

АНАЛІЗ ХЕМІЧНИХ РЕАКЦІЙ α -РАДІОЛІЗУ, ГІДРОЛІЗУ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕНЬ У ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ ОБ'ЄКТА “УКРИТТЯ”. ДОСЛІДЖЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ ПЕРЕНОСУ ЙОНІВ UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

І. Р. Юхновський¹, М. В. Токарчук¹, О. Є. Кобрин¹, Г. С. Дмитрів², Й. А. Гуменюк¹

¹Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України,
вул. І. Свенціцького, 1, Львів, 290011, Україна

²Львівський державний університет імені Івана Франка,
хемічний факультет, кафедра неорганічної хемії,
вул. Кирила і Мефодія, 8^а, Львів, 290005, Україна

(Отримано 21 вересня 1998 р.; в остаточному вигляді — 18 березня 1999 р.)

Проаналізовано хемічні реакції α -радіолізу, гідролізу та комплексоутворень, окисно-відновні процеси в лужних розчинах йонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} . Установлено, що у водних розчинах, характерних для об'єкта “Укриття”, можуть утворюватися поліуранати, надуранати, фосфатні, карбонатні й нітратні осади уранілу та плутонілу. Представлено гідродинамічно-флюктуаційну теорію розрахунку бімолекулярних реакцій. Проведено числові розрахунки коефіцієнтів взаємної дифузії та в'язкості для йонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} і атомарного водню у водних розчинах.

Ключові слова: радіоліз, гідроліз, комплексоутворення, гідродинаміка, кінетика, кінетичні коефіцієнти.

PACS numbers: 82.50.Gw, 82.55.+e, 05.60.+w

І. ВСТУП

Об'єкт “Укриття” ЧАЕС як ядерно, так і екологічно небезпечний, промисловий майданчик навколо нього [1–6], пункти тимчасової локалізації радіоактивних відходів (ПТЛРВ) біля станції “Янів”, поблизу “Нафтобази” [7, 8], “Рудий ліс” [9, 10] і пункти захоронення радіоактивних відходів [11, 12] залишаються реальними джерелами забруднення радіонуклідами ґрунтових та підземних вод системи “водозабір ближньої зони ЧАЕС — ріка Прип'ять — каскад дніпровських водосховищ”. Стратегію контролю та ліквідації цих екологічно небезпечних об'єктів слід розробляти на основі правильного вибору сучасних технологічних засобів. А це вимагає докладного вивчення й прогнозування процесів переносу радіонуклідів у різних середовищах як у самому об'єкті “Укриття”, так і в пунктах тимчасової локалізації радіоактивних відходів.

Однією з основних форм існування радіонуклідів усередині об'єкта “Укриття” та в ПТЛРВ є водні розчини солей урану, плутонію, америцію, кюрію, стронцію, цезію. Вони утворилися внаслідок взаємодії паливомісних мас, фрагментів активної зони реактора, різних радіоактивних відходів, утворених у процесі ліквідації аварії з природною та техногенною водою. В об'єкті “Укриття” водні розчини є високоактивними, оскільки містять ізотопи урану $^{234-236}U$, плутонію $^{238-242}Pu$, америцію ^{241}Am , кюрію $^{242,244}Cm$, стронцію, цезію та інших радіоактивних елементів. Середня концентрація за ураном цих водних розчинів змінюється в межах 10–100 мг/л [3–5]. Вода потрапляє в “Укриття” через численні от-

вори, щілини в покрівлі та стінах, конденсуючись із повітря на внутрішніх стінах об'єкта і в процесі зрушування ядерного пилу.

Можна виділити чотири основні типи взаємодії води з ядерним паливом. Перший — це взаємодія води із фрагментами активної зони реактора (уламки твелів, таблетки UO_2) в центральному залі. Деякі дослідження на прогнозування ядерних процесів у цій частині об'єкта велись НВО “Камертон” АН Білорусі [13, 14].

Другий тип — це проникнення води крізь отвори, щілини, пори всередину лавоподібних паливомісних мас. Ці маси утворилися в процесі аварії шляхом високотемпературного розплаву ($T \sim 2800^\circ C$) ядерного палива UO_2 зі сполуками бору, з доломітом, піском, свинцем, які були засипані в реактор, щоб знизити температуру й припинити активні ядерні процеси. Поступово остигаючи, утворилось склянисте неоднорідне тверде середовище, схоже на лаву, яке містить цілий ряд високоактивних радіонуклідів: U, Np, Pu, Am, Cm, Cs, Ce, Sr, Sb та інших [15, 16]. У паливомісних масах і фрагментах активної зони уран, нептуній, плутоній, америцій, кюрій перебувають в оксидній формі UO_2 (початкова форма ядерного палива), NpO_2 , PuO_2 , AmO_2 , CmO_2 та їх модифікаціях [16], які утворилися під час аварії, зокрема U_3O_8 . Нагромадження нептунію та трансуранових Pu, Am, Cm (перетворення ^{238}U в ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu) відбувалося при нормальній роботі реактора до аварії, під час аварії та після неї в паливомісних масах та фрагментах активної зони реактора за відомими ядерними процесами [17–21], включаючи β -розпад ^{241}Pu з утворенням америцію ^{241}Am ,

що має період піврозпаду 14.3 років. Вода, потрапивши в щілини й пори паливомісних мас, активно руйнує їх шляхом складних процесів свелінгу.

Третій тип — це взаємодія води з паливомісними масами, що містять фрагменти активної зони в непереплавленому стані (підпаратне приміщення 305/2) [15], частково або повністю залиті водою, рівень якої міняється в період весна-осінь.

Четвертий тип — взаємодія води з ядерним пилом.

Спостереження ще 1989 року [15, 22, 23] показали, що паливомісні маси втрачають свою міцність. Очевидно, це є результатом незворотних ядерно-фізико-хімічних процесів, які практично неможливо стабілізувати і які ще більше поглибилися внаслідок активної взаємодії паливомісних мас із водою. Важливим фактором значної зміни стану паливомісних мас є поява жовтих та жовто-коричневих утворень на чорній кераміці [24, 25]. Уперше такі жовті утворення спостерігали в 1990 році [26, 27]. Їхні зразки було обстежено методами растрової електронної спектроскопії, рентгенофазовим і рентгеноспектральним аналізом. У результаті вдалося виявити, що жовті плями — голчасті кристали уранових мінералів з основними фазами [24, 28]: $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, UO_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. Усі вони добре розчиняються у воді.

Експериментальні дослідження водних розчинів ($\text{pH}=6\div 12$) радіоактивних елементів в об'єкті "Укриття" показують [3, 5], що вихід урану та інших радіоактивних елементів з паливомісних мас у "блочні" води з плином часу зростає. Шляхом складних фізико-хімічних процесів вилучування разом з ураном (в йонній формі уранілу UO_2^{2+}) з паливомісних мас та фрагментів активної зони у водні розчини виходять плутоній, нептуній, америцій, кюрій у йонних формах NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , CmO_2^{2+} . Ізотопи $^{238-240}\text{Pu}$, $^{241,242}\text{Am}$, $^{242,244}\text{Cm}$ забезпечують 99% і 96% α -радіоактивності та виходу нейтронів після аварії. Взаємодія випромінених α -частинок (середня енергія $5\div 7$ MeV) з атомами В, О, Na, Mg, Al та Si, які знаходяться як у паливомісних масах, так і у водних розчинах, супроводжується реакцією (α, n) і додатково генерує потік нейтронів [29, 30].

У роботах [27, 28] було проведено оцінки викидів реакцій (α, n) для окремих зразків паливомісних мас із підреакторних приміщень 305/2 і 304/2. Вони показали, що вклад реакцій у швидкість генерації нейтронів досягає $\sim 50\%$. Швидкість генерації нейтронів за рахунок (α, n) реакцій на легких хімічних елементах із часом буде зростати. Це збільшення зумовлене, насамперед, нагромадженням ^{241}Am (у результаті β -розпаду ^{241}Pu) як інтенсивного джерела α -частинок. Найявність у водних розчинах урану, плутонію, америцію, кюрію, цезію, стронцію, а також взаємодія їх з паливомісними масами приводить до інтенсивних процесів радіолізу та авторадіолізу молекул води внаслідок α -, β -розпадів та γ -випромінювання.

У процесі радіолізу у водних розчинах утворюються хімічно активні гідратовані електрони, радикали Н, ОН, HO_2 , молекулярні продукти H_2 , H_2O_2 , що значною мірою визначають характер взаємодії

водних розчинів з різними матеріалами всередині об'єкта "Укриття". Продукти радіолізу впливають на окисно-відновні реакції, гідроліз, комплексоутворення, полімеризацію для йонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , CmO_2^{2+} , що містяться у "блочних" водах. На окисно-відновні реакції та комплексоутворення цих йонів впливають також наявні у водних розчинах аніони Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , катіони Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cs^+ , Sr^{2+} та ацетилацетонати $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

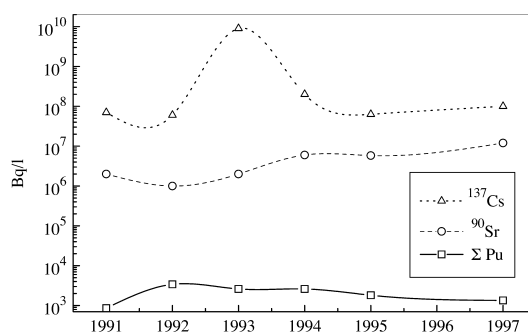


Рис. 1. Максимальні значення активності водних розчинів ізотопів у блочних водах об'єкта "Укриття".

