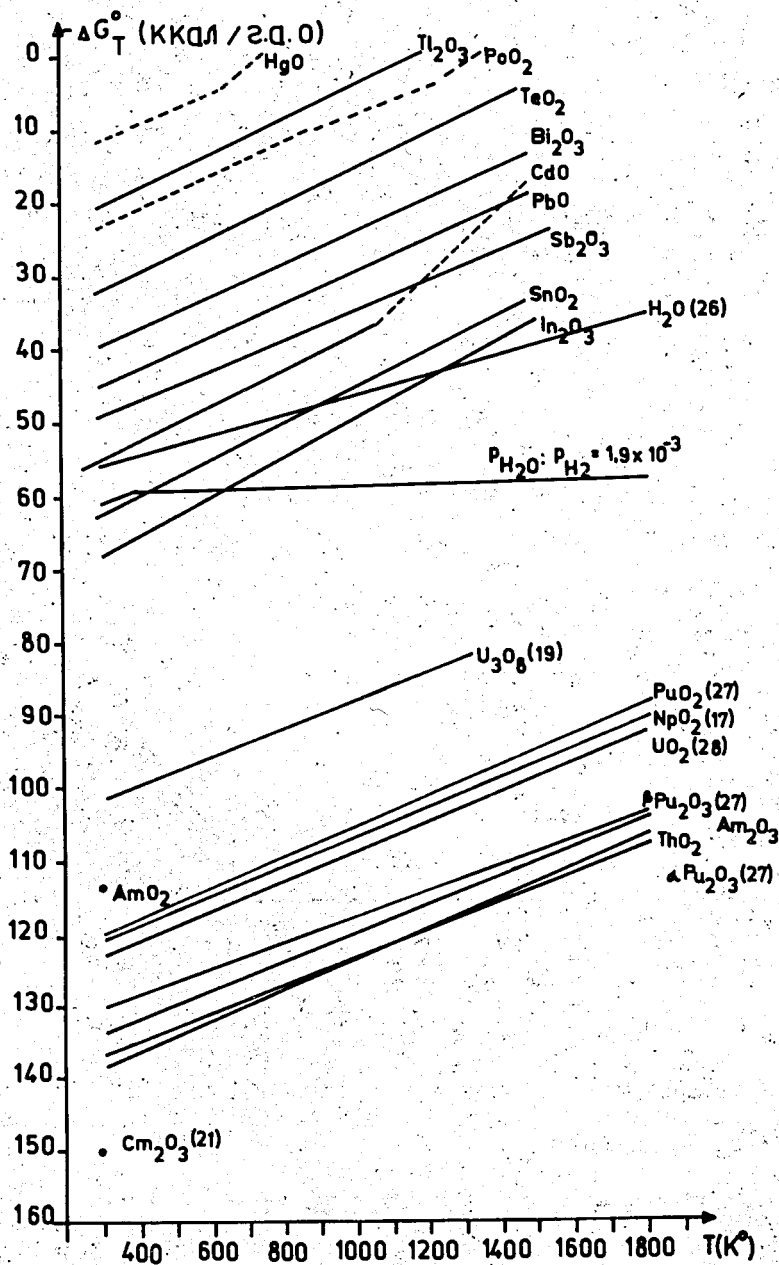


Рис. 2. Зависимость величин свободных энтальпий окисей от температуры (34).

