

Г.Н. Амелина*, И.И. Жерин*, С.Т. Пенин, З.С. Пенина*, В.И. Сачков*, Л.К. Чистякова

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

**Томский политехнический университет,
Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 3.11.99 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований динамики формирования аэрозолей в процессе гидролиза малых концентраций гексафторида урана в контролируемых условиях. Обнаружено, что при сравнительно высоких концентрациях UF_6 (20 г на 1 м^3 и выше) процесс активного гидролиза с образованием аэрозольных частиц уранилфторида проходит в течение первых 20±25 мин, причем образующиеся частицы имеют размеры много меньше длины волны He-Ne-лазера и не успевают вырасти за время оседания под действием сил тяжести. При уменьшении концентрации гексафторида процесс гидролиза оставшегося (свободного) UF_6 в объеме с образованием аэрозольных частиц продолжается еще значительное время.

Полученные результаты опровергают установившееся мнение, что гидролиз малых концентраций гексафторида урана происходит только на поверхностях.

Введение

Как известно [1–3], гексафторид урана активно взаимодействует с водяным паром и капельной влагой атмосферного воздуха с образованием твердых и жидких аэрозолей, а также газообразного фтористого водорода. В результате химических и физических превращений возможно появление следующих уран-фторсодержащих соединений в виде твердых и жидких аэрозолей и кластеров.

1. Уранилфториды в виде растворов, твердых частиц и двухслойных частиц с твердым ядром и оболочкой (H_2O или HF) – UO_2F_2 ; $UO_2F_2 \cdot H_2O$; $UF_6 \cdot H_2O \cdot HF$; $N(UF_4(H_2O))$.

2. Уранилы и уранилфториды в виде комплексов молекул (кластеров) – UO_2^{+2} ; $U_2O_3^{+2}$; $U_3O_8^{+2}$; $U_3O_8F_2$; $U_2O_5F_2$.

3. Жидкие частицы – $HF + H_2O$.

При значительном списке работ, посвященных гидролизу, следует отметить отсутствие количественных данных о характеристиках процесса гидролиза в атмосферных условиях. В работе [4] указывается, что для реализации реакции гидролиза необходимо наличие десятикратного избытка воды, в то же время данные о константах химических реакций для этих условий отсутствуют, что показывает недостаточную изученность динамики процесса гидролиза гексафторида урана в атмосферных условиях и необходимость проведения специальных экспериментов.

С другой стороны, проблемы контроля токсичных и радиоактивных выбросов в атмосфере и в производственных помещениях при работе предприятий ядерного цикла определяют поиск новых оперативных методов определения концентраций химических и радиоактивных загрязнителей. При этом гексафторид урана, активно гидролизуясь атмосферной влагой, может играть значительную роль в образовании аэрозольной фракции в выбросах ядерно-перерабатывающих предприятий.

Существующие в настоящее время методы оценки радиационной обстановки на предприятиях основываются на данных радиометрии и анализе осажденных аэрозолей, вследствие чего они являются недостаточно эффективны-

ми, а зачастую и бесполезными. В этой связи представляется довольно интересным рассмотрение возможностей использования методов дистанционного, в том числе лазерного, зондирования для анализа концентраций и химического состава выбросов в режиме реального времени. Размеры аэрозольных частиц, образованных гидролизом гексафторида урана, по данным [2, 3] составляют 0,02 – 0,2 мкм, т.е. могут представлять собой активный для оптического зондирования аэрозоль.

Настоящая работа является итогом цикла экспериментальных исследований [5, 6] по изучению динамики гидролиза гексафторида урана в контролируемых условиях, соответствующих атмосферным, оптическими методами.