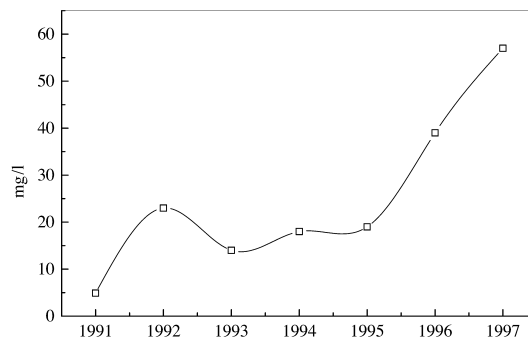


Рис. 2. Максимальні значення концентрації урану в блочних водах об'єкта "Укриття".

Як показують хімічні аналізи, води об'єкта "Укриття" є здебільшого карбонатними розчинами. Про це свідчать також мінеральні утворення UO_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ на поверхні паливомісних мас. Отож, в об'єкті "Укриття" ми маємо високо-радіоактивні водні розчини урану, плутонію, америцію, кюрію, цезію, стронцію та інших елементів, які утворились протягом $8\div 9$ років (~ 3000 м³, за даними ЧАЕС, знаходиться в приміщеннях об'єкта [5, 3]) унаслідок взаємодії природної, техногенної та конденсатної води з фрагментами активної зони, паливомісними масами та ядерним пилом. На рис. 1 подано максимальні значення активностей водних розчинів ізотопів ^{137}Cs , ^{90}Sr і плутонієвих у Бк/л, а на рис. 2 — максимальні значення концентрації урану

в мг/л у період з 1991 до 1997 в “блочних” водах. Важливо зазначити, що середня концентрація урану після 1995 року в них зростає. Недавні експериментальні дослідження, результати яких наведено в [31], показують, що “блочні” води є лужно-хлоридно-карбонатними. У них уран, утворюючи розчинні карбонатні комплекси, переноситься водопотоками на нижні позначки блоку і там концентрується у вигляді високоактивних донних відкладень (максимальна концентрація урану — 550 мг/л [31]). Цей процес триває і тепер.

Сучасні досягнення радіохемії на базі теоретичних та експериментальних досліджень процесів радіолізу [32–35], окисно-відновних реакцій, гідролізу, комплексоутворень [36–42] дають змогу класифікувати радіоактивні водні розчини в об’єкті. Така класифікація вод є важливою для їх хемічної переробки з метою вилучення урану, плутонію, америцію, кюрію та інших радіоактивних елементів. Це повністю відповідає хемічній технології переробки опроміненого ядерного палива UO_2 ядерних реакторів [43, 45].

У зв’язку з цим на проблему води в “Укритті” необхідно звернути увагу з погляду використання її для вилучення ядерного палива з об’єкта. Оскільки вода є одним із найважливіших факторів руйнування паливомісних мас і виходу радіоактивних елементів у водойми об’єкта, то контролювано відкачуючи її у спеціально споруджені місткості, можна поступово забирати ядерне паливо, що знаходиться в пиловому стані (зрошування ядерного пилу) та у склянистому стані (відбувається інтенсивне руйнування лав). Відкачану радіоактивну воду можна контролювати у спеціальних місткостях і готувати до поступової переробки на радіохемкомбінаті, який необхідно побудувати в зоні відчуження. Однак остання проблема залежить тільки від політичного рішення провідних країн світу, які володіють ядерними технологіями.

Науковцям залишається продовжувати дослідження унікальних ядерно та екологічно небезпечних систем, зокрема високорадіоактивних водних розчинів в об’єкті “Укриття”, як з метою прогнозування можливих ядерно-фізико-хемічних процесів для сучасного забезпечення безпеки об’єкта, так і для вилучення із нього ядерного палива в майбутньому.

Дослідження високорадіоактивних водних розчинів об’єкта “Укриття” є надзвичайно актуальними як з погляду екологічної безпеки, так і ядерної, оскільки в об’єкті існують найбільш ядерно небезпечні частини системи, що взаємодіють між собою: фрагменти активної зони реактора, паливомісні маси та водні розчини з твердими осадами урану і плутонію. Тому вивчення структурних перетворень, гідролізу, комплексоутворень, полімеризації, процесів радіолізу, авторадіолізу, окисно-відновних реакцій з участю йонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , CmO_2^{2+} , їх дифузії, а також випромінювання, поглинання та розсіяння нейтронів з урахуванням ядерних α -, β - та γ -перетворень для трансуранових елементів у водних розчинах становить комплекс проблем фізико-хемічного моделювання процесів на основі сучасних

досягнень статистичної теорії водних розчинів і радіохемії. Деякі проблеми цього напрямку розглянуто в наших роботах [46, 52].

Особливе місце в цих проблемах займає водень, який є одним із основних руйнівників паливомісних мас, фрагментів активної зони, конструкційних матеріалів, а також одним з параметрів виникнення критичних умов локальних ланцюгових ядерних реакцій поділу за участю ^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu . У всіх випадках критична маса виникнення ядерних реакцій поділу ^{235}U у водних розчинах буде залежати від відношення концентрацій атомів водню й атомів урану ^{235}U (див. таблицю 1):

c_H/c_U	$\rho_{U(kp)}$, кг/л
5	10
10	1.8
100	0.25
1000	0.026

Таблиця 1.

Причому критична маса для ^{239}Pu у водних розчинах виникає при значно менших співвідношеннях c_H/c_{Pu} , ніж c_H/c_U , про що свідчить рис. 3.

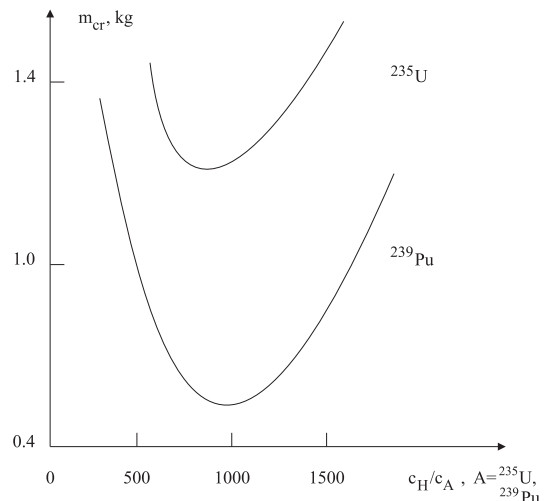


Рис. 3.

Надзвичайно актуальним це питання постає в системах “фрагменти активної зони — паливомісні маси — високорадіоактивні водні розчини”, де ядерно-небезпечними матеріалами є UO_2 , $UO_2 + UO_3$, $(ZrU)O_8$, $(ZrU)SiO_4$, UO_2CO_3 , $UO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_4(UO_2) \cdot (CO_3)_3$, PuO_2 , $UO_4 \cdot 4H_2O$ з великою кількістю сповільнювачів типу SiO_2 , $Al_2(SiO_3) \cdot (OH)_4$, Na_3PO_4 , $Al_2(Si_4O_{10}) \cdot (OH)_2$, $(C_5H_8)_n$, $CaMg(CO_3)_2$, $C_xH_yO_z$, $CaCO_3$, K_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , ZnO , H_2O ,

C та відбивачів нейтронів, якими є елементи конструкцій, бетонні й металічні стіни приміщень, трубопроводи об'єкта. При цьому необхідно враховувати також велику кількість поглиначів нейтронів, зокрема гадоліній та інші матеріали. Атомарний водень H, йони водню H^+ (H_3O^+) у таких системах утворюються внаслідок процесів радіолізу, авторадіолізу, гідролізу, комплексоутворень, полімеризації йонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , CmO_2^{2+} .

Щоб створити фізико-хімічну модель цих процесів на основі статистичної теорії взаємодіючих частинок, у наступному розділі ми розглянемо основні реакції радіолізу, гідролізу та комплексоутворень високорадіоактивних лужних водних розчинів (у яких $pH=9\div 13$), в основному, пов'язаних з йонами UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} .

II. ПРОЦЕСИ РАДІОЛІЗУ, ГІДРОЛІЗУ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕНЬ У ЛУЖНИХ ВИСОКОРАДІОАКТИВНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Прямих експериментів з дослідження процесів радіолізу та авторадіолізу лужних високорадіоактивних водних розчинів із умістом ізотопів урану, плутонію, америцію, кюрію, цезію, стронцію при взаємодії з паливомісними масами і фрагментами активної зони об'єкта "Укриття" не проводили. Тому для аналізу можливих виходів продуктів радіолізу та хімічних реакцій у лужних високорадіоактивних водних розчинах ми використаємо результати для водних розчинів із умістом UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , які досліджували в лабораторних [32-34, 36] і реакторних [35] умовах та при технологічній переробці ядерного палива [43-45].

