

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-98-16U

І.Р.Юхновський, М.В.Токарчук, О.Є.Кобрин,
Г.С.Дмитрів,* Й.А.Гуменюк

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

* Львівський державний університет ім. І.Франка
Хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії
290005 м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8^а.

ЛЬВІВ

УДК: 536.75, 536-12.01, 532

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

Аналіз хімічних реакцій α -радіолізу, гідролізу та комплексоутворень у лужних розчинах об'єкта "Укриття". Дослідження коефіцієнтів переносу іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} у водних розчинах

І.Р.Юхновський, М.В.Токарчук, О.Є.Кобрин, Г.С.Дмитрів,
Й.А.Гуменюк

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

Analysis of chemical reactions of α -radiolysis, hydrolysis and complex formation in alkali solutions of the object "Shelter". Investigations of transfer coefficients of ions UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} in aqueous solutions

I.R. Yukhnovskii, M.V. Tokarchuk, O.E. Kobryn, G.S. Dmytriv,
Y.A. Humenyuk

Abstract. 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 is established that polyuranites and superuranites, phosphate, carbonate and nitrate precipitates of uraninite and plutoninite 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.

**Подається в Журнал фізичних досліджень
Submitted to J. Phys. Studies**

© Інститут фізики конденсованих систем 1998
Institute for Condensed Matter Physics 1998

1. Вступ

Об'єкт “Укриття” ЧАЕС як ядерно, так і екологічно небезпечний, промислова площадка 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 ліквідації цих екологічно небезпечних об'єктів слід розробляти на основі правильного вибору сучасних технологічних засобів. А це вимагає детального 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 всередині 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 в процесі ліквідації аварії з природною та техногенною водою. В об'єкті “Укриття” водні розчини є високоактивними, оскільки містять ізотопи урану $^{234-236,238}\text{U}$, плутонію $^{238-242}\text{Pu}$, америцію ^{241}Am , кюрію $^{242,244}\text{Cm}$, стронцію, цезію та інших радіоактивних елементів. Середня концентрація за ураном цих водних розчинів змінюється в межах $10 \div 100$ мг/л [3-5]. Вода потрапляє в “Укриття” через численні отвори, щілини у покрівлі та стінах, конденсуючись з повітря на внутрішніх стінах об'єкта і в процесі зрошування 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 ($T \sim 2800^\circ\text{C}$) ядерного палива UO_2 зі сполуками бору, з доломітом, піском, свинцем, котрі були засипані у реактор, щоб знизити температуру й припинити активні ядерні процеси. Поступово остигаючи утворилось склянисте неоднорідне тверде середовище, схо-

же на лаву, яке містить цілий ряд високоактивних радіонуклідів: U, Np, Pu, Am, Cm, Cs, Ce, Sr, Sb та інших [15,16]. В 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, які утворилися під час аварії, зокрема U_3O_8 . Накопичення 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 (під-апаратне 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 [15,17,18,22,23] показали, що паливомісні маси втрачають свою міцність. Очевидно, це є результатом незворотніх 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 [19,20,24,25]. Вперше такі жовті утворення спостерігалися у 1990 році [21,26]. Їх зразки було обстежено методами растрової електронної спектроскопії, рентгенофазовим і рентгеноспектральним аналізом. У результаті вдалося в'яснити, що жовті плями — голчасті кристали уранових мінералів з основними фазами [19,24]: $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 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 іонній формі уранілу UO_2^{2+}) з паливомісних мас та фрагментів активної зони у водні розчини виходять плутоній, нептуній, америцій, кюрій в іонних 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, котрі знаходяться як в паливомісних масах, так і у водних розчинах, супроводжується реакцією (α, n) і додатково генерує потік нейтронів.

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 з часом буде зростати. Це збільшення зумовлене, насамперед, накопиченням ^{241}Am (в результаті β -розпаду ^{241}Pu) як інтенсивного джерела α -частинок. Наявність у водних розчинах урану, плутонію, америцію, кюрію, цезію, стронцію, а також взаємодія їх з паливомісними масами призводить до інтенсивних процесів радіолізу та авторадіолізу молекул води внаслідок α -, β -розпадів та γ -випромінювання.

В процесі радіолізу у водних розчинах утворюються хімічно активні гідратовані електрони, радикали Н, ОН, HO_2 молекулярні продукти H_2 , H_2O_2 , що в значній мірі визначають характер взаємодії водних розчинів з різними матеріалами всередині об'єкта "Укриття". Продукти радіолізу впливають на окисно-відновні реакції, гідроліз, комплексоутворення, полімеризацію для іонів 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 іонів 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 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

Як показують хімічні аналізи, води об'єкта "Укриття" є в більшості 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 високорадіоактивні водні розчини урану, плутонію, америцію, кюрію, цезію, стронцію та інших елементів, які утворились протягом $8\div 9$ років ($\sim 3000 \text{ м}^3$ — за даними ЧАЕС знаходиться в приміщеннях об'єкта [5,3]) внаслідок взаємодії природної, техногенної та конденсатної води з фрагментами активної зони, паливомісними масами та ядерним пилом. Цей процес триває і зараз.

Сучасні досягнення радіохімії на базі теоретичних та експериментальних досліджень процесів радіолізу [29-32], окисно-від-

новних реакцій, гідролізу, комплексоутворень [33-39] дають можливість класифікувати радіоактивні водні розчини в об'єкті. Така класифікація вод є важливою для їх хімічної переробки з метою вилучення урану, плутонію, америцію, кюрію та інших радіоактивних елементів. Це повністю відповідає хімічній технології переробки опроміненого ядерного палива UO_2 ядерних реакторів [40,41].

У зв'язку з цим на проблему води в "Укритті" необхідно звернути увагу з точки зору 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 у пиловому стані (зрошування ядерного пилу) та у склоподібному стані (відбувається інтенсивне руйнування лав). Відкачана радіоактивна вода може контролюватися у спеціальних місткостях і готуватися до поступової переробки на радіохімкомбінаті, який необхідно побудувати у 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-хімічних процесів для сучасного забезпечення безпеки об'єкта, так і для вилучення із нього ядерного палива у майбутньому.

Дослідження високорадіоактивних водних розчинів об'єкта "Укриття" є надзвичайно актуальними як з точки зору 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 іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , CmO_2^{2+} , їх дифузії, а також випромінювання, поглинання та розсіяння нейтронів з врахуванням ядерних α -, β - та γ -перетворень для трансуранових елементів у водних розчинах становить комплекс проблем фізико-хімічного моделювання процесів на основі сучасних досягнень статистичної теорії водних розчинів і радіохімії.

Особливе місце у 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): Причому, критична маса для

Табл. 1.

$c_{\text{H}}/c_{\text{U}}$	$\rho_{\text{U(кр)}}$, кг/л
5	10
10	1,8
100	0,25
1000	0,026

^{239}Pu у водних розчинах виникає при значно менших співвідношеннях $c_{\text{H}}/c_{\text{Pu}}$, ніж $c_{\text{H}}/c_{\text{U}}$, про що свідчить рисунок 1.

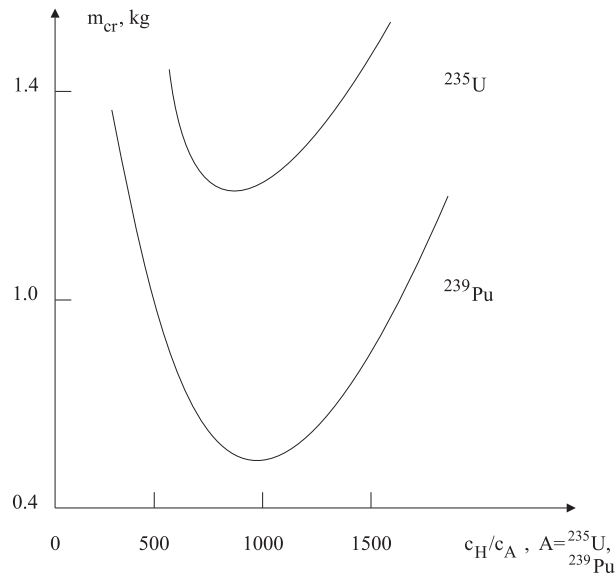


Рис. 1.