Обоснование метода

Важными параметрами, которые могут быть использованы для изучения процесса образования аэрозолей при выбросах UF_6 и его взаимодействии с газовыми и аэрозольными компонентами атмосферы методами лазерного зондирования, являются коэффициенты рассеяния и поглощения. Рассмотрим каждый из них. Как известно, молекулярное рассеяние (рэлеевское) имеет простое угловое распределение интенсивности, т.е. интенсивность рассеянного излучения симметрична относительно перпендикуляра к первоначальному направлению. В направлениях вперед и назад рассеивается одинаковое количество энергии. Коэффициент рэлеевского рассеяния пропорционален λ^{-4} (где λ – длина волны). Однако когда радиус рассеивающих частиц становится сравнимым с длиной волны излучения и больше, рассеяние описывается теорией Ми и определяется функцией, зависящей от показателя преломления (действительной части) и параметра $\rho = 2\pi r/\lambda$ (r – радиус частицы). Зависимость сечения рассеяния от ρ для частиц с показателем преломления $n = 1,5$ (показатель преломления уранилфторида близок к этому значению) представлена на рис. 1,а. Угловое распределение рассеянного излучения при увеличении размеров частиц становится более несим-

метричным относительно перпендикуляра к первоначальному направлению света. Индикатриса рассеяния для частиц радиусом 0,005; 0,1 и 0,5 мкм приведена на рис. 1, б для видимого диапазона длин волн. Из рис. 1 видно, при изменении радиуса от 0,05 до 0,5 мкм (а именно в этом диапазоне должны формироваться частицы при гидролизе) интенсивность рассеяния в направлениях вперед и назад меняется на несколько порядков. Следовательно, измеряя интенсивность рассеяния в этих направлениях, можно оценить размеры частиц и скорость их роста.

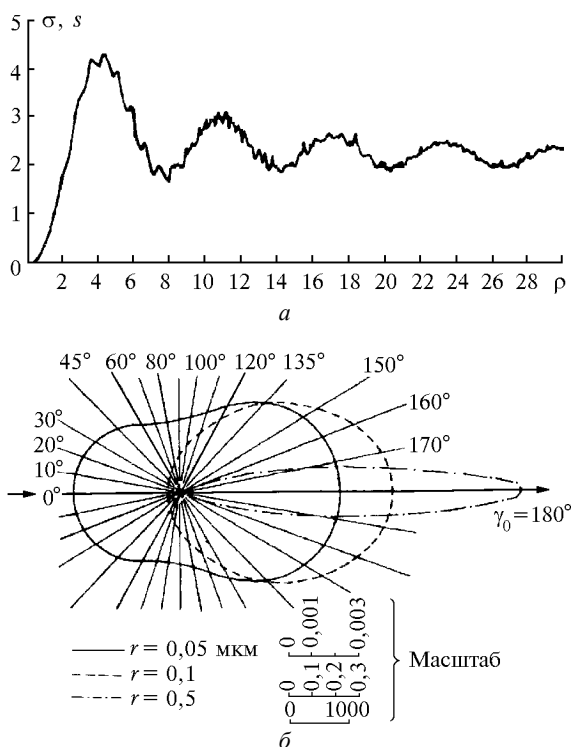


Рис. 1. Сечения рассеяния s как функция параметра M_n (а) и индикатриса рассеяния частицами различных размеров для видимого диапазона длин волн (б)

Эксперимент

Схема экспериментальной установки и ее вид приведены на рис. 2. Основные узлы экспериментальной установки: система напуска парогазовой смеси; система напуска паров гексафторида урана; вакуумная система; система измерения давления; кювета-реактор; измерительная система.

Система напуска паров гексафторида урана включает в себя герметичный контейнер объемом 1100 см³. В нем находится твердый гексафторид урана в равновесии с его насыщенными парами.

В систему напуска парогазовой смеси входит контейнер с водой, находящейся в равновесии с водяным паром. Для смешивания паров воды с аргонем применяется контейнер объемом 10 л. Вакуум в коммуникациях, емкостях и кювете создается форвакуумным насосом. Для улавливания паров гексафторида урана и воды используется кварцевая вымораживающая ловушка. В качестве реактора использовалась трубчатая кювета с двумя прозрачными окнами.