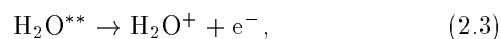
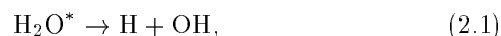
Водні розчини з умістом ізотопів U, Pu, Am, Cm, Cs, Sr зазнають авторадіолізу внаслідок власного опромінення та радіолізу за рахунок взаємодії з паливомісними масами і фрагментами активної зони зруйнованого реактора. Радіоліз відбувається внаслідок α -, β -, γ -випромінювання. α -йони He^{2+} з енергіями $5\div 7$ MeV, як і протони чи продукти поділу ядер ^{235}U , ^{239}Pu , є сильно йонізаційними частинками, на відміну від β - і γ -випромінювання. При проходженні α -йонів у водних розчинах відбувається йонізація і збудження молекул води та атомів розчинених речовин унаслідок непружного розсіяння на зв'язаних електронах. При цьому вибиваються повільні електрони, які не можуть йонізувати розчин. Однак унаслідок того, що вони рухаються практично разом з α -частинками, вони отримують прискорення й енергію, необхідну для йонізації.

При лобовому ж зіткненні α -частинок з електронами останні отримують енергію ~ 3 keV. У результаті виникає потік високоенергетичних електронів, що рухаються в напрямі руху α -частинок і спричиняють 80% йонізації при α -радіолізі. Унаслідок такої йонізації утворюються близько розміщені одна

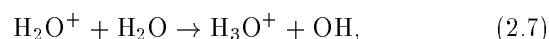
від одної шпори, які зливаються у трек довжиною ~ 100 нм. Він являє собою дуже густу електрон-йон-молекулярну плазму зі значною концентрацією $\sim 10^{-2}$ моль/дм³ електрон-йонних пар $e_{\text{терм}}^-$, H_2O^+ . Концентрація треків у водному розчині залежить від інтенсивності α -випромінювання. У досліджуваних водних розчинах та паливомісних масах інтенсивними джерелами згаданих α -частинок ($5\div 7$ MeV, ЛПЕ=130 \div 175 кеВ/мкм — лінійна передача енергії) є ізопои плутонію ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , америцію ^{241}Am , ^{243}Am та кюрію ^{242}Cm , ^{244}Cm . Реально α -, β - і γ -радіоліз таких водних розчинів не досліджували в об'єкті "Укриття".

Треба зауважити, що для якісного аналізу основним експериментальним матеріалом з α -радіолізу різних водних розчинів [34] є радіоліз, що викликаний α -частинками (5.3 MeV) полонію ^{210}Po . Тому надалі будемо вважати, що основним чинником радіолізу водних розчинів уранових та трансуранових елементів є α -частинки і значення первинних виходів продуктів радіолізу для якісних розрахунків будемо оцінювати за радіолізом α -частинками ^{210}Po .

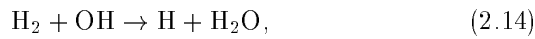
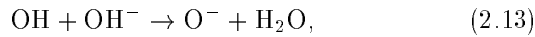
Отже, ми розглянемо процеси радіолізу лужних водних розчинів із умістом йонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} . У результаті сильної йонізації та збудження α -частинками молекул води протягом $10^{-15}\div 10^{-14}$ с у розчині виникають йони H_2O^+ , електрони e^- , збуджені H_2O^* та надзбуджені H_2O^{**} молекули води, йони $(H_2O^+)^*$. Далі проходять: розпад збуджених молекул



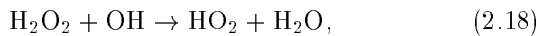
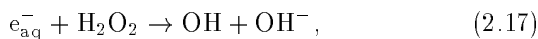
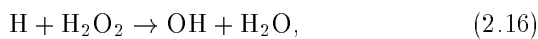
та йон-йонні, йонно-молекулярні реакції з утворенням радикальних продуктів радіолізу:



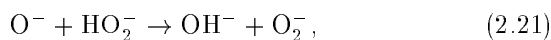
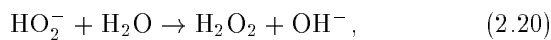
Первинними продуктами радіолізу молекул води є електрони e^- , гідратовані електрони e_{aq}^- , радикали OH, атоми водню H і кисню O та молекулярний водень H_2 . У треках лужних розчинів, починаючи з $10^{-13}\div 10^{-12}$ с, проходять радикальні та йон-молекулярні реакції з утворенням радикала HO_2 , перекису водню H_2O_2 та молекулярного водню H_2 :



У лужному середовищі молекули перекису водню H_2O_2 вступають у реакції з гідратованими електронами e_{aq}^- , радикалами OH , атомами водню H та дисоціюють:



Йони HO_2^- взаємодіють із молекулами води та йонами кисню O^- , утворюючи молекули перекису водню та йони OH^- , O_2^- :

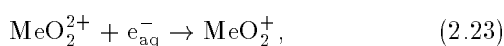


а йони O_2^- , взаємодіючи з йонами водню H^+ , утворюють радикал HO_2 .

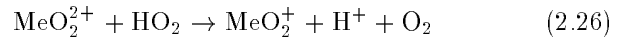
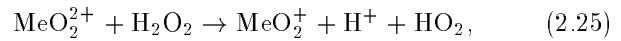
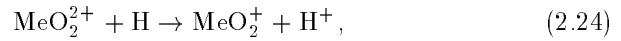


Велика кількість експериментальних досліджень [32–35, 42, 44] α -радіолізу водних розчинів трансуранових елементів у присутності різних кислот та лугів показали, що вихід продуктів OH , e_{aq}^- , H значно нижчий, ніж при γ -радіолізі. Очевидно, унаслідок високої концентрації радикалів у треках при α -радіолізі між ними відбуваються швидкі реакції з утворенням молекулярних продуктів H_2O_2 , H_2 і радикалів HO_2 , які поступають із треків в об'єм розчину. Тому спостережуваний вихід молекул перекису водню H_2O_2 , водню H_2 при α -радіолізі вищий, ніж при γ -радіолізі.

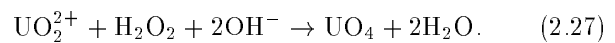
Найявні у водних розчинах йони UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , CmO_2^{2+} дуже впливають на вихід продуктів радіолізу. Насамперед завдяки реакціям відновлення шестивалентних урану U(VI) , плутонію Pu(VI) , америцію Am(VI) до п'ятивалентних U(V) , Pu(V) , Am(V) зменшується час життя гідратованих електронів:



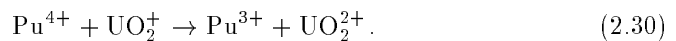
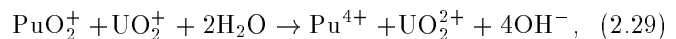
де Me позначає U , Pu , Am . Атоми водню H , перекис водню H_2O_2 та радикали HO_2 також беруть участь у реакціях відновлення ($\text{Me} = \text{U}, \text{Pu}, \text{Am}$) [34, 38, 42, 44]:



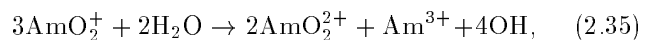
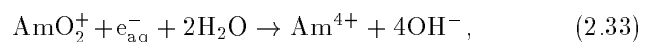
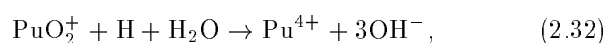
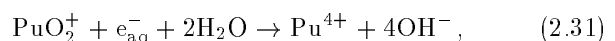
з утворенням йонів водню H^+ , гідроперекисних радикалів HO_2 та молекулярного кисню O_2 . У лужних розчинах перекис водню в реакції з йонами уранілу утворює пероксид урану:



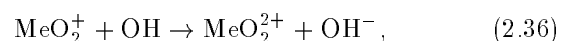
Це є джерелом уранових мінералів $\text{UO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, що спостерігаються на паливомісних масах [24] в об'єкті "Укриття". Йони UO_2^+ , PuO_2^+ , AmO_2^+ зі ступенем окислення елементів (V) беруть участь у відновлювальних реакціях між собою та з продуктами радіолізу [34, 38, 42, 44], зокрема утворений U(V) є відновником для Pu(VI) , Pu(V) , Pu(IV) :



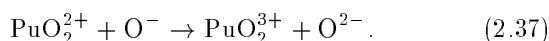
Крім цього, йони PuO_2^+ , AmO_2^+ можуть як відновлюватися до Pu^{4+} , Am^{4+} продуктами радіолізу за реакціями:



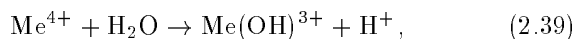
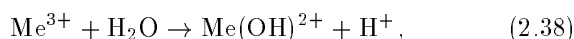
так і окислюються радикалами OH до MeO_2^{2+} ($\text{Me} = \text{Pu}, \text{Am}$):



У лужних розчинах при наявності NaOH плутоній Pu(VI) може окислюватися до Pu(VII) за реакцією з O^- :

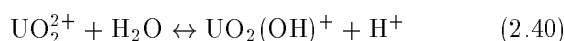


Тривалентні, чотиривалентні плутоній та америцій Me^{3+} , Me^{4+} ($\text{Me} = \text{Pu}, \text{Am}$), які утворюються за реакціями (2.29)–(2.35), у лужних розчинах гідролізуються:

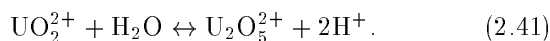


Процес гідролізу продовжується з утворенням йонів $\text{Pu}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$, $\text{Am}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$, і при великих значеннях $\text{pH} > 7$ відбувається осад гідроокисів $\text{Pu}(\text{OH})_3$, $\text{Pu}(\text{OH})_4$, $\text{Am}(\text{OH})_3$, $\text{Am}(\text{OH})_4$.