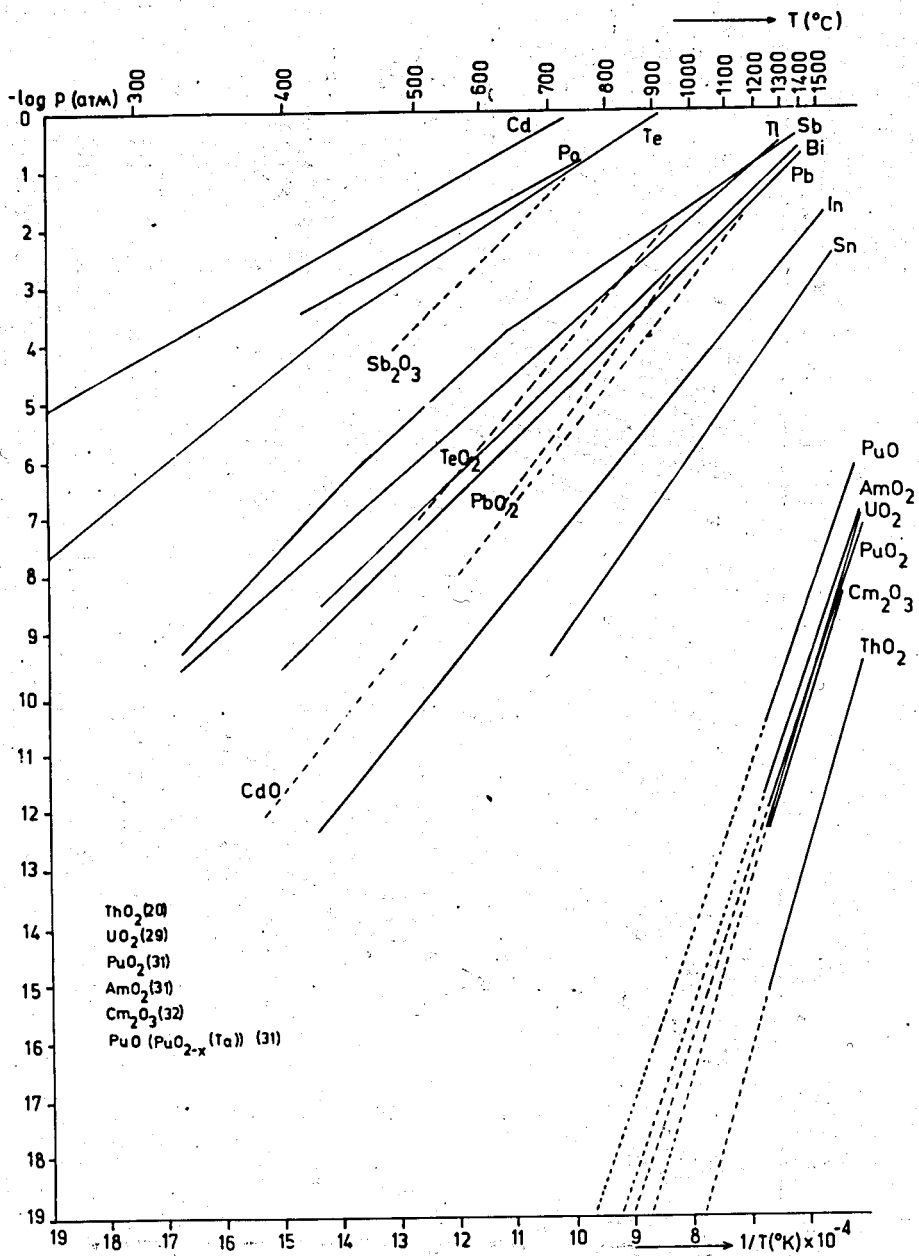


Рис. 3. Давление паров элементов и оксидов в зависимости от температуры [33].

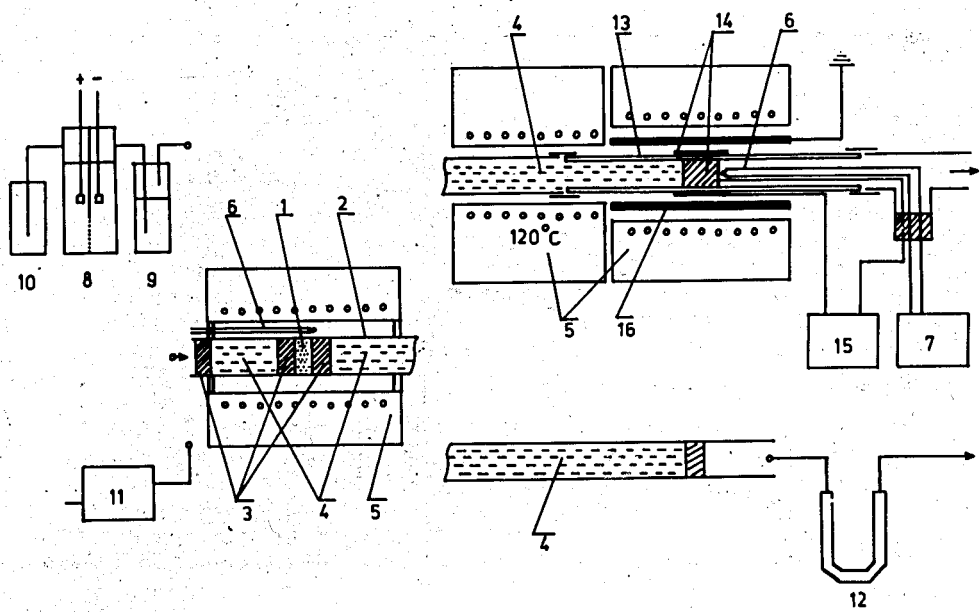


Рис. 4. Схема экспериментальной установки /объяснения в тексте/.