В состав измерительной системы входят: He-Ne-лазер с длиной волны $\lambda = 0,63$ мкм мощностью 50 мВт, два фотоэлектронных умножителя ФЭУ для преобразования свето-

вой энергии в электрический сигнал и его усиления, активный фильтр с полосой пропускания ~ 10 кГц, аналоговый цифровой преобразователь (АЦП). Результаты экспериментов обрабатываются на компьютере.

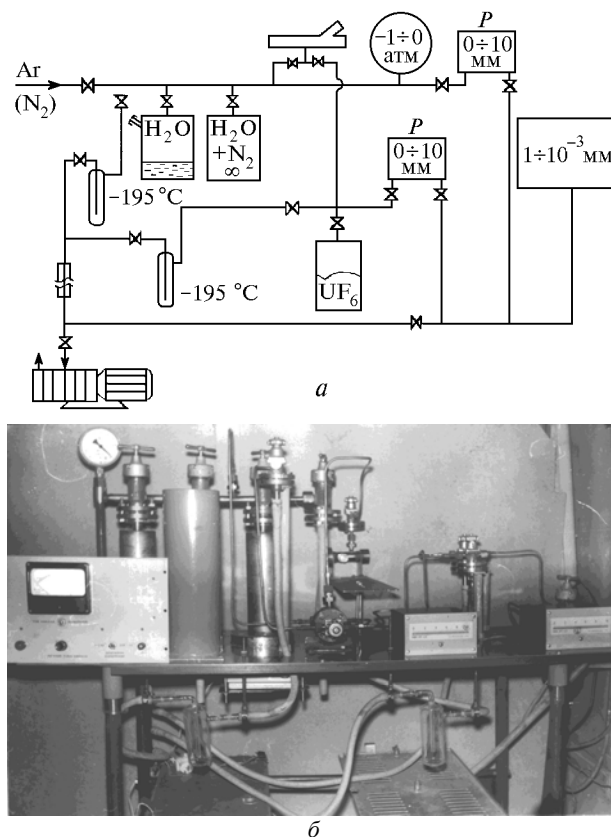


Рис. 2. Схема (а) и вид (б) экспериментальной установки

Для наблюдения и регистрации процесса гидролиза гексафторида урана при различных значениях влажности луч He-Ne-лазера (диаметром 8 мм) проходил через центр кюветы. Излучение, рассеянное продуктами гидролиза, регистрировалось под углом $\approx 4^\circ$ (рассеяние вперед) и $\approx 174^\circ$ (рассеяние назад) двумя фотоэлектронными умножителями (ФЭУ). Сигналы с фотоприемников по двум отдельным каналам поступали на плату регистрирующего устройства со встроенным скоростным 12-разрядным АЦП. Регистрирующее устройство производило поочередный опрос каналов с частотой 180 кГц. Таким образом, частота дискретизации для каждого канала составляет 90 кГц. Стабилизация частоты осуществляется встроенным кварцевым генератором. За один акт измерения записывалось 4096 точек на канал (соответствует 2^{12} для 12-разрядного АЦП). Время записи одной реализации составляло 0,05 с. Запись процесса осуществлялась циклами. Вначале записывался рассеянный сигнал от чистого гексафторида, уровень которого принимался за фоновый. Уровень сигнала при этом подбирался таким образом, чтобы обеспечить наивысшую чувствительность ФЭУ и, в то же время, предотвратить обрезание сигнала при максимальном значении его интенсивности. Затем одновременно с напуском паров воды начиналась запись сигнала, характеризующего процесс гидролиза. Один цикл составлял 16 с и содержал 4 реализации для каждого канала с интервалом 4 с. Полная продолжительность эксперимента в большинстве случаев составляла 100÷120 м.