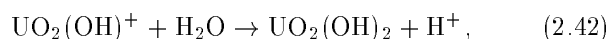
При виході йонів UO_2^+ , PuO_2^+ , AmO_2^+ із паливомісних мас і фрагментів активної зони у водні розчини відбувається їх гідроліз [4], якщо вони не вступили в реакції з продуктами радіолізу та в окисно-відновні реакції (2.23)–(2.39). Гідроліз йонів уранілу UO_2^{2+} проходить уже при $\text{pH} > 1.5$. При $\text{pH} > 4$ відбувається випадання в осад нерозчинних продуктів гідролізу. Початкові стадії гідролізу йонів уранілу проходять з утворенням мономеру:



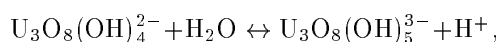
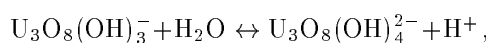
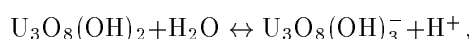
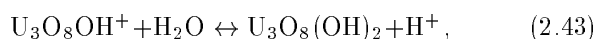
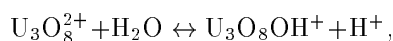
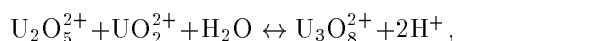
і димеру $\text{UO}_3\text{UO}_2^{2+}$ ($\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$):



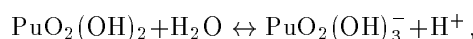
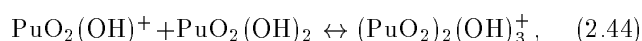
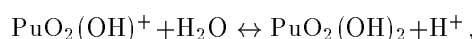
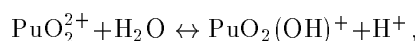
При великих значеннях pH , що є характерними для водних розчинів об'єкта "Укриття", процес гідролізу відбувається швидко. У першому випадку — з утворенням осаду гідроокису уранілу, тобто $\text{UO}_2(\text{OH})_2$:



у другому — з утворенням складних полімерних структур,

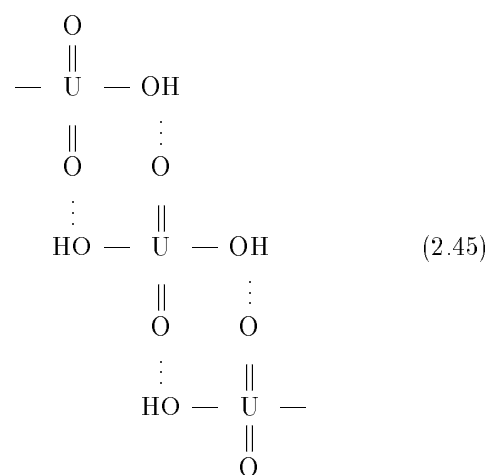


і складних високозарядних аніонів з виділенням йонів водню H^+ . Плутоніл PuO_2^{2+} , як і UO_2^{2+} , активно гідролізується у водних розчинах за реакціями:

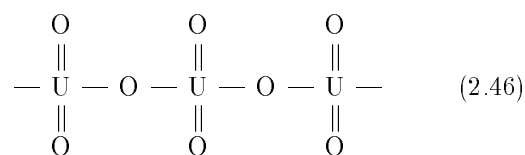


Це веде при великих значеннях pH до утворення колоїдних комплексів та полімерних структур.

Процеси утворення поліуранатів і уранатів у лужних карбонатних розчинах взаємопов'язані з утворенням гідролізованих полімерних форм уранілу:



і



При значеннях $\text{pH} = 10 \div 13$ залежно від співвідношення $\text{Na}:\text{U}$ у водних розчинах можуть утворюватись поліуранати [40,42] $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_9$, $\text{Na}_6\text{U}_{17}\text{O}_{24}$, $\text{Na}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$. Необхідно відзначити можливість існування надуранатових сполук типу $\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2\text{U}_4\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2\text{UO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_6\text{U}_2\text{O}_{13} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_8\text{U}_4\text{O}_{22} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. При $\text{pH} = 6 \div 11$ у розчинах можливі утворення плутонатів $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ залежно від співвідношення $\text{Na}:\text{Pu}$, $\text{K}:\text{Pu}$.

Наявність у водних розчинах аніонів CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} та ацетилацетонатів $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ може викликати утворення з йонами уранілу UO_2^{2+} та плутонілу PuO_2^{2+} як негідролізованих, так і гідролізованих комплексів аніонів і катіонів типу $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$, $\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_3^{4-}$, UO_2NO_3^+ , $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$, $\text{UO}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^{2+}$, $\text{PuO}_2\text{NO}_3^+$, $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ і нейтральних сполук UO_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$, UO_2SO_4 ,

$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$, які при певних рН та відповідних концентраціях можуть утворювати уранові та плутонієві осади, що зараз спостерігаються в донних відкладах “блочних” вод [31]. Серед характерних осадів треба відзначити карбонати, нітрати, фосфати уранілу та плутонілу [40, 42], що добре розчиняються у воді й займають важливе місце в технології переробки відпрацьованого ядерного палива атомних реакторів [43, 44].

Таким чином, ми провели аналіз процесів радіолізу та гідролізу, окисно-відновних реакцій, утворення комплексів й осадів лужних розчинів йонів уранілу UO_2^{2+} , плутонілу PuO_2^{2+} й америцинілу AmO_2^{2+} з наявністю аніонів Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} та катіонів Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cs^+ , Sr^{2+} .

Усі реакції радіолізу, гідролізу, вилужування та окисно-відновні реакції, які ми розглядали, є, в основному, бімолекулярними:



Через це зміну в часі густини кожної компоненти розчину внаслідок дифузії та хемічних реакцій можна описати в дифузійному наближенні (у випадку однієї реакції) такими рівняннями:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_A = D_A \nabla^2 n_A - K_{AB} n_A n_B + S_A, \quad (2.48)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_B = D_B \nabla^2 n_B - K_{AB} n_A n_B + S_B, \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_C = D_C \nabla^2 n_C + K_{AB} n_A n_B, \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_D = D_D \nabla^2 n_D + K_{AB} n_A n_B, \quad (2.51)$$

де відповідно D_X і K_{XY} — коефіцієнти дифузії компонент і константи швидкостей реакцій між компонентами в розчині. Густина кожної компоненти залежать від координати і часу $n_X = n_X(\mathbf{r}; t)$. S_A , S_B — джерела частинок А і В в реакції (2.47).

Для розв'язку системи рівнянь (2.48)–(2.51) відносно $n_X(\mathbf{r}; t)$ тими чи іншими методами необхідно мати значення коефіцієнтів дифузії D_X і констант швидкостей реакцій K_{XY} залежно від термодинамічних параметрів — густини, температури і рН розчину. Коли існує стаціонарний стан для системи рівнянь (2.48)–(2.51), то її можна лінеаризувати за відхиленнями нерівноважних густин $n_X(\mathbf{r}, t)$ кожної компоненти відносно їхніх стаціонарних значень n_X^s (коли $\frac{\partial}{\partial t} n_X = 0$, $D_X \nabla^2 n_X = 0$). Тоді, відповідно до гідродинамічної теорії флюктуацій [53], флюктуації густин відносно стаціонарних значень задовольняють такі рівняння ($\delta n_X = n_X - n_X^s$):

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n_A =$$

$$D_A \nabla^2 \delta n_A - K_{AB} n_A^s \delta n_B - K_{AB} n_B^s \delta n_A + f_A, \quad (2.52)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n_B =$$

$$D_B \nabla^2 \delta n_B - K_{AB} n_A^s \delta n_B - K_{AB} n_B^s \delta n_A + f_B, \quad (2.53)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n_C =$$

$$D_C \nabla^2 \delta n_C + K_{AB} n_A^s \delta n_B + K_{AB} n_B^s \delta n_A + f_C, \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n_D =$$

$$D_D \nabla^2 \delta n_D + K_{AB} n_A^s \delta n_B + K_{AB} n_B^s \delta n_A + f_D, \quad (2.55)$$

де $f_X(\mathbf{r}; t)$ — випадкові сили, що задовольняють умови

$$\langle f_X(\mathbf{r}; t) \rangle = 0, \quad (2.56)$$

$$\langle f_X(\mathbf{r}; t) f_Y(\mathbf{r}'; t') \rangle = \gamma_{XY}(\mathbf{r}; t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (2.57)$$

де функції $\gamma_{XY}(\mathbf{r}; t)$ будуть визначені пізніше.