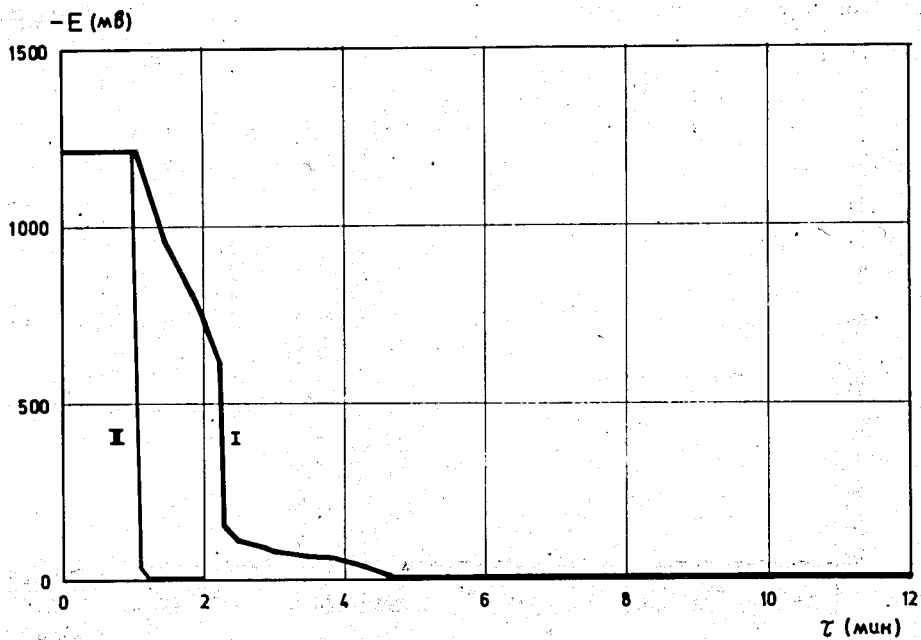


Рис. 5. Изменение эдс при газопотенциметрическом измерении скорости окисления UO_2 / $T = 450^\circ C$ /.

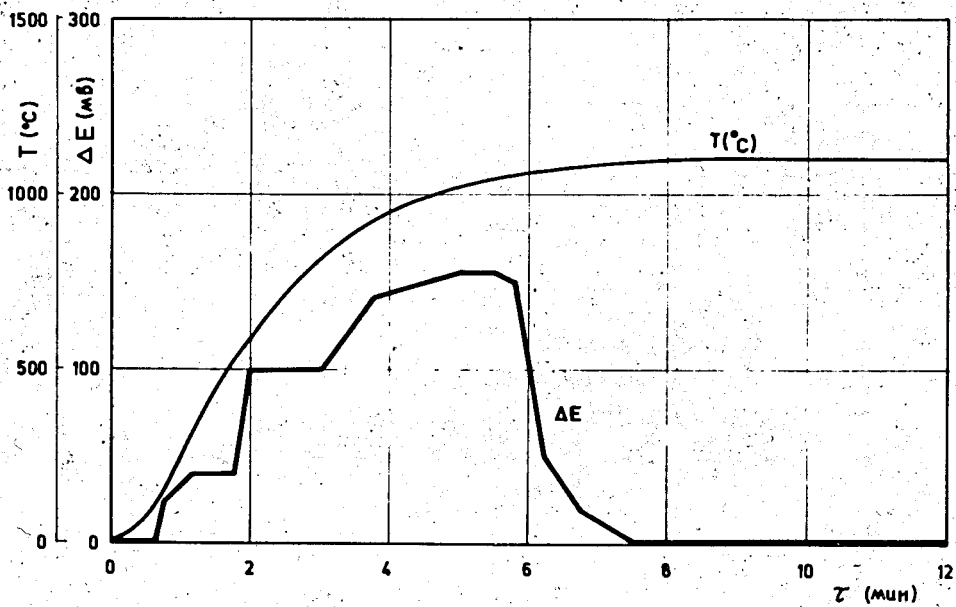


Рис. 6. Изменение эдс в зависимости от температуры и времени при восстановлении U_3O_8 .

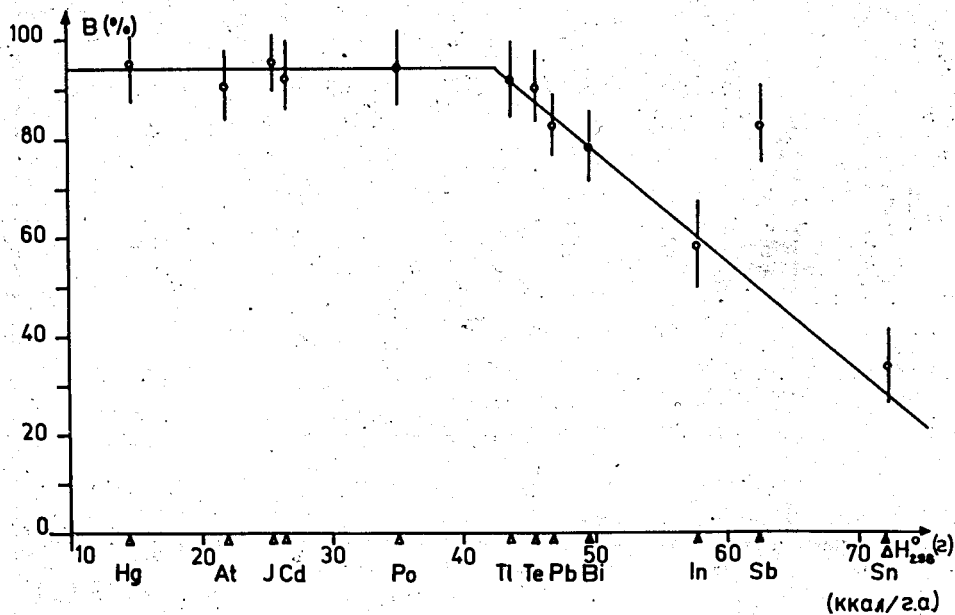


Рис. 7. Зависимость выхода газообразных элементов от их стандартных энтальпий в атомарном состоянии.