Результаты и обсуждение

В экспериментах осуществлялся гидролиз UF_6 для различных соотношений начальных компонентов. Отношения $UF_6:H_2O$ соответствовали недостатку влажности для полного гидролиза (1:1), стехиометрии (1:2) и избытку влажности (1:3, 1:4, 1:6, 1:8, 1:12). Начальные концентрации UF_6 были равны 1; 1,5; 2; 3; 5 и 6 мм рт. ст. На рис. 3 приведены относительные значения интенсивности лазерного излучения, рассеянного в процессе гидролиза в обратном направлении (а) и вперед (б) при начальной концентрации UF_6 , равной 1,5 мм рт. ст. Кривая 1 на рис. 3 соответствует отношению $UF_6:H_2O$, равному 1:2; кривая 2 – 1:4; кривая 3 – 1:6.

На рис. 4 представлены результаты аналогичных измерений при концентрации UF_6 , равной 1,5 мм рт. ст., и концентрации водяного пара, равной 18 мм рт. ст., что соответствует концентрации водяного пара в реальной атмосфере при нормальных условиях.

Рис. 4 служит ярким подтверждением того, что при десятикратном превышении концентрации H_2O происходит интенсивный (активный) гидролиз гексафторида урана [4] в объеме с образованием аэрозолей даже при малых концентрациях UF_6 , которое завершается в течение первых 20 мин. Из сравнения рис. 3 и 4 видно, что при меньших концентрациях H_2O процесс интенсивного гидролиза протекает более медленно и аэрозолеобразование не имеет явно выраженных временных интервалов. Следует при этом подчеркнуть, что завершение интенсивного гидролиза не означает полного окончания реакции, так как уровни сигналов и «прямого», и «обратного» рассеяния не выходят на нулевой уровень, что свидетельствует о наличии в объеме остаточного UF_6 , который продолжает реагировать с H_2O и продуктами гидролиза.

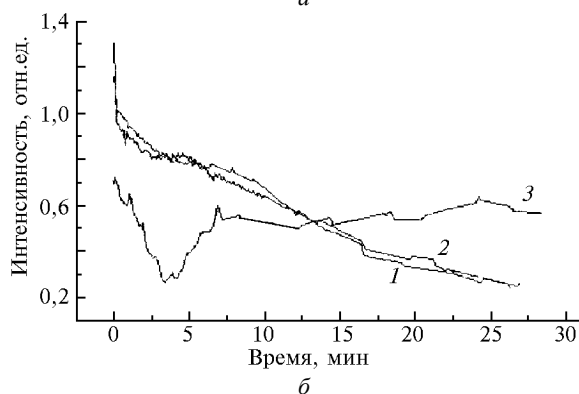
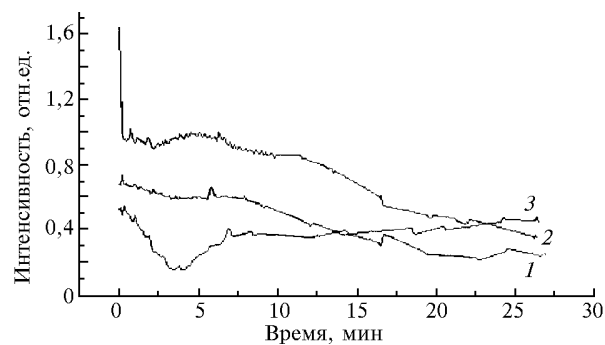