З системою (2.52)–(2.55) зручніше працювати у фур'є-зображенні. Виконавши перетворення Фур'є для просторових координат

$$\delta n_X(\mathbf{k}; t) \equiv (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \delta n_X(\mathbf{r}; t), \quad (2.58)$$

одержимо нашу систему в матричній формі:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \tilde{n}(\mathbf{k}; t) = \tilde{H}(\mathbf{k}) \delta \tilde{n}(\mathbf{k}; t) + \tilde{f}(\mathbf{k}; t), \quad (2.59)$$

де $\delta \tilde{n}(\mathbf{k}; t)$ — вектор-стовпчик величин $\delta n_A(\mathbf{k}; t)$, $\delta n_B(\mathbf{k}; t)$, $\delta n_C(\mathbf{k}; t)$, $\delta n_D(\mathbf{k}; t)$, а $\tilde{H}(\mathbf{k})$ — релаксаційна матриця з такими елементами:

$$\tilde{H}(\mathbf{k}) = \quad (2.60)$$

$$\begin{bmatrix} -D_A k^2 - K_{AB} n_B^s & -K_{AB} n_A^s & 0 & 0 \\ -K_{AB} n_B^s & -D_B k^2 - K_{AB} n_A^s & 0 & 0 \\ K_{AB} n_B^s & K_{AB} n_A^s - D_C k^2 & 0 & 0 \\ K_{AB} n_B^s & K_{AB} n_A^s & 0 & -D_D k^2 \end{bmatrix}$$

Відповідно до структури матриці $\tilde{H}(\mathbf{k})$ (2.60) та умов на флюктуаційні сили (2.56), (2.57) в стаціонарному випадку функції $\gamma_{XY}(\mathbf{k})$ мають вигляд:

$$\begin{aligned} \gamma_{AA}(\mathbf{k}) &= K_{AB} n_A^s n_B^s + 2D_A n_A^s k^2, \\ \gamma_{BB}(\mathbf{k}) &= K_{AB} n_A^s n_B^s + 2D_B n_B^s k^2, \\ \gamma_{AB}(\mathbf{k}) &= \gamma_{BA}(\mathbf{k}) = K_{AB} n_A^s n_B^s, \end{aligned} \quad (2.61)$$

$$\gamma_{CC}(\mathbf{k}) = 2D_C n_C^s k^2,$$

$$\gamma_{DD}(\mathbf{k}) = 2D_D n_D^s k^2.$$

Видно, що вони виражаються через коефіцієнти дифузії, константи швидкості реакції K_{XY} та стаціонарні значення густин n_X^s . Матриця $\tilde{\gamma}(\mathbf{k})$, елементами якої є (2.61), пов'язана з релаксаційною матрицею $\tilde{H}(\mathbf{k})$ флюктуаційно-дисипативною теоремою:

$$\tilde{H}(\mathbf{k})\tilde{\sigma}(\mathbf{k}) + \tilde{\sigma}(\mathbf{k})\tilde{H}^T(\mathbf{k}) = -\tilde{\gamma}(\mathbf{k}), \quad (2.62)$$

де $\tilde{H}^T(\mathbf{k})$ — матриця, що є транспонована до $\tilde{H}(\mathbf{k})$, а $\tilde{\sigma}(\mathbf{k})$ — матриця стаціонарних кореляційних функцій “густина-густина”. Її елементи такі:

$$\langle \delta n_X(\mathbf{k}) \delta n_Y(\mathbf{k}') \rangle^{ss} = \sigma_{XY}(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') (2\pi)^{-3}. \quad (2.63)$$

Рівняння (2.61), (2.62) дуже важливі, оскільки пов'язують структурні функції розподілу частинок (реагентів) $\sigma_{XY}(\mathbf{k})$ і коефіцієнти дифузії та константи швидкостей реакцій K_{AB} релаксаційної матриці $\tilde{H}(\mathbf{k})$ (2.62).

Коли стаціонарний стан розглядати як рівноважний, то функції $\sigma_{XY}(\mathbf{k})$ можна наближено розраховувати методами рівноважної статистичної механіки для різних реагуючих розчинів. Тоді рівняння (2.62) дають змогу визначити константи реакцій K_{AB} через структурні функції розподілу та коефіцієнти дифузії реагентів D_A, D_B . Дослідження ж коефіцієнтів дифузії, взаємної дифузії та теплопровідності йонів, зокрема для $UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, Cs^+, AmO_2^{2+}, Sr^{2+}$ та інших атомів і молекул у водних розчинах, є задачею самостійною, необхідною для аналізу можливих хемічних реакцій у водних розчинах радіоактивних елементів.

III. ДОСЛІДЖЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ ВЗАЄМНОЇ ДИФУЗІЇ, ТЕРМОДИФУЗІЇ ТА В'ЯЗКОСТІ ДЛЯ ЙОНІВ UO_2^{2+}, PuO_2^{2+} Й АТОМАРНОГО ВОДНЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Важливим етапом досліджень ядерних фізико-хемічних процесів при взаємодії паливомісних мас із водними розчинами радіоактивних елементів є вивчення процесів дифузії, термодифузії та в'язкості йонів $UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, Sr^{2+}, Cs^+$ в обох підсистемах. Насамперед розрахунок коефіцієнтів дифузії для йонів, радикалів та молекул у водних розчинах є необхідним для вивчення кінетики хемічних реакцій радіолізу (2.1)–(2.22), гідролізу (2.38)–(2.42), окисно-відновних реакцій (2.23)–(2.37), комплексоутворень і полімеризації та утворення осадів (2.43)–(2.46). Концентраційну залежність взаємної дифузії йонів уранілу UO_2^{2+} , плутонілу PuO_2^{2+} та водню Н важливо досліджувати у зв'язку з параметрами критичності $cn/cu, pu$ (рисунки 3). З іншого боку, вивчення

та розрахунок коефіцієнтів дифузії та в'язкості зі зміною концентрації і температури для йонів UO_2^{2+}, PuO_2^{2+} у склянистих паливомісних масах є актуальним з погляду ядерних перетворень і розрахунку спектра густини потоків нейтронів.

У цій частині роботи ми проведемо дослідження і розрахунок коефіцієнтів взаємної дифузії, термодифузії та в'язкості для йонів UO_2^{2+}, PuO_2^{2+} й атомарного водню залежно від концентрацій компонент і температури. Буде використано йонну модель водних розчинів, коли молекулярна підсистема розглядається як діелектричне середовище з $\epsilon \sim 81$, у якому рухаються йони в ефективному компенсуючому полі (відповідно до умови електронейтральності системи). З погляду статистичної теорії така модель виправдана для водних розчинів, що містять $UO_2^{2+}, PuO_2^{2+}, AmO_2^{2+}, CmO_2^{2+}, Cs^+, Sr^{2+}$ і в яких проходять інтенсивний $\alpha-, \beta-, \gamma$ -радіоліз, гідроліз та окисно-відновні реакції з утворенням великої концентрації йонів.

Щоб розрахувати коефіцієнти взаємної дифузії, термодифузії та в'язкості для йонів й атомарного водню у водних розчинах, використаємо аналітичні вирази, отримані на основі узагальненого кінетичного рівняння Енскога–Ландау для заряджених твердих сфер у випадку багатокомпонентних систем [54]. Це рівняння отримане методом нерівноважного статистичного оператора для системи, повний потенціал міжчастинкової взаємодії якої складається зі суми короткосяжної та далекосяжної частин. Першу з них вибрано у вигляді потенціалу твердих сфер. Другу — у вигляді деякого плавного потенціалу (у нашому випадку — кулонівського; однак при остаточних розрахунках його доводиться замінити на екранований кулонівський потенціал).

Така адитивна форма міжчастинкової взаємодії приводить до того, що повний інтеграл зіткнень теж розпадається на кілька доданків, кожен з яких відповідає за свій тип взаємодії. Тому в структурі повного інтеграла зіткнень можна виділити так звані “твердосферну” частину та “далекосяжну”. Твердосферна частина складається з двох доданків, які є першими членами розкладу за нелокальністю. Далекоссяжна теж складається з двох доданків: інтеграла зіткнень теорії середнього поля та узагальненого інтеграла зіткнень Ландау. Слід зауважити, що при такому підході в інтегралі зіткнень Ландау усувається розбіжність на малих відстанях.