Надзвичайно актуальним це питання постає в системах “фрагментів активної зони – паливомісні маси – високорадіоактивні водні розчини”, де ядерно-небезпечними матеріалами є UO_2 , $\text{UO}_2 + \text{UO}_3$, $(\text{ZrU})\text{O}_8$, $(\text{ZrU})\text{SiO}_4$, UO_2CO_3 , $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4(\text{UO}_2) \cdot (\text{CO}_3)_3$, PuO_2 , $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з великою кількістю сповільнювачів типу SiO_2 , $\text{Al}_2(\text{SiO}_3) \cdot (\text{OH})_4$, Na_3PO_4 , $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$, $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, 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 , іони водню H^+ (H_3O^+) у таких системах утворюються внаслідок процесів радіолізу, авторадіолізу, гідролізу, комплексоутворень, полімеризації іонів 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 $\text{pH} = 9 \div 13$), в основному пов’язаних з іонами UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} .

2. Процеси радіолізу, гідролізу та комплексоутворень у лужних високорадіоактивних водних розчинах

Прямі експерименти з дослідження процесів радіолізу та авторадіолізу лужних високорадіоактивних водних розчинів із вмістом ізотопів урану, плутонію, америцію, кюрію, цезію, стронцію при взаємодії з паливомісними масами і фрагментами активної зони об’єкта “Укриття” не проводилися. Тому для аналізу можливих виходів продуктів радіолізу та хімічних реакцій у лужних високорадіоактивних водних розчинах ми використаємо результати для водних розчинів з вмістом UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , AmO_2^{2+} , які досліджувалися в лабораторних [29-31,33] і реакторних [32] умовах та при технологічній переробці ядерного палива [40-42].

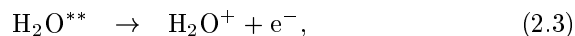
Водні розчини з вмістом ізотопів U , Pu , Am , Cm , Cs , Sr зазнають авторадіолізу внаслідок власного опромінення та радіолізу за рахунок взаємодії з паливомісними масами і фрагментами активної зони зруйнованого реактора. Радіоліз відбувається внаслідок α -, β -, γ -випромінювання. α -іони He^{2+} з енергіями $5 \div 7$ МеВ, як і протони чи продукти поділу ядер ^{235}U , ^{239}Pu , є сильно іонізаційними частинками на відміну від β - і γ -випроміню-

вання. При проходженні α -іонів у водних розчинах відбувається іонізація і збудження молекул води та атомів розчинених речовин внаслідок непружного розсіяння на зв'язаних електронах. При цьому вибиваються повільні електрони, які не можуть іонізувати розчин. Однак, внаслідок того, що вони рухаються практично разом з α -частинками, вони отримують прискорення й енергію, необхідну для іонізації.

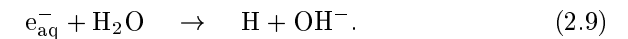
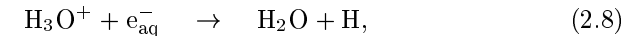
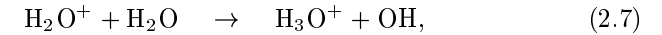
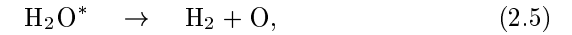
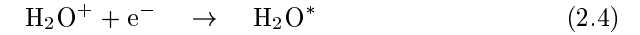
При лобовому ж зіткненні α -частинок з електронами, останні отримують енергію ~ 3 кеВ. В результаті виникає потік високоенергетичних електронів, що рухаються в напрямі руху α -частинок і спричиняють до 80% іонізації при α -радіолізі. Внаслідок такої іонізації утворюються близько розміщені одна від одної шпори, які зливаються у трек довжиною ~ 100 нм. Він являє собою дуже густу електрон-іон-молекулярну плазму зі значною концентрацією $\sim 10^{-2}$ моль/дм³ електрон-іонних 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 ($5 \div 7$ МеВ, ЛПЕ=130÷175 кеВ/мкм) є ізотопи 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 досліджувався в об'єкті "Укриття".

Треба зауважити, що для якісного аналізу основним експериментальним матеріалом з α -радіолізу різних водних розчинів [31] є радіоліз, що спричинений α -частинками (5.3 МеВ) 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 .

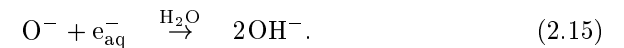
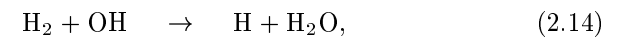
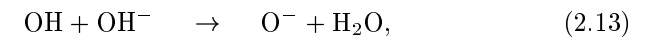
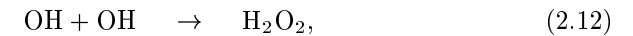
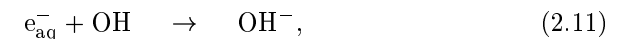
Отже, ми розглянемо процеси радіолізу лужних водних розчинів із вмістом іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} . В результаті сильної іонізації та збудження α -частинками молекул води протягом $10^{-15} \div 10^{-14}$ с у розчині виникають іони H_2O^+ , електрони e^- , збуджені та надзбуджені молекули води H_2O^* , H_2O^{**} , та іони $(\text{H}_2\text{O}^+)^*$; де значки * та ** позначають збуджену і надзбуджену молекули. Далі проходять: розпад збуджених молекул



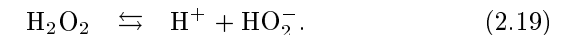
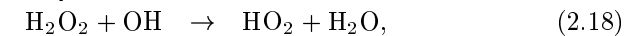
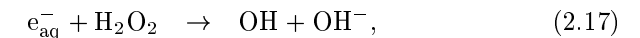
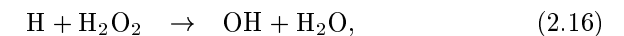
та іон-іонні, іонно-молекулярні реакції з утворенням радикальних продуктів радіолізу:



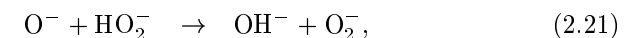
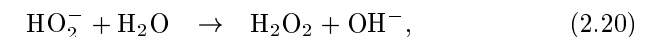
Первинними продуктами радіолізу молекул води є електрони e^- , гідратовані електрони e_{aq}^- , радикали OH , атоми водню H і кисню O та молекулярний водень H_2 . У треках лужних розчинів починаючи з $10^{-13} \div 10^{-12}$ с проходять радикальні та іон-молекулярні реакції з утворенням радикала HO_2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



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



Іони HO_2^- взаємодіють з молекулами води та іонами кисню O^- , утворюючи молекули перекису водню та іони OH^- , O_2^- :

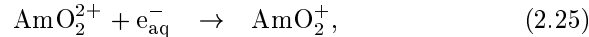
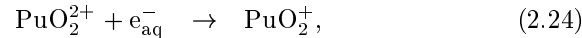
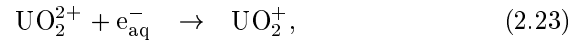


а іони O_2^- взаємодіючи з іонами водню H^+ , утворюють радикал HO_2 .