Рис. 3. Динамика гидролиза UF_6 при различных стехиометрических соотношениях

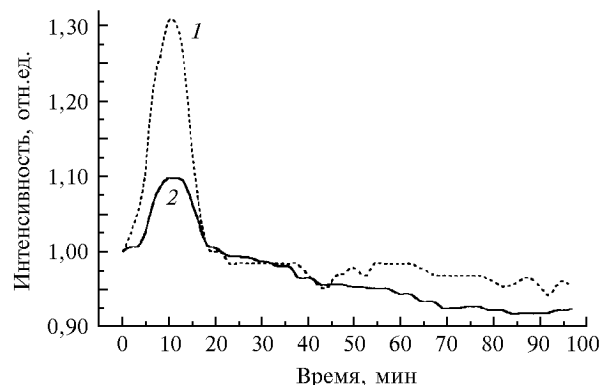


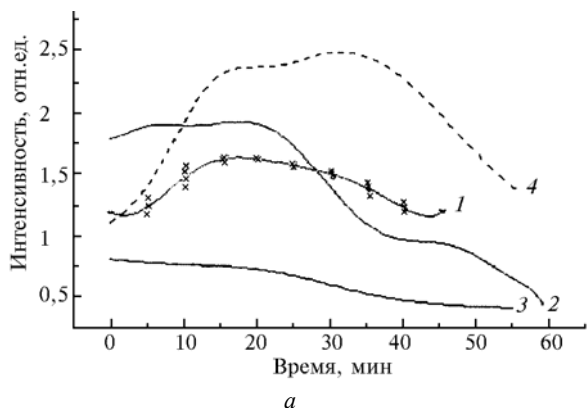
Рис. 4. Динамика гидролиза UF_6 при избытке водяного пара, кривая 1 соответствует обратному рассеянию, кривая 2 – рассеянию вперед

Зависимости рассеянного сигнала для концентраций UF_6 , равных 3 и 6 мм рт. ст., приведены на рис. 5 и 6. Время формирования частиц аэрозоля оценивалось как время достижения устойчивого состояния рассеянного излучения; время существования аэрозолей – как время уменьшения интенсивности до фонового уровня.

Из полученных зависимостей ясно, что время формирования аэрозоля главным образом определено временем процесса гидролиза, а время существования аэрозолей определяется диффузионными, конвективными процессами и процессами коагуляции. При небольших концентрациях исходных веществ влияние коагуляции на процесс образования аэрозолей незначительно, вследствие малой вероятности столкновений частиц. В этом случае при варьировании стехиометрических соотношений время формирования аэрозоля и время их жизни изменяются слабо (см. рис. 3). Размеры частиц, оцененные из отношения интенсивности излучения в прямом и обратном направлениях, приблизительно равны 0,05 – 0,08 мкм. При всех стехиометрических соотношениях концентрации составляют: $N_{HF} = 2,4 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ и $N_{UO_2F_2} = 0,7 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$.

С увеличением начальной концентрации UF_6 процесс ускоряется и времена формирования частиц составляют уже не десятки (см. рис. 3–5), а доли минут (см. рис. 6). При этом время жизни частиц уменьшается из-за увеличения роли седиментации, конвекции, коагуляции и диффузии. В этом случае степень неоднородности частиц не может быть оценена на основе рассеяния, так как размер частиц соизмерим с длиной волны лазерного излучения. Динамика рассеянного излучения указывает продолжительность диффузионных и конвективных процессов и коагуляции, которые приводят к перераспределению размеров частиц и изменению их концентрации. Одновременно с увеличением начальной концентрации исходных компонентов и избытке H_2O в экспериментах наблюдалось появление второй стадии процесса образования аэрозолей, в среднем через 20–40 мин после начала гидролиза (см. рис. 4–5). Интенсивность рассеянного сигнала на второй стадии всегда меньше, чем на первой. Это явление может быть обусловлено взаимодействием паров воды с продуктами гидролиза, в частности с молекулами и комплексами молекул HF , а также с не вступившим в реакцию гексафторидом урана. Особенно ярко наличие второй стадии проявляется при малых концентрациях UF_6 . На рис. 7 приведены усредненные по пяти измерениям результаты экспериментов при исходной концентрации

UF₆ 1 мм рт. ст. и концентрации H₂O 12 мм рт. ст. Из рисунков видно, что даже при малых концентрациях



гексафторида урана гидролиз в объеме происходит с образованием аэрозольной фракции.