Вирази для коефіцієнтів переносу в цій моделі мають вигляд: $D^{\alpha\beta}$ – коефіцієнт взаємної дифузії, а D_T^α – коефіцієнт термодифузії α -компоненти суміші:

$$D^{\alpha\beta} = -\frac{n_\alpha \rho}{m_\beta n} \sqrt{\frac{kT}{2m_\alpha}} E_0^\alpha, \quad (3.1)$$

$$D_T^\alpha = m_\alpha n_\alpha \sqrt{\frac{kT}{2m_\alpha}} A_0^\alpha. \quad (3.2)$$

Остаточний вираз для коефіцієнтів термодифузії

можна записати з урахуванням вигляду A_0^α . Для обчислення величин E_0^α зручно перейти до нових змінних — змінних центра інерції. При таких перетвореннях ці величини розраховуються точно. Це дає змогу записати вираз для коефіцієнта взаємної дифузії в аналітичному вигляді:

$$E_0^\alpha = -\frac{\frac{3\pi m_\beta}{8\rho n_\alpha} \sqrt{\frac{\pi m_\alpha}{m^*}}}{g_2^{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}|n, \beta) \alpha^\beta \Omega_{hs}^{(1,1)} + \alpha^\beta \Omega_1^{(1,1)}},$$

$$D^{\alpha\beta} = \frac{\frac{3\pi}{8n} \sqrt{\frac{\pi kT}{2m^*}}}{g_2^{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}|n, \beta) \alpha^\beta \Omega_{hs}^{(1,1)} + \alpha^\beta \Omega_1^{(1,1)}}. \quad (3.3)$$

Величини $\alpha^\beta \Omega_{hs}^{(r,p)}$, $\alpha^\beta \Omega_1^{(r,p)}$ — це відомі в кінетичній теорії Ω -інтеграли [55]. Їх означення і розрахунок для двокомпонентної системи проводили в роботі [54]. κ — сумарний коефіцієнт об'ємної в'язкості суміші:

$$\kappa = \frac{8}{9} \sum_{\alpha, \beta=1}^M \sigma_{\alpha\beta}^4 g_2^{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}|n, \beta) n_\alpha n_\beta \frac{m^*}{m_\beta} \sqrt{2\pi m^* kT}, \quad (3.4)$$

η — сумарний коефіцієнт зсувної в'язкості суміші:

$$\eta = \frac{3}{5} \kappa + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M n_\alpha kT \quad (3.5)$$

$$\times \left[1 + \frac{2\pi}{15} \sum_{\beta=1}^M n_\beta \sigma_{\alpha\beta}^3 g_2^{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}|n, \beta) \left[1 + \frac{m_\alpha B_0^\beta}{m_\beta B_0^\alpha} \right] \right] B_0^\alpha.$$

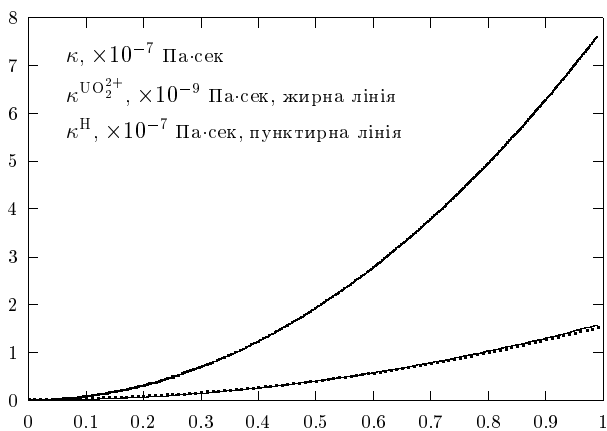


Рис. 4. Коефіцієнт об'ємної в'язкості κ для двосортної системи $\text{UO}_2^+ - \text{H}$ при фіксованій температурі $T = 303$ К та $\rho = 0.1$ мг/л $\div \rho = 20$ г/л, $c_{\text{H}}/c_{\text{UO}_2^+} = 10^3$, (параметр пакування: $\Delta \approx 2.73 \cdot 10^{-7} \div 5.46 \cdot 10^{-3}$). Вісь x в одиницях: $(\Delta - \Delta_{\min})/(\Delta_{\max} - \Delta_{\min})$.

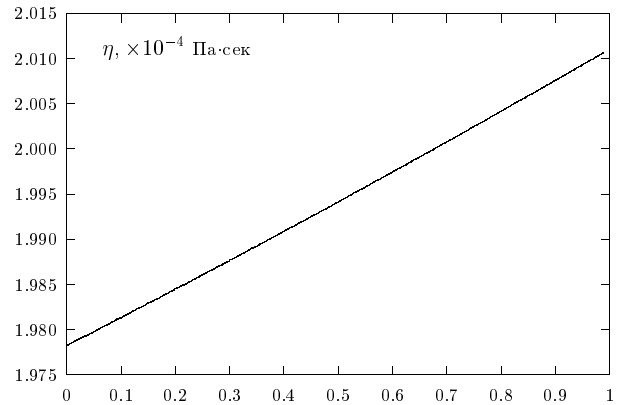


Рис. 5. Сумарний коефіцієнт зсувної в'язкості η для тієї ж системи, що й на рис. 4.

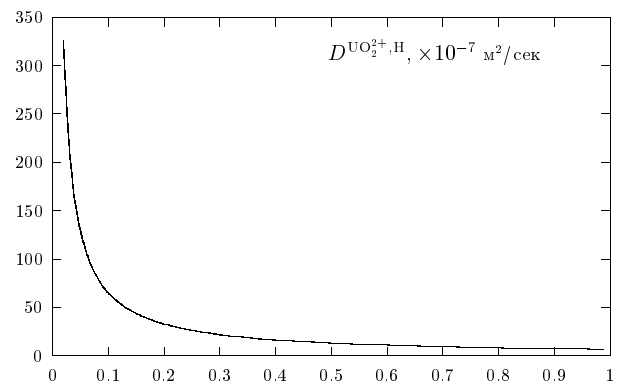


Рис. 6. Коефіцієнт взаємної дифузії для тієї ж системи, що й на рис. 4.

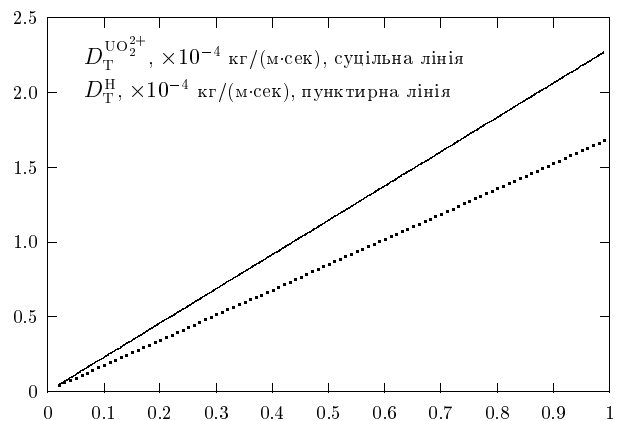


Рис. 7. Коефіцієнти термодифузії для тієї ж системи, що й на рис. 4.

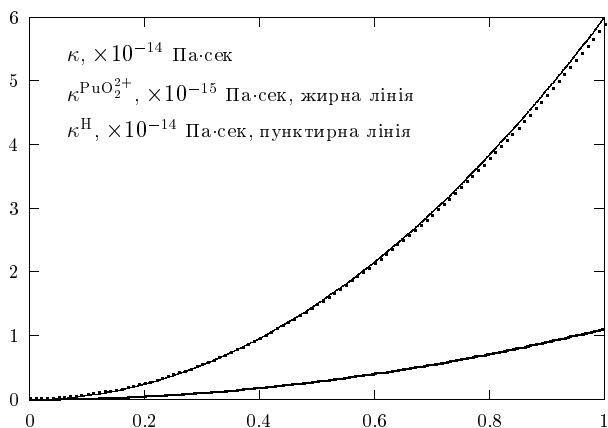


Рис. 8. Коефіцієнт об'ємної в'язкості κ для двосортної системи $\text{PuO}_2^+ - \text{H}$ при фіксованій температурі $T = 303$ К та $\rho = 0.01$ мг/л \div $\rho = 0.1$ г/л, $c_{\text{H}}/c_{\text{PuO}_2^+} = 10^2$, (параметр пакування: $\Delta \approx 3.25 \cdot 10^{-9} \div 3.25 \cdot 10^{-6}$). Вісь x в одиницях: $(\Delta - \Delta_{\text{min}})/(\Delta_{\text{max}} - \Delta_{\text{min}})$.

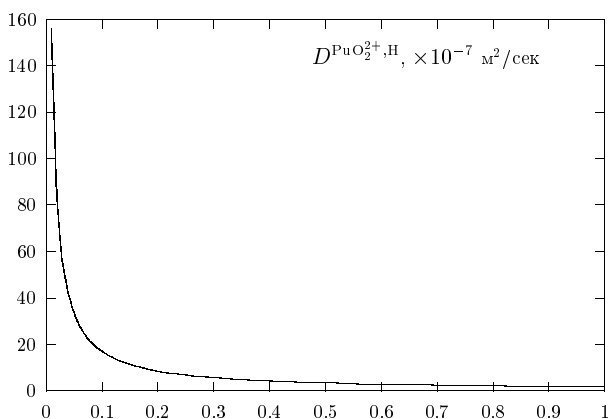


Рис. 9. Коефіцієнт взаємної дифузії для тієї ж системи, що й на рисунку 8

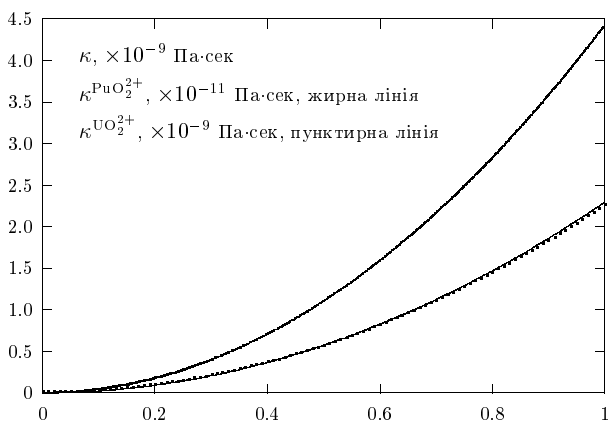


Рис. 10. Коефіцієнт об'ємної в'язкості κ для двосортної системи $\text{UO}_2^+ - \text{PuO}_2^+$ при фіксованій температурі $T = 303$ К та $\rho = 1$ мг/л \div $\rho = 1$ г/л, $c_{\text{UO}_2^+}/c_{\text{PuO}_2^+} = 10^2$, (параметр пакування: $\Delta \approx 8.22 \cdot 10^{-7} \div 8.22 \cdot 10^{-4}$). Вісь x в одиницях: $(\Delta - \Delta_{\text{min}})/(\Delta_{\text{max}} - \Delta_{\text{min}})$.