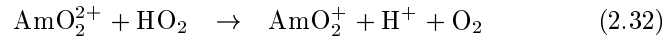
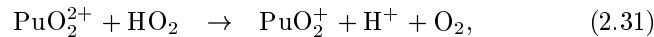
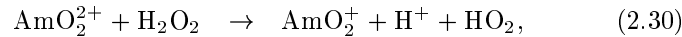
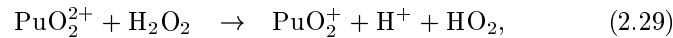
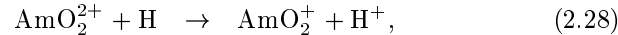
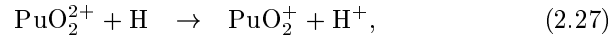
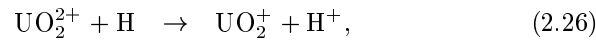


Велика кількість експериментальних досліджень [29-32,39,41] α -радіолізу водних розчинів трансуранових елементів у присутності різних кислот та лугів показали, що вихід продуктів OH , e_{aq}^- , H значно нижчий, ніж при γ -радіолізі. Очевидно, внаслідок високої концентрації радикалів у треках при α -радіолізі 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.

Присутні у водних розчинах іони 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:



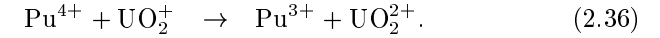
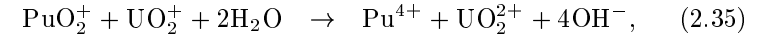
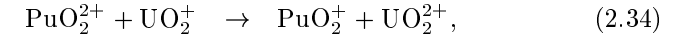
де в іонах UO_2^+ , PuO_2^+ , AmO_2^+ уран, плутоній та америцій є п'ятивалентними. Атоми водню H , перекис водню H_2O_2 та радикали HO_2 також беруть участь в реакціях відновлення [31,35,39,41]:



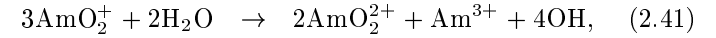
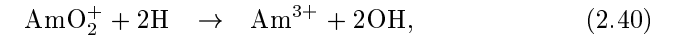
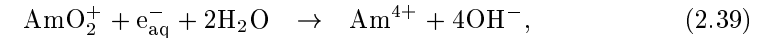
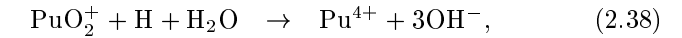
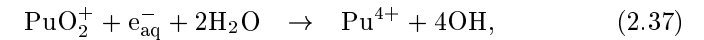
з утворенням іонів водню H^+ , гідроперекисних радикалів HO_2 та молекулярного кисню O_2 . У лужних розчинах перекис водню в реакції з іонами уранілу утворює пероксид урану:



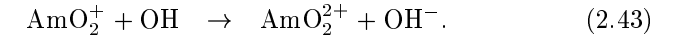
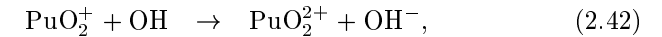
Це є джерелом уранових мінералів $UO_4 \cdot H_2O$, що спостерігаються на паливомісних масах [24] в об'єкті "Укриття". Іони UO_2^+ , PuO_2^+ , AmO_2^+ зі ступенем окислення (V) елементів беруть участь у відновлювальних реакціях між собою та з продуктами радіолізу [31,35,39,41], зокрема, утворений $U(V)$ є відновником для $Pu(VI)$, $Pu(V)$, $Pu(IV)$:



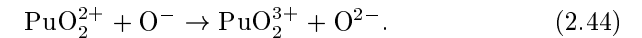
Крім цього, іони PuO_2^+ , AmO_2^+ можуть як відновлюватися до Pu^{4+} , Am^{4+} продуктами радіолізу за реакціями:



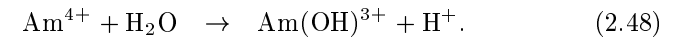
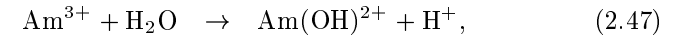
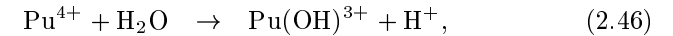
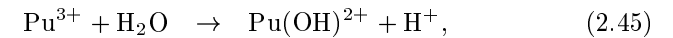
так і окислюватись радикалами OH до PuO_2^{2+} , AmO_2^{2+} :



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

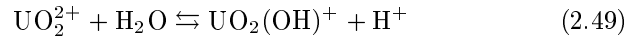


Тривалентні, чотиривалентні плутоній та америцій Pu^{3+} , Am^{3+} , Pu^{4+} , Am^{4+} , які утворюються за реакціями (2.38)-(2.44), в лужних розчинах гідролізуються:

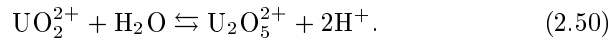


Процес гідролізу продовжується з утворенням іонів $\text{Pu}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$, $\text{Am}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$ і при великих значеннях $\text{pH} > 7$ відбувається осад гідроокисів $\text{Pu}(\text{OH})_3$, $\text{Pu}(\text{OH})_4$, $\text{Am}(\text{OH})_3$, $\text{Am}(\text{OH})_4$.

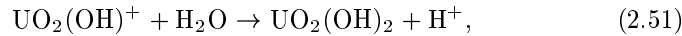
При виході іонів UO_2^+ , PuO_2^+ , AmO_2^+ із паливомісних мас і фрагментів активної зони у водні розчини відбувається їх гідроліз [4], якщо вони не вступили в реакції з продуктами радіолізу та в окисно-відновні реакції (2.25)-(2.47). Гідроліз іонів уранілу UO_2^{2+} проходить вже при $\text{pH} > 1.5$. При $\text{pH} > 4$ відбувається випадання в осад нерозчинних продуктів гідролізу. Початкові стадії гідролізу іонів уранілу проходять з утворенням мономеру:



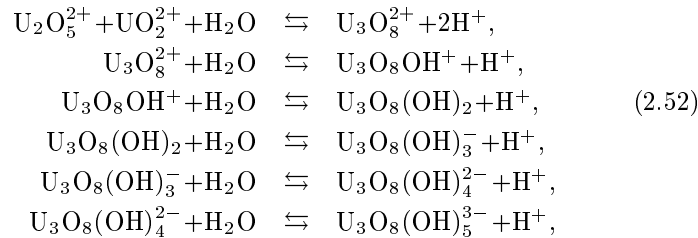
і димеру $\text{UO}_3\text{UO}_2^{2+}$ ($\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$):



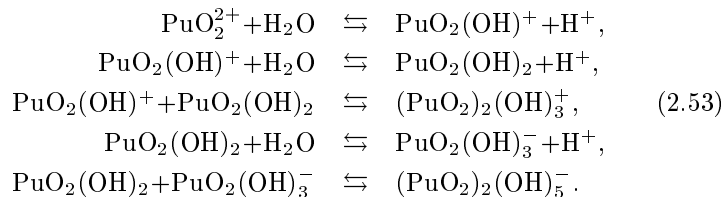
При великих значеннях pH , що є характерними для водних розчинів об'єкта "Укриття", процес гідролізу проходить швидко. У першому випадку — з утворенням осаду гідроокису уранілу, тобто $\text{UO}_2(\text{OH})_2$:



у другому — з утворенням складних полімерних структур.