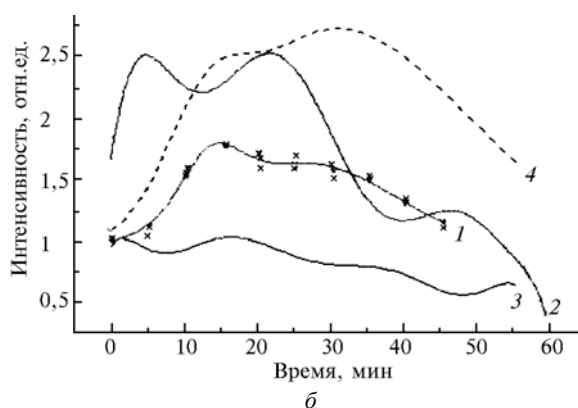


Рис. 5. Динамика нормализованной интенсивности рассеянного сигнала для гидролиза гексафторида урана с парциальным давлением 3 мм рт. ст. Отношения UF₆:H₂O – 1:1 (кривая 1), 1:2 (2), 1:3 (3), 1:4 (4); x – примеры экспериментальных данных: а – рассеяние назад, б – рассеяние вперед

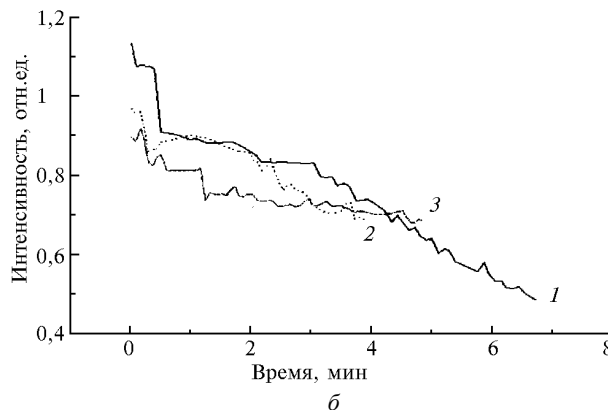
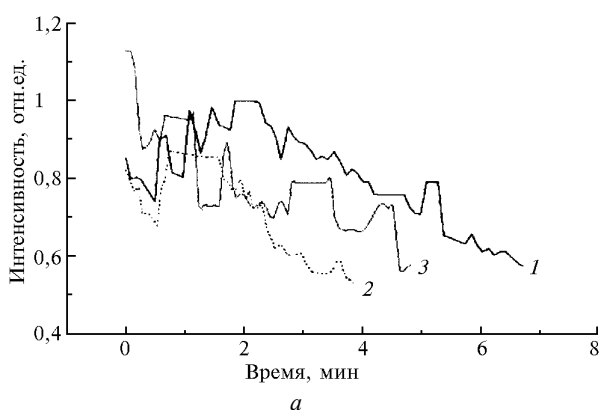


Рис. 6. Динамика нормированной интенсивности рассеянного сигнала для гидролиза UF₆ с парциальным давлением 6 мм рт. ст. Отношения UF₆:H₂O – 2:1 (кривая 1), 1:1 (2), 1:2 (3), 1:4 (4)

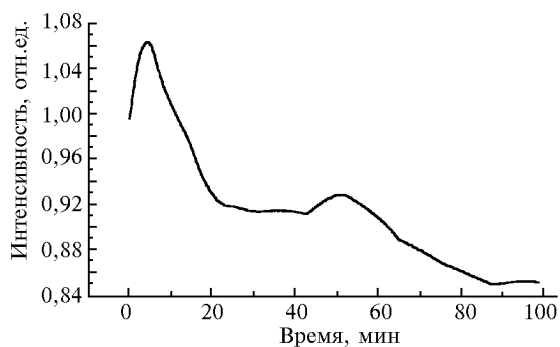


Рис. 7. Интенсивность рассеянного назад излучения при гидролизе UF₆ с концентрацией, соответствующей давлению 1 мм рт. ст. при влажности 12 мм рт. ст.