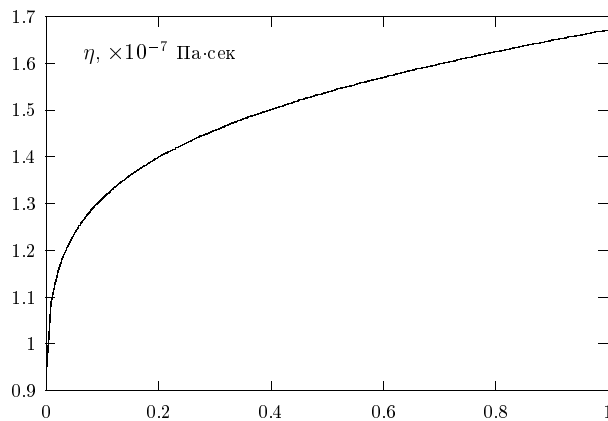


Рис. 11. Сумарний коефіцієнт зсувної в'язкості η для тієї ж системи, що й на рис. 10.

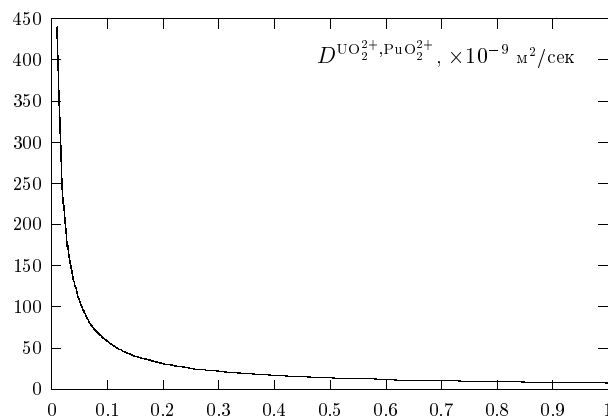


Рис. 12. Коефіцієнт взаємної дифузії для тієї ж системи, що й на рис. 10.

Розрахунок величин A_0^α , B_0^α проведено в роботі [54]. Там для них отримано вирази, що є функціями практично всіх параметрів системи: мас взаємодіючих частинок, їхніх діаметрів, зарядів, концентрацій компонент суміші, радіуса екранування кулонівської взаємодії, кореляційних функцій на контакті зіткнення твердих сфер.

На основі отриманих формул для кінетичних коефіцієнтів термодифузії D_T^α (3.2), взаємної дифузії $D^{\alpha\beta}$ (3.3), об'ємної κ (3.4) та зсувної η (3.5) в'язкостей ми провели числові розрахунки для бінарних систем $\text{UO}_2^+ - \text{H}$, $\text{PuO}_2^+ - \text{H}$, $\text{UO}_2^+ - \text{PuO}_2^+$. Результати цих розрахунків зображені графічно на рис. 4–12. Зокрема на рисунках 4–7 — для системи $\text{UO}_2^+ - \text{H}$, на рисунках 8, 9 — для системи $\text{PuO}_2^+ - \text{H}$, на рис. 10–12 — для системи $\text{UO}_2^+ - \text{PuO}_2^+$. При розрахунках величин κ у всіх випадках обчислювали ще парціальні значення для обох компонент сумішей (рис. 4, 8, 10). На відміну від попередніх робіт [4, 46], у нашому випадку ми зупинились на дослідженні кінетичних коефіцієнтів при певній фіксованій температурі залежно від

зміни концентрацій компонент. Мінімальне та максимальне значення концентрацій брали зі звітів експериментальних досліджень водних розчинів усередині об'єкта "Укриття". Як виявилось, зсувна в'язкість не міняє сильно свого значення у вибраних межах зміни концентрацій (рис. 5, 11), хоча при малих концентраціях у випадку суміші UO_2^{2+} - PuO_2^{2+} зростання в'язкості спостерігається дуже виразно (рис. 11). Коefіцієнти взаємної дифузії, навпаки, сильно міняють свої значення і швидко спадають із ростом концентрації компонент суміші (рис. 6, 9, 12). Як бачимо, при великих значеннях Δ (що означає зростання концентрацій компонент) коefіцієнти взаємної дифузії для UO_2^{2+} -H, PuO_2^{2+} -H мало змінюються, що необхідно враховувати при аналізі критичності параметрів $c_H/c_{U,Pu}$ (рис. 3), оскільки нейтрони в системі ефективно сповільнюються до теплових енергій на протонах (H, H⁺). Слід зауважити, що величини $D^{\alpha\beta}$ на рис. 6 та 9 відрізняються від $D^{\alpha\beta}$ на рис. 12 на два порядки. Це пояснюється тим, що в перших двох випадках однією з компонент суміші виступає вода, він вирізняється достатньо високою рухливістю через свою малу масу. Фактично, у випадку систем UO_2^{2+} -H, PuO_2^{2+} -H відношення мас компонент суміші складає три порядки, тоді як UO_2^{2+} та PuO_2^{2+} є приблизно рівними у відношенні мас. Коefіцієнти термодифузії D_T^{α} ми розраховували лише для системи UO_2^{2+} -H. Графічне зображення результатів цих розрахунків подано на рисунку 7. Необхідно зазначити, що дослідження коefіцієнтів переносу для UO_2^{2+} -H, PuO_2^{2+} -H, UO_2^{2+} - PuO_2^{2+} необхідно проводити разом з вивченням дифузії і термодифузії інших компонент в аналізах хемічних реакцій (2.23)–(2.44). Таким питанням буде присвячено наступні роботи.

IV. ЗАКЛЮЧЕННЯ

Таким чином, у нашій роботі проаналізовано процеси радіолізу та гідролізу, окисно-відновних реакцій утворення комплексів і осадів у лужних розчинах йонів уранілу UO_2^{2+} , плутонілу PuO_2^{2+} та америцинілу AmO_2^{2+} , характерних для об'єкта "Укриття". З аналізу випливає, що до основних форм існування ядерного палива в об'єкті "Укриття" належать паливомісні маси, фрагменти активної зони реактора, радіоактивні водні розчини, уранові мінеральні утворення, ядерний пил; необхідно додати осадки карбонатів, нітратів, фосфатів уранілу, плутонілу, поліурани, надуранатові сполуки.

Для кількісного розрахунку розглянутих хемічних реакцій, подано дифузійно-реакційні рівняння переносу на основі гідродинамічної теорії флуктуацій. При цьому отримано зв'язок структурних функцій розподілу реагуючих частинок з їхніми коefіцієнтами дифузії та константами швидкостей реакцій. Розглянуто один із шляхів розрахунку коefіцієнтів переносу, зокрема термодифузії, взаємної дифузії, в'язкості, для конкретних компонент: UO_2^{2+} -H, PuO_2^{2+} -H, UO_2^{2+} - PuO_2^{2+} зі зміною концентрацій. Вони необхідні для аналізу хемічних реакцій радіолізу, гідролізу, комплексоутворень, окисно-відновних процесів (2.23)–(2.44) на основі розрахунку системи рівнянь переносу (2.48)–(2.59) та структурних функцій розподілу реагуючих компонент (2.61)–(2.63).

Робота виконана за фінансової підтримки INTAS (Проект INTAS-Ukraine 95-0133).