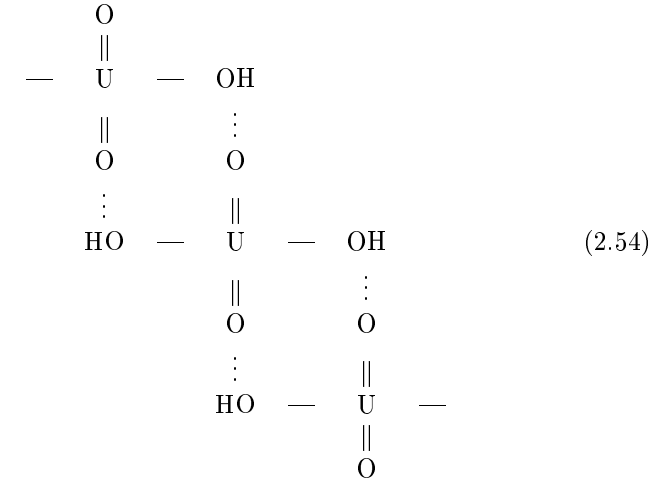


і складних високозарядних аніонів з виділенням іонів водню H^+ . Плутоніл PuO_2^{2+} як і UO_2^{2+} активно гідролізується у водних розчинах за реакціями:

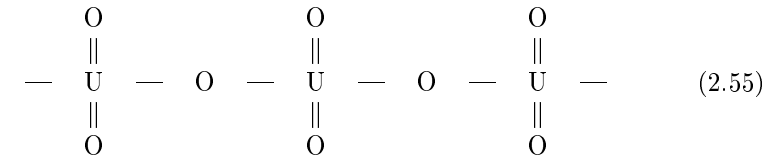


Це веде при великих значеннях pH до утворення колоїдних комплексів та полімерних структур.

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



і



При значеннях $\text{pH} = 10 \div 13$ в залежності від співвідношення $\text{Na}:\text{U}$ у водних розчинах можуть утворюватись поліуранати [37,39] $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_9$, $\text{Na}_6\text{U}_{17}\text{O}_{24}$, $\text{Na}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$. 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 $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в залежності 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 спричинити утворення з іонами 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 осадки. Серед характерних осадків треба відзначити карбонати, нітрати, фосфати уранілу та плутонілу [37,39], які займають важливе місце в технології переробки відпрацьованого ядерного палива атомних реакторів [40,41].

Таким чином ми провели аналіз процесів радіолізу та гідролізу, окисно-відновних реакцій, утворення комплексів і осадків лужних розчинів іонів уранілу UO_2^{2+} , плутонілу PuO_2^{2+} та америцинілу AmO_2^{2+} з наявністю аніонів Cl^- , Br^- , 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+} .

Всі 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 хімічних реакцій можна описати в дифузійному наближенні (у випадку однієї реакції) такими рівняннями:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_A = D_A \nabla^2 n_A - K_{AB} n_A n_B + S_A, \quad (2.57)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_B = D_B \nabla^2 n_B - K_{AB} n_A n_B + S_B, \quad (2.58)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_C = D_C \nabla^2 n_C + K_{AB} n_A n_B, \quad (2.59)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_D = D_D \nabla^2 n_D + K_{AB} n_A n_B, \quad (2.60)$$

де відповідно D_X і K_{XY} — коефіцієнти дифузії компонент і константи швидкостей реакцій між компонентами у розчині. Густина кожної компоненти залежить від координати і часу $n_X = n_X(\vec{r}; t)$. S_A , S_B — джерела частинок А і В у реакції (2.56).

Для розв'язку системи рівнянь (2.57)–(2.60) відносно $n_X(\vec{r}; t)$ тими чи іншими методами необхідно мати значення коефіцієнтів дифузії D_X і констант швидкостей реакцій K_{XY} в залежності від термодинамічних параметрів — густини, температури і рН розчину. Коли існує стаціонарний стан для системи рівнянь (2.57)–(2.60), то її можна лінеаризувати за відхиленнями нерівноважних густин $n_X(\vec{r}, t)$ кожної компоненти відносно їх стаціонарних значень n_X^s (коли $\frac{\partial}{\partial t} n_X = 0$, $D_X \nabla^2 n_X = 0$). Тоді, відповідно до гідроди-

намічної теорії флуктуацій [59], флуктуації густин відносно стаціонарних значень задовільняють такі рівняння ($\delta n_X = n_X - n_X^s$):

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n_A = D_A \nabla^2 \delta n_A - K_{AB} n_A^s \delta n_B - K_{AB} n_B^s \delta n_A + f_A, \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n_B = D_B \nabla^2 \delta n_B - K_{AB} n_A^s \delta n_B - K_{AB} n_B^s \delta n_A + f_B, \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n_C = D_C \nabla^2 \delta n_C + K_{AB} n_A^s \delta n_B + K_{AB} n_B^s \delta n_A + f_C, \quad (2.63)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta n_D = D_D \nabla^2 \delta n_D + K_{AB} n_A^s \delta n_B + K_{AB} n_B^s \delta n_A + f_D, \quad (2.64)$$

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

$$\langle f_X(\vec{r}; t) \rangle = 0, \quad (2.65)$$

$$\langle f_X(\vec{r}; t) f_Y(\vec{r}'; t') \rangle = \gamma_{XY}(\vec{r}; t) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'), \quad (2.66)$$

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

З системою (2.61)–(2.64) зручніше працювати у фур'є-представленні. Виконавши перетворення Фур'є для просторових координат

$$\delta n_X(\vec{k}; t) \equiv (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \delta n_X(\vec{r}; t), \quad (2.67)$$

одержимо нашу систему в матричній формі:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \tilde{n}(\vec{k}; t) = \tilde{H}(\vec{k}) \delta \tilde{n}(\vec{k}; t) + \tilde{f}(\vec{k}; t), \quad (2.68)$$

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

$$\tilde{H}(\vec{k}) = \begin{bmatrix} -D_A k^2 - K_{AB} n_B^s & -K_{AB} n_A^s & 0 & 0 \\ -K_{AB} n_B^s & -D_B k^2 - K_{AB} n_A^s & 0 & 0 \\ K_{AB} n_B^s & K_{AB} n_A^s & -D_C k^2 & 0 \\ K_{AB} n_B^s & K_{AB} n_A^s & 0 & -D_D k^2 \end{bmatrix} \quad (2.69)$$

Відповідно до структури матриці $\tilde{H}(\vec{k})$ (2.69) та умов на флуктуаційні сили (2.65), (2.66) в стаціонарному випадку функції $\gamma_{XY}(\vec{k})$

мають вигляд:

$$\begin{aligned}\gamma_{AA}(\vec{k}) &= K_{AB}n_A^s n_B^s + 2D_A n_A^s k^2, \\ \gamma_{BB}(\vec{k}) &= K_{AB}n_A^s n_B^s + 2D_B n_B^s k^2, \\ \gamma_{AB}(\vec{k}) &= \gamma_{BA}(\vec{k}) = K_{AB}n_A^s n_B^s, \\ \gamma_{CC}(\vec{k}) &= 2D_C n_C^s k^2, \\ \gamma_{DD}(\vec{k}) &= 2D_D n_D^s k^2.\end{aligned}\quad (2.70)$$

Видно, що вони виражаються через коефіцієнти дифузії, константи швидкості реакції K_{XY} та стаціонарні значення густин n_X^s . Матриця $\tilde{\gamma}(\vec{k})$, елементами якої є (2.70), пов'язана з релаксаційною матрицею $\tilde{H}(\vec{k})$ флуктуаційно-дисипативною теоремою:

$$\tilde{H}(\vec{k})\tilde{\sigma}(\vec{k}) + \tilde{\sigma}(\vec{k})\tilde{H}^T(\vec{k}) = -\tilde{\gamma}(\vec{k}), \quad (2.71)$$

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

$$\langle \delta n_X(\vec{k}) \delta n_Y(\vec{k}') \rangle^{ss} = \sigma_{XY}(\vec{k}) \delta(\vec{k} + \vec{k}') (2\pi)^{-3}. \quad (2.72)$$

Рівняння (2.71) дуже важливі, оскільки пов'язують структурні функції розподілу частинок (реагентів) $\sigma_{XY}(\vec{k})$ і коефіцієнти дифузії та константи швидкостей реакцій K_{AB} релаксаційної матриці $\tilde{H}(\vec{k})$ (2.71).