Выводы

При концентрациях гексафторида урана ~1 мм рт.ст. и выше процесс активного гидролиза с образованием аэрозольных частиц уранилфторида проходит в течение первых 20÷25 мин, причем образующиеся частицы имеют размеры

много меньшие длины волны He–Ne-лазера и не успевают вырасти за время оседания под действием сил тяжести. При увеличении концентрации UF₆ процесс активного гидролиза завершается быстрее и времена формирования частиц составляют уже не десятки, а доли минут.

Обнаружено, что при большом избытке H₂O наблюдается вторая стадия процесса аэрозолеобразования (в среднем, через 20–40 мин после начала гидролиза), при этом интенсивность рассеянного сигнала на второй стадии всегда меньше, чем на первой. Указанный эффект может быть обусловлен тем, что негидролизированный UF₆ и продукты активной стадии гидролиза, в частности молекулы и комплексы молекул HF, продолжают взаимодействовать с H₂O с образованием аэрозольных частиц, что делает возможным использование оптических методов для определения доли негидролизованного гексафторида урана.

В дальнейшем авторы предполагают продолжить изучение динамики гидролиза малых концентраций UF₆, соответствующих парциальным давлениям 1÷10⁻⁶ мм рт. ст.

Работа выполнена в рамках единого заказа-наряда № 0.53.99: «Изучение взаимодействия лазерного излучения с продуктами гидролиза гексафторида урана в газовой фазе».

1. *Справочник по технологии ядерной энергетики* / Под ред. В.А. Легасова. М.: Энергоиздат, 1989. 752 с.
2. *Ksie R.W.* Plutonium and uranium hexafluoride hydrolysis kinetics. Ind. and Engng // *Chem. Process and Develop.* 1967. V. 6. № 1. P. 165.
3. *Зуев В.А., Ломов В.И.* Гексафторид плутония. М.: Атомиздат, 1975Б. 157 с.
4. *Junge C.* Der Stoffkreislauf der Atmosphäre // *J. der Max-Planck-Gesellschaft zur Vorschung der Wissenschaften.* 1971. B. V. S. 149–181.
5. *Zherin I.I., Penin S.T., Kokhanov V.I., Chistyakova L.K.* Experimental study of the aerosol formation by hydrolysis of UF₆ in gaseous phase under atmospheric conditions // *J. Aerosol Sci.* 1996. V. 27. Suppl. 1. P. S405–S406.
6. *Zherin I.I., Penin S.T., Ponomarev Yu.N., Sitnikov A.N., Chistyakova L.K.* Formation of aerosols containing uranium in emissions of plants for nuclear fuel reprocessing // *J. Aerosol Sci.* 1996. V. 27. Suppl. 1 P. S123–S124.

G.N. Amelina, I.I. Zherin, S.T. Penin, Z.S. Penina, V.I. Sachkov, L.K. Chistyakova. **Dynamics of Aerosol Formation at Hydrolysis of Uranium Hexafluoride of Small Concentration.**

In this paper the results of experimental researches of dynamics of aerosol formation at hydrolysis of uranium hexafluoride of small concentration in controllable conditions are submitted. It is obtained, that for rather high concentration of UF₆ (20 g per cubic meter and more) the duration of active hydrolysis with formation of main part of uranyl fluoride aerosol particles is 20 – 25 minutes and the formed particles have the sizes much smaller than He–Ne-laser wavelengths and have no time to grow during sedimentation. With reduction of hexafluoride concentration the process of hydrolysis of residual (free) UF₆ in volume with formation of aerosol particles still goes for significant time.

The obtained results contradict to the established opinion, that the hydrolysis of uranium hexafluoride of small concentration occurs only on surfaces.