-
- [1] Yu. Kostenko, K. Rudia, *Cond. Matt. Phys.* **12**, 7 (1997).
 [2] V. I. Kupnyi, E. L. Belousov, A. S. Tovstogan, *Cond. Matt. Phys.* **12**, 111 (1997).
 [3] І. Р. Юхновський, О. Є. Кобрин, В. В. Токаревський, М. В. Токарчук, *Журн. фіз. досл.* **1**, 169 (1997).
 [4] I. R. Yukhnovskii, M. V. Tokarchuk, V. V. Ignatyuk, *et al.*, *Cond. Matt. Phys.* **12**, 63 (1997).
 [5] А. А. Ключников, Доклад на Второй международной научно-технической конференции, посвященной 10-й годовщине завершения строительства объекта "Укрытие". Чернобыль, 1996.
 [6] *Чернобыльская катастрофа*, под ред. В. Г. Барьяхтара (Наукова Думка, Киев, 1995).
 [7] А. И. Леденев, П. А. Овчаров, И. Б. Мишунина, В. М. Антропов, *Проблеммы Чернобыльской зоны отчуждения* **2**, 46 (1995).
 [8] И. Б. Мишунина, А. И. Леденев, О. В. Хвесик, *Проблеммы Чернобыльской зоны отчуждения* **2**, 54 (1995).
 [9] С. П. Джепо, А. С. Скальский, Д. А. Бугай, В. В. Гудзенко, С. А. Могильный, Н. И. Проскура, *Проблеммы Чернобыльской зоны отчуждения* **2**, 77 (1995).
 [10] В. А. Копейкин, *Проблеммы Чернобыльской зоны отчуждения* **2**, 128 (1995).
 [11] В. В. Жилинский, В. М. Антропов, А. І. Хабрина, *Бюлетень екологічного стану зони відчуження* **4**, 29 (1997).
 [12] С. Б. Кумшаев, Ю. О. Васильев, С. В. Майборода, С. В. Колодка, В. В. Жилинский, В. М. Антропов, *Cond. Matt. Phys.* **12**, 184 (1997).
 [13] Отчет о научно-исследовательской работе "Обоснование ядерной безопасности объекта "Укрытие" на основе исследования динамики аварийных процессов". Инв. No 1515, Минск, 1991.
 [14] *Расчет характеристик нейтронных полей для моделей ТСМ в Центральном зале объекта "Укрытие" и их изменений при заливе водой* (НПЦ "Камертон", Минск, 1995).
 [15] Основные научно-технические результаты, полученные в ОЯБР в 1994 г. Чернобыль, 1994.
 [16] Э. М. Пазухин, *Радиохимия* **34**, 97 (1994).
 [17] А. Д. Галанин, *Введение в теорию ядерных реакторов на тепловых нейтронах* (Энергоатомиздат,

- Москва, 1990).
- [18] А. С. Кривохатский, Ю. Ф. Романов, *Получение трансурановых и актиноидных элементов при нейтронном облучении* (Атомиздат, Москва, 1970).
- [19] В. М. Колобашкин, П. М. Рубцов, П. А. Ружанский, В. Д. Сидоренко, *Радиоактивные характеристики облученного ядерного топлива. Справочник* (Энергоиздат, Москва, 1983).
- [20] *Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения* (Энергоатомиздат, Москва, 1987).
- [21] І. Р. Юхновський, М. В. Токарчук, препринт ІФКС-95-3У (1995).
- [22] Обзор свойств ТСМ в "Укрытие". Отчет ОРТИМ ОРТ МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. Чернобыль, 1994.
- [23] *Сбор, обработка и обобщение данных по сценарию процесса образования лавообразных топливосодержащих масс 4-го блока ЧАЭС. Заключительный отчет по договору 180/94 от 09.94* (НПО "Радиового института им. В. Г. Хлопина", Санкт-Петербург – Чернобыль, 1995).
- [24] Е. Б. Андерсон, Б. Е. Бураков, Э. М. Пазухин, *Радиохимия* **5**, 135 (1992).
- [25] Е. Б. Андерсон, А. А. Боровой, Б. Е. Бураков, А. П. Криницын, Э. М. Пазухин, К. П. Чечеров, *Радиохимия*, **5**, 144, (1992).
- [26] Обработка методик радиохимического выделения урана из образцов ТСМ и проведение массспектрометрических измерений изотопного состава с целью прямого определения выгорания ядерного топлива, содержащегося в ТСМ. Отчет ИАЭ им. Курчатова. Инв. № 11.07/118. Москва, 1991.
- [27] А. Н. Киселев, А. Ю. Ненагляднов, А. И. Сурин и др., препринт ИАЭ-5533/3 (1992).
- [28] А. Н. Киселев, А. И. Сурин, К. П. Чечеров, препринт ИАЭ-5783/3 (1994).
- [29] Разработка методики и оценки вклада (α, n)-реакций в интенсивность нейтронов, генерируемых в ЛТСМ в помещении 305/2 и 304/2 объекта "Укрытие". Отчет. Минск, 1994.
- [30] Расчетно-экспериментальные исследования характеристик нейтронных полей в местах скопления лавообразных топливосодержащих масс в помещениях 304/2 and 305/2 объекта "Укрытие". Отчет. Минск, 1994. *Оценка вклада (α, n) реакций в интенсивность нейтронов, генерируемых в ЛТСМ в помещении 305/2 объекта "Укрытие". Техническая справка* (НПЦ "Камертон", Минск, 1995).
- [31] Отчет о состоянии безопасности объекта "Укрытие" за 1997 год. ВО ЧАЭС, 1998.
- [32] А. О. Аллен, *Радиационная химия воды и водных растворов* (Госатомиздат, Москва, 1963).
- [33] А. К. Пикаев *Импульсный радиолиз воды и водных растворов* (Наука, Москва, 1965); А. К. Пикаев, С. А. Кабакчи, И. Е. Макаров, *Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов* (Энергоатомиздат, Москва, 1988); А. К. Пикаев, *Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей* (Наука, Москва, 1986).
- [34] В. М. Владимирова, *Радиационная химия актиноидов* (Энергоатомиздат, Москва, 1983).
- [35] В. М. Бяков, Ф. Г. Ничипоров, *Радиолиз воды в ядерных реакторах* (Энергоатомиздат, Москва, 1990).
- [36] Г. Т. Сиборг, Дж. Дж. Кац, *Химия актиноидных элементов* (Атомиздат, Москва, 1960).
- [37] Ю. П. Давыдов, *Состояние радионуклидов в растворах* (Наука и техника, Минск, 1978).
- [38] В. С. Колтунов, *Кинетика реакций актиноидов* (Атомиздат, Москва, 1974).
- [39] М. С. Милюков и др, *Аналитическая химия плутония* (Наука, Москва, 1965).
- [40] В. М. Вдовенко, *Химия урана и трансурановых элементов* (Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 1960).
- [41] Э. Хайд, И. Перлман, Г. Сиборг, *Трансурановые элементы* (Атомиздат, Москва, 1967).
- [42] В. М. Вдовенко, *Современная радиохимия* (Атомиздат, Москва, 1969).
- [43] Б. В. Громов, Б. Н. Сударикови др, *Химическая технология облученного ядерного топлива* (Атомиздат, Москва, 1971).
- [44] *Переработка ядерного горючего*, под ред. С. Столера, Р. Ричардса (Атомиздат, Москва, 1964).
- [45] F. S. Martin, G. L. Miles, *Chemical Processing of Nuclear Fuels* (London Butterworths scientific publ., London, 1958).
- [46] І. Р. Юхновський, О. Є. Кобрин, А. О. Музичук, М. В. Токарчук, препринт ІФКС-96-07 (1996).
- [47] Звіт відділу теоретичних проблем фізико-хімічних процесів в радіоактивних середовищах. ВРТМ МНТЦ "Укриття" за 1995 рік. Чорнобиль, 1995.
- [48] І. Р. Юхновський, О. Л. Іванків, В. В. Ігнатюк, Г. С. Дмитрів, М. В. Токарчук, препринт ІФКС-96-05U (1996).
- [49] І. Р. Юхновський, Р. І. Желем, І. П. Омелян, Є. М. Сов'як, М. В. Токарчук, препринт ІФКС-96-06U (1996).
- [50] I. R. Yukhnovskii, M. V. Tokarchuk, I. P. Omelyan *et al.*, *Cond. Matt. Phys.* **9**, 153 (1997).
- [51] M. F. Holovko, *Cond. Matt. Phys.* **12**, 13 (1997).
- [52] I. R. Yukhnovskii, M. V. Tokarchuk, I. P. Omelyan, R. I. Zhelem, preprint ICMP-94-7E (1994).
- [53] Дж. Кайзер, *Статистическая термодинамика неравновесных процессов* (Мир, Москва, 1990).
- [54] О. Є. Кобрин, І. П. Омелян, М. В. Токарчук, препринт ICMP-96-21U (1996).
- [55] Дж. Ферцигер, Г. Капер, *Математическая теория процессов переноса в газах* (Мир, Москва, 1976).

**ANALYSIS OF CHEMICAL REACTIONS OF α -RADIOLYSIS,
HYDROLYSIS AND COMPLEX FORMATION IN ALKALI SOLUTIONS
OF THE OBJECT "SHELTER". INVESTIGATIONS OF TRANSFER COEFFICIENTS
OF UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS**

I. R. Yukhnovskii¹, M. V. Tokarchuk¹, O. E. Kobryn¹, G. S. Dmytriv², Y. A. Humenyuk¹

¹*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Svientsitskii Str., Lviv-11, UA-290011, Ukraine*

²*The Ivan Franko State University of Lviv, Department of Inorganic Chemistry,
8^a Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA-290005, Ukraine*

Chemical reactions of α -radiolysis, hydrolysis and complex formation as well as oxidizing-reducing processes in alkali solutions of ions UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} have been analyzed. It has been established that polyuranites and superuranites, phosphate, carbonate and nitrate precipitates of uraninite and plutonite may arise in aqueous solutions, which are characteristic of the object "Shelter". Hydrodynamic-fluctuation theory for calculation of bimolecular reactions is presented. Calculation of mutual diffusion and viscosity transfer coefficients for ions UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} and atomic hydrogen in aqueous solutions is carried out.