Коли стаціонарний стан розглядати як рівноважний, то функції $\sigma_{XY}(\vec{k})$ можна наближено розрахувати методами рівноважної статистичної механіки для різних реагуючих розчинів. Тоді рівняння (2.71) дають можливість 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 іонів, 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 хімічних реакцій у водних розчинах радіоактивних елементів.

3. Дослідження коефіцієнтів взаємної дифузії, термодифузії та в'язкості для іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} і атомарного водню у водних розчинах

Важливим етапом досліджень ядерних фізико-хімічних процесів при взаємодії паливомісних мас із водними розчинами радіоак-

тивних елементів є вивчення процесів дифузії, термодифузії та в'язкості іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Sr^{2+} , Cs^{2+} в обох підсистемах. Насамперед, розрахунок коефіцієнтів дифузії для іонів, радикалів та молекул у водних розчинах є необхідний для вивчення кінетики хімічних реакцій радіолізу (2.1)–(2.22), гідролізу (2.45)–(2.51), окисно-відновних реакцій (2.23)–(2.44), комплексоутворень і полімеризації та утворення осадів (2.52)–(2.55). Концентраційну залежність взаємної дифузії іонів уранілу UO_2^{2+} , плутонілу PuO_2^{2+} та водню H важливо досліджувати у зв'язку з параметрами критичності $c_H/c_{U,Pu}$ (рисунок 1). З іншого боку, вивчення та розрахунок коефіцієнтів дифузії та в'язкості зі зміною концентрації і температури для іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} у склоподібних паливомісних масах є актуальним з точки зору ядерних перетворень і розрахунку спектру густини потоків нейтронів.

У цій частині роботи ми проведемо дослідження і розрахунок коефіцієнтів взаємної дифузії, термодифузії та в'язкості для іонів UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} і атомарного водню залежно від концентрацій компонент і температури. Буде використано іонну модель водних розчинів, коли молекулярна підсистема розглядається як діелектричне середовище з $\varepsilon \sim 81$, у якому рухаються іони 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+} , Am_2^{2+} , Cm_2^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} і в яких проходять інтенсивний α -, β -, γ -радіоліз, гідроліз та окисно-відновні реакції з утворенням великої концентрації іонів.

Щоб розрахувати коефіцієнти взаємної дифузії, термодифузії та в'язкості для іонів 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 [60]. 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 призводить до того, що повний інтеграл зіткнень теж розпадається на кілька доданків, кожен з яких відповідає за свій тип взаємодії. Тому у

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. Далекосяжна 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 із врахуванням виду A_0^α . Для обчислення величин E_0^α зручно перейти до нових змінних – змінних центру інерції. При таких перетвореннях ці величини розраховуються точно. Це дає змогу записати вираз для коефіцієнта взаємної дифузії в аналітичному вигляді:

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

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

Величини $\alpha\beta \Omega_{\text{hs}}^{(r,p)}$, $\alpha\beta \Omega_1^{(r,p)}$ – це відомі в кінетичній теорії Ω -інтеграла [61]. Їх означення і розрахунок для двокомпонентної системи проводились у роботі [60].

κ – сумарний коефіцієнт зсувної в'язкості суміші:

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

η – сумарний коефіцієнт зсувної в'язкості суміші:

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

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

Розрахунок величин A_0^α , B_0^α проводився у роботі [60]. Там для них отримувались вирази, що є функціями практично всіх параметрів системи: мас взаємодіючих частинок, їх діаметрів, зарядів, концентрацій компонент суміші, радіуса екранування кулонівської взаємодії, кореляційних функцій на контакті зіткнення твердих сфер.

На основі отриманих для кінетичних коефіцієнтів формул 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 нами були проведені числові розрахунки для бінарних систем $\text{UO}_2^{2+}\text{-H}$, $\text{PuO}_2^{2+}\text{-H}$, $\text{UO}_2^{2+}\text{-PuO}_2^{2+}$. Результати цих розрахунків представлені графічно на рисунках 2-10. Зокрема, на рисунках 2-5 для системи $\text{UO}_2^{2+}\text{-H}$, на рисунках 6,7 для системи $\text{PuO}_2^{2+}\text{-H}$, на рисунках 8-10 – для системи $\text{UO}_2^{2+}\text{-PuO}_2^{2+}$. При розрахунках величин κ у всіх випадках обчислювались ще парціальні значення для обох компонент сумішей (рисунки 2, 6, 8). На відміну від попередніх робіт [4,46], у даному випадку ми зупинились на дослідженні кінетичних коефіцієнтів при певній фіксованій температурі у залежності від зміни концентрацій компонент. Мінімальне та максимальне значення концентрацій брались із звітів експериментальних досліджень водних розчинів всередині об'єкту “Укриття”. Як виявилось, зсувна в'язкість не міняє сильно свого значення у вибраних межах зміни концентрацій (рисунки 3, 9), хоча при малих концентраціях у випадку суміші $\text{UO}_2^{2+}\text{-PuO}_2^{2+}$ зростання в'язкості спостерігається дуже виразно (рисунок 9). Коефіцієнти взаємної дифузії навпаки – сильно міняють свої значення і швидко спадають з ростом концентрації компонент суміші (рисунки 4, 7, 10). Слід зауважити, що величини $D^{\alpha\beta}$ на рисунках 4 та 7 відрізняються від $D^{\alpha\beta}$ на рисунку 10 на два порядки. Це пояснюється тим, що у перших двох випадках однією з компонент суміші виступає водень, він вирізняється достатньо високою рухливістю із-за своєї малої маси. Фактично, у випадку систем $\text{UO}_2^{2+}\text{-H}$, $\text{PuO}_2^{2+}\text{-H}$ відношення мас компонент суміші складає три порядки, тоді як UO_2^{2+} та PuO_2^{2+} є приблизно рівними у відношенні мас. Коефіцієнти термодифузії D_T^α нами розраховувались лише для системи $\text{UO}_2^{2+}\text{-H}$. Графічне зображення результатів цих розрахунків представлено на рисунку 5.

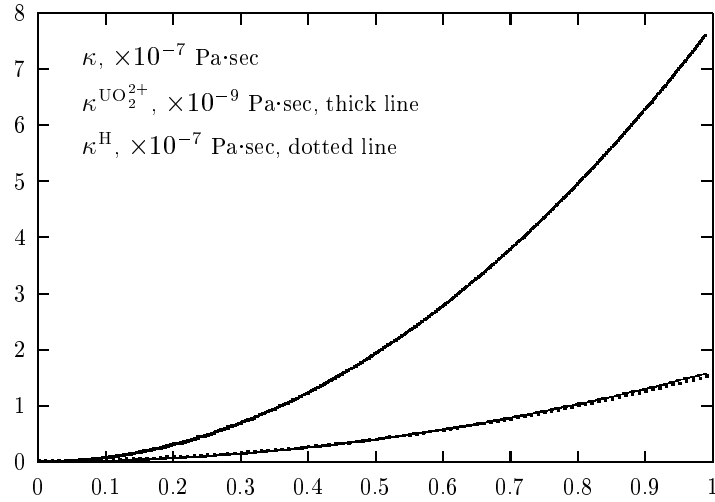


Рис. 2. Коефіцієнт об'ємної в'язкості κ для двосортної системи UO_2^{2+} – Н при фіксованій температурі $T = 303$ К та $\rho = 0.1$ мг/л ÷ $\rho = 20$ г/л, $c_{\text{H}}/c_{\text{UO}_2^{2+}} = 10^3$, (параметр упаковки: $\Delta \approx 2.73 \cdot 10^{-7}$ ÷ $5.46 \cdot 10^{-3}$). Вісь x у одиницях: $(\Delta - \Delta_{\min})/(\Delta_{\max} - \Delta_{\min})$.

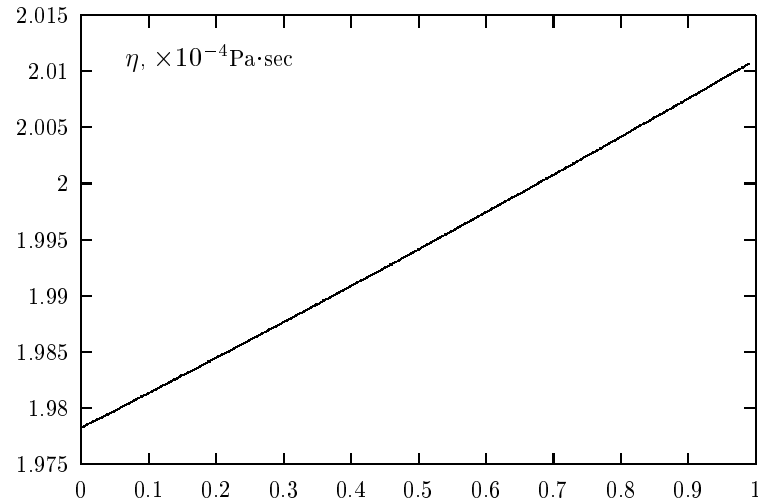


Рис. 3. Сумарний коефіцієнт зсувної в'язкості η для тієї ж системи, що і на рисунку 2.

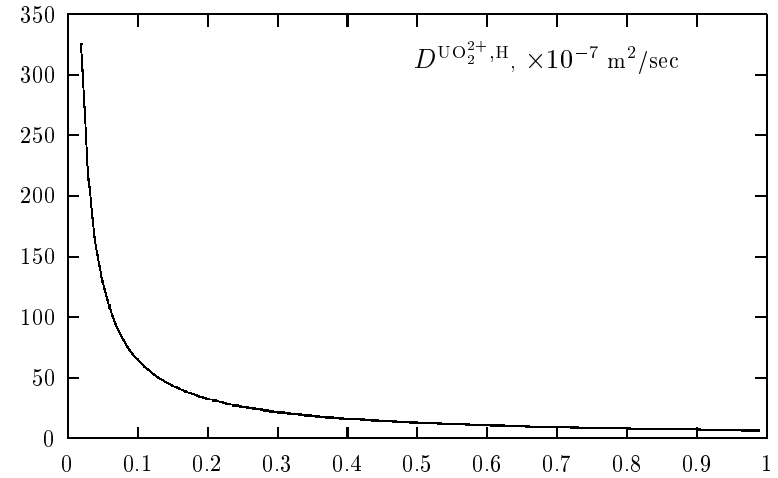


Рис. 4. Коефіцієнт взаємної дифузії для тієї ж системи, що і на рисунку 2.

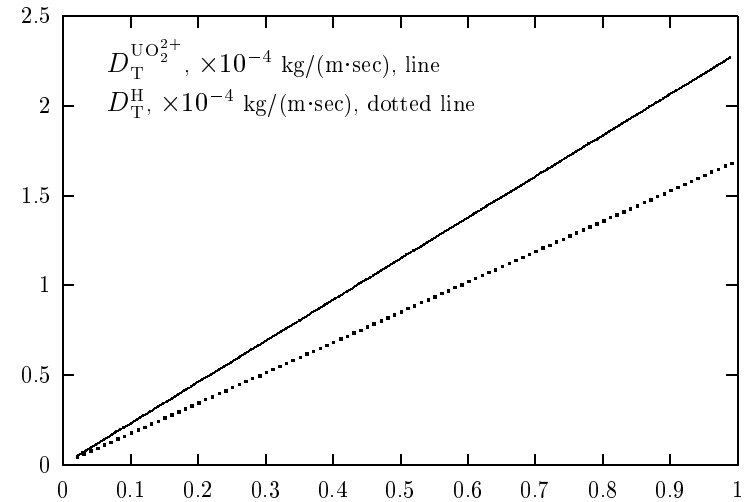


Рис. 5. Коефіцієнти термодифузії для тієї ж системи, що і на рисунку 2.

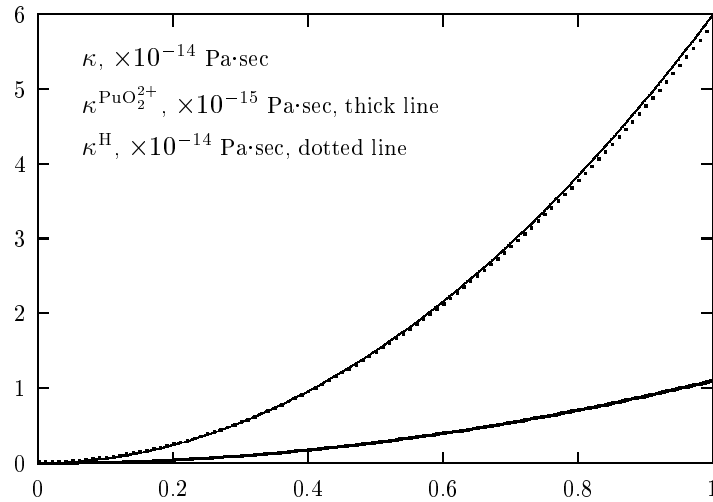


Рис. 6. Коефіцієнт об'ємної в'язкості κ для двосортної системи $\text{PuO}_2^{2+} - \text{H}$ при фіксованій температурі $T = 303 \text{ K}$ та $\rho = 0.01 \text{ мг/л} \div \rho = 0.1 \text{ г/л}$, $c_{\text{H}}/c_{\text{PuO}_2^{2+}} = 10^2$, (параметр упаковки: $\Delta \approx 3.25 \cdot 10^{-9} \div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

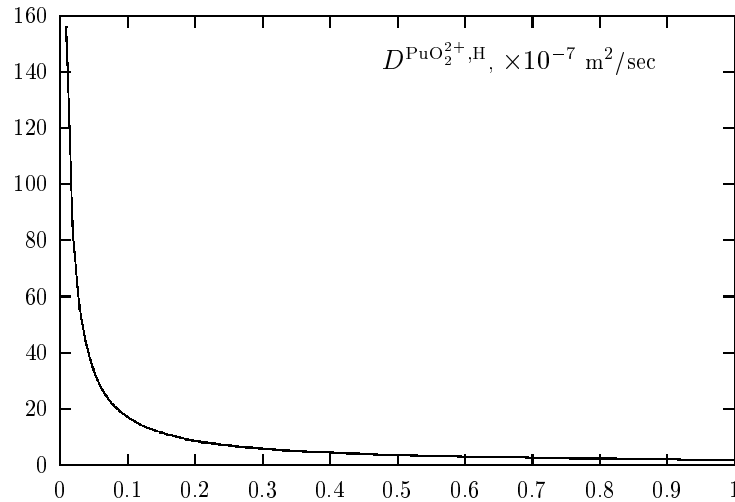


Рис. 7. Коефіцієнт взаємної дифузії для тієї ж системи, що і на рисунку 6.

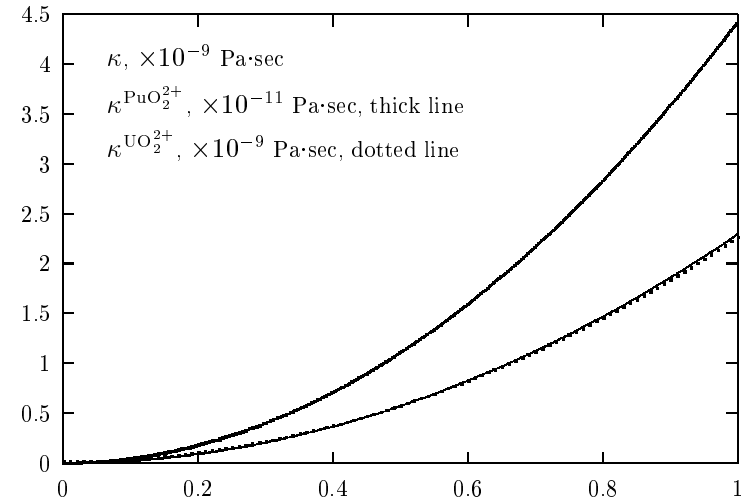


Рис. 8. Коефіцієнт об'ємної в'язкості κ для двосортної системи $\text{UO}_2^{2+} - \text{PuO}_2^{2+}$ при фіксованій температурі $T = 303 \text{ K}$ та $\rho = 1 \text{ мг/л} \div \rho = 1 \text{ г/л}$, $c_{\text{UO}_2^{2+}}/c_{\text{PuO}_2^{2+}} = 10^2$, (параметр упаковки: $\Delta \approx 8.22 \cdot 10^{-7} \div 8.22 \cdot 10^{-4}$). Вісь x у одиницях: $(\Delta - \Delta_{\min})/(\Delta_{\max} - \Delta_{\min})$.

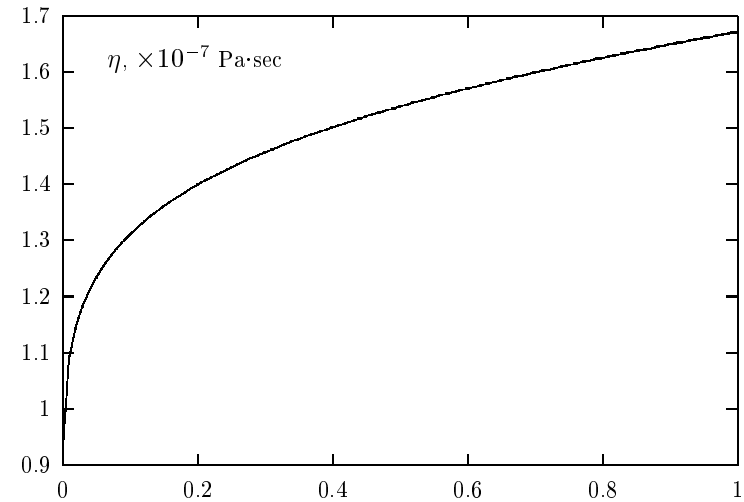


Рис. 9. Сумарний коефіцієнт зсувної в'язкості η для тієї ж системи, що і на рисунку 8.

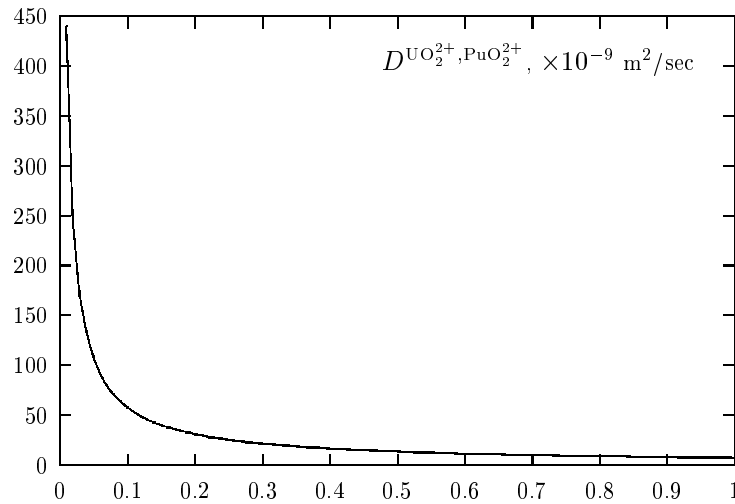


Рис. 10. Коефіцієнт взаємної дифузії для тієї ж системи, що і на рисунку 8.

Література

1. Kostenko Yu., Rudia K. Rationale for the longterm strategy of the destroyed Chornobyl unit IV conversion into ecologically safe system. // *Cond. Matt. Phys.*, 1997, No 12, p. 7-12.
2. Kupnyi V.I., Belousov E.L., Tovstogan A.S. Main results of nuclear danger examination of the "Shelter" object. // *Cond. Matt. Phys.*, 1997, No 12, p. 111-120.
3. Юхновський І.Р., Кобрин О.Є., Токаревський В.В., Токарчук М.В. Проблеми взаємодії між водою і паливомісними масами в об'єкті "Укриття" Чорнобильської атомної електростанції. // *Журн. Фіз. Досліджень*, 1997, т. 1, No 2, с. 169-180.
4. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Ignatyuk V.V., et al. Studies on nonequilibrium physico-chemical processes in a system "fuel containing masses — aqueous solutions of radioactive elements". // *Cond. Matt. Phys.*, 1997, No 12, p. 63-96.
5. Ключников А.А. Результаты научно-исследовательских и экспериментально-конструкторских мероприятий, предпринятых на объекте "Укрытие" для достижения его стабилизации. Доклад на Второй международной научно-технической конференции, посвященной 10-й годовщине завершения строительства объекта "Укрытие". Чернобыль, 1996, 21 с.

6. Чернобыльская катастрофа. (под ред. В.Г.Барьяхтара) Киев., Наук. Думка, 1995.
7. Леденев А.И., Овчаров П.А., Мишунина И.Б., Антропов В.М. Результаты комплексного изучения радиационного состояния пунктов временной локализации ядерных отходов в Чернобыльской зоне отчуждения. // *Проблемы Чернобыльской зоны отчуждения*, 1995, No 2, с. 46-51.
8. Мишунина И.Б., Леденев А.И., Хвесик О.В., Оценка безопасности радионуклидов в пунктах временной локализации в Чернобыльской зоне отчуждения. // *Проблемы Чернобыльской зоны отчуждения*, 1995, No 2, с. 54-57.
9. Джепо С.П., Скальский А.С., Бугай Д.А., Гудзенко В.В., Могильный С.А., Проскура Н.И. Исследования миграции радионуклидов в пробах грунта пункта временной локализации радиоактивных отходов "Рыжий лес" // *Проблемы Чернобыльской зоны отчуждения*, 1995, No 2, с. 77-84.
10. Копейкин В.А. Геохимические следствия Чернобыльской катастрофы. // *Проблемы Чернобыльской зоны отчуждения*, 1995, No 2, с. 128-137.
11. Перелік довгоживучих радіонуклідів. // Жилінський В.В., Антропов В.М., Хабрина А.І. // *Бюлетень екологічного стану зони відчуження 4(9) Лютий*, 1997, с. 29-35.
12. Кумшаев С.Б., Васильев Ю.О., Майборода С.В., Колодка С.В., Жилинский В.В., Антропов В.М. Кадастр радиоактивных отходов зоны отчуждения ЧАЭС. // *Cond. Matt. Phys.*, 1997, No 12, p. 184-205.
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. Минск, (НПЦ "Камертон"), 1995.
15. Основные научно-технические результаты, полученные в ОЯБР в 1994 г., Чернобыль, 137 с.
16. Пазухин Э.М. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: Топография, физико-химические свойства, сценарий образования. // *Радиохимия*, 1994, т. 34, No 2, с. 97-142.
17. Галанин А.Д. Введение в теорию ядерных реакторов на тепловых нейтронах. М., Энергоатомиздат, 1990, 535 с.
18. Кривохатский А.С., Романов Ю.Ф. Получение трансурановых и актиноидных элементов при нейтронном облучении. М., Атомиздат, 1970, 317 с.
19. Колобашкин В.М., Рубцов П.М., Ружанский П.А., В.Д.Сидоренко. Радиоактивные характеристики облученного ядерного топлива. Справочник. М., Энергоиздат, 1983.
20. Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения. М., Энергоатомиздат, 1987.
21. Юхновський І.Р., Токарчук М.В. Проблеми 4-го енергоблоку Чорнобильської АЕС І. Огляд. Львів, 1995, 40 с. (Препринт ІФКС-95-3У).

22. Обзор свойств ТСМ в “Укрытие”. Отчет ОРТИМ ОРТ МНТЦ “Укрытие” НАН Украины. Чернобыль, 1994, 100 с.
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, 160 с.
24. Андерсон Е.Б., Бураков Б.Е., Пазухин Э.М. Вторичное изменение топливосодержащих масс (ТСМ) 4-го блока Чернобыльской АЭС. // Радиохимия, 1992, No 5, с. 135-138.
25. Андерсон Е.Б., Боровой А.А., Бураков Б.Е., Криницын А.П., Пазухин Э.М., Чечеров К.П. Техногенные продукты взаимодействия ядерного топлива и конструкционных материалов, образовавшиеся в результате аварии на Чернобыльской АЭС // Радиохимия, 1992, No 5, с. 144-155.
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. No 11.07/118 от 12.03.1991, 21 с.
27. 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, 77 с.
28. Расчетно-экспериментальные исследования характеристик нейтронных полей в местах скопления лавообразных топливосодержащих масс в помещениях 304/2 and 305/2 объекта “Укрытие”. Отчет, Минск, 1994, 77 с.
Оценка вклада (α, n) реакций в интенсивность нейтронов, генерируемых в ЛТСМ в помещении 305/2 объекта “Укрытие”. Техническая справка, Минск, 1995, НПЦ “Камертон”, с. 1-6.
29. Аллен А.О. Радиационная химия воды и водных растворов. М., Госатомиздат, 1963, 203 с.
30. Пикаев А.К. Импульсный радиолиз воды и водных растворов. М., Наука, 1965, 260 с.; Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. М., Энергоатомиздат, 1988; Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М., Наука, 1986.
31. Владимирова В.М. Радиационная химия актиноидов. М., Энергоатомиздат, 1983, 187 с.
32. Бяков В.М., Ничипоров Ф.Г. Радиолиз воды в ядерных реакторах. М., Энергоатомиздат, 1990, 177 с.
33. Сиборг Г.Т., Кац Дж.Дж. Химия актинидных элементов. М., Атомиздат, 1960, 541 с.
34. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск, Наука и техника, 1978, 223 с.
35. Колтунов В.С. Кинетика реакций актиноидов. М., Атомиздат, 1974, 312 с.

36. Милюков М.С. и др. Аналитическая химия плутония. М., Наука, 1965.
37. Вдовенко В.М. Химия урана и трансураниевых элементов. М.-Л., Изд. АН СССР, 1960, 698 с.
38. Хайд Э., Перлман И., Сиборг Г. Трансураниевые элементы. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1967.
39. Вдовенко В.М. Современная радиохимия. М., Атомиздат, 1969, 542 с.
40. Громов Б.В., Судариков Б.Н. и др. Химическая технология облученного ядерного топлива. М., Атомиздат, 1971, 448 с.
41. Переработка ядерного горючего. Под ред. С.Столера и Р.Ричардса, М., Атомиздат, 1964.
42. Martin F.S., Miles G.L. Chemical Processing of Nuclear Fuels. London Butterworths scientific publ., 1958.
43. Юхновський І.Р., Кобрін О.Є., Музичук А.О., Токарчук М.В. Проблеми опису ядерно-фізико-хімічних процесів у ядерній магмі в об'єкті “Укриття” III. Статистичний опис процесів переносу в ядерній магмі. Львів, 1996, 8 с. (Препринт ІФКС-96-07U).
44. Звіт відділу теоретичних проблем фізико-хімічних процесів в радіоактивнісних середовищах. ВРТМ МНТЦ “Укриття” за 1995 рік, Чернобыль, 1995, 33 с.
45. Юхновський І.Р., Іванків О.Л., Ігнатюк В.В., Дмитрів Г.С., Токарчук М.В. Проблеми опису ядерно-фізико-хімічних процесів у ядерній магмі в об'єкті “Укриття” I. Процеси радіолізу в системі “ядерна магма — вода”. Львів, 1996, 16 с. (Препринт ІФКС-96-05U).
46. Юхновський І.Р., Желем Р.І., Омелян І.П., Сов'як Є.М., Токарчук М.В. Проблеми опису ядерно-фізико-хімічних процесів у ядерній магмі в об'єкті “Укриття” II. Опис процесів дифузії в системі “ядерна магма — вода”. Львів, 1996, 19 с. (Препринт ІФКС-96-06U)
47. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Omelyan I.P. et al. On the description of structural distribution and diffusion of radioactive elements in the system “glassy nuclear magma – water”. // Cond. Matt. Phys., 1997, No 9, p. 153-166.
48. Holovko M.F. New aspects in the theory of aqueous electrolyte solutions: the effects of cation hydrolysis and polynuclear ion formation. // Cond. Matt. Phys., 1997, No 12, p. 13-25.
49. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Omelyan I.P., Zhelem R.I. Statistical theory of diffusion of radionuclides in the ground and underground water I. Statistical model. Lviv, 1994. Preprint ICMP-94-7E, 20 p.
50. Техническое обоснование ядерной безопасности объекта “Укрытие”. Под ред. С.Т.Беляева, А.А.Борового, К.Г. Волкова и др. М., Чернобыльская КЭ при ИАЭ им. И.В.Курчатова, 1990, 160 с.
51. Киселев А.Н., Ненагляднов А.Ю., Суринов А.И. и др. Экспериментальные исследования лавообразных топливосодержащих масс (ТСМ) на 4-м блоке ЧАЭС, М., 1992, 120 с. (Препринт ИАЭ-5533/3).
52. Kiselyov A.N., Checherov K.P. Lava-like fuel-containing masses on 4th unit of Chernobyl Atomic Power Station. Report on International conference “Shelter” safety – 94”, March 14-18, 1994.

53. Киселев А.Н., Сурин А.И., Чечеров К.П. Результаты дополнительных исследований мест скоплений лавообразных топливосодержащих масс на 4-м блоке ЧАЭС М., 1994, 59 с. (Препринт ИАЭ-5783/3).
54. Киселев А.Н. Сколько же ядерного топлива находится в лавообразной топливосодержащей массе 4-го блока Чернобыльской АЭС? // Атомная энергия, 1995, т. 78, No 4, с. 256-259.
55. Акт об определении радионуклидного состава проб воды из помещений объекта "Укрытие" 23.02.1995, Чернобыль, 1995, 2 с.
56. Результаты исследования скоплений воды в помещениях объекта "Укрытие". Предложение конрмер. Отчет. Чернобыль, 1993, 16 с.
57. Годовой отчет отдела разработки методик и систем анализа отделения радиационных технологий и материаловедения. МНТЦ НАНУ "Укрытие", 1994, 44 с.
58. Бабенко В.А., Верцимаха О.Я., Енковский Л.Л., Павлович В.Н., Романов В.Н. Исследование разнообразных свойств топливосодержащих масс 4-го блока Чернобыльской АЭС. Киев, 1997, 29 с. (Препринт КИЯИ-97-1).
59. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М., Мир, 1990, 608 с.
60. Кобрин О.Є., Омелян І.П., Токарчук М.В. Нормальний розв'язок кінетичного рівняння Енскога-Ландау для двокомпонентної системи заряджених твердих сфер методом Чепмена-Енскога. Чисельний розрахунок коефіцієнтів переносу для сумішей Ar-Kr, Ar-Xe, Kr-Xe. / Препринт ІФКС НАН України, ІСМР-96-21U, Львів, 1996, 53 с.
61. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М., Мир, 1976, 554 с.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Рафаїлович Юхновський
Михайло Васильович Токарчук
Олександр Євгенійович Кобрин
Григорій Степанович Дмитрів
Йосип Андрійович Гуменюк

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

Роботу отримано 22 липня 1998 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені