

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Г.Г. Андреев, А.Н. Дьяченко

**ВВЕДЕНИЕ
В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕХНОЛОГИЮ
ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2010

УДК 621.039.59(075.8)

ББК 35.36я73

А65

Андреев Г.Г.

А65 Введение в химическую технологию ядерного топлива: учебное пособие / Г.Г. Андреев, А.Н. Дьяченко; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 165 с.

ISBN 978-5-98298-742-6

Текст составлен на основе лекционных курсов «Спецтехнология» и «Современные проблемы ядерной технологии», которые в течение многих лет авторами читались на кафедре химической технологии редких элементов ТПУ.

Разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Атомная энергетика, ядерный топливный цикл, безопасное обращение с радиоактивными отходами и отработанным ядерным топливом, обеспечение безопасности и противодействие терроризму» и предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся специальностям 240601 «Химическая технология материалов современной энергетике» и 240603 «Химическая технология редких, рассеянных, радиоактивных элементов и материалов на их основе».

УДК 621.039.59(075.8)

ББК 35.36я73

Рецензенты

Доктор технических наук, профессор СГТА

заслуженный деятель науки РФ

А.С. Буйновский

Доктор технических наук, профессор

заместитель главного инженера

ОАО «Сибирский химический комбинат»

В.В. Лазарчук

ISBN 978-5-98298-742-6

© ГОУ ВПО НИ ТПУ, 2010

© Андреев Г.Г., Дьяченко А.Н., 2010

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	5
2. АТОМНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ	9
2.1. Основные структурные подразделения «Росатома»	9
2.1.1. Ядерный оружейный комплекс	9
2.1.2. Ядерный энергетический комплекс	10
2.2. Ядерно-топливный цикл	12
2.3. География предприятий атомной промышленности РФ	18
3. УРАН КАК ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО	21
3.1. Ядерные свойства делящихся изотопов	21
3.2. Деление ядра урана	24
3.3. Ядерные реакторы на тепловых и быстрых нейтронах	26
3.4. Критическая масса и обогащение	27
3.5. Выгорание ядерного топлива	28
3.6. Радиохимическая характеристика облученного ядерного топлива ..	30
3.7. Системы безопасности ядерных энергетических установок	33
4. ТЕХНОЛОГИЯ НЕОБОГАЩЁНОГО УРАНА	34
4.1. Оксиды урана	34
4.1.1. Физико-химические свойства оксидов урана	34
4.1.2. Промышленное производство триоксида урана из растворов уранилнитрата	36
4.1.3. Производство закиси окиси урана	39
5. ТЕХНОЛОГИЯ ФТОРИДОВ УРАНА	44
5.1. Технология тетрафторида урана	44
5.1.1. Мокрый метод получения тетрафторида урана	45
5.1.2. Сухой метод получения тетрафторида урана	50
5.2. Производство гексафторида урана	60
5.2.1. Физико-химические основы производства UF ₆	60
5.2.2. Термодинамика процессов фторирования элементарным фтором UF ₄ и оксидов урана	63
5.2.3. Механизм и кинетика фторирования UF ₄	67
5.2.4. Механизм и кинетика процесса фторирования оксидов урана и уранилфторида	70
5.2.5. Аппаратурное оформление процессов фторирования	73
5.2.6. Получение гексафторида урана из тетрафторида	74

5.2.7. Получение гексафторида урана из закиси-окиси, улавливание фторида на закиси-окиси урана	76
5.2.8. Безфторное получение гексафторида урана	80
5.2.9. Десублимация гексафторида урана	81
5.2.10. Улавливание газов после конденсации	90
5.2.11. Требования к качеству UF ₆	91
6. ПРОИЗВОДСТВО ОБОГАЩЁННОГО УРАНА	92
6.1. Основы теории разделения изотопов	92
6.2. Газодиффузионное разделение изотопов	95
6.3. Центрифужное разделение	97
6.4. Организация каскада разделения изотопов	100
7. ПЕРЕРАБОТКА ОБОГАЩЁННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА	102
7.1. Водные методы переработки	102
7.1.2. АДУ-процесс	105
7.1.3. АУК-процесс	106
7.2. Безводные методы переработки обогащённого урана	107
7.2.1. Восстановление UF ₆ водородом	107
7.2.2. ВОУ-НОУ процесс	111
7.3. Производство топливных таблеток UO ₂	113
7.4. Получение металлического урана	116
8. ТЕХНОЛОГИЯ ОБЛУЧЁННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА	123
8.1. Удаление оболочек ТВЭЛов	124
8.2. Растворение облучённого ядерного топлива	125
8.3. Разделение урана, плутония и продуктов деления	128
8.3.1. Химическое разделение урана и плутония	129
8.3.2. Дистилляционное отделение плутония	130
8.3.3. Экстракционное отделение плутония	132
8.3. Получение диоксида плутония	140
8.4. Получение металлического плутония	141
8.5. Элементы технологии МОКС-топлива	144
8.5.1. Сухая технология получения МОКС-топлива	146
8.5.2. Мокрая схема получения МОКС-топлива	147
8.6. Утилизация радиоактивных отходов	148
9. ИСТОРИЯ ОРГАНИЗАЦИИ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В СССР	152
КОНТРОЛЬНЫЙ МИНИМУМ ВОПРОСОВ	161
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	163
ЛИТЕРАТУРА	164

1. ВВЕДЕНИЕ

Ядерная энергетика занимает сегодня одно из ведущих мест среди эпохальных достижений человечества XX века. Она находится в одном ряду с космическими полётами, телевидением, информационными технологиями.

Прежде чем начать повествование атомного проекта, приведём пример обыкновенного топливного цикла с использованием органического сырья – угля или мазута, которые сжигаются в топках тепловых электростанций.

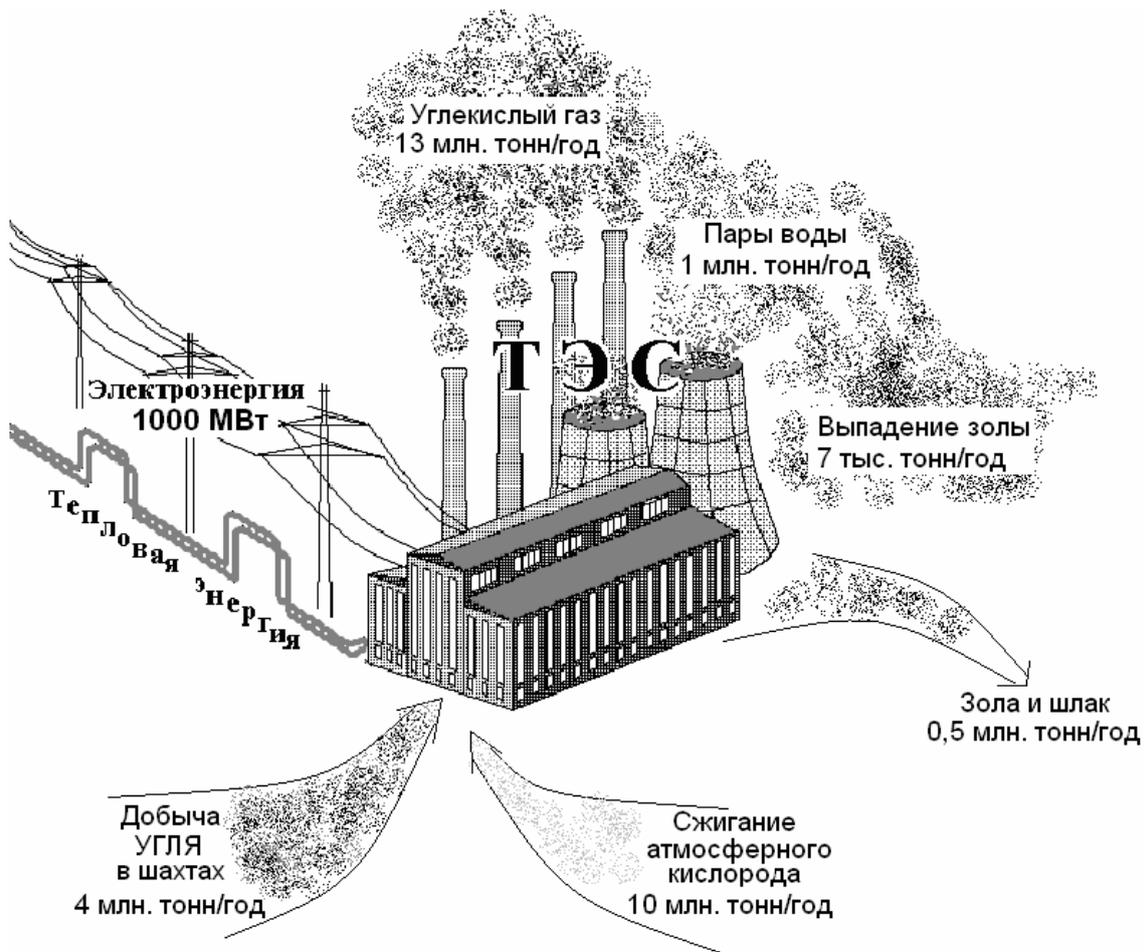


Рис. 1. Схема угольного топливного цикла

В качестве примера (рис. 1) приведена схема движения материальных потоков для ТЭС мощностью 1000 МВт электрической энергии. Главная отличительная особенность угольного топливного цикла от ядерного топливного цикла заключается в огромном расходе природных ресурсов – ежегодно в топках такой ТЭС сжигается 4 млн т угля и 10 млн т кислорода воздуха, в атмосферу выбрасывается 13,5 млн т углекислого газа! Природе наносится колоссальный ущерб.

Далее будет показано, что для эксплуатации АЭС мощностью 1000 МВт в течение трёх лет необходимо всего 60 тонн ядерного топлива, без сжигания атмосферного кислорода, газовых выбросов и золоотвалов.

Основа ядерной энергетики – АЭС (рис. 2), во многом похожа на традиционные тепловые электрические станции – ТЭС. На ТЭС и АЭС всё начинается с доведения воды до кипения. При этом возникает пар, который направляется на лопатки высокоскоростной турбины и заставляет её вращаться. Вал турбины, соединённый с валом генератора, вырабатывает электрическую энергию.

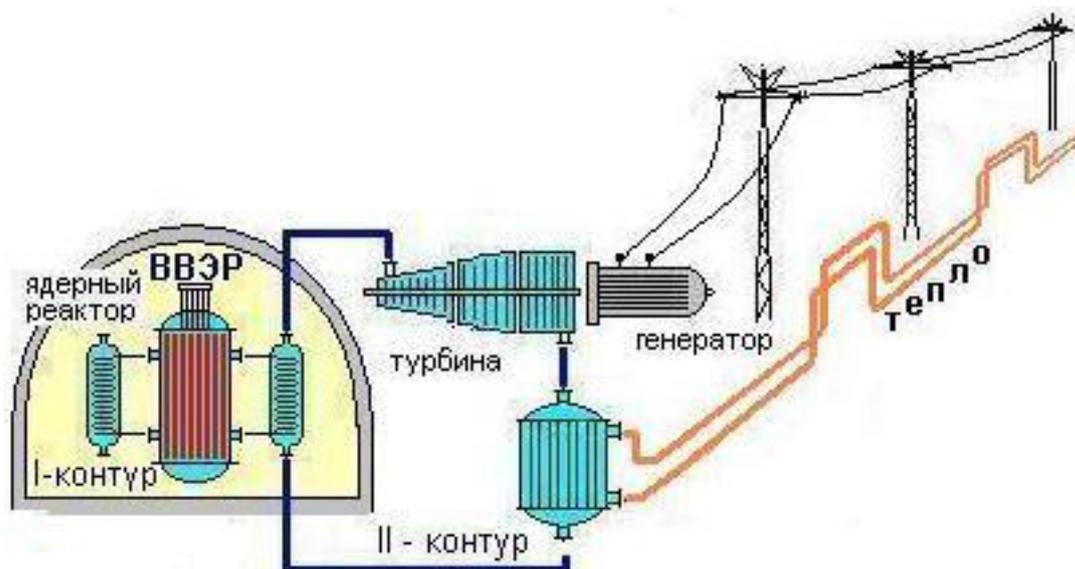


Рис. 2. Схема получения электроэнергии на АЭС с водо-водяным реактором

Главное отличие АЭС от обычной ТЭС состоит в способе нагрева воды и доведение её до кипения. Если в топке парового котла на ТЭС сжигают уголь, мазут или газ – это так называемые первичные энергоносители (ПЭН), то на АЭС используют уран. Однако в обычном понимании этого слова «горения» урана не происходит. Урановое топливо обрабатывают очень сложными физико-химическими методами и располагают в активной зоне реактора таким образом, чтобы возникла

управляемая реакция деления ядер урана, энергия которой идёт на нагрев воды. При этом физические характеристики воды определяются её критическими параметрами ($T_{кр} = 374,2 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{кр} = 218,5 \text{ атм}$), выше которых исчезает граница раздела фаз между жидкостью и паром. Именно эти параметры по температуре и давлению определяют конструктивные особенности активных зон ядерных реакторов с водой, как теплоносителем и замедлителем нейтронов.

В настоящее время основное количество электроэнергии производится при сжигании ПЭН. Их доля в мировом топливном балансе на 2000 г. составила 33 %. Остальные 67 % были потрачены на производство низко- и высокотемпературного тепла и жидких энергоносителей для всех видов транспорта: автомобильного, воздушного и морского. На рис. 3. приведена диаграмма общего мирового потребления ПЭН.

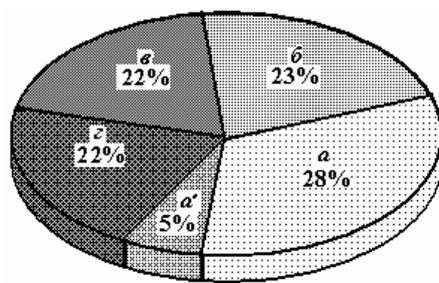


Рис. 3. Диаграмма общего мирового потребления первичных энергоносителей (ПЭН) в 2000 г. (уголь, нефть, газ):

- а* – доля ПЭН для производства электроэнергии без АЭС;
- а'* – доля АЭС в потреблении ПЭН; *б* – доля жидкого топлива для транспортных средств (автомобили, авиация, флот) в потреблении ПЭН;
- в* – доля ПЭН для производства низкотемпературного тепла (150–200 °С);
- г* – доля ПЭН для производства высокотемпературного тепла (800–1500 °С)

Из диаграммы видно, что средняя доля АЭС в производстве электроэнергии в сравнении с общим мировым потреблением энергии ПЭН составляет 5,1 %. Эта величина в каждой стране или регионе зависит от многих факторов и прежде всего от обеспеченности собственными или экспортируемыми ПЭН. Например, во Франции доля электроэнергии АЭС составляет 75 %, в Швеции – 44 %, в Японии – 34,7 %, США – 19,8 %, в России – 14,4 %.

Россия, в отличие от всех промышленных развитых стран, обладает огромными запасами ископаемых, содержащих в себе органические ПЭН и является единственным в мире государством, которое базирует свою экономику на собственных топливно-энергетических ресурсах.

Однако в России из-за неравномерного географического расположения ПЭН всегда существует территориальный дефицит энергоресурсов. Так, например, в европейской части России, где проживает 76 % населения, потребляется 80 % энергии. Основную массу промышленной продукции, выпускаемую в этом регионе, доля ПЭН не превышает 10 %, в то время, как их основное количество сосредоточено в восточно-сибирских регионах. Поэтому, вопросы энергосбережения европейской части России, в особенности её северо-западного региона, являются, в первую очередь, экономическими. Затраты на развитие базы ПЭН, их дорогостоящая дальнейшая транспортировка из восточных регионов сопоставима и даже превышает затраты на строительство ТЭС. Всё это явилось приоритетом при выборе строительства АЭС на этой территории. В 2000 г. АЭС России выработали 130,3 млрд кВт/ч. Дальнейшее развитие атомной энергетики нашло отражение в энергетической стратегии России до 2020 г., одобренной правительством в 2000 г.

В принятой энергетической стратегии России обозначены основные задачи: 1) модернизация и продление срока службы атомных блоков до 40–50 лет; 2) воспроизводство выбывающих и строительство новых АЭС. Цель которых в электроэнергетике интенсивно заместить газа и мазута, увеличить долю атомной энергетики до 27 % от общей выработки.

Уже сегодня резервы урана в атомной промышленности России могут обеспечить 4-кратное увеличение мощности АЭС, так же как и производственные мощности предприятий топливного цикла для изготовления ТВЭЛ и ТВС любого типа ядерных реакторов.

2. АТОМНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ

Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» (Госкорпорация «Росатом») объединяет более 120 предприятий и научных организаций, в числе которых все гражданские компании атомной отрасли России, предприятия ядерного оружейного комплекса, научно-исследовательские организации и единственный в мире атомный ледокольный флот. Госкорпорация «Росатом» является крупнейшей генерирующей компанией в России, которая обеспечивает более 40 % электроэнергии в европейской части страны. Росатом занимает лидирующее положение на мировом рынке ядерных технологий, занимая 1 место в мире по количеству одновременно сооружаемых АЭС за рубежом; 2 место в мире по запасам урана и 5 место в мире по объему его добычи; 4 место в мире по генерации атомной электроэнергии, обеспечивая 40 % мирового рынка услуг по обогащению урана и 17 % рынка ядерного топлива.

2.1. Основные структурные подразделения «Росатома»

2.1.1. Ядерный оружейный комплекс

Ядерный оружейный комплекс (ЯОК) Госкорпорации «Росатом» обеспечивает реализацию нашей страной политики ядерного сдерживания, осуществляя свою деятельность совместно с предприятиями оборонно-промышленного комплекса России, заказывающими управлениями, соединениями и воинскими частями Минобороны России. Ядерный оружейный комплекс родился как база «атомного проекта» Советского Союза и первоначально включал в себя предприятия, определенные Государственным комитетом обороны СССР в распоряжении «Об организации работ по урану». Сегодня в состав ядерного оружейного комплекса Госкорпорации «Росатом» входит ряд предприятий, среди которых федеральные ядерные центры в Сарове (Нижегородская обл.) и Снежинске (Челябинская обл.), ПО «Маяк» (Озерск, Челябинская обл.), комбинат «Электрохимприбор» (Лесной, Свердловская

обл.), Приборостроительный завод (Трехгорный, Челябинская обл.) и другие. Предприятия комплекса обладают уникальными установками и оборудованием, позволяющими отрабатывать и серийно производить ядерные боеприпасы и корабельные реакторные установки, а также обеспечивать их сопровождение на всех этапах жизненного цикла, от расчетно-теоретической стадии до демонтажа и утилизации.

Ядерный оружейный комплекс функционирует стабильно: принята Государственная программа вооружений на 2007–2015 годы, выполняется федеральная целевая программа «Развитие ЯОК на 2007–2010 годы и на период до 2015 года», ежегодно формируется государственный оборонный заказ.

Ядерный оружейный комплекс является родоначальником отечественной атомной энергетики, так как именно в ходе экспериментов по созданию атомной бомбы ученые предложили вариант мирного использования энергии для выработки электричества. И сегодня ядерный оружейный комплекс является одним из главных источников инноваций для гражданской части отрасли. Гражданская продукция предприятий комплекса весьма востребована, главными ее потребителями являются нефтегазовая, железнодорожная и автомобильная промышленность.

2.1.2. Ядерный энергетический комплекс

Одной из главных целей Госкорпорации «Росатом» является устойчивое обеспечение электроэнергией промышленности и населения России при поступательном наращивании доли электроэнергии, вырабатываемой на АЭС.

Госкорпорация «Росатом» сегодня – это 16 % производства электрической энергии в России, 9 % мировой добычи урана, 40 % мирового рынка услуг по обогащению урана, 17 % мирового рынка свежего ядерного топлива для АЭС и, наконец, 16 % мирового рынка строительства атомных станций. А также более 90 % операций по экспорту-импорту электрической энергии любого происхождения.

В состав госкорпорации «Росатом» входят множество структурных подразделений:

- ОАО «Атомэнергопром»;
- Дивизион по добыче урана;
- Дивизион по обогащению урана;
- Дивизион по торговле услугами по обогащению урана, обогащенным ураном и изотопной продукцией;

- Дивизион по производству оборудования для обогащения урана;
- Дивизион машиностроения;
- Дивизион по производству ядерного топлива;
- Дивизион по производству электроэнергии на АЭС;
- Дивизион проектирования, инжиниринга и строительства АЭС.

В России сегодня эксплуатируются 30 энергоблоков с установленной электрической мощностью 22,24 ГВт. В их числе 14 энергоблоков с реакторами РБМК, 4 энергоблока типа ЭГП Билибинской АТЭС с канальными водографитовыми реакторами и один энергоблок на быстрых нейтронах БН-600 на Белоярской АЭС.

Практически завершена эксплуатация технологических канальных уран-графитовых промышленных реакторов типа АДЭ для наработки плутония в г. Северске (Сибирская АЭС) и в г. Железногорске.

Исторически, проблема получения электрической энергии на АЭС и других ядерно-энергетических установках потребовала создания качественно новых наукоёмких отраслей промышленности, где производилось ядерное топливо не только с заданными физико-химическими свойствами, но и с необходимыми нейтронно-физическими характеристиками. Это привело: во-первых – к разработке уникальных технологий редких металлов для конструкционных материалов активной зоны ядерных реакторов; во-вторых – к разработке методов переработки облучённого ядерного топлива с целью селективного извлечения плутония и урана, их глубокой очистки от продуктов деления; в-третьих – к переработке, с целью извлечения полезных изотопов, обезвреживанию и захоронению радиоактивных отходов.

В настоящее время атомная промышленность России, как и наиболее развитых промышленных странах мира, представляет собой очень сложный, многостадийный и чрезвычайно разветвлённый комплекс. В неё входит множество разнообразных производств связывающих конечные продукты ЯТЦ (регенерированный уран) с исходными (природным ураном). Цель – получение ядерного топлива заданного изотопного состава. Эти связи предусматривают возвращение части ядерного топлива, или отдельных его компонентов, на предыдущие стадии производства. В действительности эти взаимосвязи сложнее и обуславливаются не только техническими, но, главным образом, экономическими факторами. Это позволяет наиболее эффективно использовать его ядерно-физические свойства.

Хотя мировые запасы угля весьма внушительны, но ставки на расширение его использования для нужд энергетики в будущем про-

блематичны, как с точки зрения экологии, так и для кислородного баланса атмосферы. Альтернативные источники энергии (или возобновляемые), к которым относят реки (гидроэнергетика), морские приливы и отливы, термальные воды Земли (геотермальная энергетика), Солнце (непосредственная энергия светоизлучения или посредственно – энергия ветра и морских волн, тепло океанов и морей) даже при самых блестящих технических решениях в XXI веке смогут внести не более 10–20 % в общий энергобаланс. Сегодня всем стало очевидно, что ядерная энергетика – это неизбежный и единственный технически и экономически целесообразный путь энергосбережения, в особенности, для большинства промышленно развитых стран с ограниченными запасами органического топлива. Во всех случаях комплекс предприятий атомной промышленности должен обеспечивать: 1) сбалансированность движения ядерного топлива по материальным потокам отечественной отрасли; 2) гарантированную поставку ядерного топлива российского происхождения на зарубежные АЭС; 3) выполнение внешнеэкономических программ, не забывая при этом интересы обороны России. Применяемый во всём мире комплекс производств ядерно-химической технологии образует т. н. ядерный топливный цикл.

2.2. Ядерно-топливный цикл

ЯТЦ – это совокупность (цикл) операций включающих следующие основные стадии общего технологического процесса:

- добычу из недр и переработка урановой руды с получением концентратов, их конверсия в гексафторид и разделение изотопов;
- изготовление ТВЭЛ и ТВС, получение электроэнергии на АЭС;
- радиохимическая переработка облучённого ядерного топлива;
- переработка и захоронение радиоактивных отходов;
- транспортировка радиоактивных веществ между отдельными звеньями топливного цикла.

Важнейшей составной и заключительной частью любого ЯТЦ является радиохимическая переработка и регенерация облучённого ядерного топлива с извлечением, разделением ценных компонентов с последующей переработкой, обезвреживанием и захоронением радиоактивных отходов.

В зависимости от вида ядерного топлива и конкретных условий топливные циклы могут различаться в деталях, но общая принципиальная схема остаётся неизменной.

Далее приведём примеры нескольких типичных ядерно-топливных циклов в порядке возрастающей сложности. Примером таких систем являлись реакторы для синтеза плутония из природного урана. Наиболее проста схема с «однократным» сжиганием загруженного в реактор на тепловых нейтронах ядерного топлива из металлического урана. Это реакторы канального типа, где в качестве замедлителя и теплоносителя используется графит и вода. Здесь весьма незначительная часть U^{238} (около 100г на 1 т урана) превращается в Pu^{239} , который используется только для ядерного боезаряда. Такие схемы были доминирующими в первый период развития атомной промышленности для военных программ.

С накоплением ядерных боезарядов и расширением масштабов производства стала очевидной необходимость утилизации урана, степень «выгорания» в котором U^{235} понизилась с 0,711 до 0,695 % это т. н. регенерированный уран, который было вполне очевидно, направить на выделение изотопа U^{235} . Таким образом, возникла схема ЯТЦ с оборотом регенерированного урана (рис. 4).

Подобные схемы эксплуатировались в России на Сибирском химическом комбинате (г. Севрск, Томская область) и Горнохимическом комбинате (г. Железногорск, Красноярский край). В этом случае топливный цикл обязательно включает завод по разделению изотопов U^{238} и U^{235} , который работает на гексафториде полученном из оборотного регенерированного урана. Его ещё называют вторичным ураном.

Примером таких систем были реакторы в Хэнфорде и Савана-Ривер в США или английские в Колдер-Холле, остановленные в настоящее время.

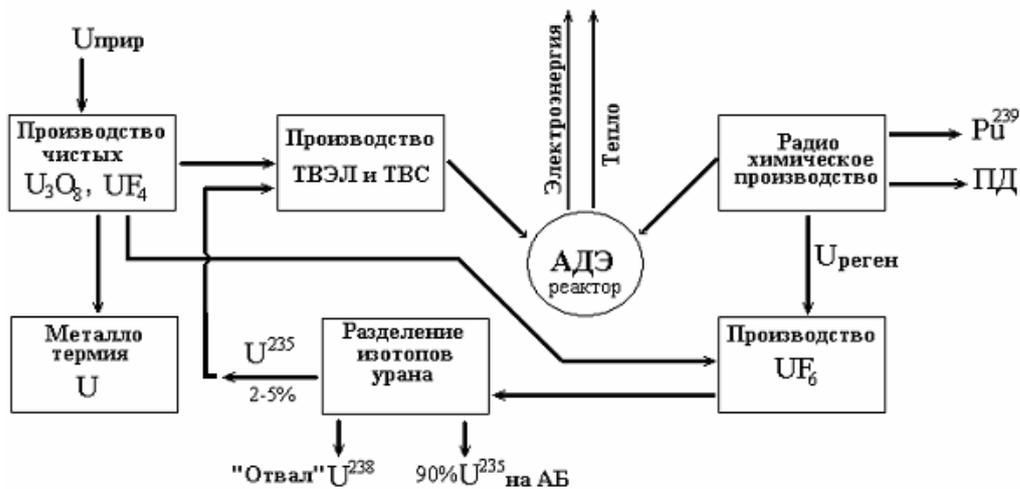


Рис. 4. Схема ядерно-топливного цикла с оборотом регенерированного урана

Сейчас во многих странах мира, кроме России: США, Канаде, Франции, Великобритании, Бельгии, Японии и др. распространён топливный цикл, предусматривающий оборот не только регенерированного урана, но и плутония. Плутоний образуется в облучённых ТВЭЛах и извлекается на радиохимических заводах, рис. 5.



Рис. 5. Схема ЯТЦ с оборотом регенерированного урана и плутония

Таким образом, для получения ядерной энергии по схемам с оборотом урана и, особенно, плутония требуется значительно меньшее количество природного урана. Основой будущей энергетики, как полагают специалисты, станет ядерный реактор на быстрых нейтронах где полностью или частично в качестве топлива используется плутоний, рис. 6.

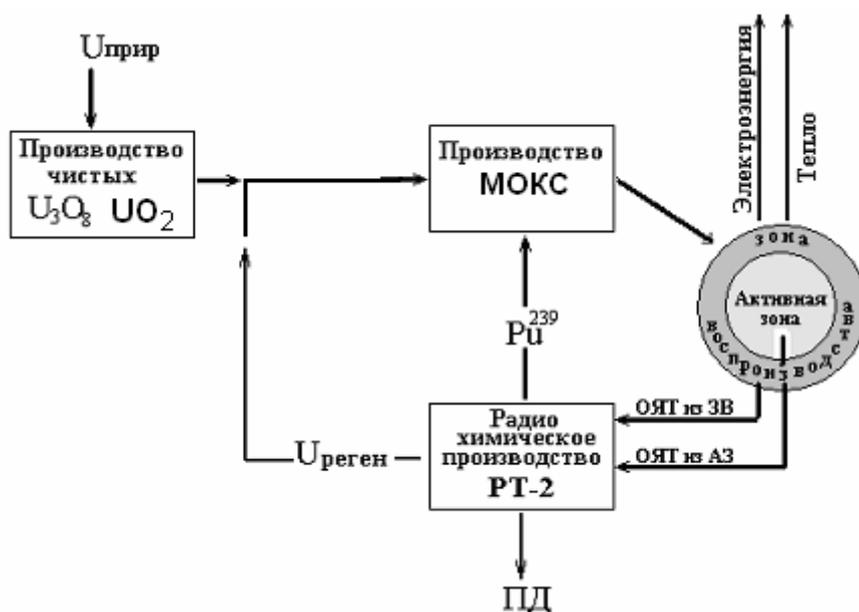


Рис. 6. Схема замкнутого ЯТЦ с реактором на быстрых нейтронах

Реактор размножитель, т. н. бридер, является двузонным: зона воспроизводства окружает активную зону из плутония и U^{238} .

Из рассмотрения схем топливных циклов видно, что облучённое ядерное топливо обязательно подвергается химической переработке, регенерации и выделению урана, плутония и их отделения от радиоактивных продуктов деления. Перечисленные схемы должны включать сложнейшие стадии по обезвреживанию утилизации ценных изотопов для их дальнейшего использования и захоронению радиоактивных отходов, что также является составной и заключительной частью внешнего топливного цикла.

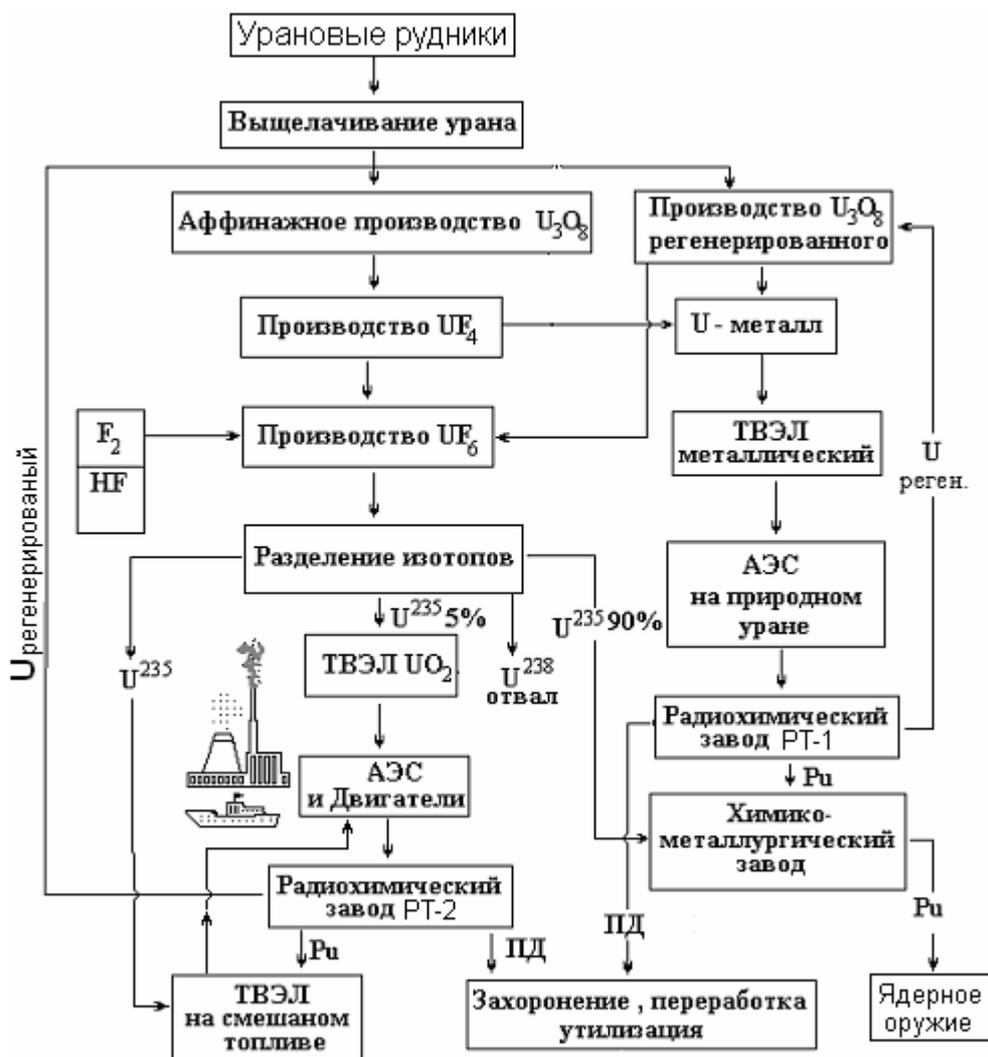


Рис. 7. Структура ядерно-топливного цикла

Из рассмотрения схем ЯТЦ видна роль химических и радиохимических производств, без которых немислимо ни приготовление ядерного топлива из природного и регенерированного из облучённых ТВЭЛов

урана, ни получение новых делящихся материалов, ни обезвреживание радиоактивных отходов во всех звеньях ЯТЦ. Очевидно, что при использовании атомной энергии важны не только АЭС, но и весь взаимосвязанный комплекс производств. ТАК в ЯТЦ наибольшая часть затрат труда, средств и материалов падает на химические, металлургические и радиохимические процессы, самая малая часть на производство и эксплуатацию ядерных реакторов.

Наглядную картину дают технико-экономические показатели, основных переделов ядерно-топливного цикла предприятий США в период 1970–1990 гг., приведённые в табл. 1.

Таблица 1

Основные технико-экономические показатели атомной промышленности США в период 1970–1990 гг.

Год	Производство урановых концентратов тыс.т. U ₃ O ₈ /год	Разделение изотопов урана млнкг. ЕРР/год	Производство ТВЭЛов с урановым оксидным топливом тыс.т.урана /год	Мощность АЭС, ГВт	Переработка облученного топлива АЭС, тыс.т U/год	Финансирование капиталовложения и расходы на НИР и ОКР, млн долл.	Персонал, тыс.чел
1970	15	17,2	5,3	5,1	0,3	4245	117,8
1975	16	17,2	5,0	38,9	–	8040	131,2
1980	20,7	25	8,2	80	–	18637	145
1985	22,5	28	8,2	166	–	20938	153
1990	28,8	33	12	216	1,5	24500	167

Примечание: кгЕРР – Единица работы разделения: это работа, затрачиваемая на получение 1 кг урана такого обогащения, при котором изменение функции ценности в процессе разделения равно единице. Стоимость 1 кг ЕРР около \$120.

Данные таблицы 2.1 обращают на себя внимание: во-первых, большим количеством предприятий по производству урановых концентратов (вероятно, это мелкие или более специализированные фирмы) в сравнении с предприятиями ЯТЦ бывшего СССР; во-вторых, громадными капиталовложениями и расходами на НИР и ОКР; в – третьих, «замораживанием» или отсутствием работ по радиохимической переработке облучённого топлива АЭС. Конкретные удельные показатели отдельных стадий ЯТЦ в общей оценке производства электроэнергии на АЭС дают данные табл. 2.

Таблица 2

Капиталовложения и длительность строительства типичных современных предприятий зарубежной атомной промышленности на основных стадиях

Стадия технологического цикла	Производительная мощность	Капитало вложения, млрдолл	Срок строительства, годы
Добыча урана	2000 т U ₃ O ₈ /год	175	5
Производство UF ₆	5000 т U/год	33	4
Разделение изотопов газодиффузионное	9 млн кг.ЕРР/год	3300	8
центробежное	1 млн кг.ЕРР/год	200	4
Производство ТВЭЛ	500 т. U/год	33	3
Строительство АЭС	1000 Мвт (эл.)	600	10
Переработка ОЯТ	1000 т U/год	800	9

Таблица 2 показывает, что капитальные вложения в строительство только отдельных типовых предприятий (по расчётам американских экономистов) на указанные производительности, как наиболее рентабельные, составляют 514 млрд \$. Причём доля капиталовложений на строительство АЭС не превышает 10 %. Указанная сумма приведена для отдельной фирмы по производству ТВЭЛ на 500 т U/год.

Если теперь обратиться к данным табл. 1, где производство ТВЭЛ для эксплуатации собственных и зарубежных АЭС, построенным по американским проектам, составляет 12 тыс. т U/год, то можно представить фактический уровень капиталоемкости предприятий всего ЯТЦ США. Такие капитальные вложения в полный ЯТЦ и его эксплуатация под силу лишь незначительному числу государств в мире. Это страны с высокоразвитой индустрией и экономикой (США, Франция, Великобритания, Россия).

В таблице 3 представлена длительность основных технологических стадий ЯТЦ.

Итак, средняя продолжительность полного цикла в технологическом перделе всех соединений урана в виде промышленных промежуточных партий от его добычи и использования в АЭС до захоронения продуктов деления составляет около 6 лет, без учёта времени транспортировки партии между отдельными предприятиями ЯТЦ и сроками его хранения на промежуточных этапах.

Все приведённые выше технико-экономические показатели по предприятиям ЯТЦ США вполне соизмеримы и примерно соответствуют таковым в долларовой эквиваленте основным переделам ЯТЦ России.

Длительность различных стадий

Стадия технологического цикла	Длительность стадии, мес.
Добыча урановой руды, производство UF ₆	4–6
Разделение изотопов (обогащение) урана	4–6
Производство топлива и ТВЭЛов	12
Эксплуатация АЭС 1000 МВт	36
Выдержка облучённого топлива	6
Переработка облучённого топлива и его захоронение	6
Средняя продолжительность ЯТЦ	72

2.3. География предприятий атомной промышленности РФ

Предприятия ядерно-топливного цикла России имеют обширную географию и расположены по всей территории Российской Федерации от Подмоскovie до Забайкалья. Ядерно-топливный цикл объединяет двенадцать основных предприятий. Среди них шесть Федеральных государственных унитарных предприятий и шесть Открытых акционерных обществ.

Открытые акционерные общества объединены в ОАО «ТВЭЛ». Открытое акционерное общество «ТВЭЛ» – крупнейшее предприятие в системе ядерного комплекса Агентства Российской Федерации по атомной энергии, естественная государственная монополия холдингового типа. ОАО «ТВЭЛ» осуществляет производство и поставку ядерного топлива для АЭС России, ближнего и дальнего зарубежья. Общество создано 12 сентября 1996 года на основании Указа Президента РФ «О совершенствовании управления предприятиями ядерно-топливного цикла». ОАО «ТВЭЛ» поставляет ядерное топливо на все российские атомные станции и исследовательские реакторы, экспортирует ядерное топливо в страны СНГ и Европы. Каждый шестой энергетический реактор в мире использует топливо, изготовленное на предприятиях ОАО «ТВЭЛ».

Ниже приведён список основных предприятий ядерно-топливного цикла России:

1. Федеральные государственные унитарные предприятия.
 - 1.1. ФГУП ПО «Маяк», г. Озёрск, Челябинская область. Основная продукция: плутоний, высокообогащенный уран, тритиевые узлы, мокс-топливо. Производит радиохимическую переработку ОЯТ с реакторов ВВР-440, БН-600, а также транспортных и исследовательских реакторов.

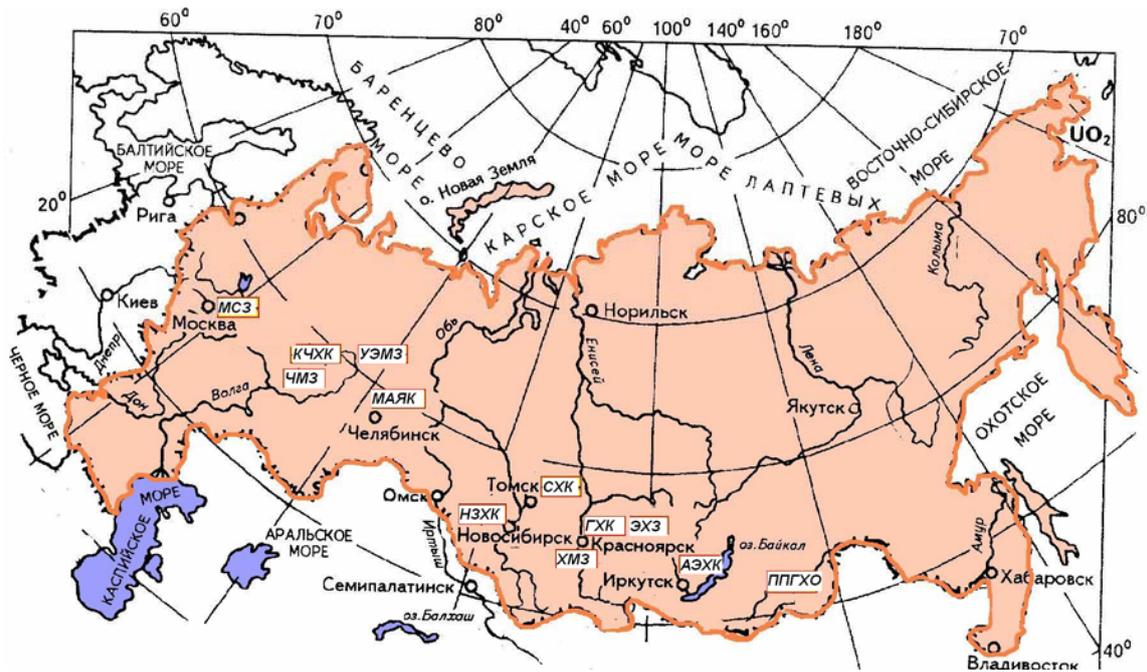


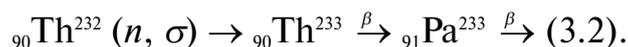
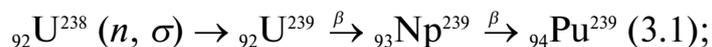
Рис. 8. Географическое расположение предприятий ядерно-топливного цикла

- 1.2. ФГУП «Электрохимический завод», г. Зеленогорск, Красноярский край. Производство высокообогащённого урана, разобогащение урана по технологии ВОУ-НОУ.
- 1.3. ФГУП «Электролизный химический комбинат», г. Ангарск, Иркутская область. Производство фтороводорода, фтора, гексафторида урана. Обогащение гексафторида урана. Производство фторорганических пластмасс.
- 1.4. ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск, Томская область. Производство фтороводорода, фтора и гексафторида урана. Обогащение гексафторида урана. Разобогащение гексафторида урана по технологии ВОУ-НОУ. Хранение и переработка ядерных боеголовок. Производство тепла и электроэнергии для городов Северск и Томск на реакторах АДЭ-4. Радиохимическая очистка от примесей природных оксидов урана. Обращение с радиоактивными отходами. Производство фторидов редких элементов и ультрадисперсных оксидных порошков.
- 1.5. ФГУП «Горно-химический комбинат», г. Железногорск Красноярский край. Радиохимическая переработка облучённого ядерного топлива, хранение ОЯТ и продуктов деления. Производство оружейного плутония. Производство тепла и электроэнергии. Строительство радиохимического завода РТ-2 и завода по производству редких металлов.

- 1.6. ФГУП «Уральский электромеханический завод», г. Новоуральск, Свердловская область. Обогащение урана (49 % от общей обогатительной мощности России). Разобогащение урана по технологии ВОУ-НОУ. Производство топливных элементов для космических аппаратов и подводных лодок.
2. Предприятия входящие в ОАО «ТВЭЛ».
 - 2.1. ОАО «Приаргунское производственное горно-химическое объединение», г. Краснокаменск, Читинская область. Добыча урановой руды шахтным методом, обогащение. Серноокислотное выщелачивание в пачуках. Кучное выщелачивание урана из забалансовых руд. Производство оксидов урана.
 - 2.2. ОАО «Машиностроительный завод», г. Электросталь, Московская область. Производство керамического ядерного топлива из диоксида урана разной степени обогащения. Изготовление ТВЭЛ, сборка ТВС для реакторов ВВЭР-440, РБМК, БН, транспортных и космических реакторов.
 - 2.3. ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», г. Новосибирск. Производство керамического ядерного топлива на основе диоксида урана разной степени обогащения. Изготовление ТВЭЛ, сборка ТВС для реакторов ВВЭР-1000. Производство металлического лития и хлорида лития, разделение изотопов лития, хранение гидрита лития.
 - 2.4. ОАО «Химико-металлургический завод», г. Красноярск. Производство керамического ядерного топлива в виде диоксида урана разной степени обогащения. Производство металлического лития, гидрида лития, хлорида лития.
 - 2.5. ОАО «Чепецкий механический завод», г. Глазов, Удмуртия. Вскрытие цирконовых концентратов, разделение циркония и гафния, электролитическое получение металлического циркония, изготовление циркониевых изделий-деталей ТВС. Получение хлорида кальция и металлического кальция. Получение тетрафторида урана и металлического урана.
 - 2.6. ОАО «Кирово-Чепецкий химический комбинат», г. Кирово-Чепецк, Удмуртия. Производство тетрафторида урана. Изготовление из природных оксидов металлического урана. Изготовление ТВЭЛов для реакторов АДЭ (Атомный реактор двойного назначения, энергетический).

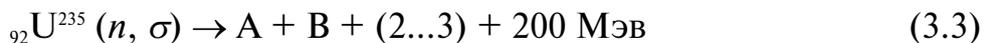
3. УРАН КАК ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО

В отличие от других металлов уран применяют не как конструкционный материал, а как чрезвычайно эффективный источник энергии. Веществ способных к делению под действием нейтронов с выделением энергии всего три – ${}_{92}\text{U}^{235}$, ${}_{92}\text{U}^{233}$, ${}_{94}\text{Pu}^{239}$. Из них только U^{235} встречается в природе ($\text{U}^{235} - 0,711$, $\text{U}^{238} - 99,283$ % масс., остальное U^{234}). Два других получают искусственным путем в атомных реакторах облучения нейтронами U^{238} и Th^{232} . Синтез Pu^{239} и U^{233} описывается ядерными реакциям:



Поэтому ${}_{92}\text{U}^{235}$ называют первичным ядерным топливом, а ${}_{92}\text{U}^{233}$ и ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ – вторичным.

В процессе деления («сгорания») этих изотопов по реакции



(аналогично с U^{233} и Pu^{239}) выделяется колоссальное количество энергии. (где А и В осколки деления). Теплотворная способность U^{235} примерно в 50 млн раз больше угля.

Вероятность ядерных реакций деления выражают величиной эффективного сечения – σ , имеющее размерность площади поперечного сечения ядра мишени.

За единицу сечения принята величина $\sigma = 10^{-24} \text{ см}^2$, которая называется барн. Эта величина приближительна геометрическому сечению ядер, радиус которых равен $10^{-12} - 10^{-13} \text{ см}$. Величина σ зависит от природы бомбардирующих частиц, их энергии и ряда других факторов.

3.1. Ядерные свойства делящихся изотопов

Для большинства изотопов сечения поглощения меняются обратно пропорционально скорости нейтронов. В табл. 4 приведены сечения деления, захвата и поглощения для трех изотопов делящихся на тепловых нейтронах.

Таблица 4

Свойства делящихся ядер на тепловых нейтронах ($V = 2200$ м/с)

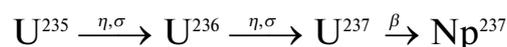
эффективные сечения, σ	U^{235}	Pu^{239}	U^{233}
деления σ_f	508	750	533
радиационного захвата σ_c	107	315	52
поглощения σ_a : $\sigma_a = \sigma_f + \sigma_c$	687	1065	585
выход нейтронов на один акт деления (γ)	2,46	2,88	2,54
на один поглощенный нейтрон (η)	2,08	2,03	2,31

Изотоп U^{235} испытывает деление как на медленных (тепловых), так и на быстрых нейтронах с энергией более 1,1 Мэв.

В процессе деления образуются две группы нейтронов – мгновенные и запаздывающие. Мгновенные составляют около 99 % от их общего количества и вылетают в течение очень короткого промежутка времени (10^{-14} с). Запаздывающие испускаются уже осколками деления через достаточно большие промежутки времени (в среднем около долей секунд до 55 с) этот 1 % запаздывающих нейтронов позволяет четко контролировать цепную реакцию в ядерных реакторах и вести управление эксплуатацией объекта в целом.

Энергия деления лежит в широком диапазоне от 1–10 Мэв (быстрое) до 0,025 (тепловое). Соответственно их скорости изменяются от $2 \cdot 10^7$ до 2200 м/с. При захвате медленных нейтронов U^{238} по реакции (2.1) переходит в Pu^{239} , который по своим ядерным свойствам близок к U^{235} и может делиться как на медленных, так и на быстрых нейтронах.

Вследствие достаточно высоких значений радиационного захвата для делящихся изотопов, например, U^{235} с обогащением 2-5 % масс. в ядерном реакторе на 100 тепловых нейтронов, взаимодействующих с ядром U^{235} , только 85 вызывают акт деления. Остальные 15 претерпевают радиационный захват, что приводит к образованию U^{236} , являющимся вредным поглотителем нейтронов.



$$\sigma_c = 107 \quad \sigma_c = 5,2 \text{ 6,7 дня (не делится)}. \quad (3.3)$$

Радиационный захват нейтронов Pu^{239} протекает по следующей ядерной реакции:

$$\sigma_f - 1009$$



$$\sigma_c - 315 \quad \sigma_c - 289 \quad \sigma_c - 368 \quad \sigma_c - 4,98 \text{ ч (не делится)}$$

Что же касается дробной величины выхода нейтронов на один акт деления — это не парадокс, а всего лишь усредненная величина на очень большое число актов деления. Иными словами, не все нейтроны ведут к акту деления радиационным захватом.

Итак, поглощение U^{238} нейтронов приводит к синтезу ядер Pu^{239} , что в свою очередь увеличивает количество ядерного топлива в активной зоне ядерного реактора. Таким образом по мере появления Pu^{239} уже значительная часть делений приходится на его долю с выделением энергии до 40 % от общего числа делений U^{235} .

Из ядерной реакции (2.4) видно, что часть делений идет на образование Pu^{240} , который в свою очередь приводит к синтезу делящегося изотопа Pu^{241} .

Что же касается Pu^{242} , то это вредный поглотитель нейтронов (не делится).

Сечение взаимодействия нейтрона с ядром является важной характеристикой всех материалов применяющихся в конструкциях ядерных реакторов.

Таблица 5

Сечения взаимодействия для некоторых элементов

Элемент	σ , барн
Непоглощающие нейтроны	
C	0,0045
Be	0,09
Zr	0,01
Al	0,22
Fe	3
Поглощающие нейтроны	
B	750
Cd	1400
Gd	44000

Из приведённых табличных данных можно сделать вывод, что наиболее подходящими конструкционными материалами для активной зоны ядерного реактора могут служить циркониевые и алюминиевые сплавы. Железные (и стальные) конструкции могут применяться в качестве конструкционных зон корпуса ядерного реактора, а бор, кадмий и гадолиний наиболее подходят для изготовления элементов поглощающих нейтроны.

3.2. Деление ядра урана

В отличие от известных схем деления ядра U^{235} , приведенных в ряде зарубежных литературных источников, мы предлагаем свою, на наш взгляд, более наглядную схему (рис. 9) взаимодействия нейтрона с делющимся изотопом.

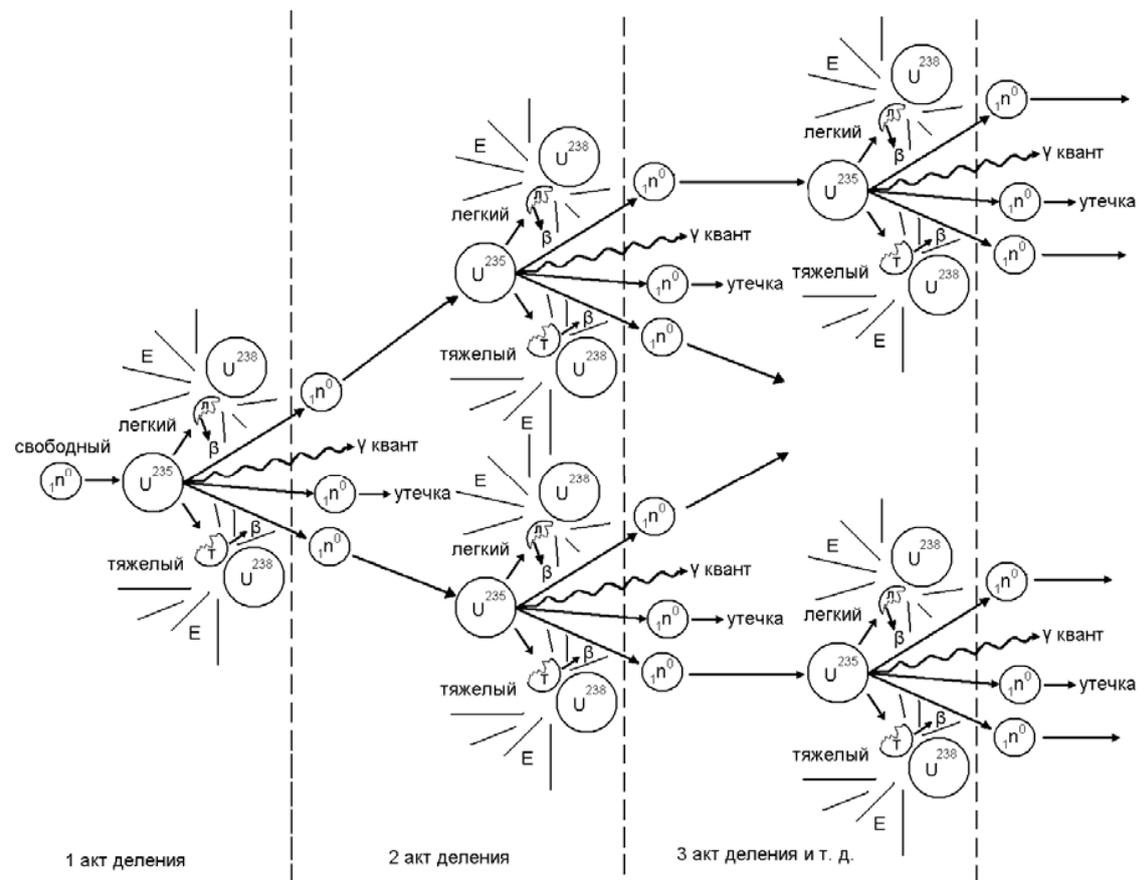


Рис. 9. Схема деления ядра U^{235} в результате взаимодействия с нейтроном

При взаимодействии нейтрона с ядром U^{235} внутренний баланс сил в ядре нарушается. Возбужденное ядро разделяется на 2–3 осколка (легкий и тяжелый по массе) с выделением γ -, β -излучения, нейтронов утечки. При этом возникает дефект массы — Δm от исходной массы ядра U^{235} . Процесс этот протекает спонтанно и лавинообразно и если его не ограничивать то получится атомная бомба, если же им управлять так, чтобы за каждый момент времени выделялось одинаковое количество энергии, то получится ядерный реактор.

Осколки т. н. продукта деления, под действием кулоновских сил отталкивания приобретают громадную кинетическую энергию движения. При столкновении с соседними ядрами U^{238} кинетическая энергия движения осколков переходит в тепловую (пример — удары молотком по наковальне).

Для характеристики цепной реакции деления используется величина, называемая коэффициентом размножения — k — это отношение числа нейтронов определенного поколения к числу нейтронов предыдущего поколения.

Для стационарной цепной реакции $k = 1$. Система в которой $k = 1$ называется критической (ядерный реактор), $k > 1$ — надкритическая (ядерная бомба), $k < 1$ — подкритическая (процесс деления гаснет).

Выделение тепловой энергии происходит практически в месте деления (несколько мкм). Выход энергии можно рассчитать по известной формуле Эйнштейна — $E = \Delta m \cdot c^2$. При этом надо отметить, что около 20 % энергии уносится с нейтронами утечки γ - и β -излучения.

В ядерной физике используется энергетическая единица электрон-вольт (эВ). 1 эВ равен энергии, приобретенной частицей с зарядом e , при прохождении разницы потенциалов в 1 вольт.

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж. } 1 \text{ МэВ} = 10^6 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ Дж.}$$

Казалось бы, что эта мизерная величина на один атом урана, но в сравнении с горением одного атома углерода в кислороде всего 4 эВ, то с учетом деления сотен млн ядер U^{235} это поистине несоизмеримая грандиозная величина.

В результате взаимодействия нейтрона с ядром урана, последнее распадается на два осколка с выделением 1–3 нейтронов и γ -излучения. Так называемая ядерная энергия превращается в кинетическую энергию движения осколков разрушенного ядра. Эти осколки, тормозя в среде атомов урана, передают им свою кинетическую энергию. Энергия движения осколочных атомов урана, при их столкновении с неподвиж-

ными атомами урана, превращается в колебательную энергию этих неподвижных атомов, т. е. в тепловую. Тепловая энергия (энергия колебания атомов) передаётся от атома к атому, разогревая находящуюся вокруг материю. Глубина проникновения осколков в металлическом уране около 6 мкм, в диоксиде урана около 14 мкм. Таким образом, ядерная энергия превращается вначале в кинетическую энергию движения осколков, а затем в тепловую. Тепло достигает границы тепловыделяющего элемента и передаётся к теплоносителю. Теплоноситель (вода) закипает и пар вращает турбины генератора, вырабатывающего электрическую энергию.

3.3. Ядерные реакторы на тепловых и быстрых нейтронах

Ядерный реактор — это устройство для проведения цепной управляемой ядерной реакции.

Реактор можно привести в действие только тогда, когда он достигнет критического размера (массы) по делющемуся избытку, при котором хотя бы один нейтрон, возникающий при делении обязательно вызовет деление другого ядра U^{235} .

Ядерный реактор на чистом природном уране без замедлителя не может работать, т. к. U^{238} имеет очень большое сечение захвата нейтронов, а σ_f всего 0,015. Этого можно избежать путем обогащения природного урана изотопом U^{235} или путем замедления нейтронов. В этом случае захват нейтронов U^{238} сводится к минимуму и благодаря большому σ_f U^{235} на тепловых нейтронах цепная реакция реализуется.

Лучшими замедлителями являются атомы с малым сечением и атомной массой, например водорода или дейтерия, обычная или тяжелая вода, графит. Быстрые нейтроны, образующиеся при делении, благодаря упругим соударениям с этими легкими ядрами приобретают энергию равную среднеквадратичной энергии вещества замедлителя. Эта энергия называется тепловой, а нейтроны — тепловыми.

Наиболее распространенные схемы ядерных реакторов с различными теплоносителями показаны на рис. 10.

В реакторах на быстрых нейтронах замедлитель отсутствует. Поэтому энергия и скорость нейтронов в них близка к тем, которые они имеют при делении (более 1 МэВ и 15 млн м/с). Но с увеличением скорости растет потеря их за счет утечки в окружающую среду. Чтобы компенсировать эту потерю требуется высокообогащенный U^{235} (до 39 % масс.) или Pu^{239} .

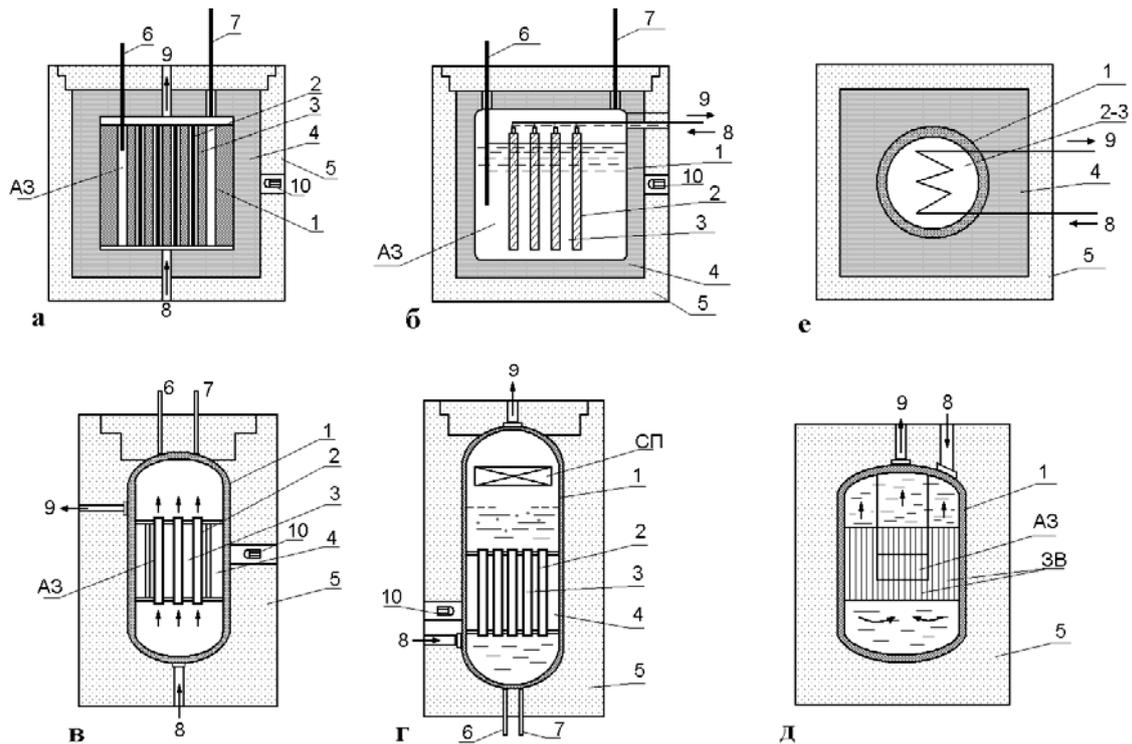


Рис. 10. Конструктивные схемы ядерных реакторов:

- а – на тепловых нейтронах (замедлитель и отражатель – графит, охлаждающая среда – вода, газ или расплавленный металл); б – на тепловых нейтронах (замедлитель – тяжелая вода, отражатель – графит, охлаждающая среда – газ); в – на тепловых нейтронах (замедлитель, отражатель и охлаждающая среда – вода (H_2O или D_2O)); г – кипящего типа (H_2O или D_2O); д – размножитель на быстрых нейтронах (охладитель – расплавленный натрий); е – гомогенный (раствор солей урана в H_2O или D_2O) с графитовым отражателем;
- 1 – корпус реактора; 2 – тепловыделяющие элементы (уран, торий);
 3 – замедлитель нейтронов; 4 – отражатель нейтронов; 5 – биологическая защита; 6 – регулирующие стержни; 7 – стержни аварийной защиты;
 8 – вход охлаждающего агента; 9 – выход охлаждающего агента;
 10 – ионизационная камера; АЗ – активная зона; СП – сепаратор;
 ЗВ – зона воспроизводства

3.4. Критическая масса и обогащение

Количество урана, необходимое для поддержания цепной реакции зависит от следующих параметров: 1) обогащения (концентрации U^{235} ; 2) плотности и геометрической формы; 3) количества и характера примесей.

Цепная реакция в уране с повышенным содержанием урана-235 может развиваться только тогда, когда масса урана превосходит так называемую **критическую массу**. В небольших кусках урана большинство нейтронов, не попав ни в одно ядро, вылетают наружу.

Критическую массу урана можно во много раз уменьшить, если использовать так называемые *замедлители* нейтронов. Дело в том, что нейтроны, рождающиеся при распаде ядер урана, имеют слишком большие скорости, а вероятность захвата медленных нейтронов ядрами урана-235 в сотни раз больше, чем быстрых. Наилучшим замедлителем нейтронов является *тяжелая вода* D₂O. Обычная вода при взаимодействии с нейтронами сама превращается в тяжелую воду.

Хорошим замедлителем является также графит, ядра которого не поглощают нейтронов. При упругом взаимодействии с ядрами дейтерия или углерода нейтроны замедляются до тепловых скоростей.

Критическая масса для обогащенного до 93,5 % по изотопу урана U²³⁵ для открытого шара – менее 50 кг; для шара с отражателем нейтронов – 15–23 кг (такой шар имеет диаметр всего около 13 см), для водного раствора урана – менее одного килограмма. Критическая масса для открытого шара из плутония-239 – 5,6 кг, для шара с отражателем – около 1 кг. Применение замедлителей нейтронов и специальной оболочки из бериллия, которая отражает нейтроны, позволяет снизить критическую массу до 250 г.

3.5. Выгорание ядерного топлива

Если при сжигании твердого топлива (уголь, торф, дрова) происходит полное сгорание вещества с образованием золы, которая затем выбрасывается, то в случае с ядерным топливом совсем иная картина. Она обусловлена тем, что задолго до полного физического израсходования делящегося изотопа на определенном временном этапе возникает необходимость прекращения его использования. Это связано с тем, что по мере выгорания U²³⁵ образуется U²³⁶ и ряд других элементов продуктов деления, которые поглощают нейтроны и интенсивность процесса деления падает (его называют «отравлением» или «ошлаковыванием» реактора). Иными словами «дрова становятся сырыми и перестают гореть». Поэтому ТВС из активной золы реактора извлекают и заменяют свежими ТВС. Извлеченные ТВС помещают в бассейны выдержки с водой для снижения радиоактивности, чтобы в последующем переделе на радиохимическом заводе извлечь оставшийся U²³⁵, содержание которого в отдельных случаях достигает 1,5 % масс.

Практический предел облучения природного или слабообогащенного урана соответствует глубине выгорания не более 10–30 % масс. В некоторых случаях глубина выгорания выше, но никогда не приближается к 100 %.

При оценке использования горючего в любом ядерном реакторе очень важной характеристикой является выгорание ядерного горючего.

Обычно под выгоранием понимается отношение числа выгоревших атомов к полному числу атомов. Если реактор работает на природном уране, в котором U^{235} содержится всего 0,714 %, то из этого количества делятся не все ядра U^{235} , а только часть из них, например 40 %. В этом случае выгорание составит 0,29 % общего числа атомов, или 2,9 кг на каждую тонну загружаемого урана.

В некоторых случаях выгорание удобно выражать числом актов деления в единице объема сердечника твэла (деление/см³) или же количеством тепла, выделенного за время облучения в единице массы загруженного ядерного горючего (Мвт·сут./т). Число молекул, содержащихся в 1 см³ вещества

$$N = \frac{Ap}{M},$$

где A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ молекула/моль); p – плотность вещества, г/см³; M – молекулярный вес вещества, г/моль. Таким образом, зная плотность и молекулярный вес горючего, легко установить, что выгоранию атомов на 1 % соответствует

$$\mu_0 = \frac{6,02 \cdot 10^{21} p}{M} \text{ делений в } 1 \text{ см}^3 \text{ смеси.}$$

Для горючего из дисперсионной смеси матрицы из неделящегося вещества и n об. % горючего выгоранию 1 ат. % будет соответствовать $\mu = 6,02 \cdot 10^{19} p/M$ делений в 1 см³ смеси, где p и M – плотность и молекулярный вес горючего, диспергированного в матрице.

Соотношение между числом делений в 1 см³ вещества, содержащего делящийся изотоп, и энергетическим выражением выгорания определяется

$$W = 3,7 \cdot 10^{-16} \frac{\mu}{p} [\text{I} \cdot \text{д} \cdot \text{н} \cdot \text{о} \cdot \text{д} \cdot \text{е} / \text{о}].$$

Приведенные выше соотношения позволяют оценивать выгорание в разных его выражениях для любых композиций горючего.

В реакторах на быстрых нейтронах некоторых зарубежных АЭС соотношение изотопов плутония в облученном ядерном топливе следующее (%):

²³⁹ Pu.....	75,5–89	²⁴¹ Pu.....	4,5–1,2
²⁴⁰ Pu.....	19,5–9,7	²⁴² Pu.....	0,5–0,07

В случае применения быстрых нейтронов изотопный состав плутония, накопившегося в твэлах, не создает особенных трудностей, так как ^{240}Pu является лучшим поглощающим материалом по сравнению с U^{238} , а ^{241}Pu — лучшим делящимся материалом по сравнению с U^{235} . Поэтому в энергетических реакторах глубина выгорания топлива определяется в зависимости от степени обогащения ядерного топлива плутонием и продуктами деления, поглощающими нейтроны.

3.6. Радиохимическая характеристика облученного ядерного топлива

Продукты деления, образующиеся при облучении делящегося материала тепловыми нейтронами, представляют собой элементы с массовыми числами от 72 до 161, т. е. от цинка и до диспрозия. Акт деления, как правило несимметричен. Вместо образования двух элементов приблизительно равной массы в действительности получают новые элементы с наиболее вероятным соотношением масс 2:3, например 93 и 140. Легкие и тяжелые продукты деления образуются в 99 % деления ядер. Общий вид зависимостей выхода продуктов деления как функции массового числа для U^{235} показан на рис. 3.3. Кривые симметричны по отношению к массовому числу, равному 117. В результате деления образуются две группы элементов — продуктов деления: легкие с массовыми числами от 72 до 110 и тяжелые с массовыми числами от 125 до 161. Симметричное деление ядра на два осколка с примерно равными массовыми числами (110–125) происходит крайне редко (не более 1 % случаев).

Только очень немногие продукты деления стабильны, остальные нестабильны и являются β -излучателями. Часто их распад сопровождается интенсивным γ -излучением. Периоды полураспада начальных ядер продуктов деления в большинстве случаев очень коротки. По мере распада последующие ядра становятся все более устойчивыми, т. е. их периоды полураспада возрастают. Таким образом, продукты деления дают начало радиоактивным цепочкам β -распада. В среднем каждая пара новых элементов, образующихся при делении, испытывая в среднем около пяти β -распадов, приводит к возникновению пяти–шести радиоактивных ядер с периодом полураспада, меньшим нескольких недель. При работе ядерного реактора в течение этого времени короткоживущие изотопы должны распадаться столь же быстро, как и образовываться при делении.

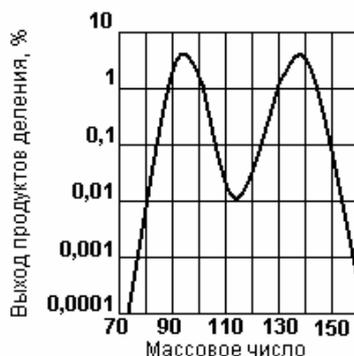


Рис. 11. Выход продуктов деления U^{235} на тепловых нейтронах

В результате деления ядер и последующего распада осколков в ядерном топливе образуется около 180 радиоактивных нуклидов. Периоды полураспада продуктов деления очень различны: от тысячных долей секунды до миллионов лет (например для Tc^{90}).

Каждому максимуму на кривых (рис. 11) соответствуют девять наиболее распространенных элементов: первому максимуму — нуклиды криптона, стронция, иттрия, циркония, ниобия, молибдена, технеция, рутения и родия (38,5 %); второму — нуклиды теллура, йода, ксенона, цезия, бария, церия, празеодима, неодима и самария (32,8 %). В сумме эти 18 элементов составляют 71,3 % общей массы продуктов деления. Это количество продуктов деления по массе очень близко к начальному количеству израсходованного U^{235} .

Типичный пример образования нуклидов, возникающих при делении ядра U^{235} , наглядно показан на рис. 12. В табл. 6 приведены характеристики относительно долгоживущих продуктов деления, образующихся при делении 1 кг U^{235} , которые имеют важное значение при переработке отработавшего в реакторе топлива. По массе они составляют примерно 70 % всех радиоактивных продуктов, образовавшихся при делении, и на них приходится 85 % общей β - и γ -активности ($\sim 650\,000$ Ки/кг, или $24 \cdot 10^{15}$ расп./с · кг).

Считается что продукты деления в среднем подвергаются трехкратному процессу радиоактивного распада, в основном сопровождающегося излучением β -частиц.

Общая радиоактивность ежегодно выгружаемого из энергетических реакторов отработавшего топлива (глубина выгорания $\sim 25000\text{--}30000$ МВ·сут/т) составляет десятки миллионов кюри. Например, суммарная радиоактивность (только по β -излучению) 116 ТВС ежегодной выгрузки (14 т по $U_{мет}$) из активной зоны реактора ВВЭР-440 при глубине выгорания 28000 МВт·сут/т спустя год пребывания в бассейне выдержки составляет $\sim 30 \cdot 10^6$ Ки ($1,1 \cdot 10^{18}$ расп./с).

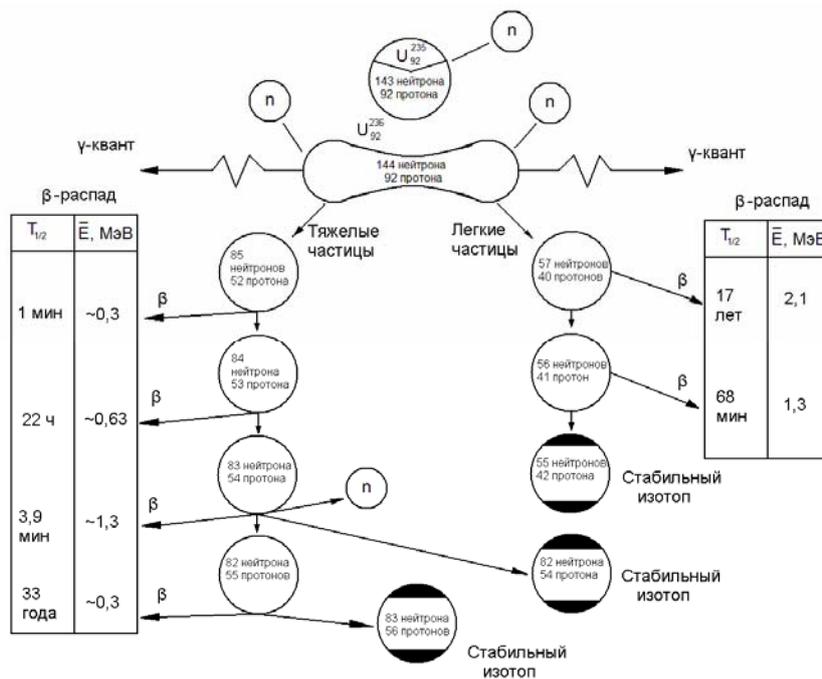


Рис. 12. Схема деления ядра U^{235} и радиационного распада продуктов деления U^{235} ($T_{1/2}$ – период полураспада; \bar{E} – средняя энергия β -частицы)

Таблица 6

Радиоактивность и примерный выход некоторых относительно долгоживущих продуктов деления при делении ядер 1 кг U^{235} (облучение в течение 300 сут, охлаждение – 100 сут)

Нуклид	Масса, г	Период полураспада $T_{1/2}$	β -активность, Ки ($3,7 \cdot 10^{10}$ расп./с)	γ -активность, Ки ($3,7 \cdot 10^{10}$ расп./с)
Kr ⁸⁵	4	10,3 года	500	—
Cs ¹³⁷	103	~33 года	6000	2500
Cs ¹³⁴		2,3 года		
Sr ⁹⁰	37	19,9 года	40000	—
Ru ¹⁰⁶	51	~1 год	20000	15000
Ce ¹⁴¹	93	279 сут	150000	15000
Редкоземельные элементы (Pm, Sm, Eu, Gd)	155	2,6 года (Pm) 7,3 года (Sm)	14000	—
Zr ⁹⁵	107	~65 сут	50000	—
Nb ⁹⁵	5	~35 сут	100000	100000
Y ⁹¹	20	~58 сут	50000	—
Xe ¹³³	130	~5,3 сут	—	—

Количество продуктов деления зависит от типа реактора и вида топлива и может составлять до 50 % и свежих загруженных. Например, в 1 т выгруженного из реактора ВВЭР-440 содержится ~950 кг U^{238} , до 12 кг U^{235} и около 6,5 делящихся изотопов Pu^{239} и Pu^{241} . Естественно, такие ценные «отходы» необходимо использовать в ЯТЦ.

Уместно отметить, что количества ОЯТ, подлежащее переработке на радиохимическом заводе для АЭС электрической мощностью 1000 МВт для реакторов ВВЭР составит 20–30 т/год, для реакторов РБМК ~50 т/год.

3.7. Системы безопасности ядерных энергетических установок

Для обеспечения радиационной безопасности на современных атомных станциях существует система из шести барьеров безопасности:

- Делящийся материал находится в виде спрессованных и спеченных топливных таблеток.
- Герметичные оболочки ТВЭЛов из цирконий-ниобиевого сплава.
- Котёл атомного реактора, с толщиной стальной стенки 16 мм.
- Бетонная шахта, в которой находится котёл атомного реактора.
- Стальная оболочка, которой изнутри покрыто помещение, в котором находится атомный реактор.
- Бетонная оболочка помещения толщиной более 1м, которая защищает атомный реактор от землетрясений, падения самолёта, авиабомбы и других внешних разрушающих факторов.
- Радиоактивные вещества могут в заметном количестве попасть в окружающую среду только в том случае, если они преодолеют все шесть барьеров.
- Крупнейшая вероятная авария (КВА) на атомной станции – разгерметизация первого контура. При этом предохранительная стальная оболочка (барьер 5) заполняется перегретым паром. Автоматически регулирующие стержни опускаются в реактор и прерывают цепную реакцию, а из аварийных емкостей поступает вода для охлаждения системы. Авария ликвидируется.

4. ТЕХНОЛОГИЯ НЕОБОГАЩЁНОГО УРАНА

4.1. Оксиды урана

Оксиды урана – это важные промежуточные соединения, к которым предъявляются строгие требования по качеству. Они, также, являются основным товарным продуктом определяющим стоимость урана на мировых рынках. В технологии используется три оксида урана UO_2 , U_3O_8 и UO_3 .

4.1.1. Физико-химические свойства оксидов урана

Диоксид урана UO_2 . ПДК = 0,015 мг/м³. Тёмно-коричневые кристаллы, $t_{пл} = 2850$ °С, $t_{кип} = 3450$ °С. Не растворим в воде.

Диоксид урана имеет два неспаренных электрона, это объясняет его сильные парамагнитные свойства. При температуре 150–250 °С диоксид урана присоединяет кислород – подокисляется до состава $UO_{2,25}$. Плотность диоксида – 10,96 г/см³, необходимо отметить, что среди прочих оксидов урана – UO_2 обладает максимальной плотностью.

Диоксид урана имеет характер основания. Разбавленная серная и соляная кислота действуют на диоксид урана слабо; однако он растворим в концентрированных кислотах, скорость растворения можно значительно увеличить добавлением фтор-иона. Азотная кислота переводит диоксид урана в нитрат уранила.

Существует множество способов получения диоксида урана. Возможно восстановление закиси-окиси или триоксида урана водородом, аммиаком, солями аммония, метаном и природным газом.

Можно сформулировать, два важнейших свойства диоксида урана:

- 1) UO_2 содержит уран в четырёхвалентной форме, что позволяет без предварительного восстановления получать тетрафторид урана;
- 2) UO_2 обладает максимальной плотностью, что позволяет использовать его в качестве ядерного горючего.

Триурана октаоксид U_3O_8 (закись-окись урана). ПДК = 0,075 мг/м³. Тёмно-зелёные кристаллы, $t_{\text{разл}} = 1500$ °С. Не растворим в воде. Весовая форма при количественном определении урана.

Триурана октаоксид можно получить прокаливанием почти любого соединения урана при температуре 450–900 °С. Прокаливание солей урана, содержащих щелочные и щелочно-земельные элементы, не позволяет получить чистую закись-окись, вследствие образования устойчивых уранатов этих элементов.

Молекулярное строение U_3O_8 до конца не выяснено, что не позволяет судить о валентности урана в этом соединении. Существует предположение, что U_3O_8 состоит из механической смеси диоксида и триоксида урана – $2UO_3 \cdot UO_2$, позднее было предложена новая формула – $UO_3 \cdot U_2O_5$.

Цвет U_3O_8 может меняться от зелёного до чёрного, он зависит частично от состава исходной смеси, но в основном от условий приготовления оксида. Прокаливанием соединений урана при низких температурах 450–650 °С образуется тёмно-зеленый порошок. Восстановлением триоксида урана или высокотемпературным прокаливанием получают порошок чёрного цвета.

Чёрная закись-окись урана обладает повышенной химической стойкостью. Из зелёной закиси-окиси урана в токе кислорода можно получить триоксид урана, чёрная закись-окись таким образом не окисляется. Прокаленная (чёрная) закись окись урана не реагирует с разбавленными серной и соляной кислотой. Концентрированная серная кислота растворяет U_3O_8 с образованием $U(SO_4)_2$ и UO_2SO_4 . Азотная кислота растворяет и окисляет закись-окись урана с образованием уранилнитрата.

При прокаливании закиси-окиси урана при температуре выше 1000 °С она восстанавливается до диоксида урана, однако при остывании на воздухе полученный диоксид урана снова переходит в U_3O_8 .

Основным свойством закиси-окиси урана является то, что она получается при прокаливании практически любого соединения урана, кроме соединений с щелочными и щелочноземельными металлами; также закись-окись является весовой формой, т. е. после прокалывания соли урана и взвешивании полученной закиси-окиси можно судить о содержании урана в исходной смеси.

Триоксид урана UO_3 . ПДК = 0,075 мг/м³. Кристаллическое или аморфное вещество ярко жёлтого цвета. Реагирует с водой.

Триоксид урана – это промежуточный продукт в производстве чистых солей урана. Аморфный триоксид урана можно получить: 1) про-

каливанием перекиси урана; 2) разложением оксалата уранила и шестиводного уранилнитрата; 3) электролизом растворов уранила; 4) дегидратацией его гидратов. Кристаллическая форма триоксида урана может быть получена окислением закиси-оксида урана при температуре 450–750 °С в токе кислорода. Триоксид урана гигроскопичен и во влажном воздухе превращается в гидроксид уранила. Нагреванием гидрата триоксида до 400 °С можно снова получить триоксид урана. Нагревание триоксида урана в интервале 520–600 °С дает соединение состава $UO_{2,9}$, дальнейшее нагревание до температуры 600 °С позволяет получить U_3O_8 .

Для триоксида урана характерны реакции восстановления. Водород, аммиак, углерод, щелочные и щелочно-земельные металлы восстанавливают триоксид урана до диоксида. Чем более крупнокристаллическим является триоксид урана, тем больше размер кристаллов полученного из него диоксида урана. При пропускании смеси газов HF и NH_3 образуется тетрафторид урана, т. е. триоксид сначала восстанавливается аммиаком до диоксида, а затем диоксид фторируется до тетрафторида. UO_3 обладает амфотерными свойствами. С кислотами он реагирует как основание, образуя окрашенные в желтый цвет соли уранила, обычно хорошо растворимые в воде. С сильными основаниями триоксид урана даёт практически нерастворимые в воде соли урановой кислоты.

4.1.2. Промышленное производство триоксида урана из растворов уранилнитрата

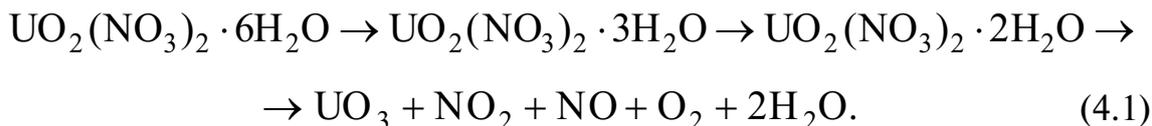
В технологии реализовано два метода денитрации: «сухой» и «мокрый», т. е. метод без непосредственного использования водных растворов и осадительный метод соединений урана из растворов. В обоих случаях в качестве исходных продуктов используют растворы уранилнитрата после их экстракционной очистки. Это растворы $UO_2(NO_3)_2$ из природного или регенерированного урана. Конечным продуктом является UO_3 или U_3O_8 .

Сухой метод. Этот метод реализован и эксплуатируется на всех заводах крупнейших зарубежных фирм. Его суть заключается в денитрации водного раствора уранилнитрата гексагидрата — $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (УНГ) в аппарате — денитраторе при повышенных температурах. Схема процесса сухой денитрации приведена на рис. 13.



Рис. 13. Структурная схема процесса «сухой» денитрации

Механизм процесса сухой денитрации следующий:



Это прозрачная жидкость, которая становится твердой при температуре ниже 60 °С, затем плавится до сиропообразного состояния в собственной кристаллизационной воде. Тригидрат образуется при 113 °С, а дигидрат – при 189 °С (рис. 14).

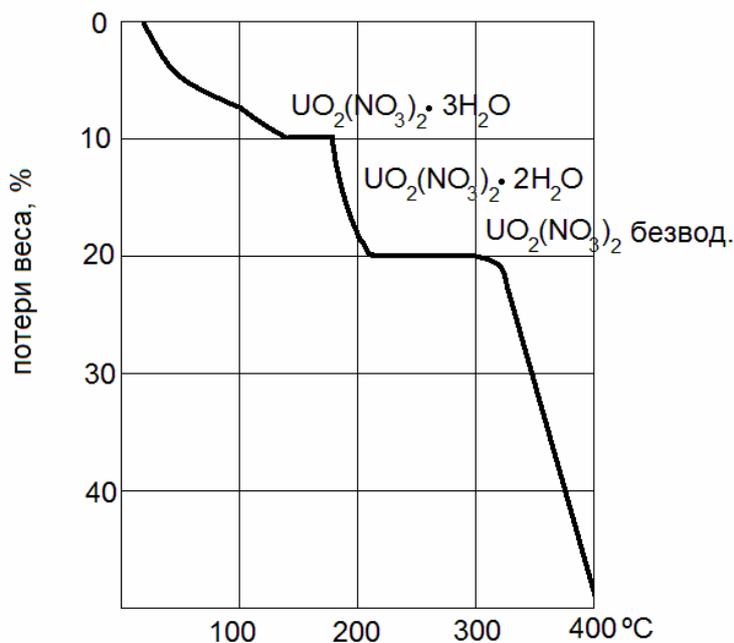


Рис. 14. Равновесное разложение УНГ в зависимости от температуры

На практике трудно получить UO_3 свободную от нитратного азота, поэтому требуется гидротация водой, затем дегидротация паром при 120 °С, далее прокалка при 400 °С и выше, которая ведет к образованию U_3O_8 по реакции (4.1). Оптимальной температурой разложения считают 400 °С, т. к. выше 430 °С начинает отщепляться кислород.



Исторически аппаратное оформление прошло все стадии от периодического малоинтенсивного процесса к непрерывному высокоинтенсивному процессу. В периодическом процессе использовались чугунные чаны с мешалкой, затем горизонтальные цилиндрические со скребковой мешалкой и, наконец, высокоинтенсивные аппараты кипящего слоя. Схема аппарата приведена на рис. 15.

Аппарат оборудован внешними и внутренними электронагревателями для подвода большего количества тепла при обезвоживании УНГ.

Перед пуском в аппарат загружают неподвижный слой UO_3 порошка, который далее переводят в псевдооживленное состояние (кипящий слой) нагретым сжатым воздухом. Затем включают подачу-впрыск УНГ через форсунки в интенсивно перемешиваемый кипящий слой. Денитрация УНГ проходит на поверхности твердых частиц, которые непрерывно разгружаются через переточную трубу. Частицы UO_3 с диаметром 150–200 мкм имеют луковичное строение.

Аппарат диаметром 250 мм и высотой 900 мм имеет производительность 500–700 кг/час. Качество получаемого UO_3 : UO_3 – 99,4, NO_3^- – 0,5, H_2O – 0,15, U_3O_8 – 0,1 % масс.; примеси-продукты коррозии аппаратуры: Fe – 0,002...0,005, Cr – $2...5,4 \cdot 10^{-4}$, Ni – $1...10 \cdot 10^{-4}$ % масс.

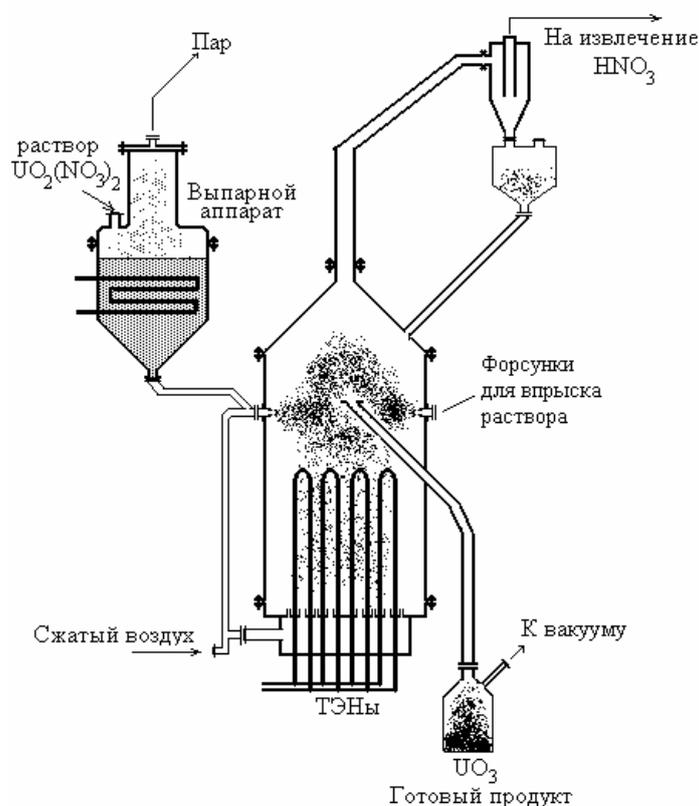


Рис. 15. Аппарат кипящего слоя для получения триоксида урана

Для упаривания используют вертикальные трубчатые аппараты обогреваемые внутренними паровыми змеевиками. Начальная концентрация от 90 г/л по урану. Концентрацию упаривающегося раствора определяют по температуре кипения, так температура кипения раствора содержащего 1500 г/л урана – 143 °С. Во избежание кристаллизации раствора все трубопроводы обогреваются паром. Упаренный раствор подается на вторую стадию. Денитрация производится в реакторе кипящего слоя. Раствор подаётся в аппарат под давлением и распыляется при помощи форсунки. Кипящий слой предварительно создаётся из частиц триоксида урана; по мере термического разложения уранилнитрата вновь образующийся триоксид урана постепенно заменяет первоначально загруженную. Таким образом, порошок триоксида урана необходим только для пуска установки.

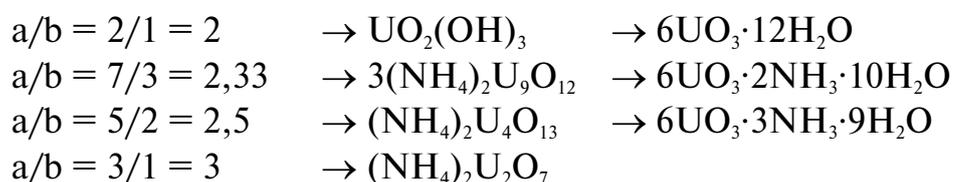
К преимуществу рассмотренного способа получения триоксида урана можно отнести простоту процесса и отсутствие вспомогательных реактивов. Недостатками метода является плохой контроль за размерами кристаллов.

4.1.3. Производство закиси окиси урана

Октаоксид триурана (закись-окись) удобно получать термическим разложением полиуранатов аммония при температуре выше 600 °С. К полиуранатам аммония относят класс соединений урана с общей формулой $(\text{NH}_4)_x\text{U}_y\text{O}_z$. Получают полиуранаты аммония осаждением из раствора уранилнитрата по реакции:



Причем природа получаемого осадка зависит от соотношений исходных компонентов, т. е. от отношения a/b :



При действии аммиака на соли уранила выделяется осадок переменного состава – полиуранат аммония. Наиболее пригоден к использованию ПУА состава $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ он представляет собой крупные, хорошо фильтрующиеся, кристаллы.

Процесс денитрации УНГ сухим способом можно также проводить не только в аппаратах кипящего слоя, но и в пламенном реакторе,

где необходимое для разложения УНГ тепло подводится к факелу путем сжигания природного газа, или в плазмотронах с электродуговым или высокочастотным разрядом. Однако все «сухие» методы из-за большой эндотермичности процесса ($\Delta H_{573} = 590$ КДж/моль) встречают трудности в промышленной эксплуатации из-за высокой энергоемкости, т. к. требуют постоянного подвода большого количества тепла.

В отличие от «сухих», «мокрые» методы наиболее экономичные и дают лучший качественный продукт.

В основе «мокрых» методов лежит технология осаждения из нитратных растворов полиуранатов аммония (ПАУ) аммиаком, АУТК растворами соды, возможно также осаждения пироксида, оксалата 4- и 6-валентного урана, прокалка которых (после обезвоживания) при температуре 600–800 °С позволяет получить U_3O_8 , а в восстановительной атмосфере UO_2 .

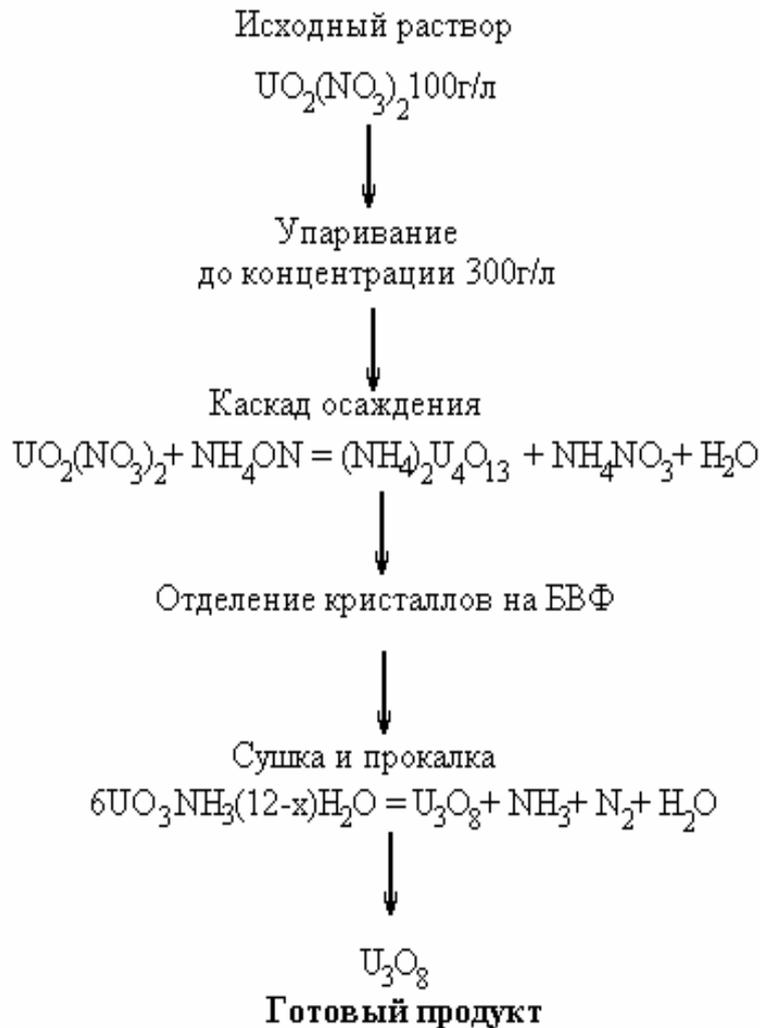


Рис. 19. Технологическая схема получения закиси-окиси урана

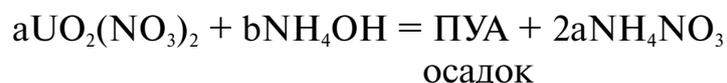
Далее вкратце остановимся на технологии «мокрой» денитрации, реализованной на одном из предприятий России.

Схема состоит из двух основных стадий: стадии осаждения ПУА аммиаком с последующей фильтрацией осадка на барабанном вакуумном фильтре. Далее осадок с влажностью 14–21 % направляют в двухзонную сушильную печь, где при температурах 200 °С, затем 400 °С удаляется основная масса влаги и затем в прокалочную печь. В этой печи при температуре 600–800 °С окончательно удаляется кристаллизационная влага, а также строго нормируемый аммонийный и нитратный азот или аммиачная селитра.

Последовательность всех технологических операций не нуждается в подробном описании. Они просты и понятны, как это видно из рис. 19. Отметим лишь основные технологические параметры.

Исходный раствор $UO_2(NO)_2$ с концентрацией по U – 250–350 г/л поступает в транспортных емкостях. Осаждение ведут в непрерывном режиме в реакторах с мешалками емкостью 5 м³ с паровыми рубашками при 60 °С. На 1-й стадии осаждается около 98–99 % U, на 2-й стадии остальное количество.

Условия осаждения влияют на физические характеристики ПУА (насыпную массу, средний размер кристаллов и т. п.) и соответственно получаемых из них оксидов урана. В основе процесса осаждения лежит реакция



Основная задача при осаждении – не допустить агломерации частиц, структура которых остается и после прокаливания. Наилучшими свойствами при этом обладает уранат состава $(NH_4)_2U_4O_{13}$ по реакции.

Поддерживать данное соотношение можно по значению величины рН. Его оптимальное значение около 6. Увеличение рН приводит к труднофильтруемым осадкам и препятствует отмывке от NH_4NO_3 .

Технологическая цепочка состоит из трёх отделений: упаривание уранилнитрата, осаждения полиураната аммония, сушки и прокали ПУА до закиси-окиси урана.

1) Отделение упаривания уранилнитрата.

Раствор $UO_2(NO_3)_2$ с начальной концентрацией 100 г/л упаривается в выпарном аппарате до концентрации 300 г/л. После упаривания раствор необходимо поддерживать в подогретом состоянии, во избежание кристаллизации. Выпарной аппарат снабжен теплообменником, для конденсации освобожденной воды.

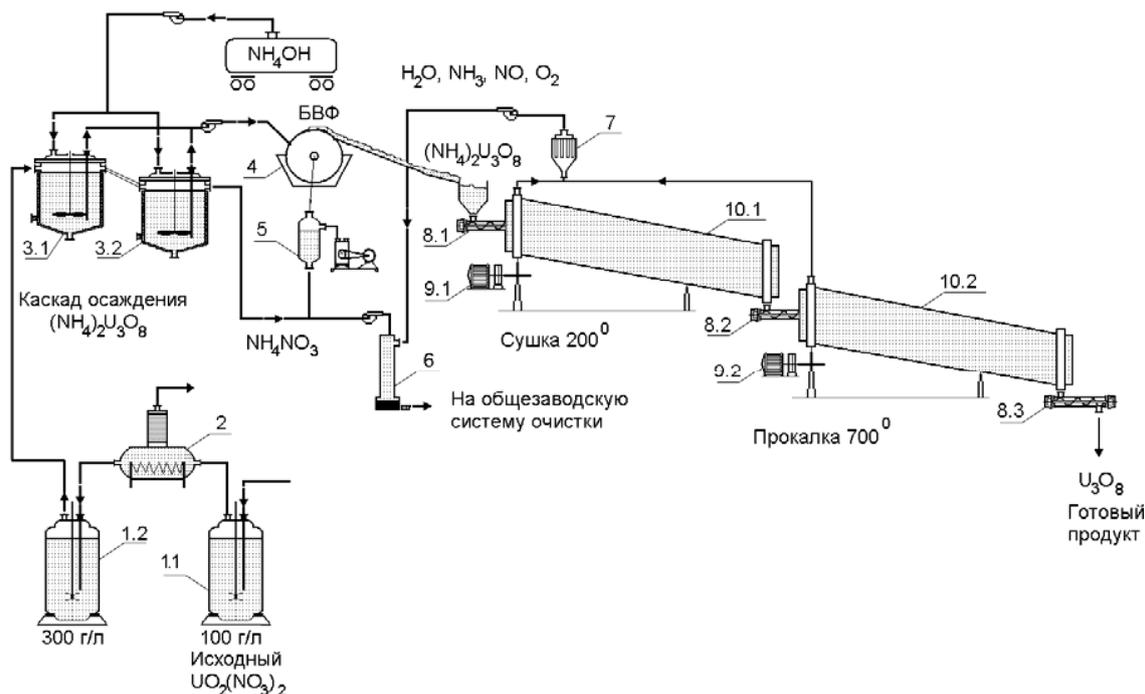


Рис. 15. Аппаратурно-технологическая схема производства U_3O_8 :

1.1 – емкость с исходным раствором уранилнитрата, 1.2 – емкость с упаренным раствором уранилнитрата; 2 – выпарной аппарат; 3.1, 3.2 – каскад осаждения, 4 – барабанный вакуумный фильтр; 5 – переливной ресивер; 6 – абсорбер; 7 – фильтр отходящих газов; 8.1, 8.2, 8.3 – шнековые дозаторы; 9.1, 9.2 – приводы вращающихся печей; 10.1, 10.2 – барабанные вращающиеся печи

2) Отделение осаждения.

Упаренный и подогретый раствор подаётся на каскад осаждения. Каскад состоит из двух основных аппаратов. В первом осаждаётся более 90 % урана, второй служит для доосаждения. Температура в аппаратах поддерживается на уровне 60°C паровыми рубашками. Осаждение ведут путём приливания раствора аммиака NH_4OH . Чем ниже скорость подачи аммиака и интенсивнее перемешивание, тем более плотным получается диуранат аммония, тем выше насыпной вес конечных оксидов урана. После осаждения осветлённый раствор NH_4NO_3 с верхней части реакторов, а пульпа содержащая осадок полиураната аммония идет на отделения от остатков влаги на барабанный вакуумный фильтр.

3) Отделение сушки и прокаливания ПУА до закиси-окси урана.

После отделения полиураната аммония на барабанном вакуумном фильтре от жидкости, влажные кристаллы поступают на сушку. Сушка производится при температуре $150\text{--}180^\circ\text{C}$, необходимо отметить что при температуре 200°C , полиуранат начинает разрушаться с выделением окислов азота и образованием триоксида урана. Сушку проводят в

барабанной вращающейся печи. После сушильной печи обезвоженный полиуронат аммония попадает в прокалочную печь, где происходит полное разложение полиураната аммония до закиси-окиси урана. Температура в прокалочной печи поддерживается в пределах 650–700 °С. Обе печи снабжены системой отдува газообразных продуктов.

При сушки и прокалки ПУА образуются смеси газов: пары воды, аммиак, оксиды азота. Все эти газы отдуваются из печей и поступают на мокрый абсорбер, где происходит их растворение в растворе нитрата аммония. Нитрат аммония поступает в абсорбер с реакторов осаждения.

Основной недостаток рассмотренной схемы получения закиси-окиси урана является утилизация большого количества растворов нитрата аммония загрязнённого ураном.

К положительным качествам схемы можно отнести большую производительность, непрерывность процесса, возможность регулирования размеров кристаллов и насыпной вес закиси-окиси урана.

5. ТЕХНОЛОГИЯ ФТОРИДОВ УРАНА

Уран очень активно реагирует со всеми галогенами и образует множество простых и сложных соединений, но практическое значение в технологии имеют только пять бескислородных фторидов (табл. 7)

Таблица 7

Основные промышленные фториды урана

Соединение	Цвет	Содержание урана, %	Отношение F/U
UF ₄	зеленый	75,8	4
U ₄ F ₁₇	черный	74,7	4,25
U ₂ F ₉	черный	73,6	4,5
UF ₅	бело-голубой	71,5	5
UF ₆	бело-желтый	67,7	5

Главные из них – UF₄ и UF₆, оставшиеся – промежуточные фториды с собственной кристаллической решеткой, образуются при фторировании UF₄ элементарным фтором до UF₆.

Кроме них во фторидной технологии на разных переделах имеют дело и с кислород содержащими фторидами – это оксофториды UOF₂, UOF₄ серого цвета и UO₂F₂ – светло-желтый уранилфторид.

5.1. Технология тетрафторида урана

UF₄ – кристаллическое вещество с рентгеноскопической плотностью 6,7 г/см³, температура плавления – 1036 °С, имеет различный насыпной вес от 1,5 до 3,5 и зависит от способа получения, нелетуч, устойчив на воздухе до 200 °С далее гидролизуеться влагой воздуха. Способен к комплексообразованию с фторидами практически всех элементов. Промышленное значение имеет NH₄UF₅ – аммоний уран пентафторид.

Температура плавления UF_4 + 960 °С, температура кипения + 1730 °С. Растворимость тетрафторида урана в воде очень мала, при температуре 25 °С она достигает 24 мг/л, с ростом температуры растворимость незначительно увеличивается и при 60 °С достигает величины 95 мг/л. Лучший растворитель для UF_4 – дымящая хлорная кислота $HClO_4$. Кристаллогидрат $2UF_4 \cdot 5H_2O$ в результате высушивания на воздухе при 100 °С переходит в моногидрат $UF_4 \cdot H_2O$. Полное обезвоживание можно достигнуть при 400 °С в атмосфере водорода или фтороводорода.

UF_4 – важный промежуточный продукт для синтеза UF_6 и U металлического кальций или магнитермическим методом.

Все технологические методы получения UF_4 делятся на три группы:

1. «Мокрые» или водные – осаждение из серно- или солянокислых растворов U^{4+} с помощью растворов HF с последующими операциями фильтрацией осадка, сушкой и прокалкой.
2. «Полусухие» – газовое восстановление оксидов урана водородом или термическое разложение аммонийных солей уранила в восстановительной атмосфере с последующей обработкой UO_2 растворами плавиковой кислоты.
3. «Сухие» – газовое восстановление оксидов водородом до UO_2 с последующим их взаимодействием с газообразным фтороводородом.

Все эти методы так или иначе связаны с восстановлением U^{6+} до U^{4+} предварительным или попутным.

5.1.1. Мокрый метод получения тетрафторида урана

Мокрый метод получения тетрафторида урана включает в себя три основные стадии:

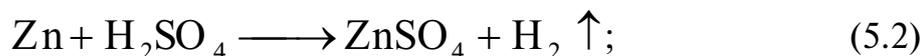
- восстановление шестивалентного урана до четырёхвалентного: $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$;
- гидрофторирование: $U(SO_4)_2 + 4HF \rightarrow UF_4 + 2H_2SO_4$;
- сушка и обезвоживание кристаллогидратов UF_4 .

Рассмотрим несколько методов восстановления четырёхвалентного урана.

В химических способах восстанавливающей средой являются неокислительные растворы сернокислого или солянокислого уранила. В качестве восстановителя используют Zn в виде амальгамы, Fe в виде стружки (скрап), Al в виде пудры, SO_2 в присутствии катализатора ионов Cu^{+2} , сероводорода, хлорида олова $SnCl_2$. Для примера приведем химические реакции:



механизм восстановления через H_2 .



Это наиболее экономичный способ. Здесь на 1 кг U расходуется 0,3 кг Fe-стружки.

Аналогично протекает реакция с Al. Их общий недостаток — загрязнение металлами восстановителя. Аппаратурное оформление — вертикально колонные колонны с ложным дном, где располагается неподвижная насадка восстановителя, через который прокачивается раствор $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$.

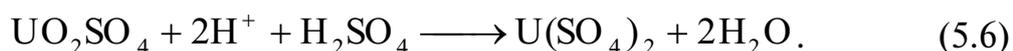
Электрохимические методы. Одним из способов восстановления сульфата уранила до сульфата урана является электрохимическая реакция.

В электрохимическом способе восстановление U^{+6} до U^{+4} происходит в электролизных ваннах.

Механизм восстановления на катоде:

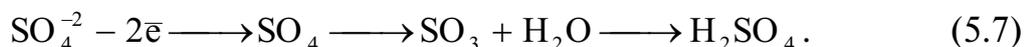


или



Из-за того, что часть атомарного H^+ на катоде снова рекомбинируется в молекулярный H_2 , то выход по току не может быть высоким, а затраты электроэнергии не могут быть выше теоретических.

Механизм восстановления на аноде



Для предотвращения выпадения $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ в осадок ввиду его малорастворимости к раствору добавляют комплексообразователи — ионы NH_4^+ и F. Схема электролизной ванны приведена на рис. 16.

Водный раствор сульфата уранила пропускают через электролизную ванну, на выходе из которой получают сульфат урана. Анодом служит крышка ванны, катодом корпус. Одним из недостатков этого способа является загрязнение раствора сульфатом свинца, образованным в результате растворения свинцовых анодов.

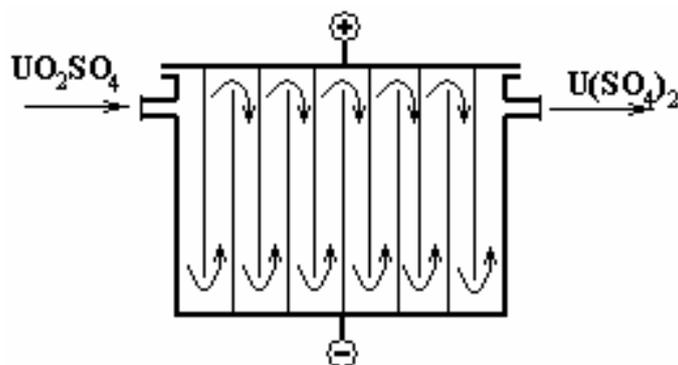


Рис. 16. Электрохимическая ванна для восстановления сульфата уранила до сульфата урана

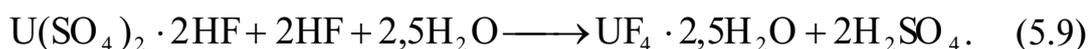
Корпус ванны выполнен из листового свинца, коррозионноустойчивого в сернокислотной среде, с 20 поперечными перегородками, т. н. электролизными ячейками, которые выполняют роль катода. В каждую ячейку помещен анод в чехле из полихлорвениловой пористой ткани для изоляции раствора от атомарного кислорода. Сбоку аноды электроизолированы от корпуса винипластовыми вставками.

Верхняя крышка имеет наклон к выходному штуцеру, что обеспечивает движение раствора самотеком.

Режимы электролиза: концентрация урана 60–70 г/л, температура 60 °С, напряжение на ячейке – 3,5 вольта, сила тока на ванне 2000 А. Выход по току – 60 %, степень восстановления – 98 %. Габариты ванны – h – 2,5 м, H – 1,5 м, S – 1 м. Количество ванн и технологических линий определяется производительностью завода.

Восстановленный раствор $U(SO_4)_2$ направляется далее на стадию осаждения UF_4 , которое производят в каскаде из двух гуммированных пятикубовых редукторов с мешалками с паровыми рубашками. Осаждение ведут 40 % плавиковой кислотой.

Механизм осаждения. При добавлении к раствору 2 молей HF выпадает высший кристаллогидрат $UF_4 \cdot H_2O$.



Осадок состоит из крупнозернистых зеленых кристаллов иглообразной формы.

Технологические параметры: температура – 90...100 °С, избыток HF 10 % от стехиометрического. При температуре менее 90 °С осадок бывает объемным, студенистым и плохо фильтруется. Поэтому фильтрацию на БВФ ведут в горячем состоянии.

Сушка и прокалка UF_4 проводится в две стадии в печах при разных температурных режимах. В начале для удаления гигроскопической влаги при $105...110\text{ }^\circ\text{C}$ не более, а затем кристаллизационной при $400...450\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере H_2 , а для полного подавления гидролиза необходимо присутствие газообразного HF .

Возможные реакции гидролиза UF_4 при сушке в атмосфере воздуха



Суммарная реакция



На рис. 17 и табл. 8 предоставлена термогравиметрическая диаграмма гидратации UF_4 от температуры и его состав, которые наглядно иллюстрируют влияние гидролиза на качество конечного продукта.

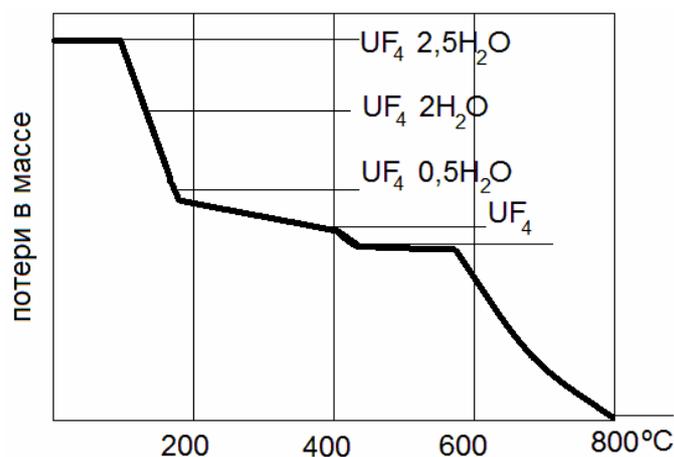


Рис. 17. Термогравиметрическая диаграмма сушки UF_4 в кислотной атмосфере

Таблица 8

Концентрация H_2O и UO_2F_2 в UF_4 в зависимости от температуры в атмосфере воздуха

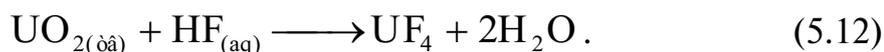
$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$H_2O, \text{ \% масс}$	$UO_2F_2 \text{ \% масс}$
25	12,3	0,4
130	11,6	0,88
220	5,5	1,78
310	2,2	3,0
410	0,23	27,2

Отдельно отметим, что в отечественной «мокрой» технологии UF_4 в качестве осадителя использовался бифторид аммония NH_4HF_2 . При этом UF_4 образует два кристаллогидрата $NH_4UF_5 \cdot H_2O$ и $NH_4UF_5 \cdot 0,5H_2O$ хорошо фильтруемые с минимальным количеством кристаллизационной влаги. Кроме того, при осаждении двойной соли достигается очистка от таких примесей как Al, Fe, Cu, Mn, V, Co, Ni, Mo и др. от 30 до 5000, являясь очень существенной финишной стадией.

Неизбежное появление маточного раствора – один из существенных недостатков данного процесса.

Существует т. н. полусухой метод получения тетрафторида урана. На первой стадии, которого получают диоксид урана. Гидрофторирование двуокиси урана плавиковой кислотой осуществляют в пульпе, состоящей из двуокиси урана и 40%-й плавиковой кислоты, с использованием реактора с мешалкой или каскада таких реакторов. Образующийся $UF_4 \cdot 0,75H_2O$ в виде густой пульпы направляют на фильтрацию, промывку, сушку и прокаливание до безводной соли.

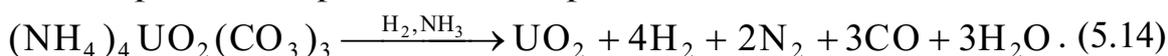
Порошкообразный UO_2 растворами 40 % плавиковой кислоты по реакции



Порошок UO_2 получают по «мокрой» технологии. Вначале осаждением ПУА или АУТК, затем фильтрацией осадков с последующей прокалкой в восстановительной атмосфере. Основные химические реакции:



далее термическое разложение в прокалочной печи:



Главное отличие этого способа от «мокрого» – нет необходимости в отдельной стадии восстановления U^{+6} в U^{+4} .

Наиболее медленной стадией в этой технологии является реакция (5.12), поскольку скорость процесса лимитируется диффузией молекул HF из раствора через поверхностный слой образующегося твердого UF_4 . Это типичный механизм самотормозящегося процесса. В связи с этим избыток HF от стехиометрического 20 %.

Кристаллогидраты направляют для сушки в барабанные печи. Затем идет операция прокаливания. Обезвоживание соли ведут в две стадии: основную массу воды удаляют при сравнительно низкой температуре (250 °С), а окончательное обезвоживают при 500–600 °С в токе H_2 .

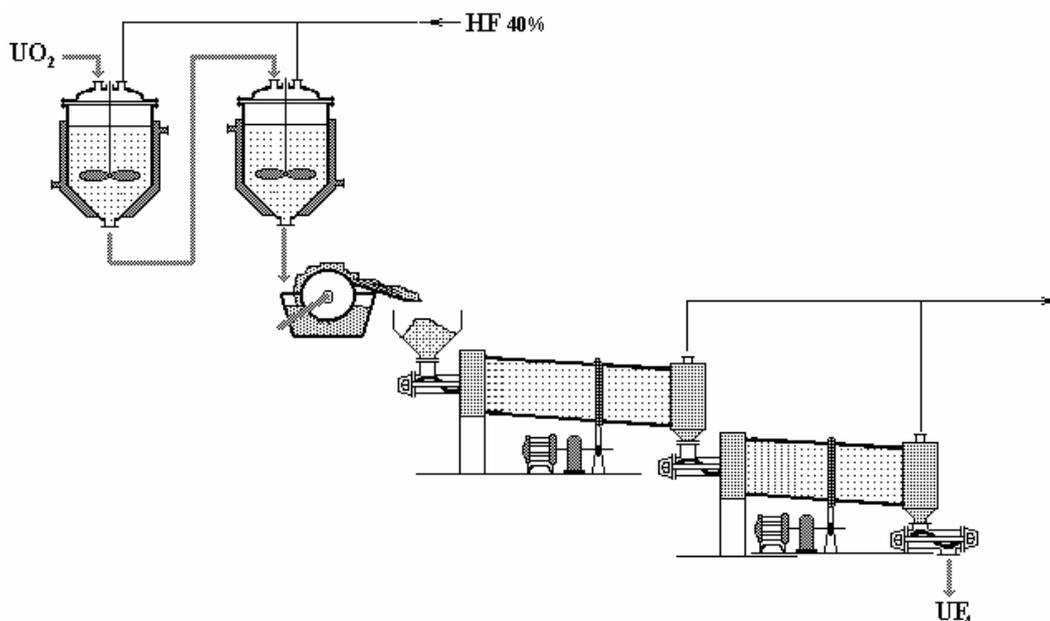


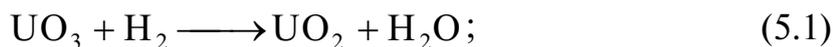
Рис. 18. Аппаратурная схема полусухого метода получения тетрафторида урана

5.1.2. Сухой метод получения тетрафторида урана

«Сухие» методы в технологии UF_4 нашли широкое применение на заводах всех западных зарубежных фирм ввиду большого дефицита высокочистой воды, имея ввиду ее расход на получение десятков тысяч тонн UF_4 . Суть методов лежит в двухстадийном процессе: вначале восстановление оксидов урана до диоксида с последующей его обработкой фтороводородом.

Высокотемпературная прокалка UO_3 или U_3O_8 на воздухе при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ дает продукт состава $UO_{2,61} - UO_{2,64}$, более высокой степени отщепления кислорода в этих условиях добиться невозможно. Поэтому применяют восстановление газообразными реагентами. Можно использовать H_2 , CO , NH_3 . С термодинамической точки зрения наилучшие показатели имеют CO и NH_3 , но их на практике не применяют т. к. кинетика их взаимодействия с оксидами намного хуже чем для H_2 .

В табл. 9. приведены основные термодинамические параметры для реакций восстановления (5.1) и (5.2).



Расчет термодинамических характеристик можно осуществить по известной методике [Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций].

$$\Delta H_{298}^{\circ} = n_i \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{Д.Д.} - n_i \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{ÈÑÖ.Á.};$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = n_i \sum \Delta S_{298}^{\circ} \text{Д.Д.} - n_i \sum \Delta S_{298}^{\circ} \text{ÈÑÖ.Á.};$$

Температурные зависимости энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, натурального логарифма константы равновесия рассчитываются с использованием справочных значений высокотемпературных составляющих энтальпии:

$$\Delta H_{\dot{\circ}}^{\circ} = n_i \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{Д.Д.} - n_i \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{ÈÑÖ.Á.}$$

$$+ \left[n_i \sum (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{Д.Д.}} - n_j \sum (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{ÈÑÖ.Á.}} \right]$$

высокотемпературные составляющие энтропии:

$$\Delta S_{\dot{\circ}}^{\circ} = n_i \sum \Delta S_{298}^{\circ} \text{Д.Д.} - n_i \sum \Delta S_{298}^{\circ} \text{ÈÑÖ.Á.}$$

$$+ \left[n_i \sum (S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})_{\text{Д.Д.}} - n_j \sum (S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})_{\text{ÈÑÖ.Á.}} \right]$$

$$\Delta G_{\dot{\circ}}^{\circ} = \Delta H_{\dot{\circ}}^{\circ} - \Delta S_{\dot{\circ}}^{\circ} \cdot T$$

$$\ln K_{\text{Д,}\dot{\circ}} = -\frac{\Delta G_{\dot{\circ}}^{\circ}}{R \cdot 298}.$$

где $\sum n_i H_{\text{исх}}^{\circ}$ и $\sum n_i H_{\text{пр}}^{\circ}$ и $\sum n_i S_{\text{исх}}^{\circ}$ и $\sum n_i S_{\text{пр}}^{\circ}$ – сумма энтальпий и энтропии продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов при температуре 298К, $(H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})$ и $(S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})$ – высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии исходных веществ и продуктов реакции.

Таблица 9

Расчетные значения ΔH_m , ΔG и $\lg K_p$ для реакций (5.1) и (5.2) в зависимости от температуры

Реакции	Значения, кДж/моль	T, К					
		298	400	600	800	1000	1200
5.1	$-\Delta H_T$	141,8	142,0	144,6	146,5	147,6	148,1
	$-\Delta G$	177,6	109,1	91,7	73,8	55,5	37,2
	$\lg K_p$	47,5	32,8	18,4	11,1	6,7	4,4
5.2	$-\Delta H_T$	94,9	96,0	98,3	100,5	102,7	104,8
	$-\Delta G$	78,5	72,7	60,4	47,5	33,9	20,0
	$\lg K_p$	31,7	21,8	12,1	7,1	4,1	2,0

Из данных табл. 9 следует: во первых – условия протекания реакции (5.1) (судя по значениям ΔG) более благоприятны чем для реакции (5.2), во-вторых – процессы восстановления для обеих реакций высокоэкзотермичны, вследствие чего необходимо обеспечить условия теплоотвода из реакционной зоны и в-третьих – ΔG слабо зависит от температуры, но ее значения $\lg K_p$, поэтому нет термодинамических ограничений для ее осуществления. Иными словами полнота протекания процесса будет лимитироваться только ее кинетикой.

Что же касается кинетики процесса, то не вдаваясь в подробности анализ экспериментальных данных можно однозначно утверждать, что из трех главных кинетических факторов (исходя из кинетического уравнения в общем виде $-dC_{H_2}/d\tau = k_c F C_{H_2}$) – температура (не более 600 °С), концентрация (парциальное давление) водорода (даже 100 %) избыток лимитирующим фактором будет степень участия твердой поверхности в реагировании, т. е. скорость подвода водорода из реакционного объема к поверхности твердых частиц и скорость отвода паров воды из объема частицы будет лимитировать химическая стадия, или так называемая кинетическая область реагирования.

На рис. 19 приведены кинетические кривые восстановления UO_3 водородом при разных температурах (Hatz, Mendel, 1960 г.), а на рис. 20. степень восстановления U_3O_8 азотоводородной смесью при температуре 600 °С (Курин, Шишкин, Тушин, Каляцкая, каф. 43 ТПИ, 1957 г.) в зависимости от величины объемной скорости диссоциированного аммиака ($W = (\text{см}^3 / \text{сек} - \text{скорость газа}) / (\text{см}^3 - \text{объем реакторной ячейки}) = \text{сек}^{-1}$). Это первые публикации в этой области.

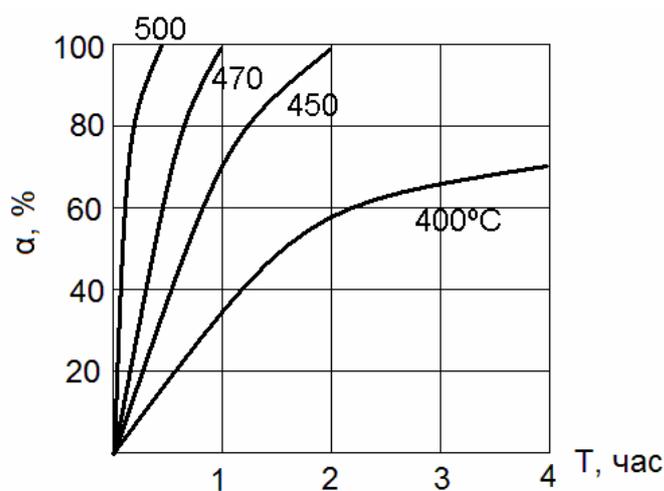


Рис. 19. Зависимость степени восстановления UO_3 водородом от температуры. (Навеска UO_3 200 мг монослой, $P(H_2) - 200$ мм рт.ст.)

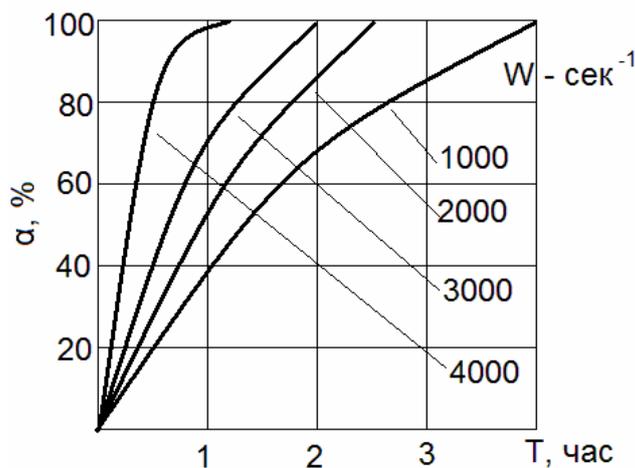
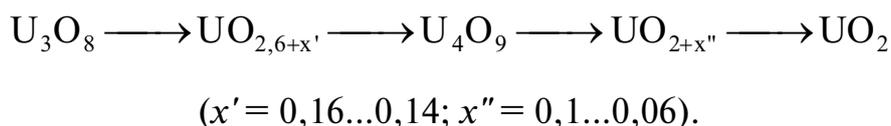


Рис. 20. Зависимость степени восстановления UO_3 от величины объемной скорости (навеска 1 гр., диаметр частиц 0,1...0,85 мм, $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$)

Математическая обработка кинетических данных с помощью уравнения сокращающейся сферы ($1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau$) показано что кажущаяся энергия активации лежит в пределах 30...50 ккал/моль и мало чем отличается от восстановления водородом или диссоциировании аммиаком (азот выполняет роль инертного разбавителя и, как показали многочисленные дальнейшие исследования кинетика процесса восстановления во многом зависит от способа получения оксидов урана, что определяет их главную особенность – длительность процесса, которая в крупных масштабах достигает нескольких часов.

Что же касается механизма фазовых превращений, то он протекает по следующей схеме:

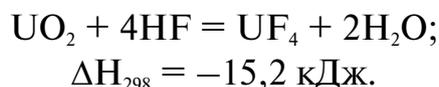


При этом лимитирующая стадия – реакция между адсорбированным на поверхности H_2 и O_2 оксида. Эта реакция очень чувствительна к структурным нарушениям в кристалле, и зависит от стехиометрии U/O, что определяется технологическим режимом производства оксидов. В этой связи нет смысла приводить кинетические уравнения. Они в каждом конкретном случае будут иметь свои коэффициенты.

Аппаратурное оформление процессов восстановления, как и все гетерогенные процессы в технологии урана, исторически прошли все стадии от малопроизводительных длительных периодических процессов (восстановление в лодочках с неподвижным слоем оксидов), к горизонтальным цилиндрическим реакторам с перемешиванием непо-

движного слоя оксидов лопостными мешалками к высокоинтенсивным – реакторам кипящего слоя с высокой степенью контакта реагирующих твердой и газообразной фаз.

Процесс гидрофторирования двуокиси урана газообразным фтористым водородом описывается уравнением



Термодинамика процесса.

Возможность прохождения того или иного процесса при температуре, отличной от 298 К, определяют значения ΔG_T^0 и константы равновесия K , которая зависит от температуры.

На примере реакции гидрофторирования хорошо видна зависимость равновесия реакции от температуры. В табл. 10 показано изменение энергии Гиббса, а соответственно и константы равновесия в данной реакции от температуры.

Таблица 10

Термодинамика гидрофторирования

$t, ^\circ\text{C}$	100	200	300	400	500	600	700	800
ΔG , ккал/моль	-21,4	-15,7	-9,9	-4,24	+1,44	+7,1	+12,7	+18,7
K_p	$4 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-9}$

Из приведённых данных следует, что с увеличением температуры равновесие реакции сдвигается в сторону образования исходных веществ, а при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$ система находится в состоянии равновесия $K_p = 1$. Это означает, что реакция протекает на 50 % и в продукты (т. е. в UF_4 и H_2O) переходит только половина исходных веществ. В системе в равных (стехиометрических) количествах находятся UO_2 , HF , UF_4 и H_2O .

Экспериментально равновесие реакции определяется по отношению давления паров фтороводорода (исходного вещества) и воды (продукта).

С точки зрения термодинамики процесс гидрофторирования выгодно проводить при низких температурах, однако при этом скорость реакции весьма низка. Поэтому повышать температуру целесообразно только в том случае если концентрация HF в реакционных газах будет намного выше по отношению к парам воды. Этим условиям отвечает только противоток фаз с разделением всего процесса на температурные стадии.

Парциальные давления паров при гидрофторировании

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{HF}}, \text{атм}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{атм}$
200	0,02	0,98
300	0,03	0,97
400	0,08	0,92
500	0,2	0,8
600	0,57	0,43
700	0,8	0,2

Кроме этого из термодинамических расчетов видно, что процесс гидрофторирования высокоэкзотермичен. При гидрофторировании UO_2 выделяется примерно в 2 раза больше тепла, чем при ее восстановлении.

Что же касается кинетики процесса, то следует отметить, что скорость реакции зависит от множества факторов: свойств UO_2 , определяющих метод ее приготовления (материнский состав, температуру восстановления, удельную поверхность, степень агломерации, содержание примесей и т. д.), т. е. большое различие в реакционной способности. Вследствие чего непредсказуемые кинетическими законами такие явления для реакции Г-Т, как спекание, перекристаллизация и т. д. На рис. 21 приведены кинетические кривые гидрофторирования UO_2 на малых навесках с очень большим избытком HF , а на рис. 22 влияние паров воды на выход UF_4 .

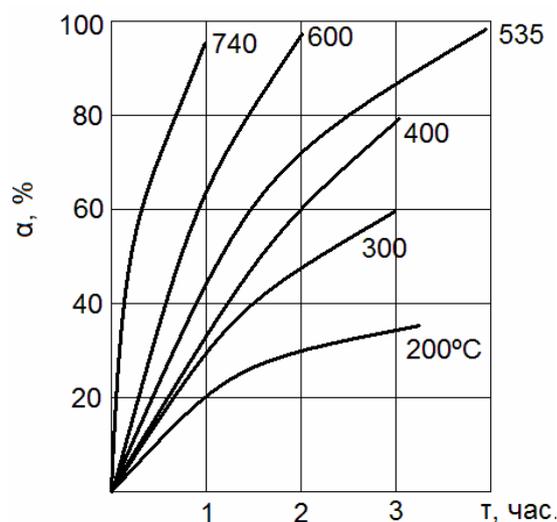


Рис. 21. Степень гидрофторирования UO_2 приготовленного восстановлением U_3O_8 водородом при 750°C

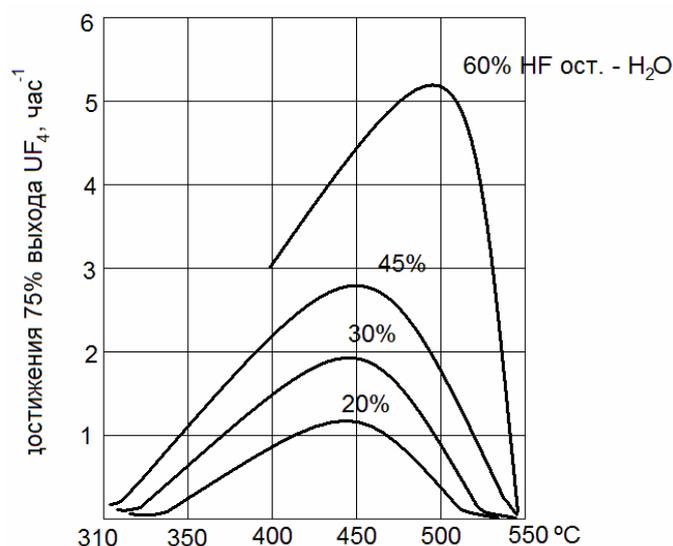


Рис. 22. Влияние поров воды на выход UF_4 в зависимости от температуры и концентрации HF

Основные выводы: процесс гидрофторирования длительный (несколько часов), сильно зависит от реакционной способности исходной UO_2 , скорость реакции уменьшается на величину, связанную с избытком HF в газовой фазе против равновесного. В общем случае скорость реакции примерно пропорциональна движущей силе, равной разнице между рабочим и равновесным давлением HF. Таким образом, при выборе аппаратуры необходимо искусственно замедлить реакцию в начальной стадии чтобы избежать скачка температур и явлений спекания, а на выходе UF_4 из реактора поддерживать максимальную температуру, т. е. создать условия противотока. При этом на встрече свежего HF с UF_4 в котором пары H_2O отсутствуют, температура может быть высокой — до $600\text{ }^\circ\text{C}$, а на входе UO_2 в аппарат в пределах $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ для связывания и улавливания непрореагировавшего ранее HF. На практике процесс ведут в разных аппаратах и при различной температуре.

Аппаратурные решения, как и для процессов восстановления оксидов, прошли последовательно все способы контакта реагирующих фаз: в лодочках с неподвижным слоем, виброреакторы, горизонтальные аппараты с мешалками для перемешивания неподвижного слоя порошка UO_2 к высокоинтенсивному аппарату с кипящим слоем.

На рис. 23. приведена схема трехступенчатой установки для непрерывного гидрофторирования в перемешиваемом слое, в которой наглядно представлена реализация процесса с противотоком фаз при различных температурных режимах.

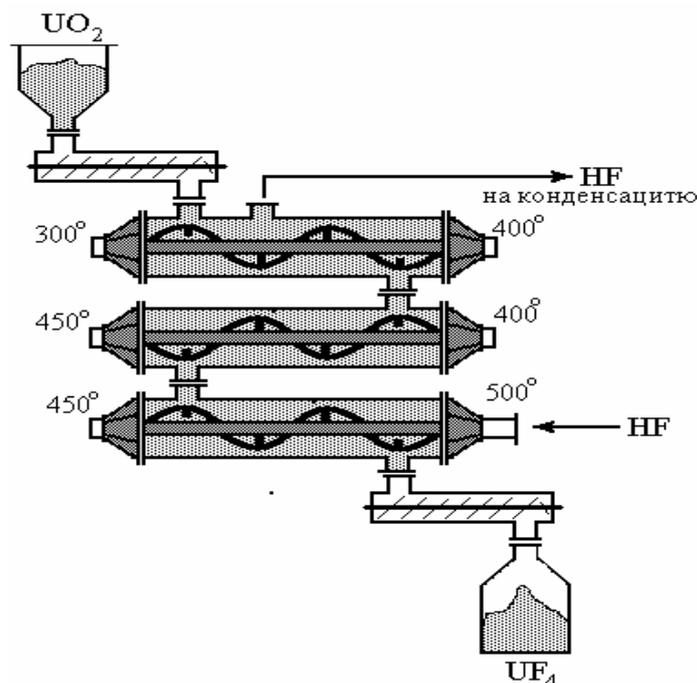


Рис. 23. Трехсекционный шнековый аппарат

Реакторы помещались в электропечи, которые позволяли их температурно зонировать по длине. Длина горизонтального аппарата 6,7 м, диаметр 0,4 м, скорость вращения мешалки-конвейера — 8–12 об./мин., время пребывания твердой фазы в установке — 5–6 ч, расход HF в 1,1 раза больше стехиометрического, производительность — 250–350 кг/час. Недостатки: громоздкость аппаратуры (производственные площади и объемы цехов); высокая энергоемкость (электрообогрев, приводы мешалок); возможность подсоса воздуха через сальниковые уплотнения; сложность в обслуживании (большая трудоемкость).

Дальнейшим совершенствованием процесса явилось применение аппаратов кипящего слоя, схема которых представлена на рис. 24, которые примерно в 100 раз имеют большую интенсивность работы реакционного объема, просты в управлении и обслуживании.

Установка состоит из двух последовательно установленных реакторов с вертикальными мешалками и отдельными бункерами. Мешалки со скоростью 5 об/мин с мотором всего 0,5 л.с. обеспечивают равномерность перемешивания и теплообмен для исключения образования спеков в реакционном объеме. В первом реакторе температура поддерживается на уровне 315 °С, во втором 540 °С. Избыток HF от стехиометрического — 10 %. При диаметре аппарата 0,75 м и высоте 4 м из тоннеля его производительность 14–21 т/сутки. Качество UF₄ определяется реакционной способностью UO₂.

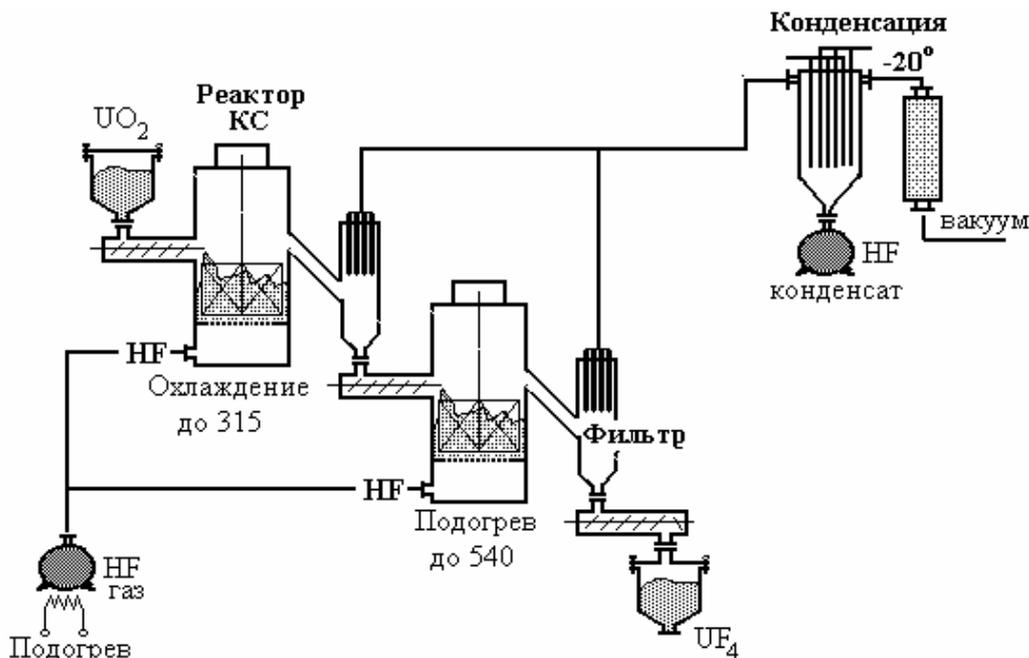


Рис. 24. Аппаратурная схема производства тетрафторида урана

Средний типичный состав технического UF_4 : $U^{общ}$ – 76 % масс., UF_4 – 96,2, UO_2F_2 – 2,0, Σ оксидов – 1,8; примеси: Fe – 0,005, Ni – 0,035, Ge – 0,0009, Cd – $5 \cdot 10^{-5}$, Mo – $1 \cdot 10^{-3}$, $\gamma_{нас}$ – 3,5 г/см³. Этот состав вполне удовлетворяет производству U металлического реакторного.

Отметим достоинства и преимущества применения кипящего слоя для гидрофторирования двуокиси урана: интенсивность газового контакта; непрерывность процесса; хорошая теплопередача и перемешивание псевдооживленной фазы; хорошая регулируемость процесса и возможность его полной автоматизации.

Применение фтористых солей аммония при получении тетрафторида урана.

При получении тетрафторида урана в качестве фторирующих агентов можно использовать фторид и бифторид аммония, взаимодействующие с UO_2 по реакции:



Последовательность операций: замес исходных материалов, сушка при 150–200 °С, прокаливание получаемого аммоний-уранпентафторида до тетрафторида урана при 550 °С.

Если использовать не двуокись урана, а его высшие окислы, то получение четырехвалентного соединения обеспечивается восстановлением в процессе фторирования. Ход процесса может быть представлен следующей реакцией



Принципиальная схема процесса гидрофторирования с исходным, промежуточными и конечным веществом представлена на рис. 25. На схеме также показаны операции и температурные режимы.

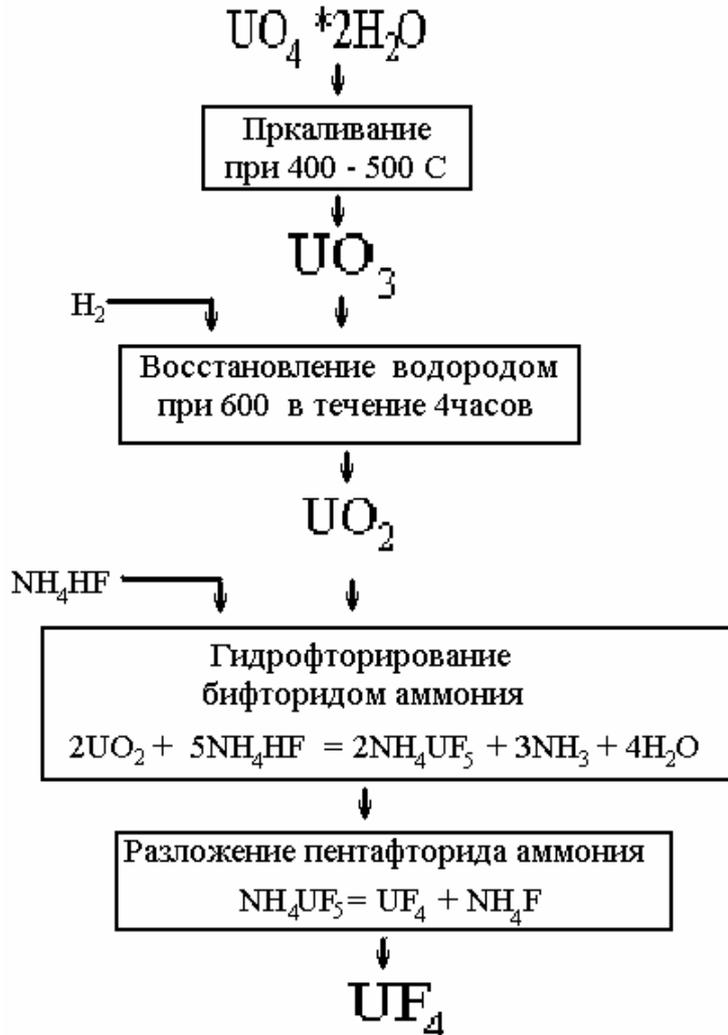


Рис. 25. Фтороаммонийная схема получения тетрафторида урана

Применение фреонов. Фреоны, например CCl_3F (фреон-11), CCl_2F_2 (фреон-12), $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}$ (фреон-13), $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ (фреон-14), могут эффективно фторировать окислы урана с получением безводного тетрафторида урана, например, по реакции:



Процесс можно осуществить в барабанной вращающейся печи при небольшом избытке (10%-м) фреона. Достоинство процесса в отсутствии паров воды, но фреоны дороги, что препятствует их практическому использованию.

5.2. Производство гексафторида урана

5.2.1. Физико-химические основы производства UF_6

Через стадию производства UF_6 проходит весь уран, добываемый из недр. Также как и весь регенерируемый уран после переработки на радиохимическом заводе для возвращения в ЯТЦ проходит снова фторирование и последующее дообогащение.

Для проведения цепной ядерной реакции необходим изотоп U-235, которого в природном уране содержится лишь 0,7 %.

Он является единственным газообразным соединением урана, используемым в технологии разделения изотопов U^{235} и U^{238} . Этому способствует и то, что у природного фтора единственный стабильный изотоп — F^{19} . При комнатной температуре UF_6 имеет цвет слоновой кости. Это твердое вещество, плотностью $5,09 \text{ г/см}^3$. UF_6 обладает очень важными для технологии свойствами. Он может находиться в твердом, жидком и газообразном состоянии (рис. 25).

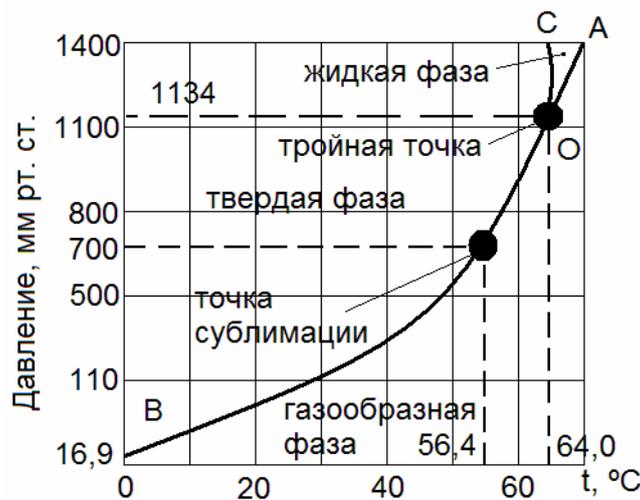


Рис. 25. Фазовая диаграмма состояния UF_6 :

О — тройная точка. Кривая *ОА* — давление паров UF_6 , показывает при каких *t* и *P* могут одновременно существовать в равновесии жидкость и пар; кривая *ОВ* — давление паров твердого UF_6 ; *ОС* — показывает влияние давления на точку плавления твердого UF_6 . Плотность жидкого UF_6 — $3,63 \text{ г/см}^3$. Из твердого состояния UF_6 может возгоняться из твердой фазы (сублимировать) в газ, минуя жидкую фазу при широком диапазоне давлений, и обратный процесс — конденсация (десублимация) из газа в твердое кристаллическое состояние. Теплота сублимации (испарения) невысока и составляет при 50 °C 50 кДж/мг и десублимации, которая требует небольшого отвода тепла при соответствующей температуре и давлении и рассчитывается по уравнению Клаузиуса—Клапейрона

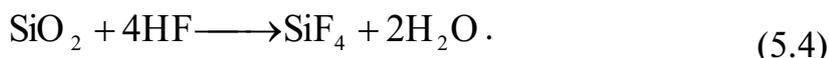
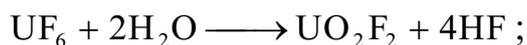
$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где упругость пара P_1 при T_1 , P_2 при T_2 , а ΔH – скрытая теплота парообразования). Критические параметры: t – 245 °С и P – 63 атм, при которых исчезает граница раздела фаз между жидкостью и паром. При этом плотность UF_6 составляет всего 1,39 г/см³.

Форма молекулы UF_6 правильный октаэдр с межмолекулярным расстоянием U – F 1,994 А, он не имеет дипольного момента, поэтому не ассоциирует. Пары UF_6 – идеальный газ. Это сильно реакционно-способное вещество. На воздухе он дымит из-за мгновенного гидролиза с парами атмосферной влаги с образованием твердых аэрозолей UO_2F_2 и жидких HF и только на морозе (–40 °С и P – 0,4 мм. рт. ст.) дымление почти незаметно.

Хорошо растворяется в различных органических жидкостях образуя нелетучий UF_4 в неорганических кислотах – HF, во всех галогенфторидах. Инертен к сухим O_2 , N_2 , CO_2 , Cl_2 , Br_2 . Для UF_6 характерны реакции восстановления с большинством чистых металлов, в результате чего образуется UF_4 и промежуточные фториды. Наиболее коррозионноустойчивыми металлами являются Ni, Al, Mg, Cu и их сплавы. При этом большое значение имеет температура и состояние омываемых им металлических поверхностей, из синтетических материалов – тефлон, фторидные жидкие смазки.

Стекло и кварц устойчивы к UF_6 , но следы влаги ведут к их разрушению.



UF_6 является координационно насыщенным соединением. В интервале от 25...100 °С образует комплексные соли с фторидами щелочных и других металлов. Это свойство используют в технологии для избирательного извлечения UF_6 на стадии очистки от примесей. Образующиеся комплексы $3NaF \cdot UF_6$, $3KF \cdot UF_6$ при 100 – 200 °С на стадии сорбции при 100 – 200 °С, затем полностью разлагаются с отдачей UF_6 в газовую фазу при 400 °С.

К UF_6 , поступившему на обогащение в разделительные заводы, предъявляются очень высокие требования по чистоте. Это прежде всего ядерная чистота (определяемая суммой элементов с высоким сечением поглощения нейтронов); химическая чистота по элементам, даю-

шим летучие фториды (Ge, V, W, Mo, P, S, N и др.) и нелетучие фториды (Al, Bi, Cd, Cu, Fe и др.) всего на 33 элемента. Кроме этого наложены ограничения на изотопный состав урана с технецием: по содержанию урана 232, 233, 234, 236, являющихся γ - и α -излучателями. Все партии UF_6 разделены соответственно на две категории: коммерческий (природный) и регенерированный. Содержание в них примесей а также способы пробоотбора и конкретные методики анализа на каждый элемент ограничиваются международным стандартом ASTM, который, который пересматривается через 4 года.

Современное промышленное производство UF_6 в последние десятилетия на зарубежных фирмах (без России) оценивается на уровне 80 тыс. т/год с отдельными колебаниями в зависимости от конъюнктуры рынка. В качестве исходного продукта используется UF_4 , что определяется только экономическими соображениями или расходными коэффициентами по фтору, учитывая его высокую стоимость (табл. 12).

Таблица 12

*Расходные коэффициенты фтора
при фторировании различных соединений урана*

Соединение	UF_4	$2UO_2F_2 + UF_4$ по реакции ($U_3O_8 + HF$)	UO_2	UO_3	U_3O_8	$UO_2 \cdot nH_2O$
К, моль F_2 на моль U	1	1,67	3,0	3,0	3,0	5,0

Для получения UF_6 используют самый реакционноспособный элемент фтор, который при различных температурах любое ураносодержащее соединение урана переводит в UF_6 .

Естественно, что при крупнотоннажном производстве предпочтение отдают UF_4 с самым низким К по фтору. Что же касается предприятий России, то в 70-х годах, ввиду разработки и внедрения самой экономичной технологии фтора, появилась возможность синтезировать UF_6 непосредственно из оксидов урана отказавшись от тетрафторидного передела. В масштабах отрасли страны экономический эффект составил значительную величину (3 \$ на 1 кг UF_4). Переход же на оксидную технологию UF_6 потребовал нового подхода как к физико-химическим основам процессов, так и аппаратуре.

Технологическая схема производства UF_6 состоит из трех основных стадий независимо от состава исходного сырья (рис. 26). Если рассматривать схему по ходу газа, то первой стадией является стадия высо-

котемпературного фторирования техническим фтором твердых продуктов улавливания поступающих из аппаратов улавливания. Вторая стадия – десублимация UF_6 в твердом виде с выдачей товарного продукта, и последняя стадия – улавливание газообразных фторосодержащих газов (HF , избыточный F_2 , остаточный UF_6) поступающих из аппаратов фторирования и десублиматоров. Это классическая схема с рециркуляцией дорогостоящих реагентов – фтора и урана, при которой достигается практически полное их использование.

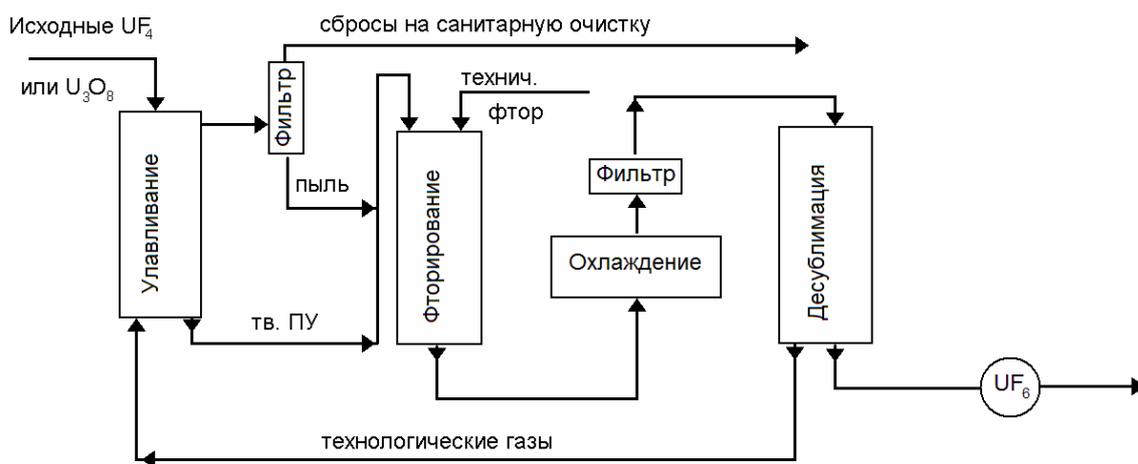


Рис. 26. Принципиальная технологическая схема производства

5.2.2. Термодинамика процессов фторирования элементарным фтором UF_4 и оксидов урана

Статика процессов в стехиометрическом реагировании описывается уравнением



Влияние Температуры на константу равновесия выражаются уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2}. \quad (5.2)$$

Необходимые для этого справочные данные приведены в табл. 13.

Изменение изобарного теплового эффекта с температурой выражается уравнением Кирхгофа:

$$\left[\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right]_p = \Delta C_p, \quad \Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2}, \quad (5.3)$$

а Δa , Δb и Δc – разность произведений теплоемкостей продуктов и исходных веществ на стехиометрические коэффициенты основной реакции.

Таблица 13

Справочные значения ΔH_0^{298} , ΔG_0^{298} , C_p для F_2 , UF_4 , UF_6

Соединение	ΔH_0^{298} , Ккал/моль	ΔG_0^{298} , Ккал/моль	Теплоемкость Ккал/моль·°С				
			Коэф. в уравнении $C_p = f(T)$			Интервал	$C_p^0_{298}$
			a	b	c		
$F_{2(g)}$	0 – 443	0 – 421	8,29	$0,44 \cdot 10^{-3}$	$-0,8 \cdot 10^5$	273–2000	7,52
$UF_{4(g)}$	–505	–485	28,12	$4,69 \cdot 10^{-3}$	$-3,28 \cdot 10^5$	298–1300	28,12
$UF_{6(g)}$			32,43	$7,93 \cdot 10^{-3}$	$7,94 \cdot 10^5$	270–450	31,0

Интегрируя уравнение (6.2) получим $\Delta H_T = f(T)$ и $\ln K_p = f(T)$

$$d \ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln K_p + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c'}{2R} T^2 + J'. \quad (5.4)$$

Зная, что $\Delta G_0^{298} = -RT \ln K_p$ (5.4а) получаем

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{2} \Delta c' T^{-1} + J T. \quad (5.5)$$

Пользуясь табл. 13 можно показать, что

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 + 9,154 \cdot T \ln T - 1,405 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,4385 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + J T. \quad (5.6)$$

Зависимость теплового эффекта от температуры выражается уравнением (5.7)

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a T + \Delta b T^2 - \frac{\Delta c'}{T}. \quad (5.7)$$

После подстановки и это уравнение значений Δa , Δb и $\Delta c'$ из табл. 13 получим:

$$\Delta H = \Delta H_0 - 3,98 \cdot T + 2,81 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{0,877 \cdot 10^5}{T}. \quad (5.8)$$

При температуре 298 К тепловой эффект реакции (5.1) равен:

$$\Delta H^{298} = \Delta H_{UF_6}^{298} - \Delta H_{UF_4}^{298} = -505 - (-443) = -62 \text{ кДж/моль}$$

Тогда из уравнения (5.7)

$$\Delta H_0 = -61,358 \text{ кДж/моль}$$

Подставляя значение ΔH_0 в уравнение (5.4) и принимая изменение ΔG при 298 К равным:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{UF_6} - \Delta G_{UF_4} = -465 - (-421) = -64 \text{ ккал/моль}$$

находим, что константа интегрирования в уравнении (5.6) равна $J = -30,55$.

Таким образом, изменение окончательно выразится следующим уравнением:

$$\Delta G_T = -61,358 + 9,154T \lg T - 1,405 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,4385 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 30,55 T \quad (5.9)$$

Значение ΔG и K_p рассчитанные соответственно по уравнениям (5.9) и (5.4а) приведены в табл. 14.

Таблица 14

Зависимость изменения ΔG и $\lg K_p$ от температуры

$T, \text{ К}$	298	400	500	600	800	1000
$-\Delta G, \text{ Ккал/моль}$	640,0	642,9	648,5	649,9	655,7	659,0
$\lg K_p$	51,5	35,2	28,4	23,7	15,9	14,4
K_p	$3,16 \cdot 10^{51}$	$1,58 \cdot 10^{35}$	$2,2 \cdot 10^{28}$	$2,4 \cdot 10^{23}$	$9,1 \cdot 10^{15}$	$3,34 \cdot 10^{14}$

Из таблицы 14 видно, что в интервале температур 298–1000 К константы равновесия реакции $UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$ весьма велики и лежат в пределах $3,16 \cdot 10^{51} - 2,34 \cdot 10^{14}$.

Это указывает на то, что равновесие реакции (6.1) полностью смещено в сторону образования гексафторида урана и поэтому реакция является необратимой. Следует отметить высокую экзотермичность процесса ($\Delta H_0^{298} = 62 \text{ Ккал/моль}$). ΔG_T во всем температурном интервале имеет высокое отрицательное значение и весьма слабую зависимость от температуры.

Таким образом, полнота процесса превращения UF_4 в UF_6 не лимитируется состоянием равновесия и будет определяться только ее кинетикой.

Из таблицы 14 также видно, что реакция образования UF_6 из UF_4 сопровождается выделением большого количества тепла. За счет этого частица разогревается и ее температуру можно определить из соотношения:

$$T_{\text{част}} = \frac{T_{\text{газ}}}{1 + Sm} + T_{\text{реак}} \frac{Sm}{1 + Sm}, \quad (6.10)$$

где $T_{\text{част}}$ — температура частицы; $T_{\text{газ}}$ — температура газа; $T_{\text{реак}}$ — теоретическая адиабатическая температура реакции;

$$Sm = \frac{NuD}{K_{\text{г}} d_{\text{част}}},$$

$Nu = 2 + 0,16Re^{0,67}$ – критерии Семенова и Нуссельта; $D = 0,168(T/273)^{1,5}$ см²/с – коэффициент диффузии.

Из уравнения (6.10) видно, что разогрев частицы достигает максимального значения, когда $T_{\text{част}} \approx T_{\text{газ}}$. При протекании реакции в диффузионной области (в статических условиях, когда $Sm \approx 0$). $T_{\text{част}}$ в этом случае равна $T_{\text{теор}}$, которая определяется концентрацией фтора в газовой фазе. В табл. 15 приведены расчетные значения $T_{\text{теор}}$ реакции фторирования UF_4 при начальной температуре реагирующих веществ 1000 К.

Таблица 15

*Теоретическая температура фторирования UF_4
в зависимости от концентрации фтора*

Конц. фтора, % об.	100	75	50	25	10	2,5	1,0
$T_{\text{теор}}$, К	2580	2480	234	1995	1585	1188	1056

Из табл. 15 видно, что в статических условиях (без перемешивания) и высоких концентрациях фтора возможно значительное повышение температуры, оплавление UF_4 , что еще более ухудшает условия контакта фаз. Поэтому всегда выгодно проводить процесс фторирования в газозвеси, где значение критерия Sm велико ($Sm > 100$) и разогрев частиц незначителен, т. к. $T_{\text{част}}$ практически равна $T_{\text{газ}}$.

Результаты аналогичных расчетов и $\lg Kp$ фторирования оксидов урана приведены в табл. 16

Таблица 16

Реакция		Параметр	T , К			
			373	673	873	1073
1	$UO_2 + 3F_2 = UF_6 + O_2$	$-\Delta H_T$	244,7	245,1	244,9	244,0
		$\lg Kp$	138,8	74,8	56,6	45,2
2	$U_3O_8 + 9F_2 = 3UF_6 + 4O_2$	$-\Delta H_T$	660,	658,6	655,4	651,1
		$\lg Kp$	377,9	206,1	157	115,2
3	$UO_3 + 3F_2 = UF_6 + 1,5O_2$	$-\Delta H_T$	213,4	213,1	212,7	112,2
		$\lg Kp$	123,9	68,3	52,4	42,2
4	$UO_2F_2 + 3F_2 = UF_6 + O_2$	ΔH_T	113,1	113,8	114,4	116,2
		$\lg Kp$	68,4	38,8	30,3	24,9

Из анализа табл. 16 (судя по значениям $\lg Kp$) следует, что процесс фторирования оксидов урана также необратимы не лимитируется состоянием равновесия. Но в отличие от реакции фторирования UF_4 , тепловой эффект этих реакций в 3–4 раза выше, что свидетельствует о чрезвычайно высокой экзотермичности этих процессов. А это в свою очередь будет сопровождаться очень высокими температурами, сопровождаемыми коррозионным воздействием на материалы аппаратуры во фтор-кислородной среде.

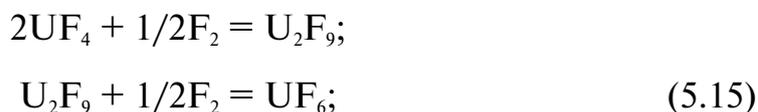
5.2.3. Механизм и кинетика фторирования UF_4

Согласно классической монографии Д. Кац и Е. Рабиновича, реакция фторирования UF_4 при 250 °С протекает в две стадии:



Первая Реакция протекает с высокой скоростью, вторая более медленно и ее скорость не зависит от температуры в интервале 250–650 °С.

Исследованиями В.И. Луговицкого в 1956 г. (ВНИИХТ г. Москва) доказано, что процесс фторирования сложнее и протекает вначале через образование U_2F_9 :



А вторая часть стадия – через термическую диссоциацию или через диспропорционирование UF_5 :



Образующийся U_2F_9 снова фторируется по реакции (5.15) и одновременно диспропорционирует по реакции:



Автор отмечает, что лимитирующей является реакция (5.16), а начиная с 300 °С и далее превосходит скорость образования U_2F_9 .

В период 50-х начала 60-х гг. эти исследования проводились с небольшими навесками UF_4 в неподвижном слое и имели практическое значение т. к. промышленное производство UF_6 проводилось в низкоинтенсивных каскадах спаренных горизонтальных цилиндрических реакторах с мешалками при температурах 140–180 и 360–380 °С.

Наиболее полно механизм и кинетика фторирования UF_6 исследованы З.Ф. Чухиновым, Н.П. Галкиным. С сотрудниками ВНИИХТ`а (г. Москва) в 1957–1960 гг., которые использовали основные закономерности диффузионно-кинетической теории (ДКТ) для процесса горения частиц углерода в кислороде на аналогичный процесс фторирования UF_4 . Приведем лишь основные стадии на примере рис. 27.

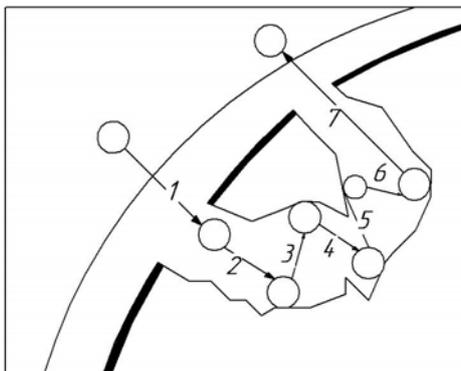


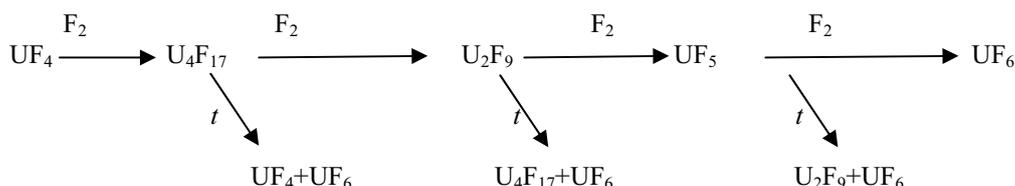
Рис. 27. Стадии фторирования UF_4 :

1 – диффузия F_2 через пограничный слой к поверхности UF_4 ; 2 – диффузия F_2 внутрь частицы через поры; 3 – хемсорбция F_2 на поверхности UF_4 с образованием промежуточных фторидов; 4 – химическое взаимодействие с образованием UF_6 ; 5 – десорбция UF_6 с твердой поверхности пор; 6 – диффузия UF_6 через поры к внешней поверхности; 7 – диффузия UF_6 через пограничный слой в свободный объем

Суммарная скорость процесса определяется стадиями 2–4 и зависит от величины поверхности, парциального давления F_2 , скорости диспропорционирования промежуточных фторидов и скорости их формирования, которая намного ниже скорости фторирования чистого UF_4 . Кроме этого немаловажное значение имеет степень участия поверхности твердых частиц в реагировании, связанной с обтеканием газом отдельных частиц, а также гидродинамической обстановкой в аппарате.

Рассмотрим область реагирования (кинетических, переходных и диффузионных) и данные расчетные значения границ этих областей от основных кинетических факторов: коэффициентов диффузии, массообмена, концентраций фтора в базовом объеме, на поверхности и внутри частицы, приведенных концентраций скорости реакций и др.

Установлен механизм реагирования при разных температурах, который в общем случае выражается схемой:



Исследования проводились в прямоточной нисходящей газозвеси. При температурах выше 450 °С скорость реакции лимитируется стадией $U_4F_{17} \rightarrow U_2F_9$. При этом энергия активности равна $E = 23$ Ккал/г·моль.

Фторирование при $t > 500$ °С протекает с $E = 18,2$ Ккал/г·моль, а лимитирующей стадией является $U_2F_9 \rightarrow U_4F_{17} + UF_6$.

Диспропорционирование промежуточных фторидов при $t > 500$ °С высокой скоростью.

В газозвеси, не происходит столь глубокого окисления, чем в неподвижном слое, и твердая фаза остается смесью UF_4 и U_4F_{17} .

Кинетическое уравнение для $t = 500-800$ °С имеет вид:

$$\frac{-dm}{d\tau} = 8,61 \cdot 10^3 e^{\frac{-18200}{RT}} C_0 F_{\text{уд}} M, \quad (6.18)$$

где C_0 – исходная концентрация F_2 г·моль/см³; $F_{\text{уд}}$ – удельная поверхность UF_4 см³/г·моль; m – количество реагирующего UF_4 , г.

Рассчитанное время полного реагирования частицы UF_4 с диаметром 50 мк составляет 1,2 сек.

Из этого следует, что высокую интенсивность процесса можно обеспечить в газозвеси при высоких температурах, хорошем контакте реагирующей твердой и газовой фаз и достаточном тепло- и массообмене.

Практический же интерес представляет термодинамический расчет равновесного состава газовой смеси от температуры при фторировании U_3O_8 для состава технического фтора ($F_2 + HF +$ Инертные примеси).

Таблица 17

Зависимость состава равновесной газовой смеси от состава исходной смеси и температуры при фторировании U_3O_8

Состав исходной смеси			Состав равновесной смеси				
F_2	HF	Инерт.	F_2	UF_6	HF	O_2	Инерт.
Температура 373 К							
90,0	5,0	5,0	–	37,5	6,25	50,0	6,25
85,7	9,54	4,76	–	35,3	11,78	47,24	5,68
81,88	18,65	4,55	–	33,25	16,7	44,5	5,55
Температура 1273 К							
90,0	5,0	5,0	–	37,4	6,25	50,1	6,25
85,7	9,54	47,6	–	35,3	11,76	47,28	5,68
81,8	18,65	4,55	–	33,25	16,7	44,5	5,55

В отличие от реакции фторирования UF_4 , где объем газовой смеси при реагировании не изменяется, при фторировании же оксидов объем газовой фазы сокращается примерно на 30 %, в связи с этим в реакционных газах повышается концентрация HF. Кроме того концентрация UF_6 снижается до 33–37,5 % против 70–75 % об. при фторировании UF_4 из-за разбавления газовой смеси реакционным кислородом с концентрацией до 50 % об. Повышение температуры с 373 до 1273 почти не влияет на состав равновесной газовой смеси. Что же касается поведения HF, то при стехиометрическом взаимодействии F_2 с оксидом урана он вступает в качестве инертного компонента.

5.2.4. Механизм и кинетика процесса фторирования оксидов урана и уранилфторида

Изучению кинетики и механизма взаимодействия оксидов урана и уранилфторида со фтором посвящены работы ряда российских и зарубежных авторов в период 1960–1966 гг.

Яхата и Ивазаки изучена кинетика фторирования UO_2 (порошкообразной и таблетированной) до UF_6 фтором в интервале температур от 300 до 400 °С. Установлено, что скорость реакции не зависит от скорости газового потока, однако линейно зависит от концентрации фтора, аналогично для случая фторирования тетрафторида урана.

Отмечается, что в начальный момент времени температура реакции фторирования UO_3 фтором повышается мгновенно, а затем падает до заданной. Для неактивной UO_3 температурный перепад составляет 30 °С, а для UO_3 с удельной поверхностью 6 м²/г около 100 °С.

В этой работе авторы определили кажущуюся энергию активации для двух типов порошков, активной (удельная поверхность – 4,4 м²/г) и неактивной (удельная поверхность – 0,17 м²/г) двуокиси урана, которая соответственно составила 33,1 и 29,4 ккал/моль.

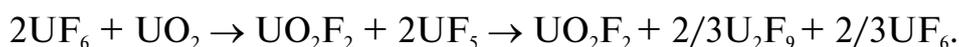
Механизм и кинетика фторирования двуокиси урана изучались Прусаковым В.И. и др. ИАЭ, Н.П.Галкиным и сотрудниками и во ВНИИХТЕ.

Было показано, что заметные количества UF_6 выделялись при повышении температуры образца в токе 20 % фтора до 350–370 °С. Реагирование в свободно насыпанном слое UO_2 лимитировалось внешнедиффузионными факторами, поскольку удельная скорость образования UF_6 при уменьшении толщины слоя от 0,43 до 0,015 см увеличивалась в 20–25 раз. При фторировании в тонком слое, когда реакция про-

ходит во внешнекинетической области, энергия активации составляла 20,5 ккал/г-моль. Порядок реакции по фтору близок к единице.

Для исключения внешнедиффузионного торможения реакции, ее кинетика исследовалась в газозвеси. В этом случае увеличение концентрации фтора от 20 до 100 % объемных слабо влияет на величину удельной скорости выделения UF_6 .

Это было объяснено тем, что в отличие от неподвижного слоя действующая концентрация фтора значительно ниже, а концентрация UF_6 выше и последний в значительных количествах сорбировался непрореагировавшей UO_2 по уравнению:



Н.П. Галкиным, В. Щербаковым и др. была исследована кинетика процесса фторирования UO_3 методом непрерывного взвешивания в интервале температур 300–510 °С, в свободно насыпанном слое, при концентрации фтора в исходной смеси – 4–82 % об.

Найдено, что скорость фторирования UO_3 до UF_6 , отнесенная к единице веса образца, не зависит от величины площади поверхности насыпного веса и плотности.

Для чисто кинетической области реагирования энергия активации в случае образца, полученного денитрацией $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ равна – 10,25 ккал/моль а образца полученного прокалкой пероксида соответственно – 19,46 ккал/моль. Были выведены кинетические уравнения:

$$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = 2.11 \cdot 10^4 c^{0,86} \tau e^{\frac{-10250}{RT}} - 0,766;$$

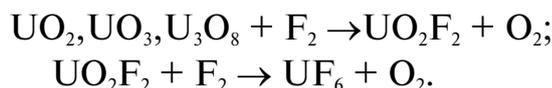
$$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = 4.96 \cdot 10^7 c \tau e^{\frac{-19460}{RT}} - 0,822.$$

Ивазаки исследовалась также кинетика процесса фторирования UO_3 полученной из диураната аммония, в интервале температур 350–440 °С. Была определена кажущаяся энергия активации образования UF_6 , которая составила 22 ккал/моль. Автором установлено, что изменение удельной поверхности мало влияет на скорость процесса, кроме того также исследовалась кинетика процесса фторирования U_3O_8 , полученной из диураната аммония, в интервале температур 350–440 °С. Была определена кажущаяся энергия активации образования UF_6 , которая составила 21,3 ккал/моль, было установлено, что изменение удельной поверхности мало влияет на скорость процесса.

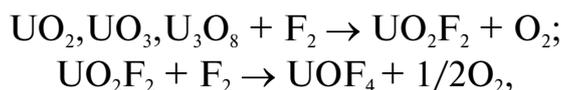
Была получена энергия активации равная 18,44 ккал/моль и выведено кинетическое уравнение:

$$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = 8.07 \cdot 10^3 \text{ cтe}^{\frac{-18440}{RT}} - 0,95.$$

С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что промежуточным продуктом фторирования оксидов урана является уранилфторид, поэтому авторами предлагается следующие стадии процесса фторирования:



Исследование кинетики реакции фторирования уранилфторида проведены впервые Колотухиным в 1952 г. в ЛИПАН СССР. Скорость реакции была изучена в интервале температур 250–350 °С. Изучение кинетики фторирования UO_2F_2 проводилось в горизонтальном трубчатом реакторе: скорость реакции определялась по изменению концентрации фтора на выходе из реактора. По результатам исследований был сделан вывод о том, что реакция протекает в две стадии:



причем скорость реакции определяется первой стадией. Согласно данных работ Колотухина скорость реакции слабо зависит от температуры и пропорциональна концентрации фтора; кажущаяся энергия активации составляет для реакции около 4 ккал/г моль.

Стейндлер и Стейдл (США 1959г.) изучали кинетику фторирования UO_2F_2 с насыпным весом – 2,18 г/см³ при температуре не выше 375 °С. Реакция, как показавали авторы, удовлетворительно описывается уравнением:

$$\lg W = 7,407 - 31400/T,$$

где W – скорость фторирования мг/см²час, T – температура, °К.

Рассчитанная на основании экспериментальных данных величина энергии активации оказалась равной – 14 ккал/моль Галкин, Духанов, Щербаков, исследовали фторирование UO_2F_2 , приготовленного путем гидролиза UF_6 , на установке термовесового анализа.

Кинетика исследована в интервале температур 300–500 °С. Исследования были проведены в кинетической области реагирования. Была вычислена энергия активации, равная 53 ккал/г моль и составлено кинетическое уравнение:

$$\frac{dm}{d\tau} = 1,12 \cdot 10^{13} e^{\frac{-53000}{RT}} C \ddot{c} S_{\text{бá}} m,$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность твердого вещества $\text{м}^2/\text{г}$; C_0 – начальная концентрация фтора % об.; m – вес реагирующего уранилфторида г.

Авторами обнаружена линейная зависимость скорости реакции от концентрации фтора (5 до 78 % об) и времени реагирования. Порядок реакции по фтору равен единице.

В области температур 275–460 °С и концентрации фтора от 10,2 до 78 % энергия активации фторирования UO_2F_2 , полученного гидролизом UF_6 равна 14,9 ккал/моль, а для образца, полученного денитрацией $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующим гидрофторированием – 14,61 ккал/моль. Порядок реакции по фтору равен соответственно, 0,46 и 0,67, а кинетические уравнения имеют вид:

$$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = 8,27 \cdot 10^2 c^{0,46} \tau e^{\frac{-14900}{RT}} - 0,81;$$

$$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = 3,42 \cdot 10^2 c^{0,67} \tau e^{\frac{-14610}{RT}} - 0,75.$$

В опубликованной в 1964 г. работы Ивазаки имеется указание на то, что по данным различных авторов энергия активации фторирования уранилфторида колеблется от 14 до 33 ккал/моль.

Итак, в работах советских и иностранных авторов подробно изучена кинетика фторирования окислов урана в области температур 350–440 °С и уранилфторида (250–500 °С) на установках термогравитометрического анализа и в газовзвеси. Установлен механизм реагирования, определены энергия активации и рассмотрены вопросы математической обработки кинетических данных.

5.2.5. Аппаратурное оформление процессов фторирования

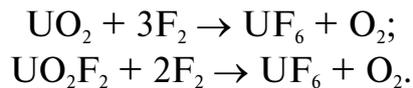
В сороковые годы гексафторид урана получали фторированием закиси окиси или тетрафторида урана в лодочках. Сырьё засыпали в лодочки и ставили в полочные печи, туда же подавался фтор. После нагревания печи до 300 °С начиналась реакция. Этот метод был очень неудобен. Процесс носил периодический характер. Поверхность фторируемого реагента быстро оплавлялась и реакция замедлялась. Следующим шагом в развитии технологии фторирования стало применение шнековых секционных печей. Фторируемый агент перемещался шнеком из одной секции в другую, где были различные температурные режимы.

В пятидесятые годы были разработаны реакторы кипящего слоя (РКС), которые и сейчас применяются для фторирования технического (неочищенного) сырья.

Наиболее производительным и качественным способом получения гексафторида урана стало разработанное в шестидесятые годы фторирование в факеле в т. н. пламенных реакторах.

5.2.6. Получение гексафторида урана из тетрафторида

Очищенный UF_4 может содержать в качестве примесей UO_2 или UO_2F_2 . Эти реагенты также фторируются до UF_6 но увеличивают расход фтора.



Фторирование очищенного UF_4 идет в пламенных реакторах. Существует два типа пламенных реакторов – с широкой зоной горения и узкой.

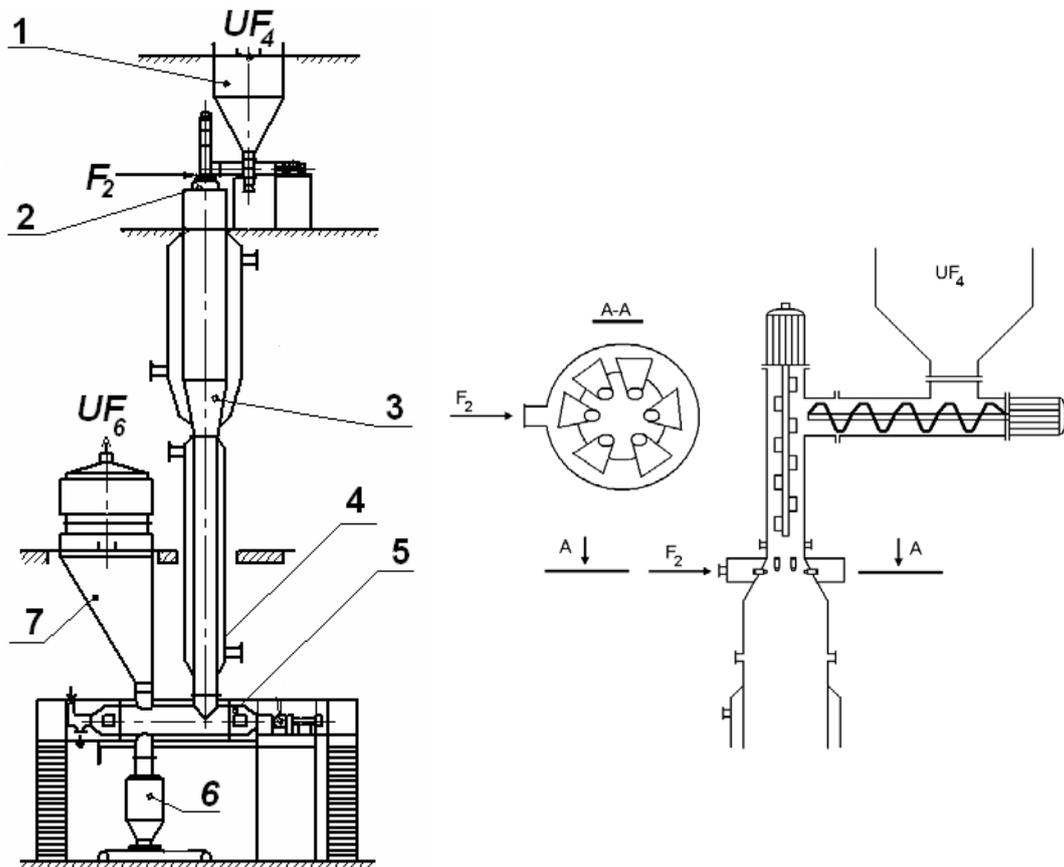


Рис. 28. Общий вид и горелка пламенного реактора:

1 – бункер исходного сырья (тетрафторида урана), 2 – горелка пламенного реактора, 3 – тело реактора, 4 – водяная рубашка охлаждения, 5 – шнековая часть реактора для удаления огарков, 6 бункер для огарков, 7 – фильтр

Фтор (анодный газ) через специальные форсунки врывается в поток тетрафторида и воспламеняет его. Образуется факел грушевидной формы. Внутри факела достигается теоретическая температура 1600 °С. Для защиты стенок реактора применяется водяное охлаждение. В верхней части реактора температура стенок 600–700 °С, в нижней части температура в пределах 500 °С. Для снижения температуры горения фтор разбавляют азотом до содержания 30 %.

В факеле сгорает большая часть поступающего тетрафторида. Часть тетрафторида превращается в переходные фториды, которые догорают в нижней части реактора.

Существует другой тип пламенных реакторов – верхняя часть заужена, нижняя шире. В таких аппаратах в месте подачи фтора скорость и плотность сырья наибольшая, оно «пропитывается» фтором и воспламеняется в нижней зоне реактора.

Обычно в промышленных процессах используется два реактора. Первый – пламенный реактор, второй – реактор дожигания фтора. Процесс идёт противотоком. Во втором реакторе идёт фторирование тетрафторида до промежуточных фторидов, и догорание остаточного фтора. Поскольку концентрация фтора мала, то реакция во втором реакторе идёт без воспламенения. В первый реактор подаётся частично профторированная смесь и чистый фтор.

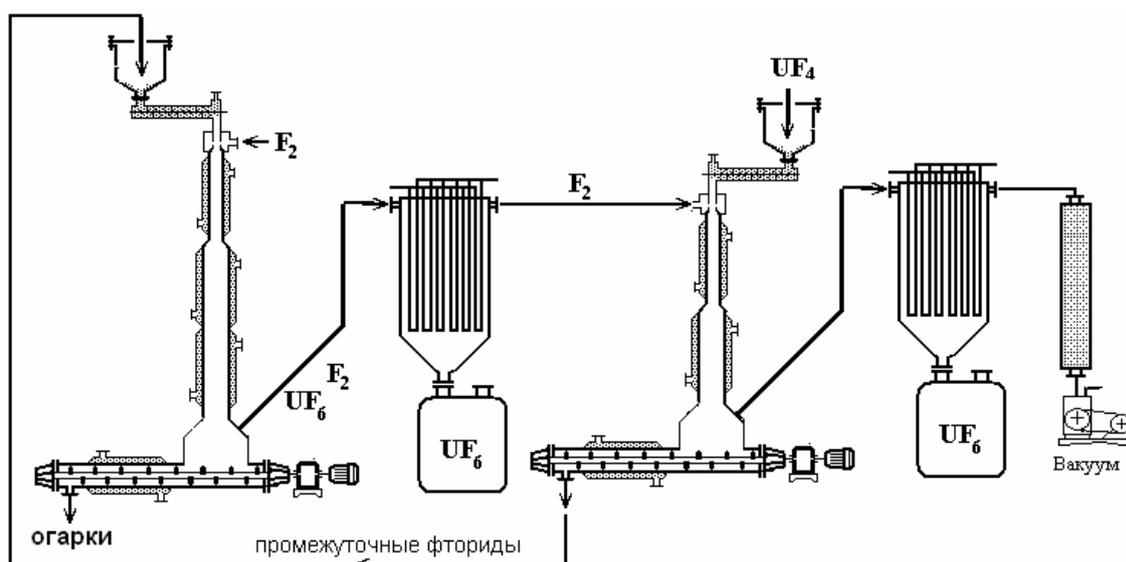


Рис. 29. Получение гексафторида урана из тетрафторида

Рассчитано, что для полного фторирования при расходе 7 т/сут. тетрафторида урана высота пламенного реактора должна быть 1,5 м. Реакторы конструируют высотой 3 м – с двойным запасом.

После первого реактора выходит смесь гексафторида урана (75 %), фтора (10 %) и азота (15 %) – эту смесь направляют на разделение. Разделение происходит в десублиматоре. Десублиматор охлаждается рас-соллом до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и из смеси выпадает твёрдый гексафторид, фтор и азот не конденсируются. На выходе из второго реактора также ставится де-сублиматор и колонка химвсглопителя.

Преимущества пламенных реакторов:

- большая производительность;
- максимальная степень реагирования.

Недостатки:

- большие требования к чистоте сырья;
- необходимость строго контроля за параметрами процесса.

Пламенные реакторы используют для производства ядерно чистого урана, идущего в последствие на разделение изотопов.

Технический UF_4 содержит примеси щелочных и щелочноземельных металлов, которые образуют легкоплавкие эвтектические смеси $\text{UF}_4 \cdot \text{NaF}$. Образование таких смесей засоряет пламенный реактор и его эксплуатация становится невозможной.

Для фторирования технического UF_4 используют реакторы кипящего слоя. В реакторах кипящего слоя обеспечивается высокая теплопроводность газосвеси, что позволяет легко регулировать температуру.

5.2.7. Получение гексафторида урана из закиси-окиси, улавливание фторида на закиси-окиси урана

Существует промышленный способ производства гексафторида урана фторированием закиси-окиси урана.

Второй способ разработан и используется только на российских предприятиях и является наиболее выгодным с экономической и качественной стороны.

Основная реакция фторирования закиси-окиси:



Из реакции следует, что первоначально в газовой фазе находилось 9 молей, после фторирования осталось 7 молей, т. е. происходит уменьшение объёма или давления в системе. В результате реакции создаётся самопроизвольна движущая сила, подсос реакционного газа в аппарат.

Термодинамические расчёты показывают, что теплота реакции фторирования закиси-окиси урана составляет $\Delta H = -202$ ккал/моль, в

то время как теплота реакции тетрафторида урана –62 ккал/моль. Процесс сильно экзотермичен – идёт с выделением тепла.

Реакция протекает, через две стадии:

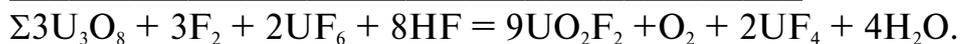
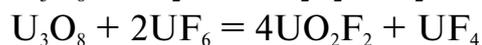
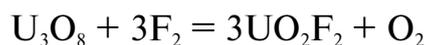
- 1) $U_3O_8 + 3F_2 = 3UO_2F_2 + O_2$;
- 2) $UO_2F_2 + F_2 = UF_6 + O_2$.

Первая стадия является лимитирующей, вторая стадия протекает значительно быстрее с выделением основного тепла –160 ккал/моль.

Многовалентность закиси-окиси урана придаёт ей свойство универсального реактива. Она может вступать, как в реакции окисления-восстановления, так и в реакции замещения. Имея развитую поверхность и пористую структуру, закись-окись урана способна сорбировать многие газы.

Свойство закиси-окиси урана сорбировать газы с последующим химическим взаимодействием получило название улавливание. Этот процесс нашёл широкое применение в технологии гексафторида урана.

Рассмотрим механизм взаимодействия U_3O_8 с газами:



Все реакции идут с уменьшением мольного количества вещества в газовой фазе, т. е. с уменьшением давления в системе.

Первая реакция идёт по окислительно-восстановительному механизму. Фтор окисляется, кислород восстанавливается. Вторая реакция идёт с сохранением степени окисления всех компонентов. Если считать, что молекула U_3O_8 представляет собой механическую смесь $2UO_3 \cdot UO_2$, то триоксид урана переходит в уранил фторид $UO_3 \rightarrow UO_2F_2$, а диоксид урана переходит в тетрафторид $UO_2 \rightarrow UF_4$. Третья реакция также протекает с сохранением степени окисления всех компонентов.

Термодинамические расчеты ΔG , K_p и равновесных выходов показали, что F_2 и UF_6 на оксидах урана могут быть полностью уловлены, что же касается HF , то с повышением температуры его равновесная концентрация растёт (это обратимая реакция) и достигает 4,77 % при температуре 600 °К. Этот фактор является лимитирующим и будет определять температурный режим (не выше 600 °К) процесса совместного улавливания газовых компонентов, а полнота протекания будет зависеть только от кинетических факторов.

В результате многолетних исследований сотрудниками кафедры 43 ФТФ ТПУ (Н.П. Курин, Г.Г. Андреев, В.Ф. Дядик, А.А. Маслов и др.) были разработаны и внедрены в производство аппараты с противоточной газозвесью, так называемые аппараты комбинированного типа (АКТ), которые эксплуатируются в настоящее время.

Суть конструктивного метода расчета АКТ и его основных размеров – диаметра и высоты реакционной зоны заключается в расчёте скорости витания одиночной частицы (v_b) преобладающих фракций, принимая ее равной для всей массы частиц в исходном сырье или UF_4 , либо в оксидах урана. Далее определяем скорость падения твердой частицы (v_r) в восходящем потоке газа (v_g) равной v от v_b и тогда $v_r = v_b - v_g$. Зная расход «хвостовых» технологических газов и v_r вычисляем диаметр реакционной зоны, а её высота будет задавать время пребывания (τ_r), как основного кинетического фактора в процессе реагирования газообразных фторсодержащих компонентов с оксидами урана ($\tau_r = H/v_r$). На рис. 6.12 приведен эскиз промышленного АКТ на производительность $120 \text{ м}^3/\text{ч}$ не «хвостовым» газам и рассчитанного на частицы оксидов урана с эквивалентным диаметром 50 мкм . Диаметр реакционной зоны составил 580 мм . В верхней части аппарата располагается более широкая сепарационная зона для предотвращения выноса из зоны реагирования наиболее тонких фракций, нижняя часть, в виде стандартного горизонтального цилиндрического аппарата с мешалкой выполняет роль узла разгрузки продуктов улавливания.

Степени улавливания, полученные в результате испытаний составили для фтора и UF_6 – 100% , для HF – $95...97 \%$ об. при минимальном гидравлическом сопротивлении не превышающим 20 мм. вод. ст.

Для поддержания оптимального технологического режима АКТ оборудован рубашкой охлаждения в его нижней части, где улавливается основная масса фтора, и электропечами, где улавливаются UF_6 и HF .

Стадия улавливания применяется для очистки реакционных газов на выходе из конденсатора после пламенного реактора. Закись-окись частично фторируется до уранил фторида и промежуточных фторидов урана, затем уранил фторид и промежуточные фториды поступают на полное фторирование в пламенный реактор. Общая схема получения гексафторида урана со стадией улавливания показана на рис. 31.

Основной процесс фторирования осуществляется в пламенном реакторе. На выходе из реактора идёт смесь гексафторида урана, непрореагировавшего фтора, азота, кислорода и фтороводорода. Большая

часть гексафторида и фтороводорода конденсируется – десублимируется в десублиматоре. Около 5 % этих газов сконденсировать не удаётся. Фтор, азот и кислород вообще не конденсируются. Таким образом, из конденсатора после пламенного реактора выходит смесь реакционных газов. Этими газами производят предварительное фторирование закиси-окси урана.

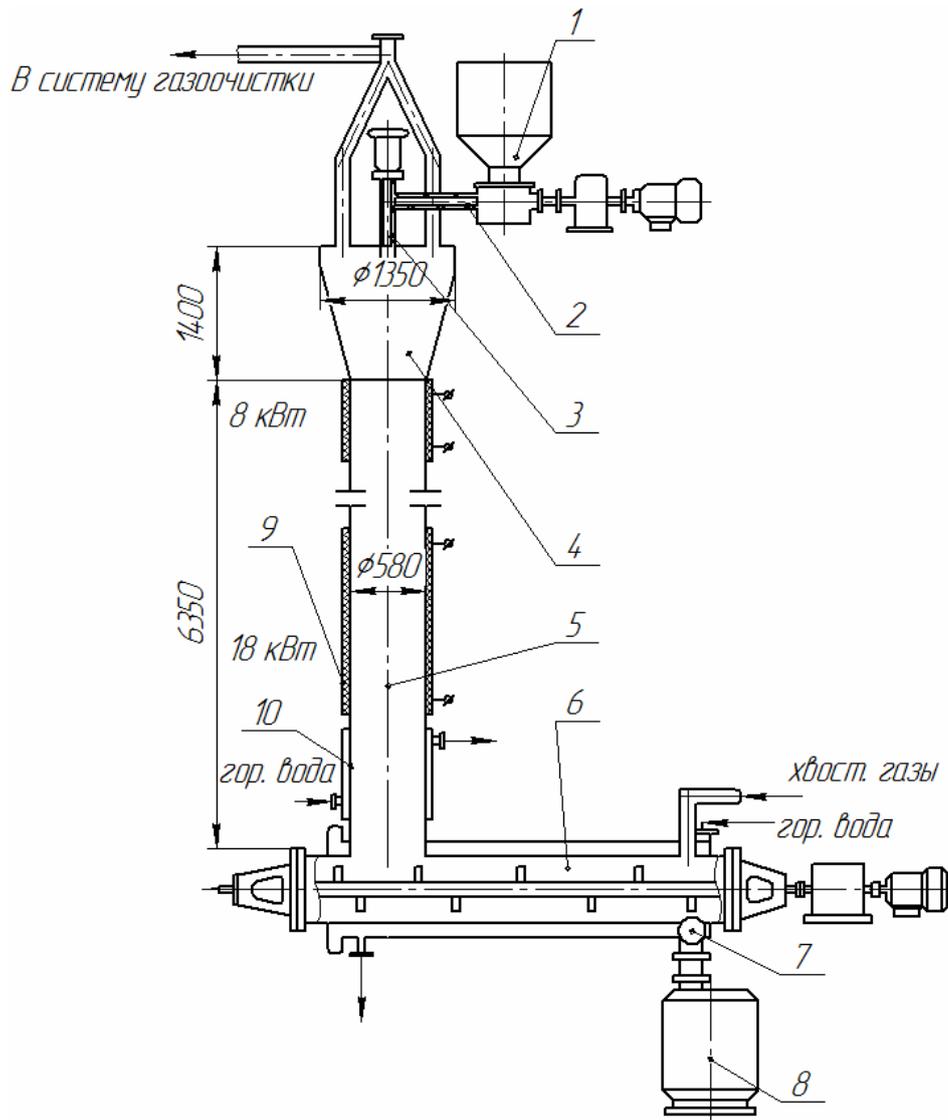


Рис. 30. Эскиз аппарата комбинированного типа:

- 1 – бункер для сырья; 2 – шнековый дозатор; 3 – диспергатор; 4 – конусная часть реактора; 5 – вертикальная часть реактора; 6 – шнековая часть реактора; 7 – дозатор выгрузки; 8 – бункер твёрдых продуктов; 9 – теплоэлектрические нагреватели; 10 – водяная рубашка охлаждения

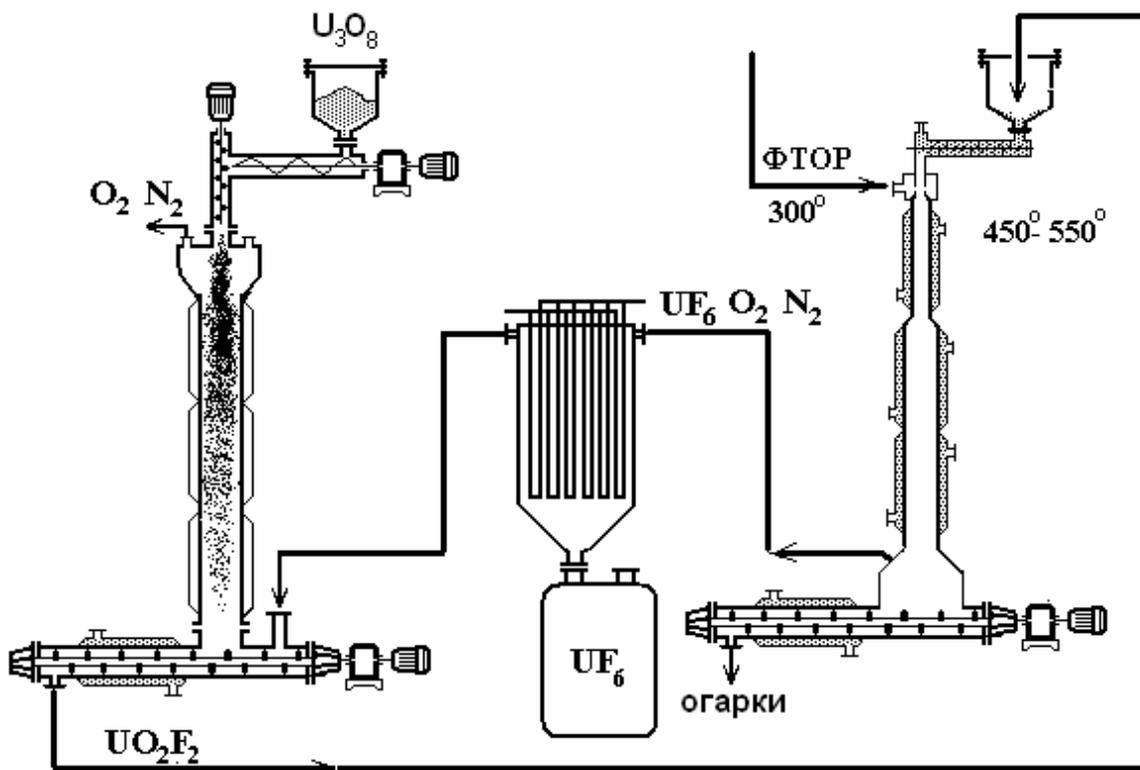
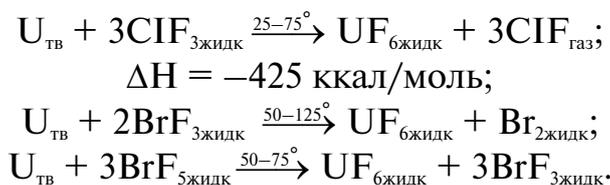


Рис. 31. Схема получения гексафторида урана из закиси-окиси со стадией улавливания

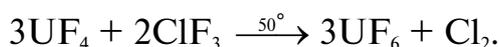
5.2.8. Безфторное получение гексафторида урана

Газофазные реакции предъявляют высокие требования к аппаратуре, необходимо соблюдать полную герметичность и контроль за давлением. Существуют жидкофазные реакции получения гексафторида урана с помощью галогенфторидов. Эти реакции имеют большие перспективы при переработке облученного ядерного топлива.



Однако необходимо учитывать, что получение галогенфторидов все равно идет прямым фторированием.

В Великобритании производство гексафторида урана основано на реакции взаимодействия тетрафторида урана с трифторидом хлора:

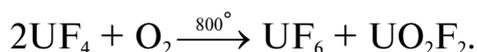


В лабораторных условиях получают гексафторид урана по реакции:



Фтор является очень дорогим реагентом. Стоимость х/ч фтора составляет в среднем 1600 \$/тонна. Все процессы с чистым фтором очень опасны в плане охраны труда и наносят некоторый вред экологии.

Существует способ получения гексафторида без использования фтора – окислением тетрафторида:



Как видно из реакции выход составляет только 50 %, однако при правильной организации процесса с промежуточной стадией гидрофторирования возможно добиться 100 % выхода по гексафториду урана.

Недостатком этого метода является протекание побочной реакции взаимодействия гексафторида и тетрафторида. $\text{UF}_4 + \text{UF}_6 \rightarrow 2\text{UF}_5$. Реакция становится менее заметной, если процесс вести противоточным методом.

Способы безфторного получения гексафторида урана имеет большие перспективы – не требует производства фтора, что значительно снижает себестоимость продукта. Большие трудности возникают из-за аппаратного оформления – смесь UF_6 и O_2 очень агрессивна. Эти трудности не преодолены и вопрос об использовании такого метода остаётся открытым.

5.2.9. Десублимация гексафторида урана

Значительную роль в атомной промышленности занимает сублиматное производство. Сублимация – есть процесс перехода вещества из газообразного состояние в твёрдое, минуя жидкую фазу. Обратный процесс – переход из твёрдого вещества в газ соответственно называется десублимацией. Гексафторид урана при температуре ниже 56 °С при атмосферном давлении из газообразного состояния переходит в твёрдое. После производства гексафторида урана его необходимо десублимировать. Вместе с процессом десублимации происходит очистка гексафторида от примесей. Обычно из аппарата фторирования выходит смесь газов UF_6 , HF , F_2 , N_2 , O_2 . Все они имеют разную температуру фазового перехода. Фазовый переход – изменение агрегатного состояния вещества газ-жидкость-твёрдое. Из газа в жидкость фтороводород превращается при +19 °С, а фтор при температуре –188 °С. Переход вещества из газообразного состояния в жидкое называется конденсацией, а переход из жидкого в газообразное – испарением.

Для каждого вещества существует диаграмма состояния, по ней определяются условия при которых это вещество находится в том или ином агрегатном состоянии, т. е. в виде газа, жидкости или твёрдого тела. Выше уже была рассмотрена диаграмма состояния гексафторида урана (рис. 26). Факторами, влияющими на состояние вещества, являются давление и температура. Обычно химические процессы ведутся при постоянном давлении (1 атм или 760 мм.рт.ст. или 0,1 МПа), тогда единственным влияющим на процесс фактором является температура, меняя которую можно перевести вещество из твердого состояния в жидкость или газ.

Изменение агрегатного состояния вещества т. е. конденсацию или десублимацию в промышленности производят в теплообменных аппаратах конденсаторах -десублиматорах.

Как и для всех физико-химических процессов, расчёт фазового перехода состоит из двух частей:

- 1) термодинамической – т. е. определение потенциальной возможности протекания процесса и его глубину. Это величина выражается степенью конденсации (десублимации);
- 2) кинетической – т. е. если процесс, в принципе возможен, то необходимо узнать с какой скоростью он протекает, какие факторы влияют на его скорость. Для теплообменных процессов (как и для любых гетерогенных) скорость зависит от площади поверхности теплообмена.

Таким образом, при расчёте конденсаторов-десублиматоров необходимо узнать степень конденсации и площадь поверхности теплообмена.

Расчёт степени конденсации

Степень конденсации – есть отношение количества вещества в твёрдой фазе к общему количеству этого вещества.

$$\alpha = \frac{N_{\text{д.а.}}}{N_{\text{и.а.}}}$$

Степень конденсации зависит от общего давления смеси газов в системе, парциального давления (количества) конкретного вещества и температуры. Зависимость парциального давления от температуры выражается логарифмическим уравнением. Вид уравнения может быть различным в зависимости от методики вывода, например:

$$\lg p = a - b/T + c \lg T - dT.$$

Коэффициенты уравнения для каждого вещества индивидуальны и берутся из справочника [«Основные свойства неорганических фторидов», под ред. Н.П. Галкина].

Ввиду большой сложности явлений конденсации и десублимации расчёт степени конденсации ведут по приближенной методике Муррея (1929 г.).

Расчёт ведётся при следующих допущениях:

- 1) конденсирующиеся компоненты подчиняются законам Рауля и Дальтона;
- 2) между твёрдой, жидкой и паровой фазой установилось состояние равновесия.

Закон Дальтона – давление смеси газов равно сумме парциальных давлений компонентов смеси.

$$P = p_{UF_6} + p_{HF} + p_{F_2} + p_{N_2} + p_{O_2}.$$

Закон Рауля – давление пара вещества над раствором смеси нескольких веществ пропорционально его концентрации в этой смеси.

$$\alpha = \frac{p_{UF_6}}{P_{i \text{ à } U F_6}} = \frac{N_{\hat{o} \hat{a} U F_6}}{N_{i \text{ à } U F_6}}.$$

Путём ряда преобразований из законов Рауля и Дальтона получаем выражение, представляющее математическую модель процесса:

$$\left. \begin{aligned} \frac{A_l}{A} &= \frac{L}{\frac{p_A}{P} \cdot 100 + \left(1 - \frac{p_A}{P}\right) \cdot L} \\ \frac{B_l}{B} &= \frac{L}{\frac{p_B}{P} \cdot 100 + \left(1 - \frac{p_B}{P}\right) \cdot L} \\ \dots\dots\dots \\ \frac{Z_l}{Z} &= \frac{L}{\frac{p_Z}{P} \cdot 100 + \left(1 - \frac{p_Z}{P}\right) \cdot L} \end{aligned} \right\} \cdot \quad (2)$$

Система устанавливает зависимость между количеством вещества в жидкой фазе N_l и общем количеством вещества N , которое зависит от общего давления в системе P , упругостью пара над чистым компонентом P_N и количеством оставшейся после конденсации жидкости L .

Для нахождения решения системы необходимо ещё одно условие:

$$A_i + B_i + \dots + Z_i = L, \quad (3)$$

показывающее, что общее количество конденсата состоит из суммы конденсатов каждого компонента. Решение подобной задачи находится методом подстановки и очень упрощается с использованием численных методов и ЭВМ.

В результате вычисляется степень конденсации каждого вещества в смеси при различных температурах и давлениях.

Расчёт поверхности теплообмена

После определения оптимальных параметров для наибольшей степени конденсации, проводится расчёт площади поверхности теплообмена. Величина поверхности теплообмена определяет скорость процесса, и соответственно, производительность. Площадь поверхности зависит от расхода вещества и температуры стенки по формуле:

$$F = a \frac{Q}{\Delta T},$$

где F – площадь поверхности теплообмена; Q – количество отводимого тепла; ΔT – разность температур; a – коэффициент теплопередачи.

Коэффициент теплопередачи рассчитывается с использованием теории подобия (критерии Re , Cr , Ar ...) и зависит от теплопроводности стенки, газа и твердого десублимировавшегося вещества, от режима течения жидкости – ламинарный или турбулентный, от давления газов.

Аппаратурное оформление процессов конденсации.

Уже отмечалось, что конденсацию-десублимацию ведут в теплообменных аппаратах. В качестве хладагента может использоваться холодная вода $0+10$ °С, рассол (раствор $CaCl_2$) -20 °С, Тосол -60 °С, жидкий азот -196 °С.

Охлаждение гексафторида и фтороводорода позволяет разделять смесь на составляющие части, поскольку гексафторид переходит в твёрдое состояние – десублимируется и намерзает на стенки аппарата, а фтороводород – конденсируется т. е. переходит в жидкость и стекает вниз.

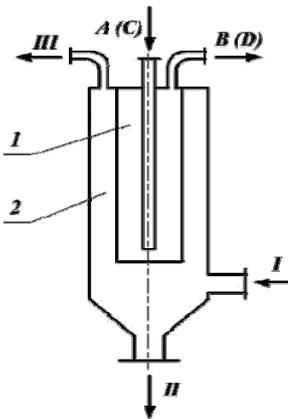
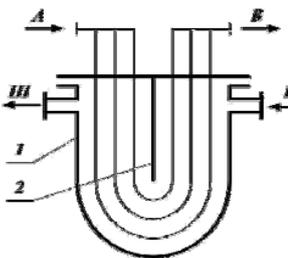
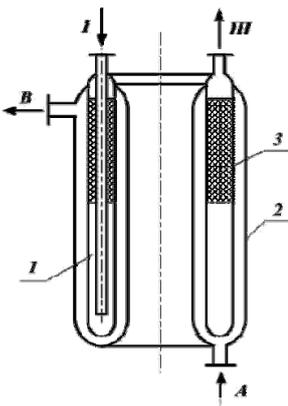
Для сброса десублимата в теплообменник вместо хладагента подают пар, происходит т. н. тепловой взрыв. Гексафторид начинает сублимироваться в газ, давление внутри закрытого аппарата повышается и сублимат превращается в жидкий конденсат, который сливается в специально подготовленные баллоны. После сбора гексафторид более тщательно очищают на ректификационных колоннах.

В промышленности используют множество видов конденсаторов: вертикальные, горизонтальные, с паровым и электрическим обогревом. Особенно сложны аппараты для десублимации обогащённого гексафторида урана, поскольку возникает необходимость расчёта критических размеров.

На практике наиболее распространено выделение твердой фазы на внутренней охлаждаемой поверхности аппарата. При этом газообразные примеси, в основном, покидают аппарат вместе с аэрозолями целевого продукта, что ведет к потере продукта и дополнительным затратам по его улавливанию. Кроме того, отложение десублимата на охлаждаемых поверхностях снижает эффективность его выделения из парогазовой смеси, т. е. производительность аппарата падает. Для устранения или снижения влияния этого недостатка используются аппараты с обновляющейся или с развитой поверхностью. Некоторые схемы десублиматоров показаны в табл. 17.

В аппаратах с обновляющейся поверхностью (поз. 1, 2; табл. 17) десублимат передается в сборную емкость или в сублимационный аппарат, и процесс может проходить непрерывно. Недостатком скребкового аппарата (поз. 1) является наличие движущихся частей, уплотнений вала и повышенный износ скребков и корпуса. Для аппарата с тепловым сбросом (поз. 2) характерна повышенная энергоемкость из-за периодических нагрева и охлаждения, а также повышенный проскок целевого продукта в период сброса десублимата.

№ п/п	Тип аппарата	Схема аппарата	Краткое описание работы аппарата
1	2	3	4
1	Скребковый (с обновляющейся поверхностью)		<p>Парогазовая смесь I поступает в цилиндрический аппарат 1 с рубашкой. Целевой продукт образует на внутренней охлаждаемой поверхности аппарата слой десублимата, который срезается скребками 2, расположенными на непрерывно вращающемся валу. Десублимат выгружается из аппарата (поток II), а газовая фаза, освобожденная от целевого продукта, выходит из аппарата (поток III).</p>

№ п/п	Тип аппарата	Схема аппарата	Краткое описание работы аппарата
1	2	3	4
2	С тепловым сбросом (с обновляющейся поверхностью)		<p>Стакан 1, расположенный коаксиально в корпусе 2, охлаждается (потоки А, В). парогазовая смесь I входит в аппарат и целевой продукт образует на стенке стакана 1 слой десублимата. При накоплении определенного слоя десублимата, подача хладагента в стакан прекращается и в него подается теплоноситель (потоки С, Д). В результате температурного воздействия десублимат отстает от стенки стакана и выводится из аппарата (поток II). Газовая фаза также выходит из аппарата (поток III).</p>
3	С U-образными трубками (с развитой поверхностью)		<p>Парогазовая смесь I подается в корпус 1 и целевой продукт десублимируется на охлаждаемых потоками А, В стенках U-образных трубок, которые разделены перегородкой 2. Заполнение десублиматора происходит до превышения концентрации аэрозолей целевого продукта в газовой фазе (поток III) или по массе аппарата.</p>
4	Кольцевого типа с фильтрующей вставкой		<p>Парогазовая смесь подается в кольцевую камеру 1 десублиматора, в которой на стенках десублимируется целевой продукт. Снаружи корпус охлаждается хладагентом (потоки А, В) подаваемым в кольцевую рубашку 2. парогазовая смесь проходит через фильтрующую вставку 3, где задерживаются крупные частицы десублимата. Заполнение аппарата происходит до превышения концентрации аэрозолей целевого продукта в газовой фазе (поток III) или по массе аппарата.</p>

№ п/п	Тип аппарата	Схема аппарата	Краткое описание работы аппарата
1	2	3	4
5	Трубчатый десублиматор (с развитой поверхностью)		<p>Хладагент (потoki A, B) подается внутрь трубок 1, охлаждая их и наружную поверхность десублиматора 2. Парогазовая смесь I поступает внутрь охлаждаемой полости корпуса 3 и целевой продукт десублимируется на охлаждаемых поверхностях. Газовая фаза выводится из аппарата (поток III). Сублимация целевого продукта производится после заполнения аппарата с помощью нагревателей 4.</p>
6	Многокамерный аппарат с теплой стенкой		<p>Хладагент (потoki A, B) поступает в холодильную камеру, на внешней поверхности которой расположены ребра, образующие камеры 3 (вид E). Холодильная камера помещена в корпус 4, который подается парогазовая смесь I. Снаружи корпус обогревается нагревателями 5 до температуры выше температуры сублимации целевого продукта. Продукт десублимируется в камерах последовательно от входа парогазовой смеси к выходу. Образующаяся при этом аэрозоль продукта проходя в зазоре между корпусом и ребром повторно сублимируется от нагретой стенки и вновь образующиеся пары продукта десублимируются в следующей камере 3. Газовая фаза выводится из аппарата (поток III).</p>
7	Многокамерный аппарат с двумя теплыми стенками [5]		<p>Хладагент (потoki A, B) поступает в ребренную снаружи холодильную камеру 1, размещенную внутри обогреваемого корпуса 2. В корпус подается парогазовая смесь I, из которой в камерах между ребрами осаждается целевой продукт. Аэрозоль, увлекаемый газовым потоком, в зазоре между ребрами повторно сублимируются и осаждаются в последующих камерах по ходу парогазовой смеси. Газовая фаза выводится из аппарата (поток III).</p>

Принятые обозначения: I – поток исходной парогазовой смеси; II – десублимат; III – поток газовой фазы; A, B – вход и выход хладагента; C, Д – вход и выход теплоносителя.

На рис. 32 показан наиболее простой вертикальный аппарат с U-образным теплообменником, крепящемся на крышке конденсатора.

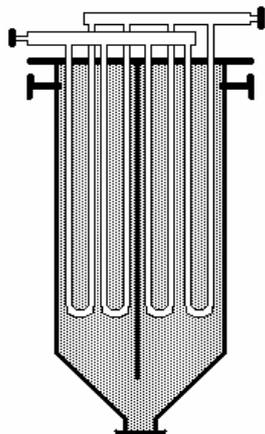


Рис. 32. Вертикальный конденсатор

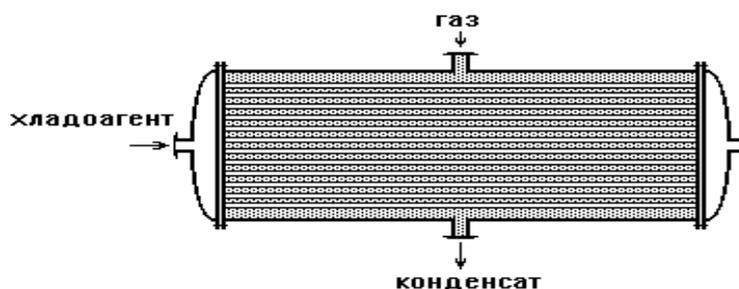


Рис. 33. Горизонтальный конденсатор

Десублимацию гексафторида урана из природного сырья обычно производят в горизонтальных конденсаторах рис. 35.

Время захолаживания 30–40 мин, затем на 2–3 мин в холодильник подаётся горячая вода, для размораживания и слива гексафторида урана.

В конце 90-х годов на ФГУП «Сибирский химический комбинат» при реализации программы ВОУ-НОУ была разработана система конденсации высокообогащенного гексафторида урана. С учётом возможности накопления критической массы делящегося изотопа была предусмотрена система поглощения избыточных нейтронов, реализованная в виде борной вставки в сердечнике конденсатора. Принципиальная схема такого конденсатора приведена на рис. 34.

Аэрозоли, двигаясь в составе газовой составляющей смеси, проходят через зазор между теплой стенкой и перегородкой, сублимируются и в виде паров поступают в следующую камеру. В этой и последующих камерах процесс десублимации повторяется.

Таким образом, в нескольких рядом расположенных камерах формируется динамический конденсационный фронт, который по мере за-

полнения первых камер по току движения парогазовой смеси перемещается к разгрузочному торцу аппарата (рис. 35).

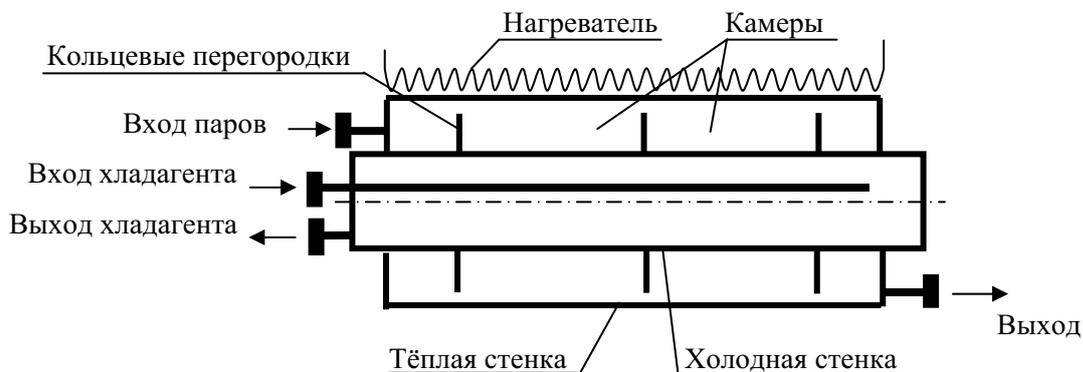


Рис. 34. Принципиальная схема конденсатора с горячей стенкой для десублимации высокообогащённого UF_6

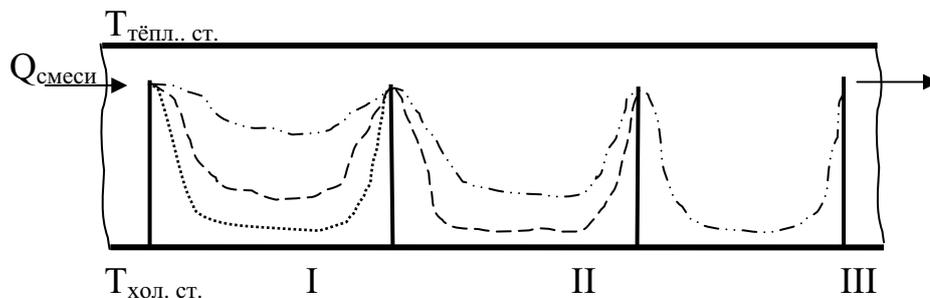


Рис. 35. Распределение десублимата по камерам (I, I, III – номера камер)

В начальный момент десублимация происходит первой камере и отчасти в камере II. Причём, в камере II слой формируется за счёт проскока аэрозолей и эта камера выполняет функции контрольной. По мере заполнения камеры I происходит увеличение слоя в камере II и одновременно появляется десублимат в камере III. Отмечено, что квазистационарный режим десублимации занимает одновременно не более трёх камер, при этом, за время полного заполнения камеры I, камера II заполнялась на 85–90 %, камера III – на 10–15 %, а остальные камеры оставались практически чистыми. Зона десублимации постепенно перемещается вдоль аппарата от камеры к камере, по мере заполнения начальных камер по току.

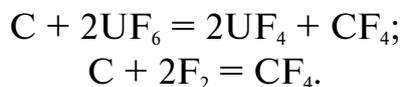
Особенностью такого типа конденсаторов является точный расчёт гидродинамического режима движения гексафторида в пространстве между нагреваемой и охлаждаемой поверхностью, при которой реализуется максимальная степень конденсации и минимизируется пылеунос в виде объёмноконденсируемых частиц гексафторида урана.

5.2.10. Улавливание газов после конденсации

При конденсации необогащённого гексафторида урана степень конденсации газов не превышает 99 %. Оставшейся в газовой фазе гексафторид и фтороводород необходимо уловить во избежание выбросов в атмосферу. Существует несколько способов улавливания остаточных количеств гексафторида и фтороводорода на выходе из конденсаторов. Все методы доулавливания представляют собой адсорбционное химическое взаимодействие, некоторые даже позволяют производить десорбцию.

1. Сорбция на угле.

Остаточный гексафторид и фтор после конденсаторов направляют на колонку заполненную активированным углём, где происходят следующие реакции:



Основным недостатком, не позволяющим использовать этот метод в промышленных масштабах, является невозможность регенерировать образовавшиеся продукты.

2. Орошение водой или содовым раствором.

Процесс ведут в водных скрубберах. Сверху подаётся вода, ил, пар, снизу подходят газы. Гексафторид гидролизуется до уранилфторида, фтороводород переходит в жидкую плавиковую кислоту.

3. Сорбция на UF_4 .

Гексафторид урана взаимодействует с тетрафторидом по реакции:



при нагревании пентафторид урана разлагается на исходные гексафторид и тетрафторид.

Широко используемым в промышленности является метод сорбции на фториде натрия. Этот метод позволяет одновременно улавливать как гексафторид урана, так и фтороводород, и отличается лёгкостью регенерации.

Сорбция ведётся при 110 °С по реакции:



При 400 °С происходит десорбция, т. е. образовавшийся комплекс разрушается до исходных веществ:



Процесс характеризуется большой ёмкостью сорбента 0,8 кг/кг. Обычно используют гранулированный фторид натрия. Гранулы засы-

пают в колонку и пропускают газовую смесь, которая сорбируется не доходя до конца аппарата. Проскок – выход газа из колонки свидетельствует о полном заполнении сорбента и необходимости проведения десорбции. Колонку нагревают до 400 °С и весь концентрированный газ, десорбируясь, идёт на конденсацию.

5.2.11. Требования к качеству UF_6

Существует две марки гексафторида урана в зависимости от степени обогащения по изотопу U^{235} .

- UF_6 – коммерческий – природный или содержанием до 3 % U^{235} ;
- UF_6 – обогащенный (регенерированный, оружейный).

При концентрации лёгкого изотопа менее 3 % уран считается ядерно безопасным, т. е. у него нет критической массы способной с самопроизвольной цепной реакцией.

Коммерческий уран является обычным химическим реактивом, имеющим свободную рыночную стоимость. Все торговые операции с оружейным ураном запрещены по закону о нераспространении ядерного оружия.

Для гексафторида урана строго регламентируется изотопный состав и количество примесей. Независимо от того в какой форме примеси находились в рудном сырье, после фторирования в пламенном реакторе они переходят во фториды. Все примеси разделяются на две большие группы:

1. Нелетучие фториды при 300 °С – это высшие фториды таких элементов, как Al, Be, Ce, Cr, Fe, Pb, Li, K, Ac, Nb, Sc, Th, Sn, Zn, Zr. Их суммарное содержание не должно превышать 300 мкг/г. Из их числа элементы, поглощающие нейтроны В, Dy, Gd, Mn, Ni, Sm, V, Cd не должны в сумме превышать содержания 8 мкг на грамм урана.
2. Газообразные фториды. Наиболее опасными являются аналоги гексафторида урана – WF_6 , MoF_6 , VF_5 . Также фториды следующих элементов Sb, P, Br, Cl, Nb, Ru, Si, Ta, Ti.

Контроль над содержанием фтороводорода ведут по измерению давления газа. Поскольку фтороводород более летучий газ то он создаёт излишнее давление в системе. Для гексафторида приняты следующие стандарты давления:

$$\begin{aligned} PUF_6 (20\text{ }^\circ\text{C}) &= 375\text{ мм.рт.ст;} \\ PUF_6 (112\text{ }^\circ\text{C}) &= 6465\text{ мм.рт.ст.} \end{aligned}$$

Мировое потребление урана с 80-х годов составляет 40–50 тыс. тонн в год.

6. ПРОИЗВОДСТВО ОБОГАЩЁННОГО УРАНА

6.1. Основы теории разделения изотопов

Комплекс производственных процессов, производимых для повышения процента U-235 в установленном количестве урана называется «обогащением урана». Здесь термин «обогащение» означает повышение процента расщепляющегося изотопа U^{235} . В легководных ядерных реакторах обычно используют от 3 до 5 процентов обогащенного урана, а остальная часть фактически состоит из U^{238} . Вещество с таким уровнем содержания U^{235} называется «низкообогащенным ураном» или НОУ.

Атомные бомбы невозможно создать из природного или низкообогащенного урана. Доля U^{235} слишком мала и не обеспечивает нарастающую «сверхкритическую» цепную реакцию за довольно короткое время, чтобы произвести взрыв. Для создания атомной бомбы содержание U^{235} в уране должно быть как минимум около 20 %. Однако бомба из урана, обогащенного в такой минимальной степени, была бы слишком объемна для доставки, поскольку потребовалось бы огромное количество урана и еще больше обычных взрывчатых веществ для его сжатия в сверхкритическую массу.

Уникальность гексафторида урана заключается в том, что фтор не имеет изотопов т. е. молекулярная масса гексафторида урана зависит только от массы изотопов самого урана. Второй немаловажный фактор – газообразное состояние гексафторида урана уже при 56 °С при атмосферном давлении.

Для выяснения места технологии разделения изотопов необходимо напомнить, что технология урана подразумевает передел рудного сырья в уранилнитрат, уранилнитрат через стадию оксидов и тетрафторида превращается в гексафторид, гексафторид разделяется на гексафторид урана-235 и гексафторид урана-238, а затем из гексафторида обогащенного изотопом U^{235} производится диоксид урана для ТВЭлов.

Исходный ядерно-чистый гексафторид урана, содержащий 99,3 % гексафторида урана-238 и 0,7 % гексафторида урана-235. Необходимо из этой смеси выделить гексафторид изотопа урана-235.

Мощность урановой обогатительной установки по повышению процента U^{235} представлена в единицах, которые называются килограммом Единицы разделительной работы (ЕРР) В предприятиях производственного уровня мощности установок, как правило, составляют от нескольких сот до нескольких тысяч метрических тонн ЕРР (МТЕРР) в год. (1 МТЕРР = 1000 ЕРР.) Единица разделительной работы – это комплексная единица, которая зависит как от доли $U-235$, которую хотят получить в обогащенном потоке, так и от того, сколько $U-235$ из исходного вещества остается в потоке, обедненном данным изотопом. Единицу ЕРР (SWU) можно рассматривать как количество усилий, которые необходимо приложить для достижения установленной степени обогащения. Чем меньше $U-235$ из исходного вещества следует оставить в обедненном уране, тем больше ЕРР необходимо для достижения желаемой степени обогащения.

Для получения одного килограмма высокообогащенного урана (то есть урана, содержащего 90 % U^{235}), потребуется более 193 ЕРР и почти 219 килограммов природного урана при условии, что в обедненном уране останется 0,3 % U^{235} . Если допустимая доля $U-235$ в обедненном уране составит 0,2 %, потребуется почти 228 ЕРР и более 176 килограмм природного урана.

Существует множество методов разделения изотопов:

- 1) газодиффузионный;
- 2) центрифугирование;
- 3) дистилляция (ректификация);
.....
- 4) электромагнитный;
- 5) термодиффузионный;
- 6) Изотопный обмен;
- 7) лазерное разделение.

Это не далеко полный список всех методов разделения изотопов, на практике сейчас применяется только три первых метода. Остальные методы не носят промышленного масштаба и используются только в экспериментальных работах, хотя часто являются более качественными нежели многотоннажные промышленные способы.

Газодиффузионным и центрифужным методом обычно разделяют изотопы тяжелых элементов (U^{235} от U^{238}), дистилляция или ректи-

фикация применяется для разделения изотопов лёгких (обычно H^1 от H^2 и H^3 или Li^6 от Li^7).

Прежде, чем приступить к рассмотрению технологии разделения изотопов, вкратце ознакомимся с математическими основами теории изотопного разделения.

Примем за единицу общее количество изотопов двух видов.

Тогда сумма $N_{л_0} + N_{т_0} = 1$, где $N_{л_0}$ – доля лёгких изотопов в исходной смеси; $N_{т_0}$ – доля тяжёлых изотопов в исходной смеси или N – доля лёгких изотопов; $1-N$ – доля тяжёлых изотопов,

$\frac{N_0}{1-N_0}$ – отношение лёгкого изотопа к тяжёлому в исходной смеси;

$\frac{N_1}{1-N_1}$ – отношение лёгкого изотопа к тяжёлому после первого разделения;

$\frac{N_1}{1-N_1} / \frac{N_0}{1-N_0} = \alpha$ – коэффициент разделения после первого цикла;

$\frac{N_3}{1-N_3} = \alpha \cdot \frac{N_2}{1-N_2} = \alpha$ – коэффициент разделения после второго цикла;

аналогично

$$\frac{N_2}{1-N_2} / \frac{N_1}{1-N_1} = \alpha$$

обобщая выше записанное выражение получаем следующее

$$\frac{N_i}{1-N_i} = \alpha^i \cdot \frac{N_0}{1-N_0}.$$

Отсюда можно вычислить количество ступеней разделения необходимого для обогащения урана по изотопу U^{235} от 0,7 до 4,5 %, ($N_i = 4,5\%$; $N_0 = 0,7$) по следующей формуле:

$$i = \frac{\lg \left(\frac{N_i}{1-N_i} \cdot \frac{N_0}{1-N_0} \right)}{\lg \alpha}.$$

Далее будет показано, что коэффициент разделения $\alpha = 1,003$ для газодиффузионных машин, и $\alpha = 1,3$ для центрифужных машин.

6.2. Газодиффузионное разделение изотопов

Первым удачным способом позволившим получить уран обогащённый изотопом U^{235} , был способ газодиффузионного разделения.

Теоретически способ газодиффузионного разделения основан на зависимости скорости диффузии отдельных молекул от их веса.

$$\vec{V} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Из формулы видно, что чем меньше вес молекулы, тем больше её скорость, т. е. лёгкие молекулы диффундируют дальше тяжёлых. Тогда можно представить коэффициент разделения, как отношение скоростей диффузии в следующем виде:

$$\alpha = \frac{\vec{V}_{\text{лёгкий}}}{\vec{V}_{\text{тяжёлый}}} = \sqrt{\frac{I_{\text{лёгкий}}}{I_{\text{тяжёлый}}}}$$

Зная, что масса гексафторида урана-238 равняется 352 г/моль а масса гексафторида урана-325 равняется 349 можно вычислить теоретический коэффициент разделения:

$$\alpha = 1,0043$$

реально

$$\alpha = 1,003$$

Таким образом, для обогащения на 4,5 % необходимо около 650 ступеней разделения изотопов.

Рассмотрим устройств газодиффузионной машины. Основной элемент представляет собой пористую перегородку, рис. 36, в которой происходит диффузия гексафторида урана. Как уже отмечалось, лёгкие молекулы имеют более длинный диффузионный пробег, и проникают за перегородку, тяжёлые частицы перегородку не проходят.

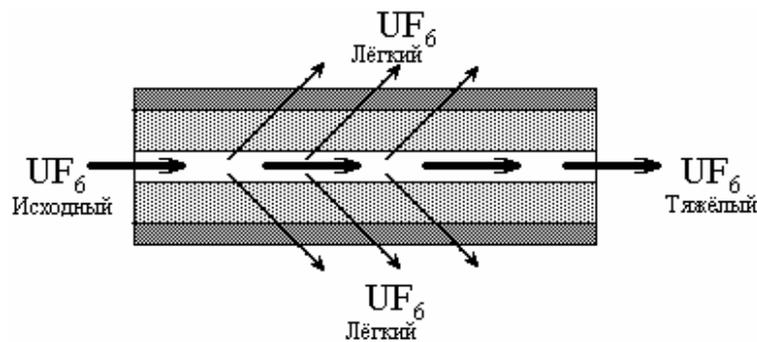


Рис. 36. Пористая перегородка

Разделитель представляет собой трубку из прессованного никелевого порошка с диаметром пор 1–10 мкм, наружная поверхность трубки покрывается непосредственно разделительной мембраной, диаметр пор которой составляет уже 0,03 мкм. Именно слой разделительной мембраны и задерживает некоторую часть тяжёлых молекул гексафторида урана-238.

Газ – гексафторид урана поступает в диффузионную машину и разделяется на две фракции. Одна фракция прошла через пористую перегородку и потеряла часть тяжёлых молекул, т. е. обогатилась лёгкими. Другая фракция через пористую перегородку не прошла, в отличие от части лёгких молекул, т. е. перед перегородкой осталась фракция обеднённая лёгким изотопом.

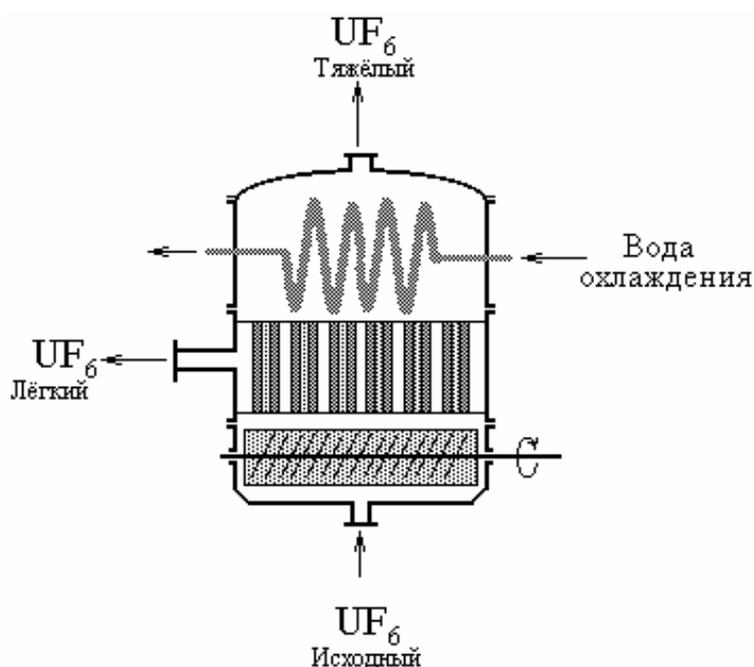
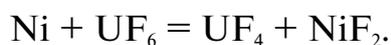


Рис. 37. Устройство газодиффузионной машины

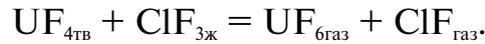
Поступающий в газодиффузионную машину газ прогоняется барабаном через разделительные трубки. Предварительно газ нагревают до 75 °С, давление 40–80 мм.рт.ст. Поскольку диффузия идёт с выделением тепла, то машину необходимо охлаждать.

Основные недостатки газодиффузионного метода разделения изотопов:

1. Недостаточная степень разделения.
2. Разрушение Ni-перегородки. Гексафторид урана медленно реагирует с металлическим никелем по формуле:



В разделительном элементе постепенно происходит накапливание тетрафторида урана, который впоследствии удаляют, промыванием в трифториде хлора:



3. Периодичность процесса из-за выключения на регенерацию.
4. Большие энергозатраты.
5. Большой расход охлаждающей воды.
6. Большие производственные площади. Цеха по разделению изотопов занимают огромные площади в несколько гектар, обслуживающий персонал по цеху передвигается на велосипедах.

Ввиду всех перечисленных недостатков, в настоящее время большинство разделительных заводов переходит на новую технологию разделения изотопов – центрифугирование.

6.3. Центрифужное разделение

Давление газа в гравитационном поле зависит от его молекулярной массы, расстояния над точкой измерения и ускорения свободного падения.

$$P = P_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}$$

Перепишем это уравнение для центробежного поля. Заменяем давление на концентрацию, ускорение свободного падения – на центростремительное ускорение, высоту – на радиус.

$$C = C_0 e^{-\frac{M \frac{V^2}{r}}{RT}}$$

или

$$C = C_0 e^{-\frac{MV^2}{RT}}$$

Тогда коэффициент разделения запишется как отношение концентрации тяжёлого изотопа к лёгкому:

$$\alpha = \frac{C_{\beta \text{Э}}}{\tilde{N}_{\text{Э} \cdot \text{АЭ}}} = \frac{C_0 e^{-\frac{M_{\beta \text{Э}} V^2}{RT}}}{C_0 e^{-\frac{M_{\text{Э} \cdot \text{АЭ}} V^2}{RT}}} = e^{\frac{\Delta MV^2}{RT}}$$

Таким образом, если в диффузионных машинах коэффициент разделения зависит от отношения масс гексафторида урана-235 и урана-238, то в центрифугах он зависит от разности масс. Нетрудно посчитать, что в центрифугах коэффициент разделения $\alpha = 1,3$.

На центрифугах возможно получать гексафторид урана обогащенный U^{235} более 90 %.

Коэффициент разделения зависит от двух факторов:

- 1) от разности масс изотопов;
- 2) от скорости вращения центрифуги.

Рассмотрим устройство центрифужной машины.

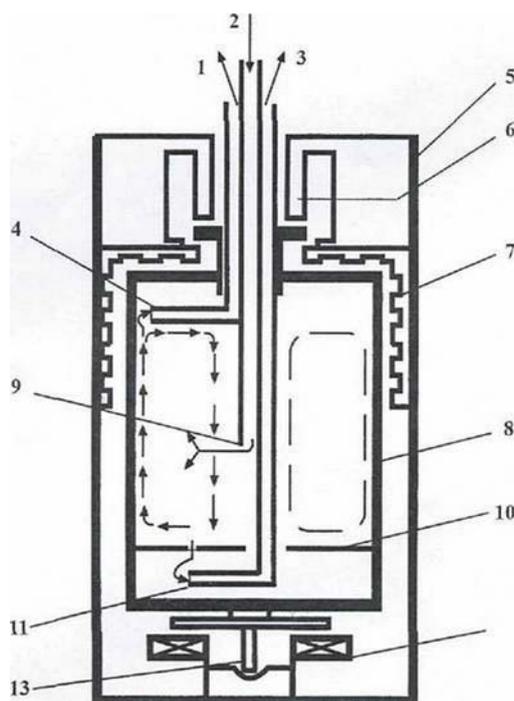


Рис. 38. Устройство центрифуги для разделения изотопов:

- 1 – отбор тяжелой фракции; 2 – питание; 3 – отбор легкой фракции;
4 – верхний газозаборник; 5 – защитный кожух; 6 – магнитный подшипник;
7 – молекулярный насос; 8 – ротор; 9 – питание; 10 – диафрагма;
11 – нижний газозаборник; 12 – статор; 13 – игла*

Важнейшим элементом центрифуги является ротор δ – цилиндр, вращающийся с огромной скоростью в газовой среде с пониженным давлением. Здесь приведена схема так называемой подкритической центрифуги, что означает, что рабочая частота вращения ротора ниже его первой резонансной частоты. При увеличении оборотов ротор последовательно проходит частоты, на которых возникают резонансные колебания, обусловленные механическими свойствами вращающейся системы. Центрифуга, работающая на частоте вращения ротора выше резонансной, называется надкритической.

В пространстве между ротором и внешним кожухом 5 центрифуги поддерживается вакуум, что необходимо для снижения сопротивления вращению, т. е. энергоемкости машины. Вакуум обеспечивается с помощью молекулярного насоса 7, представляющего собой спиральные канавки на внутренней поверхности кожуха.

Гексафторид при определенной температуре и давлении подается в центрифугу через трубопровод питания 2 и поступает в роторное пространство возле оси ротора в его центральной части 9. Вследствие высокой скорости вращения ротора (линейная скорость на его периферии 600 и более м/сек) газ концентрируется у его стенки, где его давление может составлять десятки тысяч паскалей. Напротив, у оси ротора образуется так называемое «вакуумное ядро». Анализ физических процессов, происходящих в газовой центрифуге, показывает, что эффективное разделение компонентов смеси происходит только при наличии осевой циркуляции газа внутри ротора. Такая циркуляция (показанная на рисунке стрелками) обеспечивается, например, созданием осевого температурного градиента за счет внешнего источника тепла. При циркуляции наибольшая разность в концентрации легкого и тяжелого изотопов устанавливается в торцевых частях центрифуги, — нижней и верхней соответственно.

С целью отбора продуктов деления в центрифуге предусмотрены диафрагмы 10 с отверстиями, вращающиеся вместе с ротором, и неподвижные газоотборники 4, 11, представляющие собой тонкие изогнутые трубки.

Обогащенная легким изотопом фракция (продукт) выводится с помощью газоотборника 11 в трубопровод 3. Тяжелая фракция — отвал (или хвост) отбирается 4 и поступает в канал 1.

Кроме упомянутых выше, газовая центрифуга включает в себя еще целый ряд критических для ее работы устройств: нижняя опора ротора 13, магнитный подшипник 6, двигатель 12 и др., каждое из которых представляет собой определенное ноу-хау.

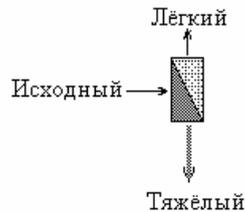
Критическими для обеспечения разделительной способности центрифуги являются ее геометрические размеры (длина ротора), скорость вращения ротора, а также наличие циркуляции газа в осевом направлении, для обеспечения которой применяются специальные меры.

Характерные размеры российских подкритических газовых центрифуг: длина ротора около 1 м, диаметр около 0,5 м. Машины komponуются в блоки по 20 центрифуг, соединенных параллельно, называемые агрегатами. Агрегаты монтируются на стеллажи — до 7 этажей высотой.

6.4. Организация каскада разделения изотопов

Уже говорилось о том, что для разделения изотопов необходимо большое количество разделительных машин (центрифужных или диффузионных).

Одну диффузионную машину можно схематично представить на схеме следующим образом:



Сбоку входит исходная смесь. Через перегородку проходит частично обогащённый лёгким изотопом газ, вниз уходит частично обеднённый легким изотопом (тяжёлый) газ. Для достаточного разделения необходимо соединить в каскад сотни таких машин, рис. 39.

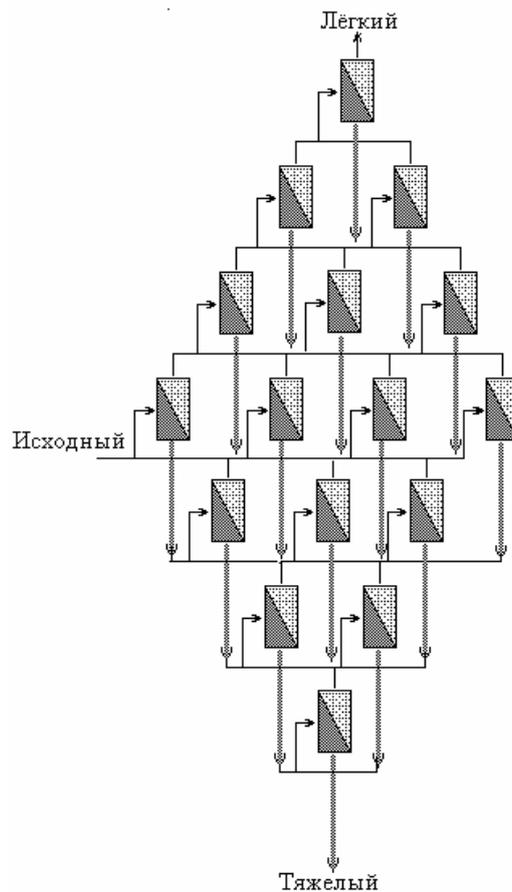


Рис. 39. Разделительный каскад

Верхняя часть каскада называется стадией обогащения, нижняя стадией обеднения.

Для получения гексафторида урана с содержанием U^{235} не менее 90 % необходим каскад из 600 стадий разделения.

В таблице 17 представлена краткая информация о затратах (на природный уран и услуги по его обогащению), которые требуются для получения одного килограмма НОУ и одного килограмма ВОУ с долей U-235, составляющей 0,2 и 0,3 % в обедненном урановом потоке.

Таблица 17

Затраты на получение одного килограмма низкообогащенного урана и одного килограмма высокообогащенного урана

	Низкообогащенный уран (НОУ)		Высокообогащенный уран (ВОУ)	
	Природный уран	Услуги по обогащению	Природный уран	Услуги по обогащению
Доля U-235 в обедненном потоке составляет 0,3 %	8,2 кг	4,5 ЕРР	219 кг	193 ЕРР
Доля U-235 в обедненном потоке составляет 0,2 %	6,7 кг	5,7 ЕРР	176 кг	228 ЕРР

НОУ = уран, содержащий 3.6 % U-235, обычно используется в легководном реакторе; ВОУ = уран, содержащий 90 % U-235, обычно используется для создания ядерного оружия; ЕРР = Единица разделительной работы; кг = килограмм.

Разделение изотопов один из наиболее дорогих операций в технологии урана, приведём примерные цены на килограмм урана в долларах США, в зависимости от степени обогащения (цены значительно зависят от объёмов производства и спроса):

- $U_{\text{прир}}$ – 27 \$;
- U 2 % – 130 \$;
- U 5 % – 440 \$;
- U 90 % – 10000 \$.

Всего на заводах СССР было получено около 600 тонн урана обогащенного на 90 % по изотопу U^{235} .

После разделительных заводов. Обеднённый уран идёт на захоронение. В нашей стране накопилось более 100 тыс. Тонн обеднённого урана. Обеднённый гексафторид урана закачивается в специальные контейнеры, если эти контейнеры поставить на железнодорожные платформы то такой эшелон займёт всю дорогу от Москвы до Владивостока. Отвальный гексафторид урана представляет некоторую экологическую опасность и уже разработаны схемы по его конверсии, ведь гексафторид урана огромный источник так необходимого производству фтороводорода и фтора.

7. ПЕРЕРАБОТКА ОБОГАЩЁННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

После газодиффузионного завода обогащённый изотопом U-235 гексафторид урана необходимо переработать до диоксида урана, а из диоксида изготовить ТВЭЛы ядерных реакторов. ТВЭЛы бывают металлические, оксидные, силицированные и др. Их изготовление очень сложный и наукоёмкий процесс, к исходным веществам предъявляются повышенные требования по чистоте. Металлические ТВЭЛы используются для наработки плутония; оксидные – применяются в энергетических реакторах.

Обогащение гексафторида урана является одной из ключевых стадий всей ядерно-химической технологии.

Методы переработки обогащённого гексафторида урана делятся на два стандартных типа:

Водные методы переработки:

- гидролиз с нитратом алюминия;
- аммонийдиуронатный процесс (АДУ);
- аммонийуранлкарбонатный процесс (АУК).

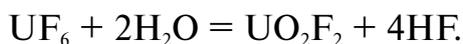
Безводные методы переработки:

- восстановление гексафторида урана водородом.

Также разработан т. н. ВОУ-НОУ процесс позволяющий переводить оружейный высокообогащённый уран (ВОУ) в энергетический низкообогащённый уран (НОУ).

7.1. Водные методы переработки

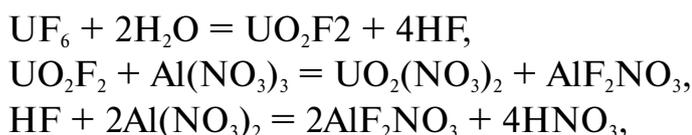
Первой стадией переработки является гидролиз гексафторида урана водой до уранилфторида. Гидролиз происходит с большим выделением тепла по уравнению:



Этот процесс можно осуществить путём барботажа газообразного гексафторида урана через воду или смешением жидкого гексафторида

под давлением с водой. В обоих случаях предусматривается отвод тепла от аппаратов гидролиза. В результате гидролиза получается водный раствор UO_2F_2 и HF с концентрацией урана 100 г/л.

На отечественных заводах применяется метод гидролиза гексафторида урана с использованием нитрата алюминия. Этот способ позволяет уже на начальной стадии связать F-ион в прочное соединение и вывести его из растворов на стадии экстракции. Химизм процесса описывается следующей схемой:



Комплексы AlF_2NO_3 и $AlF(NO_3)_2$ подавляют диссацирующие действие F-иона на процесс экстракции урана и защищают аппаратуру от коррозионной нестойкости.

В результате гидролиза получается водный раствор UO_2F_2 и HF с концентрацией U 100 г/л. В процессе гидролиза идет бурное выделение тепла. После гидролиза нужно проводить контроль содержания U и HF .

Таблица 18

Растворимость UF_6 в H_2O в зависимости от концентрации HF

Конц. HF %	Конц. UO_2F_2 %	Конц. H_2O
0	65,5	34,5
3,6	39,8	56,6
9,7	32,2	57,6
20,7	22,29	47,01
25,75	18,29	56,01

По аппаратурному оформлению различают два метода гидролиза: барботажный (рис. 40) и струйный (рис. 41). Барботажный метод заключается в подаче гексафторида урана в раствор через газоподводящую трубку в аппарат с мешалкой. Струйный метод – более современный и производительный. По струйному методу гексафторид урана подаётся в верхнюю часть вертикального аппарата, а водный раствор тангенциально вводится через стенку и по винтовой траектории опускается вниз.

Производительность струйного метода: 25 кг/ч по UF_6 , 50 л/ч по H_2O ; давление: 4 атм.; $t = 104$ °С.

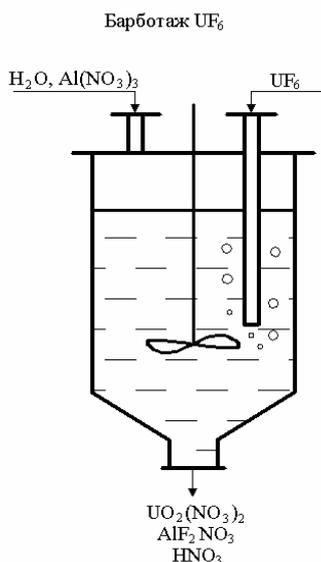


Рис. 40. Барботаж UF_6

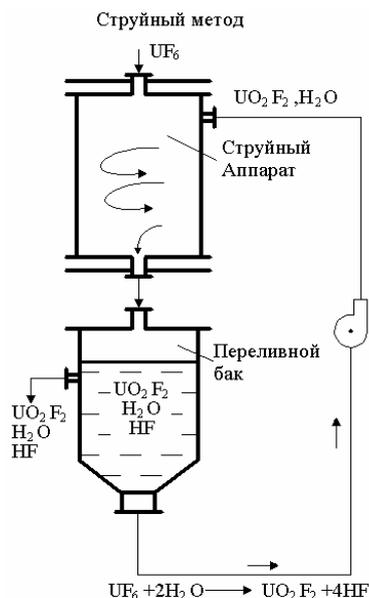
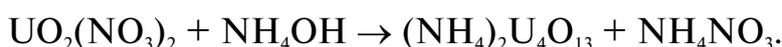


Рис. 41. Струйный метод

Экстракцию проводят в экстракторах ящечного типа. Операция состоит из 8 ступеней экстракции и 4-х ступеней реэкстракции. В качестве экстрагента используется 30 % раствор ТБФ в керосине. На экстракцию подаётся раствор с концентрацией урана 20–30 г/л, концентрация азотной кислоты 180–220 г/л. Соотношение органической фазы к водной 1/(3–4). Концентрация урана в органической фазе составляет 70–90 г/л. Экстракцию ведут противоточным методом. Реэкстракцию проводят слабым раствором азотной кислоты при $pH = 1$.

Из полученных растворов нитрата уранила проводят осаждение полиураната аммония.



Прокаливанием из полиураната аммония получается закись-окись урана. Прокаливание проводят в горизонтальных вращающихся печах. Температура в печи 690–730 °С.



Восстановление проводится большим избытком водорода в горизонтальных вращающихся печах при температуре 650–750 °С.

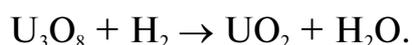


Схема водного гидролиза гексафторида урана с использованием нитрата алюминия приведена на рис. 42.

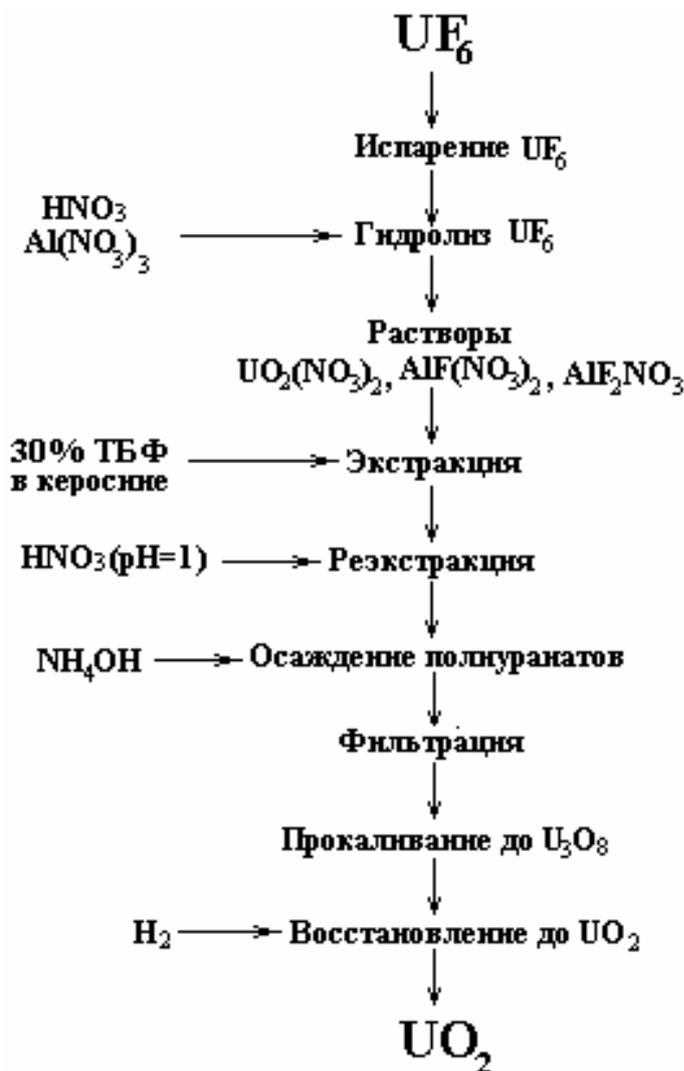


Рис. 42. Технологическая схема водного гидролиза UF_6

В случае некондиции произведённых таблеток, их можно вновь прокалить до U_3O_8 . Закись-окись урана растворяют в азотной кислоте, а полученный таким образом азотнокислый уранил перечищают экстракцией на трибутилфосфате. Затем из очищенного уранилнитрата осаждают аммиаком полиуранат аммония, прокаливают его до закиси-окиси и восстанавливают снова до диоксида урана.

7.1.2. АДУ-процесс

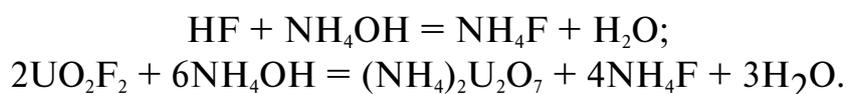
Своим названием АДУ-процесс обязан аммонийдиуранату, являющемуся исходным продуктом для получения многих соединений, в том числе и керамического UO_2 .

Обычно под АДУ-процессом подразумевают классическую схему получения керамического UO_2 из UF_6 (гидролиз UF_6 в воде или в ра-

створе аммиака – осаждение полиураната аммония – сушка – прокалка – восстановление).

АДУ-процесс реализуемый во фторидных системах, предназначен для переработки UF_6 , содержащего повышенную концентрацию ^{235}U либо обедненного по изотопу ^{235}U . Получаемый порошок UO_2 с содержанием до 5 % U используется для изготовления таблетированного топлива энергетических реакторов типа ВВР, а порошок UO_2 , обедненный по изотопу ^{235}U , – для топлива зоны воспроизводства реакторов на быстрых нейтронах.

Осаждение полиураната аммония ведётся большим избытком аммиака по следующей схеме:



при недостатке аммиака возможна реакция.

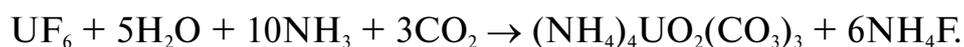


Извлечение урана в осадок составляет более 99,5 %. Для осаждения можно использовать агитаторы с мешалками, а фильтрацию осуществлять на барабанных вакуумных фильтрах. Отфильтрованный осадок полиураната аммония содержит несколько процентов фтора. Его дальнейшая переработка заключается в термической диссоциации до U_3O_8 и последующем восстановлении до диоксида урана. Процесс удобно проводить в печах кипящего слоя. Последующая переработка UO_2 заключается в холодном прессовании и затем спекании образцов в атмосфере водорода при температуре 1750 °С. Ввиду того, что из полиураната аммония получается мелкодисперсный диоксид циркония, прессованные образцы имеют очень высокую плотность – не менее 95 % от теоретической, т. е. ~ 10 г/см³.

7.1.3. АУК-процесс

АУК-процесс берёт своё название от аммонийуранилкарбоната. Промышленный способ получения керамического UO_2 из UF_6 осуществляется через промежуточное соединение $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$.

Аммонийуранилкарбонат образуется по реакции:



Далее $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ подвергают термическому разложению с последующим восстановлением промежуточных продуктов разложения до UO_2 . Процесс протекает по следующей схеме:



Конечным продуктом прокаливания является U_3O_8 (на воздухе) и UO_2 (в водороде). Разложение $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ протекает ступенчато, сначала до моногидрата триоксида урана с постепенной потерей воды в дальнейшем. Процесс дегидратации можно представить следующим образом:



Соединение $UO_3 \cdot 0,25H_2O$ образуется в качестве промежуточного продукта при прокатке в атмосфере всех газов и существует вплоть до температуры 653К.

Дальнейшее термическое разложение в гелии (и на воздухе) и в водороде протекает по-разному. В водороде образование октаоксида триурана из $UO_3 \cdot 0,25H_2O$ протекает, минуя стадию образования безводного UO_3 . Эта реакция экзотермична и начинается уже при 683 К.



В соответствии с данными рентгенодифракционного анализа продукт этой реакции идентифицирован как U_3O_8 . Конечным продуктом восстановлением является порошок UO_2 .

7.2. Безводные методы переработки обогащённого урана

7.2.1. Восстановление UF_6 водородом

Гексафторид урана водородом восстанавливают до тетрафторида и фтороводорода, далее тетрафторид сплавлением с кальцием восстанавливают до металлического урана и дифторида кальция.

Взаимодействие гексафторида урана в водородом описывается уравнением:



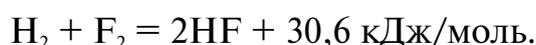
Реакция протекает со значительной убылью свободной энергии. Однако энергия активации реакции восстановления UF_6 водородом очень велика и для успешного проведения процесса необходим подвод тепла. Восстановление гексафторида водородом – реакция первого порядка.

Для реализации рассматриваемого процесс существует два метода подвода тепла: либо через стенку, либо в реактор впрыскивают небольшое количество фтора, который взаимодействуя с водородом выделяет достаточное количество тепла. Аппаратура для восстановления гексафторида урана водородом делится на два типа по способу подвода тепла:

- 1) реактор с горячими стенками;
- 2) реактор с холодными стенками.

Разбавление гексафторида азотом, вплоть до эквимольного состава газов на входе, не снижает эффективности процесса. Уменьшение избытка H_2 приводит к повышению удельного веса UF_4 . Существенным недостатком процесса восстановления гексафторида урана водородом в реакторе с горячей стенкой, является перегрев стенок за счёт тепла реакции, особенно в первых по ходу газа зонах. Это приводит к сплавлению твёрдого материала, в связи с чем необходимо периодически прекращать работу и очищать стенки. Обычно реактор работает 78 часов, а затем останавливается на чистку. Для воспрепятствования накапливания на стенках мягкого порошка UF_4 необходима вибрация реактора.

Выход был найден в виде совместной подачи в реактор UF_6 и F_2 . За счёт тепла реакции сжигания водорода во фторе.



В факеле возбуждается реакция восстановления гексафторида урана водородом. На рис. 43 представлена конструкция аппарата с горячими стенками.

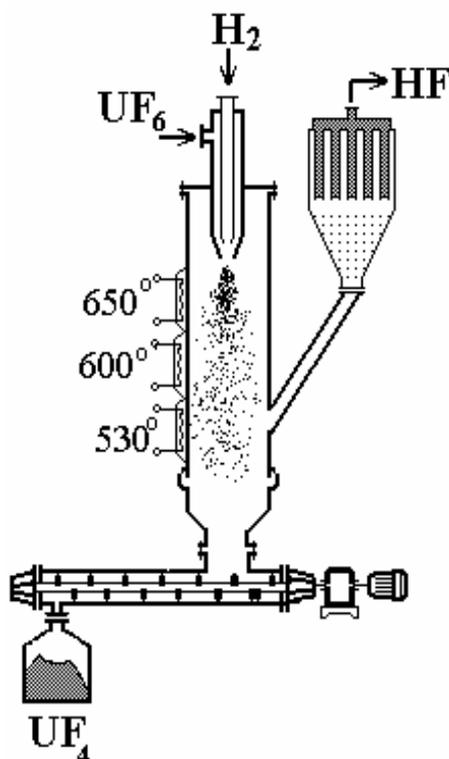


Рис. 43. Аппарат с горячими стенками для восстановления гексафторида урана

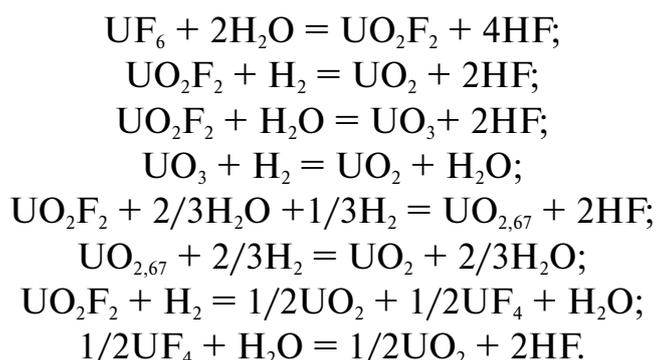
Реактор представляет собой вертикальную трубу, рис. 45, в верхний фланец реактора монтирована форсунка для смешения реакционных газов и впрыска их в зону реактора. Обогрев трёхступенчатый.

Такой способ, проводимый в реакторе с холодными стенками, вполне удовлетворителен, как со стороны эксплуатационных характеристик, так и со стороны качества производимого тетрафторида урана. Однако необходимость сжигания F_2 в значительно дешёвый HF снижает экономическую эффективность такого способ переработки.

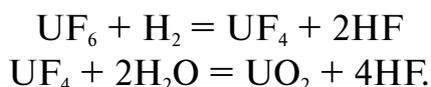
Рассмотрение тех или иных химических реакций в системе начинают с термодинамического анализа, который позволяет оценить наиболее вероятные варианты химических превращений, их последовательность и глубину, влияние основных внешних факторов (температуры, давления) на протекание процессов.

В газовых методах гидролиз UF_6 проводят при повышенных температурах (обычно при 473–973 К). Поэтому правильнее этот процесс назвать пирогидроллизом. В реальных процессах в присутствии водорода приходится считаться с существованием двух многоступенчатых цепочек превращений UF_6 , ведущих к образованию твердых промежуточных соединений.

Цепочка превращений $UF_6 \rightarrow UO_2F_2 \rightarrow UO_2$:



Цепочка превращений $UF_6 \rightarrow UF_4 \rightarrow UO_2$:



Суммарной реакцией взаимодействия гексафторида урана со смесью водорода и водяного пара является реакция :

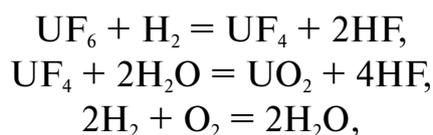


Термодинамический анализ взаимодействия в системе $UF_6-H_2O-H_2$ состоит в определении основных термодинамических параметров и определении условий протекания процесса. Оценивая влияние температуры на общий характер протекания химических реакций в процессах газовой конверсии UF_6 , можно отметить, что увеличение температуры должно способствовать обесфториванию и постепенному переходу от уранилфторидного продукта реакции конверсии к ок-

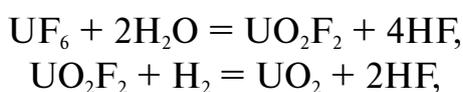
сидным системам. В связи с тем, что реакции обесфторивания протекают с увеличением объема системы, снижение общего давления в системе должно способствовать получению оксидов урана с меньшим содержанием остаточного фтора.

Цепочка превращений при кислородно-водородной конверсии гексафторида урана.

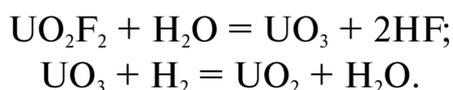
Цепочка превращения:



или



или



Суммарная реакция восстановительного гидролиза в кислородно-водородном пламени может быть записана в следующем виде:



Ход изменений энергии Гиббса при повышении температуры, протекающих при гидролизе гексафторида урана парами воды, благоприятно сказывается на глубине прохождения гидролиза и последующей реакции восстановления уранилфторида водородом. Необходимо отметить что, гидролиз уранилфторида до триоксида обратим и при относительно высоких температурах протекает в прямом направлении.

В продуктах реакции пламенного реактора (температура около 1300 °С) обнаружены UO_2 , UO_3 , UF_4 , $\text{U}(\text{OH})_4$, H_2O , UO_2F_2 . Основным элементом, загрязняющим конечный продукт, был фтор, содержание которого составляло 4–8 %.

Содержание фтора в продукте, полученном пламенным пироги-дрозом, значительно снижалось при термической обработке его в водороде при 1000 °С и достигало значения менее $3 \cdot 10^{-3}$, что вполне удовлетворительно. Подача исходных продуктов организована следующим образом. Три газа (UF_6 , O_2 и F_2) поступают по центральной трубке, а H_2 – по кольцевому зазору; F_2 подают только в самом начале для иницирования процесса взаимодействия UF_6 с водородом.

7.2.2. ВОУ-НОУ процесс

Технология ВОУ-НОУ включает операции по переводу высокообогащённого урана (ВОУ) в низкообогащённый уран (НОУ). Необходимость такой конверсии возникла в середине 1990-х годов вследствие двустороннего разоружения США и России. Нарботанный ранее высокообогащённый (90 %) уран необходимо переводить в низкообогащённый (1,6–4,4 %), пригодный для использования в мирных целях для изготовления ТВЭлов для ВВЭР.

Поставленная задача решается методом разбавления высокообогащённого урана низкообогащённым через стадию фторирования. Поскольку гексафторид урана газообразное соединение, то таким образом достигается равномерная гомогенизация смеси. Преимуществами такого смешения являются являются менее затратная организация обеспечения ядерной безопасности и требуемой точности дозирования смешиваемых продуктов, оперативность управления процессом смешивания. Промышленная технологическая схема такого производства представлена на рис. 44.

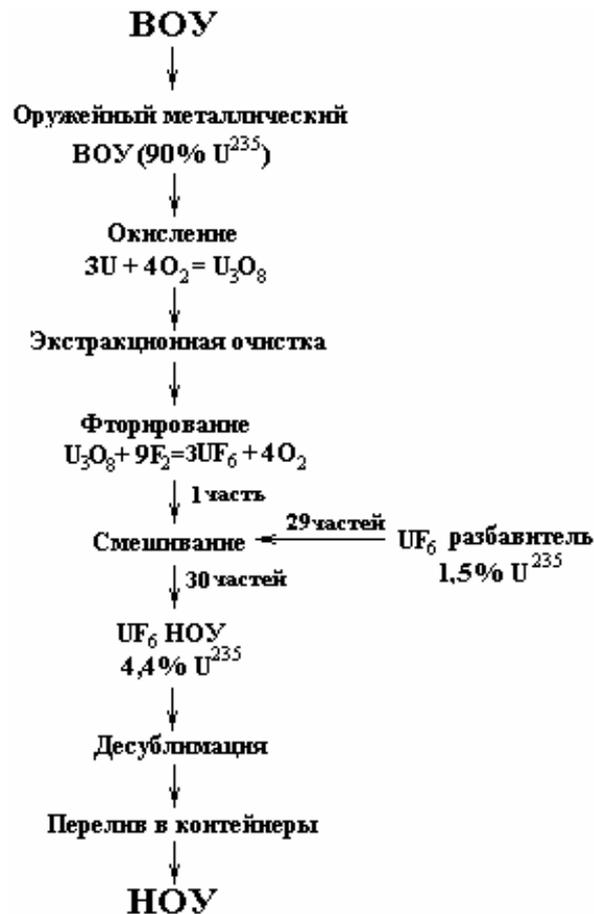


Рис. 44. Технологическая схема процесса ВОУ-НОУ

К НОУ предъявляются высокие требования по чистоте. В нем, в частности, должно быть гарантировано содержание

- плутония $< 0,05$ Бк/г U;
- нептуния $< 0,01$ Бк/г U;
- урана -234 $< 10\ 000$ мкг/г U-235;
- урана -236 $< 5\ 000$ мкг/г U-235.

Исходя из этих требований, в технологическую схему перевода оружейного урана из элементного состояния в его гексафторид и разбавления низкообогащенным ураном были введены две дополнительные операции:

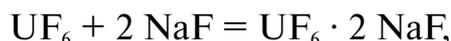
- во-первых, была введена стадия экстракционной очистки оксидов высокообогащенного урана от плутония, продуктов деления и легирующих добавок;
- во-вторых, была организована наработка из природного урана гексафторида урана-разбавителя с 1,5 % содержанием урана-235 с пониженным содержанием изотопов урана-234 и урана-236.

Из рис. 1 видно, что важнейшим элементом в технологии переработки оружейного урана в ядерное энергетическое топливо является процесс фторирования оксидов высокообогащенного урана. На фторирование поступает порошкообразная закись-окись урана (октаоксид триурана) и фтор, предварительно прошедший очистку от фтористого водорода методом селективной сорбции последнего на гранулах фторида натрия. Реакция фторирования протекает при температуре 350–400 °С. Процесс фторирования осуществляют в непрерывном режиме в период переработки одной партии при противотоке твердой и газообразной фаз реагентов. Твердые порошкообразные остатки от фторирования, в которых концентрируются нелетучие фториды продуктов распада радионуклидов, продукты коррозии (фториды Fe, Ni, Си), а также нелетучие фториды плутония, в микроскопических количествах присутствующего в уране, после переработки одной или нескольких партий оксидов урана выгружаются из реактора и направляются для извлечения урана. Газовая фаза, выходя из реактора, проходит двухступенчатую фильтрацию от уносимой твердой фазы и поступает на десублимацию полученного гексафторида урана из газового потока. Кроме того, на первой технологической цепочке перед десублимацией газовый поток проходит сорбционную колонну, в которой селективно улавливается плутоний, который подвергся возгонке вместе с гексафторидом урана, по реакции.

Собранный в десублиматоре гексафторид урана при размораживании десублиматора подвергается вакуумной тренировке с целью удале-

ния из него неконденсирующихся газов и примеси фтористого водорода, после чего гексафторид урана переконденсируется из десублиматора в транспортные емкости и отправляется потребителю (заводу по разделению изотопов).

Технологические газы после десублиматора, содержащие в основном неконденсирующие газы F_2 , O_2 и другие, проходят очистку от гексафторида урана путем улавливания его на гранулах фтористого натрия по реакции:



а затем направляются на нейтрализацию фтора и санитарную очистку в систему газоочистки. Аппаратурное оформление технологических процессов на установке определяется свойствами перерабатываемых материалов и реагентов, главными из которых являются:

- высокая химическая токсичность фтора, фтороводорода, гексафторида урана и других летучих и нелетучих фторидов, участвующих в технологическом процессе. По химической опасности большинство из них относятся к веществам I класса;
- высокая радиотоксичность высокообогащенного урана и других нуклидов, присутствующих в нем: следовые количества плутония, урана-232 и продуктов их распада; это относит перерабатываемый материал по радиоопасности к веществам класса А;
- высокообогащенный уран является ядерно-опасным, т. е. при определенных условиях возможно возникновение самопроизвольной цепной реакции распада (СЦР).

Вопросы ядерной безопасности на установке решены тем, что все технологическое и вспомогательное оборудование, включая: реактор-фторатор, бункер, десублиматор, сорбционные колонны, санфильтры – имеют либо ядернобезопасную геометрию, либо ограничения по объему и загрузке аппаратов и величине одновременно перерабатываемой партии высокообогащенного урана.

7.3. Производство топливных таблеток UO_2

В наиболее распространенном типе энергетических ядерных реакторов ВВР-400 и ВВР-1000, в качестве ТВЭлов используются керамические таблетки UO_2 .

Топливные таблетки помещаются в циркониевые трубки, которые в свою очередь собираются в ТВЭЛ, рис. 45.

Характеристика ТВЭЛ для ВВЭР-1000

Длина ТВЭЛа, мм	3837
Длина топливного сердечника, мм	3530
Наружный диаметр оболочки, мм	9,1
Толщина оболочки ТВЭЛа, мм	0,61
Материал оболочки ТВЭЛа	Zr+1 %Nb
Топливо	UO ₂
Высота топливной таблетки, мм	10
Наружный диаметр топливной таблетки, мм	7,57
Внутренний диаметр топливной таблетки, мм	2,3
Масса урана в ТВЭЛе, г	1270



*Рис. 45. Топливная таблетка UO₂,
топливные таблетки в циркониевой трубке*

Топливные таблетки из спечённого диоксида урана с обогащением по рабочему изотопу U²³⁵. Наличие осевого канала в топливном сердечнике снижает максимальную температуру топлива до величины не более 1300 °С. При этом сохраняется структурная однородность, возрастает геометрическая стабильность топлива и способность сохранять в твёрдом растворе и закрытых порах радиоактивные осколочные газы. После трёхлетней кампании реактора топливо сохраняет в своём объёме до 97 % криптона, образующегося при выгорании урана.

Технология производства топливных таблеток из порошка диоксида урана включает следующие операции:

Гомогенизация (смешение) порошка UO₂ со связующим. В качестве связующего используют выгорающие, при последующем спекании добавки – например поливиниловый спирт или стеарат цинка. Смешение и гомогенизацию проводят в шаровых мельницах или во вращающихся биконусных аппаратах в течение нескольких часов. Связующее вещество вводят для лучшего контакта «склеивания» частиц порошка до спекания.

Сухое прессование в барабанных гидравлических прессах. Особое внимание уделяется изготовлению и полировке внутренних поверхностей пресс-форм, рис. 46.

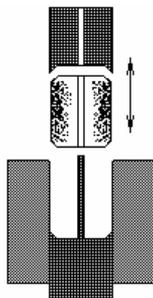


Рис. 46. Схематичное изображение пресс-формы

После пресса выходят неспечённые «сырые» таблетки имеющие несколько больший размер, чем после спекания. Необходимо отметить, что порошок диоксида урана и спрессованные, но неспечённые таблетки не могут долго находиться в воздушной атмосфере вследствие окисления. Реакция окисления диоксида урана экзотермическая, т. е. протекает с выделением тепла, что приводит к саморазогреву и термическому и молекулярному расширению. Причиной быстрого окисления порошка UO_2 является его большая удельная поверхность (пористость), спрессованные таблетки UO_2 подокисляются в результате окислительного действия органического связующего. В следствие частичного окисления принята следующая брутто-формула диоксида урана – $UO_{2,25}$.

Спекание таблеток в восстановительной водородной атмосфере при температуре 1700 °С. При спекании происходит значительная усадка таблеток, т. е. уменьшение их размеров. Спекание проводят в туннельных печах с перемещающемся подом, на котором помещаются молибденовые контейнеры (лодочки) с таблетками диоксида урана. Спекание очень сложный процесс, при котором вещество через жидкую фазу диффундирует от одной частицы порошка к другой. В результате т. н. поверхностной диффузии частицы соединяются в монолитный слиток.

Мокрая шлифовка спечённых таблеток и контроль качества. Контроль качества проводится методом рентгеновского просвечивания для обнаружения скрытых пор и трещин. В производстве топливных таблеток количество брака может достигать 20 %. Брак является результатом трудности контроля процесса прессования и спекания, а также частичного окисления и молекулярного расширения неспечённых таблеток. Бракованные таблетки подлежат измельчению, растворению в азотной кислоте и возврату уранилнитрата в АДУ-процесс.

Технологическая схема производства топливных таблеток приведена на рис. 47.

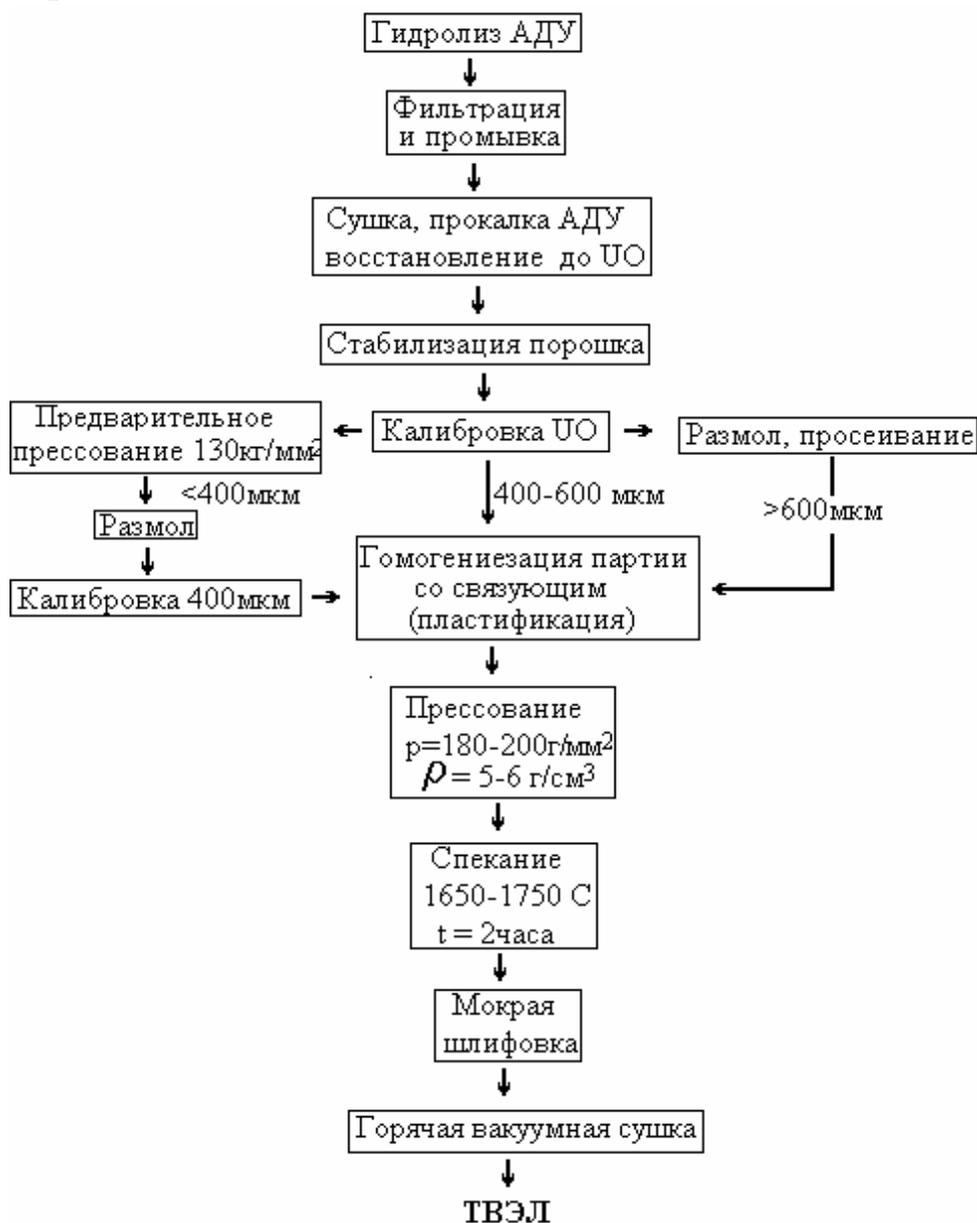


Рис. 47. Технологическая схема производства топливных таблеток UO_2

7.4. Получение металлического урана

Получение металлического урана одна из завершающих стадий технологии урана. Металлический уран различной степени имеет две основные области применения:

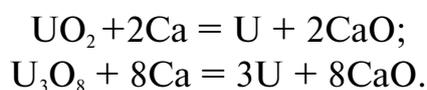
1. Металлический уран является источником плутония и ядерным топливом для уран-графитовых промышленных реакторов. В этом слу-

чае из металлического урана изготавливают тепловыделяющие элементы. Металлические ТВЭЛы представляют собой цилиндрические урановые блоки диаметром 25 мм и высотой 50 мм. Урановый блок снаружи покрыт оболочкой из алюминия. Промышленные уран-графитовые реакторы предназначены для наработки в них плутония. После кампании атомного реактора урановые блоки извлекаются, растворяются и поступают на радиохимический завод для выделения из них плутония.

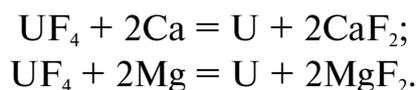
2. Металлический уран с высокой степенью обогащения по изотопу U^{235} (более 90 %) может использоваться в качестве боезаряда ядерного оружия. В этом случае из металлического урана изготавливают детали оружейной сборки.

Существует несколько методов получения металлического урана:

1. Восстановление оксидов урана кальцием или гидридом кальция.



2. Восстановление тетрафторида урана кальцием или магнием.



3. Электролиз галоидных солей в расплаве.

Основная масса урана в настоящее время получается в виде слитков восстановлением тетрафторида урана кальцием или магнием. В результате восстановления оксидов, а также при электролизе галогенидов в расплавах солей получается порошкообразный металл, который отделяют от солей и оксидов обработкой водой или кислотами. При металлотермическом восстановлении тетрафторида уран получается в виде слитка, хорошо отделяющегося от шлака, что является большим преимуществом и объясняет более широкое применение этих методов в производственной практике.

В качестве нейтральной среды используют вакуум, гелий, аргон и иногда расплавленные соли щелочных и щелочноземельных металлов. Опыт показал, что по отношению к расплавленному урану устойчивы MgF_2 , CaF_2 , BeO , MgO , ThO_2 и (при не очень высоких температурах) графит. Эти материалы применяются в качестве огнеупоров и покрытий металлургического оборудования. Обычные восстановители (H_2 , C , Si , Al) оказались непригодными из-за своей неэффективности. По экономическим причинам наиболее пригодными восстановителями оказались кальций и магний. Восстановление оксидов урана кальцием в присутствии флюса ($CaCl_2$) или магнием даёт порошок из крупных ча-

стиц металла, этот метод практикуется в порошковой металлургии урана. Наиболее удобно восстановление тетрафторида урана. Тетрахлорид урана не используется вследствие своей высокой гигроскопичности. Бромиды и йодиды урана не только гигроскопичны, но также и дороги.

Таблица 19

*Температуры плавления и кипения элементов
и соединений применяющихся при металлотермии урана*

Вещество	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
U	1134	3580
Ca	850	1420
Mg	650	1120
UF ₄	1036	1417
UF ₃	1430	2280
CaF ₂	1420	2500
CaCl ₂	780	2030
MgF ₂	1260	2230

Преимущества и недостатки использования магния и кальция при металлотермическом восстановлении тетрафторида урана:

1. Удельный расход магния на единицу восстанавливаемого тетрафторида урана в 1,6 раз меньше чем кальция.
2. Стоимость магния в 5 раз меньше, чем стоимость кальция.
3. Восстановление магнием необходимо проводить в закрытой бомбе и подогревать шихту до начала реакции.
4. Восстановление кальцием можно осуществлять в аппаратах открытого типа без предварительного подогрева шихты.
5. Извлечение урана и очистка слитка извлечённого из шлаков CaF₂ осуществляется легче, чем из MgF₂.

Реакция с кальцием идёт со значительно большим изменением свободной энергии и энтальпии, чем реакция с магнием. В адиабатических условиях уран и шлак полностью расплавляются. При восстановлении больших объёмов шихта воспламеняется при комнатной температуре, получаются большие выходы и хорошее разделение шлака и металла. При восстановлении кальцием в большом масштабе используются открытые реакционные аппараты. Реакция возбуждается электрически, поджиганием магниевой ленты. Реакция самоподдерживающаяся и идёт быстро.

При получении обогащённого урана необходимо соблюдать ядернобезопасную геометрию. Тогда при восстановлении малых количеств урана тепловые потери превышают количество выделяющегося тепла и для получения расплава шихту необходимо дополнительно подогреть.

Восстановление обогащённого урана проводится в закрытых бомбах. Остаточный воздух удаляется вначале промыванием инертным газом. Затем бомба нагревается с заранее заданной скоростью, пока не произойдёт воспламенения. Для увеличения количества тепла, выделяющегося при реакции, можно прибавлять йод, дающий более легкоплавкий и жидкотекучий шлак. Полученный слиток чернового обдирают от шлака и подвергают вакуумной переплавке в индукционных печах. Общая последовательность операций показана на схеме.

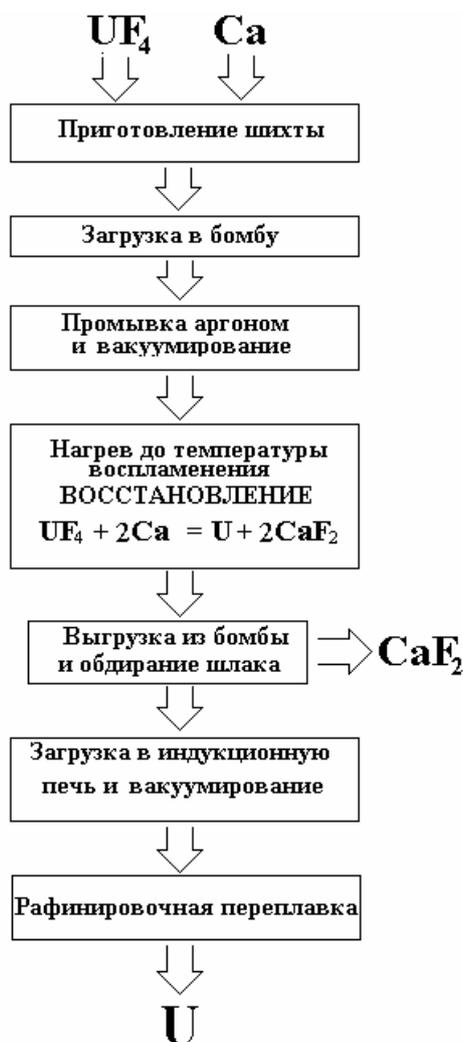


Рис. 48. Функциональная схема кальций-термического восстановления тетрафторида урана и получения металлического уранового слитка

Высокие требования предъявляются к кальцию, используемому в металлотермии урана. Предварительно кальций подвергается вакуумной дистилляционной очистке, и последующему диспергированию в токе аргона. В результате кальций получается в виде шарообразных гранул размером около 1 мм.

Обдирание шлака CaF_2 проводят вначале вручную с помощью зубила, затем на металлообрабатывающих станках.

Подготовка реакционного сосуда

Реакционный сосуд, в котором происходит реакция восстановления урана называется бомбой. Одна из разновидностей восстановительных бомб показана на рис. 49.

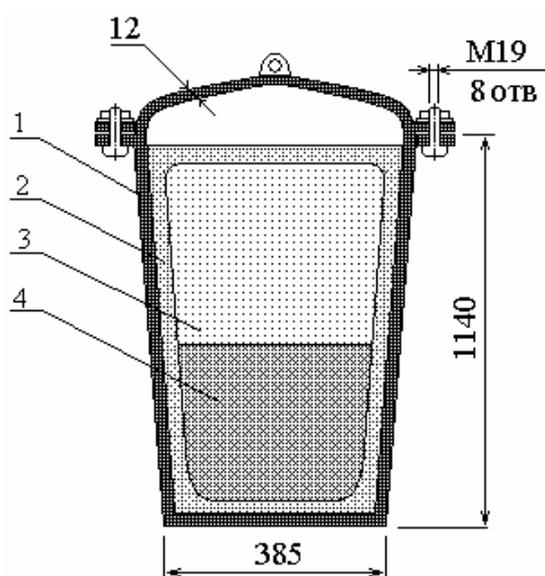


Рис. 49. Восстановительная бомба с загрузкой шихты:
1 – корпус бомбы; 2 – внутренняя футеровка; 3 – слой всплывшего шлака;
4 – расплав металлического урана

Корпус бомбы изготавливается из нержавеющей стали. Срок службы корпуса около 150 плавов, после которых корпус претерпевает т. н. коробление т. е. изменение геометрической формы и его становится трудно футеровать. Футеруют корпус бомбы порошком фторида магния или кальция. В корпус бомбы вставляют металлический цилиндр меньшего диаметра а кольцевое пространство между стенкой корпуса и цилиндром заполняют порошком фторида магния или кальция, на цилиндрическую вставку подают вибрацию и порошок утрамбовывается в плотный слой футеровочной защиты. Толщина футеровки около 25 мм.

Тетрафторид урана и магний или кальций поставляется в цех восстановления в упакованном виде во взвешенных барабанах, готовых

для непосредственного использования. Обычно при магний термическом восстановлении используется смесь шихты состоящий из 202 кг тетрфторида урана и 32,1 кг магния. Этот вес магния рассчитан с условием 4 % избытка. Шихта загружается в биконусный смеситель и смешивается не менее 3 минут. После приготовления шихты она засыпается в футерованную бомбу и утрамбовывается. Поверх утрамбованной шихты укладывают слой фильтровальной бумаги и засыпают футеровочным материалом, который также утрамбовывают.

Операция восстановления состоит в нагреве бомбы до тех пор пока не произойдёт самопроизвольное воспламенение шихты, после чего идёт экзотермическое восстановление тетрафторида урана до металла. Нормальная температура воспламенения шихты – около 700 °С, хотя может колебаться в пределах – 670–760 °С. Время нагрева бомбы указанных размеров до воспламенения около 4 часов, на время достижения температуры воспламенения влияют различные факторы, в том числе толщина и равномерность футеровки и примеси находящиеся в исходном тетрафториде урана. Нормальный тетрфторид урана полученный в промышленных условиях содержит около 1 % уранилфторида UO_2F_2 , и также около 1 % оксидов урана UO_2 , U_3O_8 .

После операции восстановления бомбу охлаждают. В течении 1–2 ч бомба охлаждается на воздухе до температуры 500 °С, После воздушного охлаждения бомба переносится в колодец с водяным охлаждением на 5–6 часов пока не охладится до комнатной температуры.

Охлаждённый урановый слиток выбивается из бомбы и очищается от шлака.

Рафинировочная переплавка урана

Для очистки урана от различных примесей используют т. н. рафинировочную переплавку. Переплавку урана осуществляют в индукционных печах. Принцип работы индукционной печи основан на прохождении через слиток урана токов Фуко, вызванных магнитным полем. Магнитное поле создаётся внешней обмоткой (катушкой индуктивности), частота тока 3000 Гц. Мощность индукционных печей достигает 200 кВт.

Индукционная печь (рис. 50) состоит из графитового тигля 4 куда загружается черновой уран, и графитовой изложницыб находящийся под тиглем. После того, как печь загружена и герметизирована, она эвакуируется насосами. Когда давление станет меньше 200 мм.рт.ст. начинается индукционный нагрев. Откачка и нагрев продолжаютя до тех

пор, пока температура плавки не достигнет 1454 °С. При этой температуре плавка выдерживается и обезгаживается 45 мин. Из расплава удаляются и отгоняются магний, шлак, водород, радиоактивные продукты распада и другие летучие примеси. После обезгаживания рафинированный металл переливается в изложницу, расположенную под тиглем. Перелив происходит за в результате срезания графитовой пробки расположенной в нижней части тигля. Общее время плавки составляет 6 часов – 3 часа на нагрев и плавку и 3 часа – на охлаждение.

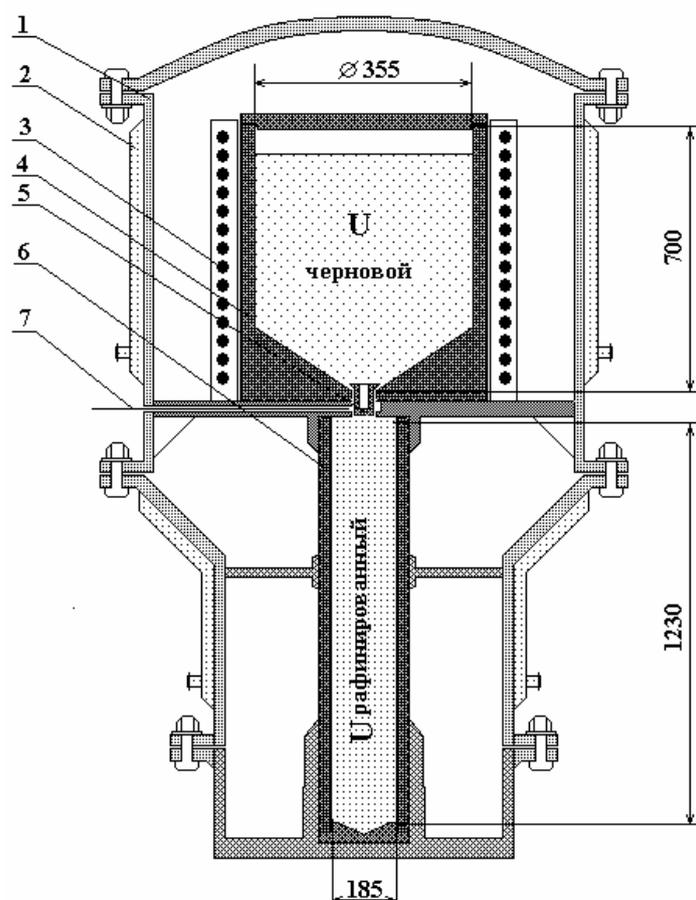


Рис. 50. Эскиз индукционной печи для переплавки урана:

- 1 – корпус печи; 2 рубашки водяного охлаждения; 3 – катушки индуктивности;
4 – графитовый тигель для чернового урана; 5 – графитовая пробка;
6 – графитовая изложница для рафинированного урана;
7 – нож для срезания графитовой пробки*

Остывший слиток извлекают из изложницы и срезают верхнюю часть на 25 мм, в верхней части слитка концентрируются остатки примесей. После получение анализов на качество металла, слиток упаковывается и транспортируется на участок прокатки и прессования.

8. ТЕХНОЛОГИЯ ОБЛУЧЁННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

После кампании ядерного реактора ТВЭЛы необходимо извлечь и переработать. Облучённое ядерное топливо содержит множество новых ценных элементов образовавшихся в результате реакций деления и захвата, однако оно представляет большую радиационную опасность. При работе с облучённым ядерным топливом решаются две крупные технологические задачи: во-первых – извлечение плутония и других трансурановых элементов; во-вторых – утилизация высокоактивных продуктов деления. Первые атомные реакторы работали исключительно на производство плутония для военных целей, извлечением которого занимаются радиохимические заводы. Целью радиохимического передела является разделение урана плутония и продуктов деления.

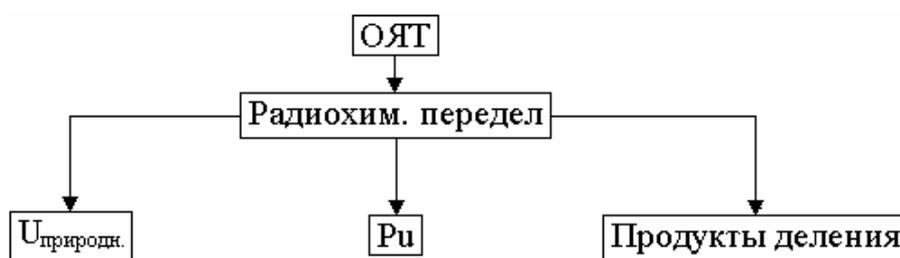


Рис. 51. Схема радиохимического передела

Сразу после реактора ТВЭЛы обладают большой активностью. Для снижения активности урановое отработанное топливо выдерживают в течении 100 суток. Одни короткоживущие радиоактивные нуклиды почти полностью распадаются к концу первого месяца, другие значительно снижают свою активность. Медленно в течении нескольких лет уменьшается активность таких нуклидов, как Zr^{95} , Nb^{95} , Ce^{144} , Pr^{144} , Ru^{106} , Rh^{106} . На десятилетия сохраняется высокий уровень долгоживущих изотопов: Sr^{90} , Y^{90} , Cs^{137} , Kr^{85} , Pr^{147} . Опасным источником излучения является тритий.

Время выдержки зависит от вида топлива, мощности реактора, времени пребывания его в реакторе, и наконец, метода его последующий переработки. Вынужденная задержка сильно сказывается на экономике

всего атомно-промышленного комплекса. Недостаточная выдержка ведёт к удорожанию мер защиты при переработке ОЯТ. Длительная выдержка приводит к потере ценных короткоживущих изотопов.

Технологически выдержка осуществляется непосредственно возле ядерного реактора. Выдержку отработанных ТВЭлов проводят в бассейнах под слоем воды.

Следующим этапом после выдержки является транспортировка ТВЭлов с атомной станции к месту их радиохимического передела. Промышленные атомные станции работающие для производства плутония обычно находятся в составе крупных предприятий включающих в свою структуру радиохимическое производство. Отработанные ТВЭЛы с энергетических атомных станций необходимо доставлять на переработку иногда за несколько тысяч километров, через густонаселённые районы. Транспортировка отработавших ТВЭлов осуществляется в специальных контейнерах, предохраняющих окружающую среду от радиоактивного воздействия, причём масса самого топлива обычно составляет 2–3 % от массы контейнера в котором его транспортируют. В России для перевозки разработаны и построены специальные железнодорожные вагоны, В США перевозку ТВЭлов осуществляют автомобильным транспортом. Поскольку путь транспортировки отработанного ядерного горючего часто лежит через населённые пункты, то необходимо добиваться полной радиационной герметизации таких эшелонов.

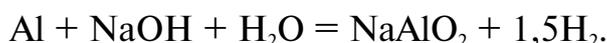
На радиохимических заводах отработанные ТВЭЛы также хранятся в бассейне с водой.

8.1. Удаление оболочек ТВЭлов

Теплвыделяющий элемент, для герметичности и радиационной безопасности покрывается защитной оболочкой. Для металлического уранового ТВЭла используют алюминиевую оболочку, для топливных таблеток из диоксида урана используют циркониевые оболочки.

Существует метод механического удаления (срезания) оболочек, однако этот метод практически не реализован в силу технических трудностей. Также существует метод растворения ТВЭлов без удаления оболочки. В промышленности оболочки ТВЭлов удаляют растворением, хотя при этом образуется большое количество жидких радиоактивных отходов. На некоторых предприятиях используется метод нарезки ТВЭлов вместе с оболочками с последующим выщелачиванием ядерного топлива.

Рассмотрим способ растворения алюминиевых оболочек. Алюминий хорошо растворяется в горячих растворах щелочи с выделением 29,4 МДж тепла на 1 кг алюминия. Процесс идёт по следующей реакции:



Для предотвращения образования водорода в смесь добавляют стехиометрическое количество нитрата натрия:



Скорость растворения алюминия возрастает с увеличением температуры и концентрации щёлочи и при 100 °С для раствора 10 % NaOH и 20 % NaNO₃ составляет 0,1–0,15 мм/мин. Следует также поддерживать молярное отношение концентрации едкого натра и алюминия в растворе не менее 1,65:1. Концентрация едкого натра не должна превышать 30 % во избежание растворения урана.

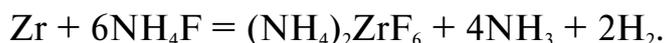
Магниевые оболочки растворяют в разбавленной кипящей серной кислоте, при этом потери урана составляют не более 0,1 %.

Растворение циркониевых оболочек представляет некоторые трудности. Цирконий и его сплавы трудно растворяются в азотной и серной кислоте. Для его растворения обычно применяется плавиковая кислота с большим избытком серной или азотной. Растворение идёт по следующей реакции:



Большим недостатком такого процесса является сильная агрессивность среды, а вследствие этого коррозия аппаратуры.

Возможно также растворения циркония в растворе фторида аммония по реакции:

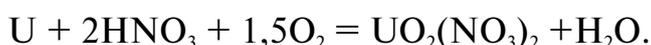


8.2. Растворение облучённого ядерного топлива

Растворение ТВЭЛов из металлического урана проводят в азотной кислоте. Металлический уран легко растворяется в кипящей азотной кислоте по реакции:



Для предотвращения образования оксидов азота процесс ведут в присутствии кислорода.

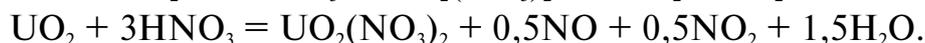
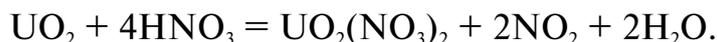


На практике реакция идёт по следующей формуле:



Реакция проходит с большим выделением тепла и при концентрации азотной кислоты более 60 % реакционная смесь сама поддерживается при температуре кипения.

Современные атомные энергетические реакторы работают на оксидном топливе. После выработки его растворение также проводят в азотной кислоте. Растворение UO_2 в кипящей 8 М азотной кислоте происходит быстро и без образования нерастворимых осадков. Процесс может иметь два механизма:



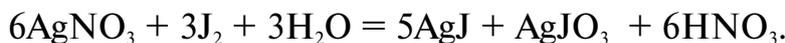
Также как и в случае с металлическим ураном идёт выделение больших количеств оксидов азота, для их окисления в систему добавляются кислород или обычный воздух. Тогда растворения диоксида урана запишется следующей формулой:



Более сложную задачу представляет собой окисление смешанного уран-плутониевого оксидного топлива. Диоксид плутония в азотной кислоте растворяется значительно медленнее диоксида урана, и даже в некоторых случаях не растворяется вовсе. Этот остаток приходится перерабатывать дополнительно, например растворением в кипящей смеси 10М HNO_3 и 0,02М HF .

Утилизация радиоактивных газов

При растворении топлива в азотной кислоте вместе с парами, газами и аэрозолями удаляется Kr^{85} , J^{129} , H^3 , $\text{Ru}^{103-106}$. Газовый поток освобождается от аэрозолей, радиоактивного йода и оксидов азота. Для улавливания йода применяются хроматографические колонны с насадкой из соли серебра. Суммарная реакция процессов фиксации йода выражается уравнением:



Степень очистки от йода составляет 99,9 %. Оптимальная температура колонны 150–200 °С. Причём большая часть йода улавливается в первых сантиметрах насадки колонны.

Также на некоторых заводах используются адсорбционные методы улавливания при помощи растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в HNO_3 , щелочной промывки газа или адсорбции кремнийорганическими соединениями.

Улавливать Kr^{85} возможно низкотемпературной ректификацией или другими криогенными методами.

Осветление растворов после растворения топлива

Полученные после растворения азотнокислые растворы содержат 300–320 г/л урана, до 2 г/л плутония в форме Pu^{4+} и Pu^{6+} причём последнего может быть до 25 %, до 80 мг/л нептуния в пяти- и шестивалентной форме. Кислотность раствора составляет 3М H^+ , плотность 1,5 г/см³. Кроме того растворы содержат некоторое количество взвеси до 2 г/л которая серьёзно осложняет дальнейшую экстракционную переработку растворов. В состав взвесей входят продукты коррозии оболочек и аппаратуры, кремнекислота (до 3 %), тонкодисперсный графит (более 50 %) и некоторое количество урана.. Отрицательные последствия взвесей вынуждают вводить в технологический процесс специальную операцию – фильтрацию (или центрифугирование) растворов для снижения количества твёрдых примесей до содержания не более 5мг/л. Наиболее целесообразна фильтрация с использованием металлокерамических патронных фильтров. Фильтр состоит из фильтрующих патронов расположенных кольцеобразно, в центре расположена кадмиевая вставка обеспечивающая ядерную безопасность. Возможно осветление раствора на центрифуге с использованием коагулянтов.



Рис. 52. Технологическая схема растворения ОЯТ

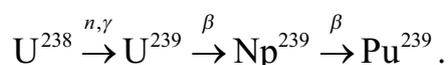
В общем виде процесс растворения облучённого ядерного топлива можно представить схемой на рис. 52. После растворения ТВЭЛов полученный раствор идёт на извлечение плутония.

8.3. Разделение урана, плутония и продуктов деления

Плутоний — самый удивительный элемент в истории химии. На нашей планете его не существовало до 1940 года, плутоний произвёл на свет человек. С конца XX века плутоний используется, как вторичное атомное топливо и несёт в наши дома тепло и свет.

Плутоний вместе с ураном разделяет честь самого изученного элемента периодической системы. Тем более удивительно, что изучение всех без исключения свойств плутония велось с микрограммовыми количествами (а часто и вообще без плутония — на его иммитаторах) и в кратчайшие сроки. Свойства железа, меди или кислорода изучались еще алхимиками в течение нескольких тысячелетий и продолжают изучаться по сей день, плутоний ввиду своей исключительной важности для судьбы мира был полностью изучен за несколько лет.

Плутоний образуется в ядерном реакторе в результате ядерной реакции. Уран-238 поглощает нейтрон и претерпевает два β -распада по следующей схеме:



Плутоний тёмно серый металл с температурой плавления 640 °С, плотность 16,6 г/см³. Металлический плутоний вследствие сильной радиоактивности подвержен саморазогреву с выделением тепла. Для Pu²³⁹ тепловыделение составляет 2 Вт/кг, плутониевый шар всегда имеет температуру 45–50 °С т. е. тёплый на ощуп. Тепловыделение Pu²³⁸ равно 450 Вт/кг — что примерно равно мощности стандартной электрической плитки, и разогревается он до температуры белого каления.

Pu²³⁹ — наиболее важный делящийся изотоп с периодом полураспада 24 тыс. л. Плутоний-239 имеет большое сечение деления на медленных нейтронах, что позволяет его использовать в качестве ядерного горючего.

На воздухе металлический плутоний быстро окисляется и превращается в серовато-зелёный порошок PuO₂. С водой плутоний образует чёрный порошок Pu(O)H с выделением водорода. Концентрированные серная и азотная кислота на металлический плутоний не действуют вследствие образования пассивационной плёнки. При добавлении в

кислоты 0,005М HF они быстро растворяют плутоний. Металл быстро растворяется в HCl и HBr медленнее в HF, также хорошо растворяется в H₃PO₄ и HClO₄.

Плутоний образуется в ТВЭлах ядерных реакторов под действием нейтронных потоков и дальнейшее отделение его от урана представляет определённые трудности. Вследствие большого различия в химических свойствах урана и плутония разделение этих элементов не должно было бы представлять большой проблемы. Однако содержание плутония в уране после кампании атомного реактора составляет не более 0,1 %. Обычные химические проблемы, связанные с выделением небольшого количества плутония из большого количества уранового топлива усложняются из-за разнообразия присутствующих химических элементов, образовавшихся в результате деления и их высокой радиоактивностью.

Разделение и выделение плутония условно можно разбить на два больших стандартных метода – водный и безводный.

I. Водные методы:

- 1) осадительный (химический);
- 2) экстракционный;
- 3) ионообменный.

II. Безводные методы:

- 1) экстракция расплавами металлов или солей;
- 2) окислительное шлакование;
- 3) возгонка фторидов.

Исторически для выделения плутония первыми были применены осадительные процессы, в настоящее время они заменены на экстракционные.

8.3.1. Химическое разделение урана и плутония

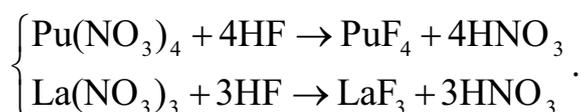
В раствор содержащий микроколичества нитрата плутония вводят макрокомпонент, который осаждаюсь сорбирует на себя взвешенные в растворе нерастворимые плутонийсодержащие частицы. К таким методам относят лантан-фторидный и висмут-фосфатный метод:

1) Лантан-фторидный метод.

Этим методом впервые 20 августа 1942 года Каннинхэмом и Вернером был выделен 1 микрограмм чистого соединения плутония из 90 кг уранилнитрата облучённого на циклотроне.

Из исходного раствора уранилнитрата, содержащего плутоний и продукты деления основные количества урана удаляют экстракцией диэтиловым эфиром.

Далее в раствор добавляется затравка – нитрат лантана 0,5 мг/мл, который вместе с плутонием осаждается плавиковой кислотой добавленной в количестве 1–3 М в виде нерастворимых тетрафторидов.

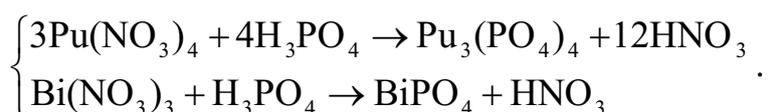


Далее смесь фторидов растворяют в серной кислоте, а затем образовавшиеся сульфаты растворяют в азотной кислоте. В азотнокислый раствор лантана и плутония добавляют гидроксид калия и в осадок выпадает гидроксид лантана. Оставшийся раствор содержит чистый плутоний.

2) Висмут-фосфатный метод.

Этот метод впервые был предложен Томпсоном и Сиборгом и реализован для промышленного получения плутония на заводе Хэнфорд в США.

В раствор содержащий микроколичества плутония вводят нитрат висмута и осаждают оба компонента фосфорной кислотой по реакциям:



В осадок выпадают кристаллы фосфатов плутония и натрия, который отделяют от раствора и растворяют в азотной кислоте. Затем в раствор вводят перманганат калия для перевода плутония в шестивалентное состояние и снова осаждают висмут фосфорной кислотой. Плутоний остался в растворе, висмут отделился в осадок.

3) Соосаждение с двойными сульфатами.

Двойные сульфаты калия и лантана $\text{K}_3\text{La}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$ были рекомендованы в качестве носителей для плутония группой Курчатова и Гребенщиковой. Преимущество этого метода в том, что двойные сульфаты калия и лантана осаждают плутоний в любой степени окисления.

8.3.2. Дистилляционное отделение плутония

В основе дистилляционного разделения фторидов урана, плутония и осколков деления лежит высокая летучесть гексафторида урана, который легко отделяется от нелетучего тетрафторида плутония. Благодаря различию в давлении паров UF_6 перегоняется из расплава фторидов, полученных растворением облучённого урана в галогенфторидах, таких как BrF_3 или ClF_3 . В отличие от элементного фтора, галогенфториды

фторируют уран с меньшим выделением тепла. Достаточная скорость растворения металлического урана в BrF_3 достигается уже при 85°C , при этом материал оболочек ТВЭлов – Al и Zr при таких температурах почти не взаимодействует с трифторидом брома. Разделение урана и плутония дистилляцией фторидов представлено на рис. 53.

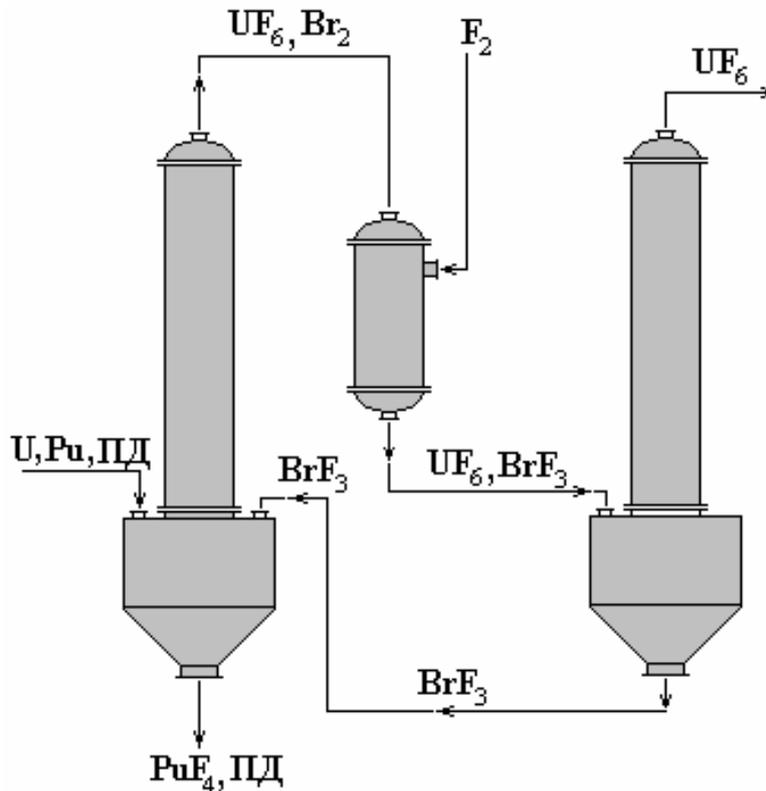


Рис. 53. Схема дистилляции фторидов урана, после обработки облучённого ядерного топлива трифторидом брома

Согласно представленной схеме, облучённое ядерное топливо содержащее уран, плутоний и продукты деления растворяется в трифториде брома. После растворения смесь нагревают и из неё отгоняется гексафторид урана и элементный бром, а также некоторое количество непрореагировавшего BrF_3 и TeF_5 . В твёрдой фракции остаётся тетрафторид плутония и фториды продуктов деления. Газообразная смесь гексафторида урана и брома подвергается фторированию элементарным фтором при $t=20^\circ\text{C}$, при этом бром вновь превращается в трифторид брома. Смесь трифторида брома и гексафторида урана разделяют дистилляцией. Гексафторид урана отгоняется в газообразной фракции, трифторид брома в жидком состоянии вновь поступает на растворение облучённого ядерного топлива.

8.3.3. Экстракционное отделение плутония

В настоящее время плутоний отделяют от урана и продуктов деления экстракционными методами.

Жидкостной экстракцией называется процесс извлечения и разделения компонентов раствора путем их перевода из одной жидкой фазы в другую содержащую экстрагент. В промышленности наиболее распространена противоточная непрерывная жидкостная экстракция. Необходимое число ступеней разделения, которое рассчитывается по изотерме экстракции и материальному балансу составляет обычно 5–10. Обычно процесс состоит из двух стадий – экстракция одного ценного компонента из водной фазы в органическую и реэкстракция этого компонента из органической фазы в водную, т. е. происходит отделение этого компонента из смеси. Нельзя смешивать понятия экстракция и экстрагирование – процесс извлечения ценного компонента из твёрдых тел (экстракционное выщелачивание).

Коэффициент распределения

$$\alpha = \frac{C_{o\delta}}{C_{\hat{a}i\hat{a}i}}$$

для малых концентраций определяется по закону Нернста. С кинетической точки зрения необходимо отметить, что экстракция процесс чрезвычайно быстрый.

Преимущество экстракционных методов перед осадительными заключается в том, что можно выделять и очищать от продуктов деления не только плутоний но и уран. Путём дополнения процесса специальными стадиями можно выделять при этом также нептуний и америций. И хотя висмут-фосфатный процесс может весьма успешно применяться для извлечения плутония и нептуния его лишь с трудом можно приспособить для извлечения урана.

К недостаткам экстракционных методов разделения можно отнести большую зависимость от рН, а также от степени окисления плутония.

Отделение плутония от урана и продуктов деления методами экстракции основано на различной экстрагируемости (различных коэффициентов распределения) плутония и сопутствующих элементов в различных состояниях окисления и возможности получать водные растворы, в которых уран и плутоний находится в различных состояниях окисления (табл. 20).

Реальные величины коэффициентов распределения сильно зависят от температуры и концентрации растворов, но их отношение всегда примерно одинаково.

Таблица 20

Зависимость коэффициентов распределения урана, плутония и продуктов деления от природы растворителя-экстрагента

Экстрагент	U(VI)	Pu(VI)	Pu(IV)	Pu(III)	ПД
Гексон	1,6	2,9	0,8	0,0004	0,03
ТБФ	8,1	0,6	1,5	0,008	0,001
Бутекс	1,5	1,8	7	0,01	0,02

В процессе экстракционного разделения урана, плутония и продуктов деления в качестве экстрагента обычно используется трибутилфосфат (C_4H_9O) PO ($t_{пл} - 80^\circ C$, $t_{кип} + 160^\circ C$, растворимость в воде 0,4 г/л).

Экстракционное разделение ведётся по следующей схеме:

Рассмотрим подробнее механизм экстракции на первой ступени, т. е. при экстрагировании урана и плутония из первичного водного раствора содержащего большое количество продуктов деления.

1) Экстракция урана



Как в любой химической реакции в данном процессе устанавливается равновесие описываемое следующим выражением:

$$K_p = \frac{C_{UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\alpha\delta}}{C_{UO_2^{2+}} C_{NO_3^-}^2 C_{\alpha\delta}^2}.$$

Тогда коэффициент распределения запишется как:

$$\alpha_{UO_2^{2+}} = \frac{C_{UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\alpha\delta}}{C_{UO_2^{2+}}} = K_p C_{NO_3^-}^2 C_{\alpha\delta}^2.$$

2) Экстракция плутония



Также как и для урана запишем выражение равновесие

$$K_p = \frac{C_{Pu(NO_3)_4 \cdot 2\alpha\delta}}{C_{Pu^{4+}} C_{NO_3^-}^4 C_{\alpha\delta}^2}.$$

Отсюда найдём коэффициент распределения

$$\alpha_{Pu^{4+}} = K_p C_{NO_3^-}^4 C_{\alpha\delta}^2.$$

3) Экстракция азотной кислоты.

Кроме основных элементов – урана и плутония также в процессе экстракции принимает участие азотная кислота, поэтому для неё также запишем стандартные уравнения:



Запишем выражение равновесия для азотной кислоты:

$$K_p = \frac{C_{\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}}}{C_{\text{H}^+} C_{\text{NO}_3^-} C_{\text{ТБФ}}}.$$

Отсюда найдём коэффициент распределения

$$\alpha_{\text{H}^+} = K_p C_{\text{NO}_3^-} C_{\text{ТБФ}}$$

Из выражений коэффициентов распределение можно определить какие параметры влияют на процесс экстракции. Очевидно, что концентрация трибутилфосфата одинаково влияет на процесс экстракции как урана, так и плутония. В тоже время увеличение концентрации азотной кислоты значительно больше увеличивает экстракцию плутония чем урана, и слабо влияет на экстракцию самой азотной кислоты. Таким образом основной механизм регулирования экстракционного разделения урана, плутония и осколков деления – изменение концентрации азотной кислоты. Успешная экстракция Pu(IV) и U(VI) из водной фазы зависит от концентрации кислоты и высаливающего агента. При высоких концентрациях нитрата коэффициент распределения почти не зависит от концентрации азотной кислоты. Так как высокие концентрации азотной кислоты способствуют экстракции продуктов деления, желательно проводить процесс при возможно более низкой кислотности, что бы повысить степень очистки, и в тоже время кислотность должна быть достаточно высокой, что бы предотвратить гидролиз и полимеризацию плутония.

У продуктов деления коэффициент распределения мал и их легко отделить от урана и плутония.

Коэффициент распределения плутония α_{Pu} сильно зависит от концентрации урана. Коэффициенты распределения UO_2^{2+} и Pu^{4+} пропорционально возрастают с уменьшением концентрации урана и различаются незначительно, т. е. разделить UO_2^{2+} и Pu^{4+} невозможно. Однако Pu^{3+} ведёт себя совсем по другому, его коэффициент распределения не зависит от концентрации урана и на два порядка ниже чем у урана.

Таблица 21

*Зависимости коэффициентов распределения
от концентрации урана в растворе*

$C_{UO_2}^{2+}$	Коэффициент распределения α		
	U(IV)	Pu(IV)	Pu(III)
28	16,7	4	0,02
46	12,1	2,3	0,02
72	5,4	1,1	0,02
96	2,3	0,57	0,0

Очевидно, что для разделения урана и плутония его необходимо перевести в трёхвалентное состояние. На практике это осуществляется добавлением в смесь гиразина N_2H_5 , который переводит Pu^{4+} в Pu^{3+} .

Отделение Pu и Np.

У плутония и нептуния в трибутилфосфате одинаковые коэффициенты распределения. Для их разделения удобно в качестве экстрагента применять третичный амин. Рассмотрим коэффициенты распределения основных составляющих отработанного ядерного топлива в третичном амине (табл. 22).

Таблица 22

Коэффициенты распределения ОЯТ в третичном амине

Элемент	Th(IV)	U(IV)	Np(IV)	Pu(III)	U(VI)	Pu(IV)	Zr(IV)
α	1	4	5	500	0,5	0,1	0,0001

Далее подробно рассмотрим работу технологической линии по разделению урана, плутония и продуктов деления. Вся линия состоит из четырёх циклов:

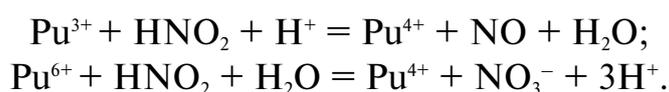
- 1) Цикл очистки от продуктов деления – отделение продуктов деления и выделение в органическую фазу урана и плутония.
- 2) Цикл разделения урана и плутония – выделение из органической уран плутониевой фазы водных растворов урана и плутония.
- 3) Второй плутониевый цикл – экстракционная очистка плутония от остаточных продуктов деления.
- 4) Второй урановый цикл – экстракционная очистка урана от остаточных продуктов деления.

*Отделение продуктов деления и выделение
в органическую фазу урана и плутония*



Рис. 54. Цикл очистки от продуктов деления

Все стадии процесса осуществляются непрерывно. После растворения ТВЭЛов часть плутония, может находиться в виде Pu^{3+} и Pu^{6+} их необходимо перевести в форму Pu^{4+} , это осуществляется добавлением в раствор HNO_2 .



Во время первой экстракции кислый водный раствор поступает в среднюю часть колонны и стекает вниз, органический растворитель поступает снизу и всплывает наверх. Скорость движения растворов и концентрация солей регулируются таким образом, что уран и плутоний экстрагируются почти количественно, а продукты деления и другие примеси остаются в водной среде. После извлечения урана и плутония органическая фаза, которая почти насыщена ураном, промывается в верхней части колонны азотной кислотой для удаления экстрагируемых продуктов деления. В результате на выходе из колонны получается раствор урана и плутония в ТБФ очищенный от продуктов деления. Далее смешанный раствор необходимо разделить на урановый и плутониевый.

*Разделение органической уран-плутониевой фазы
на водные растворы урана и плутония*

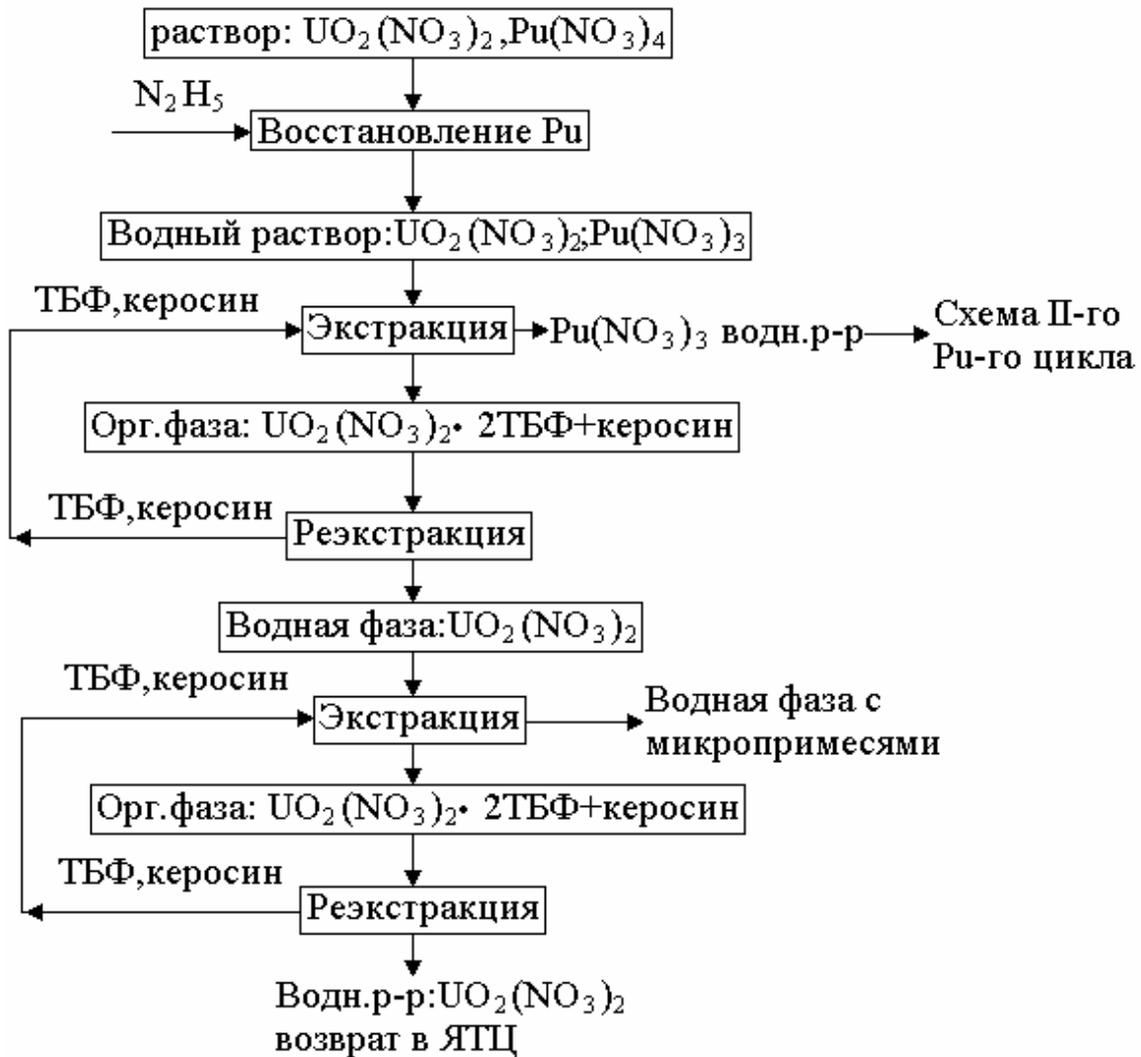


Рис. 55. Цикл разделения урана и плутония

Высокая степень насыщения ураном поддерживается для того, чтобы сделать максимальной производительность колонны и ограничить экстракцию продуктов деления. Влияние насыщения на коэффициенты распределения плутония и продуктов деления весьма заметно. Водный раствор, содержащий осколки деления, выходит из нижней части первой колонны. В разделительной колонне Pu^{4+} восстанавливается до Pu^{3+} при добавлении гидразина в присутствии разбавленной азотной кислоты, которая вводится в верхнюю часть колонки. Pu^{3+} имеет очень маленький коэффициент распределения — 0,02 т. е. он весь переходит в азотнокислую фракцию и выходит в нижней части колонны. Уран остаётся в ор-

ганической фазе и поднимается вверх колонны. Азотнокислый раствор плутония поступает во второй плутониевый цикл. Органический раствор урана направляется в нижнюю часть третьей колонны, где вымывается водой и уже водный раствор азотнокислого уранила идёт на второй урановый цикл. После прохождения трёх экстракционных колонок входящий раствор урана, плутония и продуктов деления разделился на три составляющих. На этом этапе коэффициент очистки урана и плутония от осколков деления составляет 10^3 – 10^4 . Для дополнительной очистки от осколков деления необходим второй урановый и плутониевый циклы.

Очистка плутония от остаточных продуктов деления

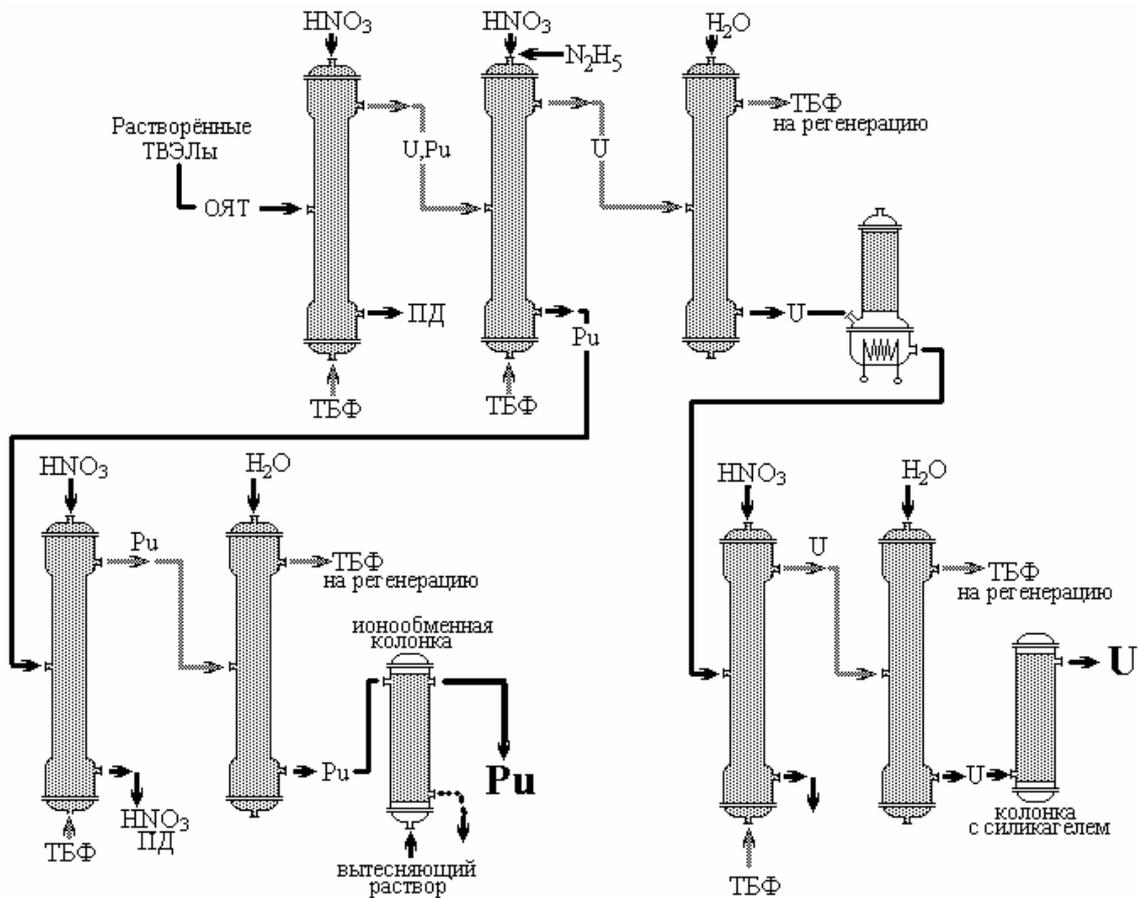


Рис. 56. Второй плутониевый цикл

Водный раствор Pu^{3+} непрерывно обрабатывается при $20^\circ C$ 3-кратным количеством $NaNO_2$. После того, как с помощью азотной кислоты устанавливается необходимая степень высаливания, Pu^{4+} вновь экстрагируется ТБФ. С повышением концентрации HNO_3 степень высаливания для Pu^{4+} быстро увеличивается. Органическая фаза после промывки азотной кислотой для удаления продуктов деления идёт в следующую колонку, где плутоний вымывается водой. Концентрирование плутония происходит на ионообменной колонке.

Второй урановый цикл

Водный раствор азотнокислого уранила после первого цикла поступает на непрерывное упаривание и доводится до необходимого состава. Упаренный раствор уранила в азотной кислоте поступает в среднюю часть экстракционной колонны, где уран переходит в органическую фазу а продукты деления вымываются поступающей сверху азотной кислотой. ТБФ с растворённым в нём ураном и поступают на вторую колонну, где происходит его вымывание водой. Далее водный раствор очищенного азотнокислого уранила идёт на выпарной аппарат. После экстракционного отделения плутония от урана и осколков деления получается нитрат плутония, который далее переводят в диоксид плутония.



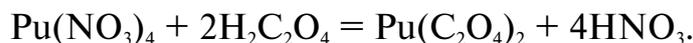
Л плутониевый цикл

У урановый цикл

8.3. Получение диоксида плутония

Осаждение оксалата плутония. Напомним основные свойства оксалата плутония. Оксалат плутония $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ порошок песочного цвета, в зависимости от условий он может существовать в двух модификациях; в виде игольчатых кристаллов и четырёхугольных пластинок. При хранении на воздухе шестиводный оксалат плутония теряет три молекулы воды и переходит в форму $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Гексагидрат оксалата плутония плохо растворим в минеральных кислотах и очень хорошо в растворах оксалатов и карбонатах аммония и щелочных металлов с образованием комплексных соединений. Оксалат плутония разлагается под действием собственного α -излучения с образованием карбоната плутония и выделением CO , поэтому его нельзя хранить длительное время, уже через полтора года оксалат плутония значительно меняет химические свойства.

Оксалат плутония $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ хорошо осаждается щавелевой кислотой из растворов, содержащих от 1 до 300 г/л плутония в четырёхвалентном состоянии с концентрацией азотной кислоты 1,5–4,5 М по реакции:



При концентрации азотной кислоты ниже 1,5 М происходит осаждение примесей и выпадения очень мелких кристалликов оксалата плутония, что ухудшает осаждение и фильтрацию осадка. При концентрации азотной кислоты более 4,5 М растворимость оксалата плутония повышается. Растворимость оксалата плутония меняется в зависимости от кислотности раствора и концентрации свободной щавелевой кислоты. Оптимальная область концентрации свободной щавелевой кислоты в растворе составляет 0,05–0,15 М и зависит от чистоты раствора. Растворимость оксалата плутония также зависит от температуры.

Таблица 23

Растворимость оксалата плутония

Температура, °С	25	50	75
Растворимость $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, г/л	0,05	0,06	1

Осаждение оксалата проводят при температуре 50–60 °С и при добавлении щавелевой кислоты. Скорость добавления кислоты зависит от интенсивности перемешивания и объёма раствора. Слишком бы-

строе перемешивание или низкая температура является признаком образования очень мелких кристаллов, непригодных для фильтрации. Осаждение при температуре выше 60° даёт клейкий осадок.

При сушке на воздухе оксалат теряет гидратированную воду при температуре 45–60 °С, а в области температур 200–290 °С образуется смесь PuO_2 и $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2$. Оксиды, полученные прокаливанием ниже 500 °С сохраняют высокую химическую активность в отличие от оксидов полученных при более высоких температурах. Чем выше температура прокаливания, тем меньше удельная поверхность, порошка оксида и больше его объёмный вес. Наиболее оптимальной температурой прокаливания считается 900 °С, при большей температуре происходит частичное спекание частиц оксида с образованием крупных комков, плохо поддающихся последующей обработке.

8.4. Получение металлического плутония

Металлический плутоний впервые был получен 9 ноября 1943 года в металлургической лаборатории Чикагского университета. В маленький ториевый тигель поместили 35 мкг PuF_4 . В тигель несколько большего размера поместили примерно 10-кратное относительно стехиометрического количество металлического бария, туда же помещали маленький тигель с тетрафторидом плутония; большой тигель закрывали крышкой и нагревали до 1400 °С. В результате получили несколько шариков металлического плутония по 3 мкг каждый.

Возможно получение металлического плутония из диоксида плутония по реакции: $\text{PuO}_2 + 2\text{Ca} = 2\text{CaO} + \text{Pu}$.

Предварительно в бомбу закладывали хлорид кальция который растворяет в себе образующийся оксид кальция.

Наибольшее распространение получил метод восстановления металлического плутония из галогенидов плутония по реакциям: $\text{PuF}_4 + 2\text{Ca} = \text{Pu} + 2\text{CaF}_2$, температура начала реакции 595 °С; или $2\text{PuCl}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{Pu} + 3\text{CaCl}_2$, температура начала реакции 645 °С.

При восстановлении соединений плутония кальцием их смешивают с избытком восстановителя, и смесь нагревают пока не начнётся реакция. Реакцию проводят в стальном сосуде «бомбе» снабжённом термопарой. Максимальный ядерно-безопасный вес полученного слитка не должен превышать 0,5 кг. Внутрь бомбы помещается тигель из оксида магния или фторида кальция, в котором находится шихта те-

тетрафторида плутония и металлического кальция. Для лучшего контакта фаз шихту предварительно можно спрессовать. Герметично закрытый сосуд помещают в индукционную печь и производят нагрев, после начала реакции, обогрев печи отключают. О начале реакции можно судить по резкому возрастанию температуры в бомбе.

Общая технологическая схема получения металлического плутония из нитрата плутония, полученного после экстракционного разделения облучённого ядерного топлива показана на рис. 58. Технологическая цепочка включает операции осаждения щавелевой кислотой оксалата плутония из раствора нитрата плутония. Осадок оксалата плутония прокаливается при 475 °С до диоксида плутония. Диоксид плутония обрабатывается безводным фтористым водородом до получения тетрафторида плутония, который подвергается кальций термическому восстановлению до металлического плутония.

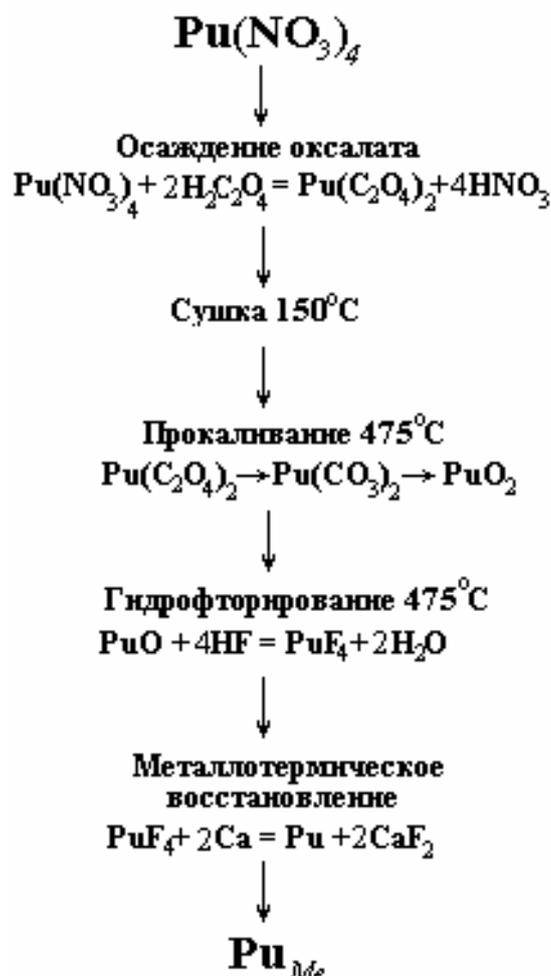
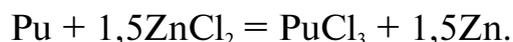
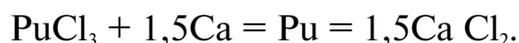


Рис. 58. Технологическая схема получения металлического плутония из нитрата плутония

Очистку и рафинирование металлического плутония можно производить окислительно-восстановительной плавкой. Первой стадией этого процесса является сплавление плутониевого скрапа с хлоридом цинка по реакции:



Менее активные химические примеси остаются в цинке, затем соль отделяют от металлического цинка и восстанавливают плутоний кальций-термическим способом по реакции:



Отделение плутония от цинка и кальция возможно провести дистилляцией.

Для рафинирования плутония пригодны электрохимические методы или с меньшей эффективностью метод зонной плавки. В случае электрорафинирования в ячейку вносят 500 г металлического плутония, сверху засыпают соль-электролит. В качестве соли электролита обычно используется смесь фторида плутония (10 %) и хлоридов калия и натрия. Ячейку вакуумируют затем заполняют аргоном или гелием и нагревают до 700 °С. После расплавления системы включают ток силой 5 А, при этом плотность тока на аноде составляет 0,45 А/см² на катоде 0,05 А/см². После электролиза смесь нагревают до 800 °С и выдерживают в течение 2 часов.

Применение плутония в качестве топлива для энергетических реакторов поставило химикам-технологам новые задачи. В чистом виде металлический плутоний, как ядерное горючее использовать не возможно из-за плохих физико-химических свойств. Существует два основных способа переработки плутония на ТВЭЛы:

1. Легированный металлический плутоний. Существует технология приготовления закалённых сплавов с алюминием при содержании последнего от 2 до 12 %. Марганец, железо, кобальт, никель склонны к образованию твёрдых растворов.
2. Оксидное ядерное горючее. Ядерное горючее с использованием PuO₂ имеет ряд преимуществ перед легированным металлическим плутонием. Диоксид природного урана с содержанием плутония порядка 1–5 % может быть использован, как МОКС-топливо для реакторов на тепловых нейтронах. В таких смесях Pu²³⁹ играет роль U²³⁵. При содержании плутония более 10 % топливо может быть использовано в реакторах на быстрых нейтронах. Диоксид плутония представляет наибольший интерес для изготовления керамических и дисперсных ТВЭЛов, так как он устойчив на воздухе до температуры 2000 °С.

8.5. Элементы технологии МОКС-топлива

МОКС-топливо – ядерное металлооксидное топливо, представляющее собой спечённые керамические таблетки из смеси диоксида урана и диоксида плутония. МОКС-технология позволяет повторно использовать образованные из урана делящиеся изотопы для выделения энергии. В настоящее время предполагается использовать ранее накопленные большие запасы оружейного плутония.

Pu^{239} в МОКС-топливе играет роль делящегося изотопа, также как U^{235} в топливных таблетках из смеси 4,4 % U^{235} + 95,6 % U^{238} . Содержание плутония в МОКС-топливе также составляет около 5 %.

Ниже схематично представлены основные ядерно-химические превращения, происходящие в процессе кампании ядерного реактора.

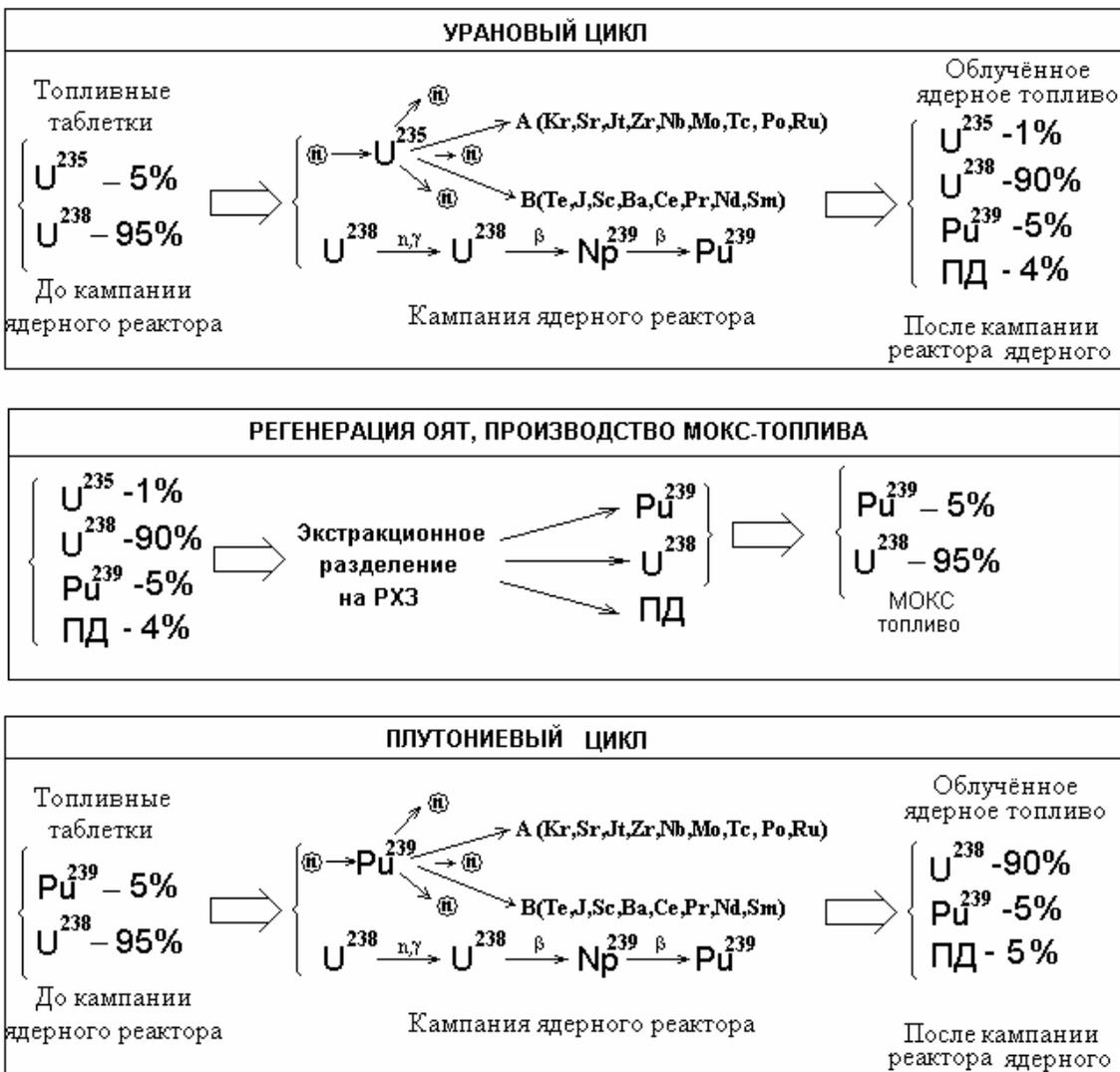


Рис. 59. Ядерно-химические пределы МОКС-топлива

В последнее время особенно остро стоит вопрос об уменьшении количества оружейного плутония. В облучённом ядерном топливе мировой энергетики содержится 800 тонн плутония. В арсеналах Департамента ядерных боеприпасов находится около 230 тонн плутония, из них 140 тонн могут рассматриваться, как избыточные по сравнению с военными потребностями. В настоящее время применение плутония в реакторном топливе является одним из наиболее принципиальных моментов развития ядерной энергетики. Отказ от плутония приведёт к существенному ограничению её роли в крупномасштабной энергетике будущего.

Таблица 24

Оценка накопления ОЯТ в России

Год	Масса ОЯТ, т	Количество делящегося материала в ОЯТ, т	
		Плутоний	U ²³⁵
2000	15000	90	140
2010	23000	140	215
2025	33000	246	350
2050	50000	500	650

Использование оружейного плутония в качестве МОКС-топлива имеет следующие преимущества по сравнению с существующими способами его утилизации или захоронением:

- техническая сторона использования продумана и легко осуществима на имеющемся технологическом оборудовании;
- время необходимое для модернизации части оборудования и постройки завода по производству МОКС-топлива около 3 лет;
- высокий уровень проверки и безопасности обеспечивается самой технологией производства этого топлива;
- оружейный плутоний превращается в реакторный, который не представляет военной опасности;
- отработанное МОКС-топливо может быть в дальнейшем переработано точно также, как и стандартное топливо выгружаемое и ВВР.

Существует две технологии получения МОКС-топлива — сухая и мокрая.

8.5.1. Сухая технология получения МОКС-топлива

Согласно этой технологии компоненты топлива приготавливаются отдельно. После получения оксида плутония и диоксида урана оба порошка смешиваются в шаровой мельнице до гомогенизации.

Этот способ экономически эффективен в случае утилизации оружейного плутония. Плутоний из боезаряда превращают в стружку и сжигают до образования оксида плутония.

PuO_2 механически подмешивается и гомогенно распределяется в воздушной среде шаровой мельницы при контролировании равномерности перемешивания по объёму. Из полученного порошка прессуются таблетки. Спрессованные таблетки загружаются в молибденовые формы и выдерживаются в течение 2 ч в атмосфере $\text{Ar}+8\% \text{H}_2$ при температуре 700–800 °С, далее температура поднимается до до 1675 °С и таблетки спекаются в течение 4 ч.

Плутоний является высокотоксичным соединением, поэтому к производству МОКС-топлива предъявляют повышенные требования к технике безопасности, которые значительно выше, чем в производстве топливных таблеток из UO_2 . Особая токсичность и радиационные свойства плутония сильно влияют на планировку завода и выполнение рабочих операций. Производство МОКС-топлива характеризуется сложнейшей технологией с высоким уровнем автоматизации, развитой на основе опыта обращения с плутонием на заводах по регенерации ОЯТ.

Для достижения соответствующей плотности должны быть контролированы три фактора.

1. Исходный порошок. Порошок UO_2 и PuO_2 обеспечивающий образование флюоритовой кубической фазы. Конечный контроль площади поверхности порошка и размеров зёрен.
2. Температура спекания. Спекание проводится в интервале температур 1650–1700 °С для обеспечения обратной диффузии катионов.
3. Атмосфера. Для контроля окислительно-восстановительных процессов в смеси, используется смешанная атмосфера диоксида углерода и водорода.

Общая технологическая схема изготовления МОКС-топлива показана на рис. 60.

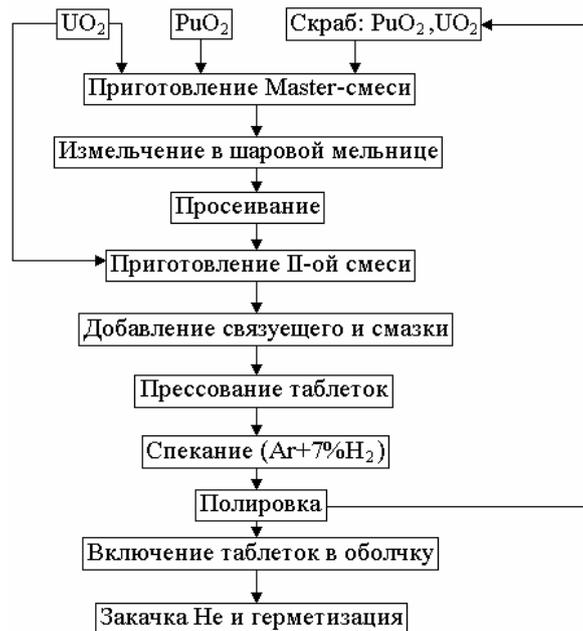


Рис. 60. Технологическая схема изготовления МОКС-топлива

8.5.2. Мокрая схема получения МОКС-топлива

Мокрая технология получения МОКС-топлива применяется в случае непосредственной конверсии плутония из ОЯТ. После экстракционного разделения плутоний получают в виде раствора нитрата плутония. В этом случае металлический плутоний можно не получать, а непосредственно готовить смесь оксидов урана и плутония методом соосаждения. Смесь оксидов можно получить непосредственно из растворов содержащих оба элемента, с применением прямой денитрации или золь-гель процесса.

Может быть несколько вариантов осаждения:

- 1) аммиачное осаждение, уран осаждают в виде диураната аммония, плутоний в виде гидроксида;
- 2) карбонатное осаждение, осаждают аммоний-уранил (плутанил) карбонат;
- 3) оба элемента осаждают в виде пероксидов;
- 4) оба элемента осаждают в виде оксалатов.

После совместного осаждения полученные порошки прокаливают в водородной атмосфере до необходимого количества кислорода в уране.

Основные этапы работы по производству МОКС-топлива:

- 1) начало производства – 2006 год;
- 2) частичная замена урановых ТВЭЛов МОКС-топливом;
- 3) загрузка активных зон полностью МОКС-топливом.

Ежегодно из примерно 400 ядерных реакторов выгружают около 10 000 тонн облучённого ядерного топлива содержащего около 100 т плутония. К 2050 году будет накоплено около 50 тыс. т облучённого ядерного топлива. 97 % ОЯТ возможно регенерировать с помощью МОКС-технологии и вновь использовать как ядерное топливо.

Отметим основные положительные стороны МОКС-технологии:

- МОКС-технология позволяет утилизировать(сжигать) плутоний. Накопленный плутоний является потенциально опасным для человечества, вследствие возможности изготовления из него ядерного оружия;
- МОКС-технология позволяет практически полностью использовать внутриядерную энергию урана и тем самым снизить себестоимость ядерной энергии примерно в 15 раз;
- МОКС-технология позволит на несколько столетий обеспечить человечество самой дешёвой энергией.

Также отметим и основную отрицательную сторону МОКС-технологии — плутоний один из самых токсичных элементов для человеческого организма и в случае выброса плутония в атмосферу последствия такой аварии будут катастрофическими.

8.6. Утилизация радиоактивных отходов

Радиоактивные отходы (РАО) — это не подлежащие дальнейшему использованию изделия, материалы и вещества, содержащие радионуклиды в количествах, превышающих значения, установленные действующими нормами радиационной безопасности.

Надёжное, экологически безопасное удаление радионуклидов из среды обитания человека — одна из самых больших проблем современной ядерной энергетики.

Необходимость переработки высокоактивных отходов, обусловлена рядом экологических и экономических причин. Проблема переработки РАО чрезвычайно сложна, учитывая их большое накопившееся количество.

Из реакторов ежегодно выгружают 10 тыс. т облучённого ядерного топлива. В результате переработки 1 т облучённого ядерного топлива образуется 45 т жидких высокоактивных отходов, 150 т жидких среднеактивных отходов и 2000 т жидких низкоактивных отходов.

Жидкие и твердые отходы предприятий атомной промышленности и энергетики содержат радиоактивные вещества или загрязнены радиоактивными изотопами. Чтобы предотвратить заражение радиоактивными веществами атмосферы, открытых водоемов и почвы, эти отходы пе-

ред их выбросом необходимо обезвредить. Жидкие отходы с высоким уровнем радиоактивности (более 10^{-7} кюри/мл), получающиеся после извлечения плутония и в результате переработки ядерного горючего, подвергаются обработке упариванием соосаждением или адсорбцией. В результате этих операций достигается значительное сокращение объема растворов, что облегчает захоронение отходов или снижает затраты на устройство хранилищ. Жидкие отходы с низким уровнем радиоактивности (10^{-7} кюри/мл и менее) перерабатываются в основном с помощью разбавления при добавке стабильных изотопов, путем адсорбции, ионообменным способом, посредством биологической очистки (окисление аэробными бактериями) или другими методами. Для очистки сбросных растворов при производстве плутония наиболее дешевым и эффективным методом оказался метод осаждения на взвеси гидроокиси железа. Этот метод позволяет совместить очистку от плутония с очисткой от продуктов деления. Результаты очистки ухудшаются в присутствии фосфатов, фторидов и других комплексообразующих анионов. Высокую степень очистки от плутония дает также фосфатный метод осаждения.

Захоронение сконцентрированных сбросных растворов производится несколькими методами.

1. Захоронение в подземных хранилищах. Этот метод применяется для захоронения высокоактивных растворов, которые сливаются для хранения в подземные хранилища. Хранение производится как кислых, так и нейтрализованных сбросных растворов. В первом случае хранилища делаются из нержавеющей стали, во втором – из железобетона, футерованного изнутри малоуглеродистой сталью. Хранилища представляют собой баки диаметром 25 м. Хранилище состоит из нескольких баков объемом от 2000 до 5000 м³ каждый. Предельно допустимыми концентрациями (ПДК) при сбросе растворов являются: для изотопов Ra²²⁶ и Ra²²⁸ – менее 10 мккюри/мл, для изотопов Sr⁹⁰, I¹²⁹, Pb²¹⁰, Ra²²³ и Ra²²³ – $(1-9) \cdot 10^{-6}$ мккюри/мл, а для Th²³² – 10^{-5} мккюри/мл

2. Сбрасывание отходов в океан При сбрасывании отходов в океан рекомендует следующие технические нормы захоронения радиоактивных сбросов:

- 1) затопление должно производиться на глубине не менее 2000 м;
- 2) сбрасываемый барабан должен иметь удельный вес не менее 1,2 г/см³;
- 3) стальные барабаны должны иметь емкость не менее 200 л в связи с большим гидростатическим давлением на больших глубинах;
- 4) барабаны должны быть свободны от пустот и больших объемов сжимаемых веществ;

- 5) затопление барабанов должно производиться в малодоступных районах океана, поскольку вероятная продолжительность сохранности барабанов коротка по сравнению с периодом полураспада некоторых изотопов;
- 6) места затопления необходимо фиксировать и контролировать.

Сбрасывание радиоактивных отходов в море как способ захоронения экономически невыгоден вследствие больших транспортных расходов и представляет серьёзную экологическую угрозу.

3. Захоронение в грунт. Этот способ захоронения радиоактивных отходов наиболее экономичен, но он может быть применен только для обезвреживания слабоактивных вод. Для решения вопроса о допустимости захоронения в грунт необходимо точно знать:

- 1) химический и радиохимический состав сбросных растворов;
- 2) эффективность захвата радиоактивных изотопов слоем грунта, лежащим выше уровня грунтовых вод;
- 3) прочность захвата, т. е. возможность выщелачивания изотопов природными водами (грунтовыми водами и атмосферными осадками) или дополнительными сбросными растворами;
- 4) уровень грунтовых вод

Метод основан на адсорбции радиоактивных изотопов грунтом, обычно представляющим собой чередующиеся слои песка, глины разных типов и суглинков.

4. Отверждение растворов. Отверждение отходов можно проводить двумя способами – цементацией и остекловыванием. Метод цементации основан на добавлении в радиоактивные растворы портланд-цемента, который затвердевая связывает жидкость в твердые алюмосиликатные глыбы. Метод остекловывания основан на предварительном выпаривании растворов и последующем смешивании сухого остатка с расплавленным стеклом. Остекловывание является наиболее безопасным и долговечным методом утилизации отходов, но связано с большими энергетическими затратами на выпаривание.

Новый процесс выделения трансурановых элементов из жидких высокоактивных отходов разработан в Японии корпорацией Тошиба по схеме на рис. 61. Процесс состоит из трёх этапов:

1. Трансурановые элементы, редкоземельные элементы, щелочноземельные элементы осаждают из раствора в виде оксалатов добавлением щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$.
2. Отфильтрованные оксалаты переводят в хлориды.
3. Хлориды подвергают электролизу в расплаве $KCl-LiCl$. На катоде выделяется более 99,9 % трансурановых элементов.

В настоящее время большое внимание уделяется выделению из высокоактивных отходов полезных изотопов, которые могут в дальнейшем найти применение в медицинской и диагностической области.

Большинство высокоактивных отходов атомной промышленности утилизируются в специальных хранилищах на ПО «Маяк» (г. Озёрск, Челябинской области) ФГУП «Сибирский химический комбинат» (г. Северск, Томской области) ФГУП «Горнохимический комбинат» (г. Железногорск, Красноярского края). На этих предприятиях постоянно ведутся работы по совершенствованию технологии утилизации и хранения высокоактивных отходов.

На Горно-химическом комбинате в г. Железногорск с 1962 года действует предприятие по глубинному захоронению средне и низкоактивных отходов – полигон «Северный». Захоронение САО осуществляется в первый горизонт на глубину 350–500 м. Захоронение НАО осуществляется во второй горизонт на глубину 180–280 м.



Рис. 61. Технологическая схема оксалатно-хлоридной утилизации ВАО с выделением трансурановых элементов электролизом из хлоридных расплавов

9. ИСТОРИЯ ОРГАНИЗАЦИИ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В СССР

История создания предприятий ЯТЦ в СССР – это история отечественной атомной бомбы.

В годы тяжелейших боёв с гитлеровскими войсками советская разведка докладывала руководству страны о секретных работах в США по созданию атомной бомбы. Стало известно, что в США в 1942 году запущен ядерный реактор на управляемой цепной реакции деления ядер урана. В 1943 году физику И.В. Курчатову было поручено собрать учёных, которые в довоенный период занимались исследованиями атомного ядра и приступить к решению проблемы овладения ядерной энергией. Однако помощь правительства не была широкомасштабной – все силы отнимал фронт. 1943 и 1944 годы ушли на организацию и создание лаборатории № 2 и проведение исследований. Для секретной лаборатории было представлено несколько комнат в московских институтах, прописка на 100 человек без предоставления жилья, и в качестве постоянной базы недостроенные здания в Покровском-Стрешкове в Подмосковье. Интересно, что в лаборатории № 2 на 25 апреля 1944 года работало всего 74 человека, из них 25 научных сотрудников, 6 ИТР, 12 рабочих и 31 человек обслуживающего персонала.

В сентябре 1944 года был запущен циклотрон ещё довоенной конструкции, на котором в начале 1945 года были получены первые микрограммы плутония, которых оказалось достаточно для изучения его физико-химических свойств.

В результате теоретических расчётов цепной ядерной реакции деления ядер урана с размножением нейтронов, проведённых Я.Б. Зельдовичем и Ю.Б. Харитоновым, а также экспериментальных исследований, И.В. Курчатов пришёл к твёрдому убеждению, что создание уран-графитового реактора быстрее всего приведёт к изготовлению ядерного оружия с плутониевым боезарядом, из «внеземного» материала, исчезнувшего на нашей планете. Только при таком решении отпадает необходимость в разделении изотопов урана.

В 1943 году были выполнены расчёты опытного реактора Ф-1. Когда было получено достаточное количество урановых металлических блоков и графитовых блоков ядерной чистоты, приступили к монтажу реактора.

При этом Курчатов хорошо понимал, что разделение изотопов урана и создание бомбы на боезаряде U^{235} потребует исключительно сложного оборудования, тонкой аппаратуры и автоматизации, что в условиях послевоенной разрухи всех отраслей промышленности вряд ли быстро осуществимо. Тем не менее решение этой проблемы он поручил И.К. Кикоину.

Взрывы американских ядерных бомб в Хиросиме и Нагасаки в августе 1945 г. привели к тому, что уже 20 августа 1945 года при государственном комитете обороны было создано Первое главное управление при Совнаркоме СССР для решения задач, по разработке ядерного оружия.

Стала очевидным необходимость организации невиданной ранее новой отрасли индустрии с вовлечением в этот процесс всех до единой отраслей промышленности страны для изготовления совершенно новых видов специального оборудования, материалов и строительства атомных объектов в разных регионах страны.

В 1946 году в Москве был пущен первый исследовательский ядерный реактор, на котором были измерены основные ядерные константы и определена оптимальная решётка промышленного реактора и уточнены расчётные характеристики, изучены вопросы управления и регулирования, безопасности и средств защиты от излучений. Выделены не только десятки микрограмм плутония, но и проверено качество урана, графита и других изделий для первого промышленного реактора.

Колоссальное уважение вызывает отчаянный личный риск Курчатова, который ещё до начала пуска реактора Ф-1 отдал распоряжение о проектировании первого промышленного реактора, и его строительству, а затем и сложнейшего радиохимического завода для отделения по отделению плутония по разработкам В.Г. Хлопина.

Между тем наша страна, взявшись за изготовление ядерного оружия, не имела запасов природного урана не только на складах, но и в своих разведанных недрах. Потребовалось создание собственной горнорудной урановой промышленности. Ещё в 1942 году Государственный комитет обороны принял решение о создании в Средней Азии Комбината № 6 на базе месторождений Таджикистана, Киргизии и Узбекистана. В первые годы использовались также урановые Яхимовские

месторождения в Чехословакии, в ГДР существовало совместное предприятие «Висмут».

Словом 1943–1946 гг. оформили организационную систему руководства ядерной промышленностью, и страна вплотную подошла к её практическому воплощению.

Для строительства ядерных объектов была выбрана территория Южного Урала, с высокоразвитой индустрией, транспортными системами и близостью к главным научным центрам. Строительство комбината № 817 и городского посёлка Челябинск-40 было начато в конце 1946 года. В состав комбината входило три завода. Завод «А» — первый промышленный ядерный реактор, завод «Б» — радиохимический завод по выделению плутония из облучённого урана по ацетатно-лантанфторидной технологии и завод «В» — химико-металлургический завод по металлотермическому восстановлению металлического плутония. В 1947 году были возведены корпуса заводов и начат монтаж оборудования. Такие невиданные ранее темпы строительства обусловлены тем, что во главе специального комитета ГКО по поручению И.В. Сталина руководство всеми работами было возложено на наркома НКВД Л.П. Берия. В его распоряжении находились громадные массы заключённых — бесплатная рабочая сила. Как отмечают его современники — Берия сумел использовать весь научный потенциал отечественных учёных, ядерной науки и техники, придал всем работам широту и размах.

Монтаж оборудования, выкладка графита в активной зоне, загрузка технологических каналов урановыми блочками были завершены в мае 1948 года и 7 июня лично И.В. Курчатов в качестве главного оператора пульта управления реактором совершил его физический пуск. Далее началась непрерывная эксплуатация, которая сопровождалась рядом непредвиденных аварийных ситуаций связанных с обрывами технологических каналов, зависанием блоков переоблучением персонала и т. д.

В мае 1946 года начато строительство радиохимического объекта — завода «Б», по проекту Государственного строительного и проектного института. В основу проекта легли рекомендации академика В.Г. Хлопина — главного радиохимика СССР, основанные на исследованиях Радиевого института академии наук в Ленинграде и НИИ-9 (сейчас НИИ неорганических материалов).

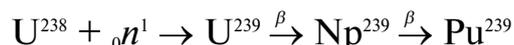
Основная задача завода «Б» заключалась в растворении облучённых урановых блочков завода «А» в азотной кислоте, отделение высокоактивных продуктов деления от урана и плутония и получение концентрированных растворов плутония. Соединения плутония передава-

лись далее на завод «В» на химико-металлургическое производство для получения металлического плутония.

В регенерированном уране, который тогда был особо дефицитным, после отделения высокоактивных продуктов деления содержалось ничтожно малое количество плутония. Так за счёт деления урана-235 по реакции:



и превращения ничтожных количеств урана-238 в плутоний 239 по реакции:



количество синтезированного плутония составляло лишь 100 – 300 г на 1 тонну урана. Содержание же урана-235 за счёт его «выгорания» в реакторе снижалось незначительно и оставалось в пределах 0,68–0,7 % мас. при исходном содержании 0,711 %. Использование этого регенерированного урана предусматривалось на строящемся заводе диффузионного обогащения по урану-235 на Среднем Урале в г. Верх-Нейвенске.

Завод «Б» с его чрезвычайно сложными радиохимическими операциями и громадными капиталовложениями имел массу проблем, связанных с обращением с высокоактивными газообразными и жидкими продуктами деления. Их поведение в технологии и, что самое главное, воздействие на обслуживающий персонал было неизвестным и могло быть технически предсказуемым только в процессе практической эксплуатации. Для выброса в атмосферу газообразных продуктов деления, таких как иод-131, ксенон-135 и др. было предусмотрено строительство самой высокой вытяжной трубы на Урале (высота 151 м, диаметр у основания 11 м, диаметр вверху 6 м). Неразрешённой проблемой оставалось обезвреживание растворов после сбрасываемых ацетатных осадений. Для высокоактивных растворов предусматривались большие ёмкости из нержавеющей стали. Остальные растворы сбрасывались в р. Теча, перегороженную рядом плотин.

Пуск завода начался 22 декабря 1948 года и первая партия готовой продукции была выпущена только в феврале 1949 года. В то время в технологии применялся многостадийный осадительный ацетатно-лантанфторидный метод отделения продуктов деления вначале от урана и плутония, и далее очистка плутония от остаточных количеств урана и продуктов деления в растворах плавиковой кислоты по фторидной схеме. На этой стадии агрессивную среду не выдерживал ни один материал, поэтому по ходу технологического производства ёмкости стали делать из золота.

В начальный период обнаружили все недостатки процесса. Плутоний то ускользал, то совсем исчезал, его не было ни в растворах ни в осадках, а ведь его выделение было единственной целью работы. Все службы завода «Б» работали в аварийном режиме. Оказалось, что причиной этого являлась большая внутренняя поверхность аппаратов и трубопроводов, на которые плутоний избирательно сорбировался. Учёт плутония на каждой стадии технологического цикла фиксировался до миллиграмма. Первую порцию готовой продукции в виде «пасты», которую ложечкой соскабливали с нутч-фильтров в специальном подземном каньоне, заместитель главного инженера Н.В.Гладышев и начальник смены заключили в эбонитовую коробку и в присутствии высокой комиссии передали заводу-потребителю «Б» в феврале 1949 года.

В первые месяцы работы завода «Б» дозиметрический контроль практически отсутствовал, и никто не знал, какое облучение приняли рабочие и инженеры завода. Только в августе 1948 года Минздравом СССР и санитарными службами были подготовлены «Общие санитарные нормы и правила по охране здоровья работающих на объектах «А» и «Б». Индивидуальный контроль внешнего γ -облучения проводился с помощью фотоплёночных дозиметров с регистрацией дозы от 0,05 до 3 сЗв с точностью 30 %. В случае аварии допускалось однократное облучение до 25 сЗв в течении 15 мин.

За период пуска и становления завода «Б» лучевая болезнь диагностирована у 2089 работников и около 6000 человек получили суммарную дозу более 100 бэр. Научный руководитель пуска завода «Б», чл.корреспондент АН СССР Б.А. Никитин в 1952 году умер от лучевой болезни.

Конечная продукция завода «Б» была входной продукцией завода «В». В отличие от строительства новых объектов «А» и «Б» первая очередь завода «В» создавалась на базе складских помещений Министерства военно-морского флота, расположенных недалеко от г. Кыштым, вблизи железно-дорожной станции Татыш (расстояние по прямой до пос. Челябинск-40 составляло 10 км).

В 1947 году проведён ремонт этих складов, как требовал начальник отдела «В» НИИ-10 (ныне НИИ неорганических материалов) академик А.А. Бочвар. Внутренние поверхности помещений сделали зеркально гладкими для отмывки от радиоактивных пылевидных частиц. На подготовленное таким образом производство (барак-9) 26 февраля 1949 года в 12 часов ночи поступил конечный продукт завода «Б» — фториды лантана и плутония. Это химическое производство называли

стаканным из-за небольших, заведомо меньших критических, объёмов растворов и твёрдых соединений плутония. Все процессы вели в деревянных вытяжных шкафах, растворы разливали в платиновые стаканы, а фильтровали их в золотых воронках. При работе с первыми порциями растворов, плутоний, как очень химически активный элемент, размазывался и находился то на фильтрах, то в осадках в промывных водах. Только в мае 1947 года была составлена первая «Временная технологическая инструкция», утверждённая главным инженером комбината № 814 Е.П. Славским.

В другом цехе (барак-11) размещались металлургические отделения: литейный, обработки давлением, покрытий, обработка резанием на станках.

Главная задача первой очереди завода «В» состояла прежде всего в получении ядерного боезаряда в максимально короткие сроки с гарантированным качеством изделия. В отличие от завода «Б», на котором только конечные продукты имеют концентрацию плутония, достаточную для поддержания самопроизвольной цепной реакции (СЦР), на заводе «В» возникновение СЦР возможно на всех операциях технологической схемы. Всё делалось впервые, и многие аспекты ядерной безопасности были неизвестны. Эту проблему связывали с контролем качества плутония в каждом аппарате, контейнере, трубопроводе, в каждой ёмкости или плавильной печи. Минимальная критическая масса тогда была неизвестно (только теоретически расчётная), поэтому радиохимики и металлурги работали с количествами и изделиями из плутония очень малых количеств и размеров. Тем не менее, избежать возникновения СЦР на разных операциях не удавалось, что приводило к тяжёлым лучевым поражением персонала.

Строительство нового завода «Б» в составе комбината № 817 на основании данных проектно-конструкторского бюро НИИ-9 началось в июне 1948 года и уже 22 декабря 1948 года завод был пущен в эксплуатацию. Мы специально указываем сроки, что бы подчеркнуть невиданные темпы строительства.

Для изготовления ядерного боезаряда из двенадцати представленных И.В. Курчатову и Ю.Б. Харитону был выбран один — американский, представленный советской разведкой. Он рассматривался, как наиболее надёжный и проверенный при взрыве в г. Нагасаки.

Однако при изготовлении полых полусфер из плутония возникли трудности связанные с короблением и растрескиванием отливок в процессе их охлаждения. Обусловлено это наличием массы аллотропиче-

ских модификаций кристаллической структуры металла ниже температуры плавления (640 °С). Эти модификации или фазы имеют разную плотность, а соответственно и объём, поэтому, переходя при охлаждении, из одной фазы в другую в отливке возникают напряжения, приводящие к трещинам. Приблизился август 1949 года (а испытание атомной бомбы было утверждено на на вторую половину августа) тревога охватила научных руководителей А.А. Бочвара и А.С. Займовского. Ещё более встревожены были руководители атомного проекта Б.Л. Ванников и И.В. Курчатов, отвечающие перед Спецкомитетом за выпуск плутониевого боезаряда. Разработанная в НИИ-9 технология легирования плутония цирконием с применением метода горячего прессования позволяла фиксировать при комнатной температуре необходимую пластичную δ -фазу. Технология прессования полусфер и оборудование отрабатывались на имитаторах из алюминия. В начале августа приступили к прессованию изделия из небольших плавленных цилиндров плутония. Руководитель группы А.Г. Солеойлов вспоминает, что в цехе остались лишь шесть человек ответственных за эти работы во главе с А.А. Богваром. У всех было гнетущее состояние, каждый обдумывал своё бытие: будет ли он жив или разложится на атомы, не произойдёт ли ядерный взрыв. В полнейшей тишине пуансон стал медленно опускаться в пресс-форму. Давление на манометре постепенно росло и дошло до требуемого значения. Прессование закончилось благополучно.

После механической обработки и покрытия изделия защитной никелевой плёнкой толщиной 0,13 мм, детали из плутония специальным поездом были направлены в КБ-11 для окончательной сборки первой атомной бомбы.

Несколько слов о КБ-11. По своему научному профилю и практической реализации, это предприятие никак не вписывается в технологию ЯТЦ. Это область теоретической и экспериментальной ядерной физики, что впоследствии нашло своё отражение в названии завода — НИИ экспериментальной физики (г. Саров). 8 апреля 1946 года было принято постановление Совета министров СССР, об организации ядерного центра, как специального конструкторского бюро.

Географическое положение этого центра в течение трёх месяцев выбирала специальная группа в составе Б.В. Ванникова, заместитель Наркома по боеприпасам, П.Н. Горемыкина, Ю.Б. Харитона и др. Ездили они в основном вокруг оборонных предприятий на ближайших территориях примыкающих к Москве. В замысел властных структур

Уранового проекта входило размещение ядерного центра в относительной близости от столицы. Объяснения просты – максимальная экономия транспортных и других средств быстрой связи с объектом, где предполагалось развернуть основные работы по созданию атомной бомбы.

С другой стороны, место расположения объекта должно быть максимально незаметным и гарантировать абсолютную секретность будущего КБ. Выбор пал на завод № 550, который находился в городке Саров, на границе Мордовской АССР и Горьковской (ныне Нижегородской) области.

Задачей КБ-11 было изготовление ядерной бомбы в двух вариантах – плутониевом с использованием сферического обжатия (имплозивного действия) и урановом с пушечным сближением.

Именно здесь не вдаваясь далее в технологические и сложные производственные проблемы, вкратце остановимся на описании устройства атомной бомбы. Эта тема постоянно вызывает самый неподдельный интерес у студентов из-за отсутствия даже в научно-популярной литературе элементарной информации. Итак для того, чтобы произошёл ядерный взрыв необходимо обладать т. н. критической массой делящегося изотопа материала – это U^{235} или Pu^{239} . Критическая масса – это минимальное количество делящегося изотопа, которое обеспечивает протекание самоподдерживающейся цепной ядерной реакции.

Условия критичности ядерного боезаряда выражается уравнением $m_{кр}\rho^2 = \text{const}$, где $m_{кр}$ – критическая масса, ρ – плотность делящегося изотопа, т. е. критическая масса делящегося изотопа изменяется обратно пропорционально квадрату плотности. А что касается критического объёма, то он обратно пропорционален кубу плотности. Отсюда следуют два способа перевода системы в надкритичное состояние, при котором происходит ядерный взрыв, это или увеличение массы делящегося изотопа или повышение его плотности за счёт сжатия.

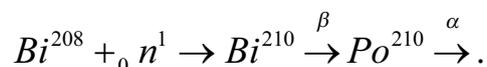
Даже зная критические размеры деталей заряда было очень трудно (или практически невозможно) определить их окончательные размеры и степень критичности, вытекающих из конструкции самой бомбы (плотность, развивающееся давление, скорость сжатия и т. д.). Эти параметры, не надеясь на расчётные данные, определялись экспериментально (и даже порой трагически).

Заряды такого типа называются имплозивными, т. е. перевод их в надкритичное состояние за счёт сжатия и уплотнения посредством схо-

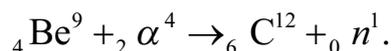
двигаясь детонационной волны в обычном взрывчатом веществе к центру бомбы, где развивается давление в несколько сотен тысяч атмосфер. Для этого необходимо содержимое заключить в исключительно прочный корпус из специальной стали. Количество сферического взрывчатого вещества, в американской бомбе «Толстяк» сброшенной на Нагасаки в августе 1945 года, составляло около 2 т. Ударная волна сжимает плутониевый заряд и переводит его в надкритическое состояние, а лавинный поток быстрых нейтронов (нейтронный ливень) возникающий при разрушении нейтронного инициатора, вызывает цепную реакцию. Нейтрон живёт внутри бомбы одну миллиардную долю секунды, а весь взрыв длится ничтожную долю секунды. Температура при этом достигает миллионов градусов и весь материал бомбы испаряется. В реакцию вступает лишь небольшая доля плутония (около 10 %), остальное превращается в газ.

Собственно ядерный боезаряд — это плутоний в δ -фазе с плотностью 15,8 г/см³. Он изготовлен из полого шара состоящего из двух половинок с внешним диаметром 80–90 мм и массой активного вещества около 7,3–10 кг. Между полушариями прокладка из рифленого золота толщиной 0,1 мм. В одном полушарии имеется отверстие диаметром 25 мм, куда перед взрывом вводится инициатор в центр активного материала и отверстие закрывается пробкой из плутония. Это изделие размещали внутри полого шара из металлического урана с внешним диаметром 230 мм. Один из создателей ядерной бомбы — Роберт Оппенгеймер образно называл это изделие — «маленький бриллиант» в огромной массе ваты.

Инициатор представляет собой бериллиевый шарик с диаметром 25 мм с 15 клинообразными выемками, куда помещали Po²¹⁰ с общим содержанием 50 Кюри. Он специально предварительно нарабатывался в каналах ядерного реактора по реакции



А уже в самой бомбе происходила инициация нейтронов в результате поглощения бериллием α -частицы по реакции:



Такой тип атомной бомбы получил название РДС-1. По техническим условиям её диаметр не должен был превышать 1,5 м, а длина 5 м. Размеры определялись по габаритам бомболюка самолёта-носителя ТУ-4. Вес такой бомбы составлял около 5 т.

КОНТРОЛЬНЫЙ МИНИМУМ ВОПРОСОВ

1. Схема предприятий ядерно-топливного цикла.
2. Виды ядерного топлива, ядерные реакции, эффективное сечение, захват, деление, рассеяние.
3. Виды радиоактивного распада.
4. Характеристика продуктов деления, основные свойства осколков.
5. Схема выделения ядерной энергии при делении ядер урана.
6. Классификация ядерных реакторов.
7. Устройство водо-водяного реактора.
8. Устройство уран-графитового реактора.
9. Устройство реактора на быстрых нейтронах.
10. Принципиальная схема АЭС
11. Водоподготовка I-контура.
12. Водоподготовка II-контура, способы регулирования рН.
13. Технология получения триоксида урана из нитрата уранила.
14. Технология получения закиси-окиси урана из полиуранатов аммония.
15. Методы восстановления урана до четырёхвалентной формы.
16. Аппаратурное оформление процессов гидрофторирования.
17. Сухой метод получения тетрафторида урана.
18. Водный метод получения тетрафторида урана.
19. Физико-химические свойства и применение гексафторида урана.
20. Схема получения гексафторида урана прямым фторированием.
21. Устройство и принцип работы пламенного реактора.
22. Устройство и принцип работы аппарата комбинированного типа.
23. Улавливание фторосодержащих газов на закиси-окиси урана.
24. Схема получения гексафторида урана со стадией улавливания.
25. Сублимация гексафторида урана.
26. Требования к качеству UF_6 , виды и ПДК примесей.
27. Способы разделения изотопов. Преимущества и недостатки различных способов.

28. Газодиффузионный способ разделения изотопов. Теория и устройство газодиффузионной машины.
29. Центрифужное разделение изотопов. Теория и устройство центрифуги.
30. Организация разделительного каскада.
31. Коэффициент разделения и степень разделения. Преимущества и недостатки центрифужного и газодиффузионного метода разделения изотопов.
32. Схема переработки обогащённого урана. Методы переработки.
33. АДУ-процесс. Схема, химизм, аппаратное оформление.
34. АУК-процесс. Схема, химизм, аппаратное оформление.
35. Восстановление гексафторида урана в аппарате с холодными и горячими стенками.
36. Конверсия гексафторида урана в кислородоводородном и пароводородном пламени. Химизм и аппаратное оформление.
37. ВОУ-НОУ процесс.
38. Производство топливных таблеток UO_2 . Технологическая схема производства керамических ТВЭЛов. Устройство ТВЭЛа.
39. Металлургия урана. Получение металлических ТВЭЛов.
40. Технология ОЯТ. Виды ТВЭЛов и методы их утилизации.
41. Удаление оболочек ТВЭЛов. Растворение ОЯТ.
42. Получение и свойства Pu. Классификация методов разделения U и Pu.
43. Химические методы разделения урана и плутония.
44. Физико-химические основы экстракционного разделения U и Pu.
45. Технологическая схема экстракционного разделения U и Pu.
46. Технология получения диоксида плутония.
47. Metallургия плутония.
48. Технология МОКС-топлива.
49. Утилизации радиоактивных отходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение урана и плутония одно из самых совершенных технологических производств. Высокие требования к чистоте полученных продуктов и безопасности труда приводят к необходимости постоянно совершенствовать технологические процессы атомного производства.

В тексте кратко рассмотрено всё многообразие ядерного производства, за исключением первичной технологии добычи и обогащения урановой руды и получения урановых концентратов. Однако в рамках учебного пособия удалось затронуть только общие вопросы технологии урана и плутония. Здесь приведён минимум знаний, необходимых для дальнейшего пользования научно-технической литературой по теме и ознакомления с производством.

Авторы ставили перед собой задачу дать будущему химику-технологу представление о многообразии и сложности атомной технологии, ввести в суть технологических процессов, познакомить с цепочкой ядерно-химического передела, осознать всю сложность и важность стоящей перед нами задачи – обеспечение нашего государства ядерной энергией и ядерным щитом. Без химиков наше Отечество беззащитно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Госатомиздат, 1978.
2. Стратегия развития атомной энергетики России в первой половине XXI века. Иллюстрация основных положений. – М.: ФГУП «ЦНИИ-атоминформ», 2001. – 64 с.
3. Справочник по ядерной энерготехнологии / пер. с англ. Ф. Ран, А. Адамантиадес, Дж. Кентон, Ч. Браун; под. ред. В.А. Легасова. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 752 с.
4. Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин И.Д. Химия и технология фтористых соединений урана. – М.: Госатомиздат, 1961.
5. Харрингтон Ч., Рюэле А. Технология производства урана. – М.: Госхимиздат, 1961.
6. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. Металлургия ядерного горючего. – М.: Атомиздат, 1968.
7. Жиганов А.Н., Гузеев В.В., Андреев Г.Г. Технология диоксида урана, как керамического ядерного топлива. – Томск, 2003.
8. Ран Ф., Адамантиадес А., Кентон Дж., Браун Ч. Справочник по ядерной энерготехнологии. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
9. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. Технология урана. – М.: Госатомиздат, 1961.
10. Майоров А.А., Браверманн И.Б. Технология получения порошков керамической двуокиси урана. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
11. Смайли С. Аппаратурное оформление гетерогенных процессов в технологии урана. – М.: Госатомиздат, 1963.
12. Химия актиноидов / под ред Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсс. – Т. 1. – М.: «Мир», 1991.
13. Петерсон З, Уаймер Р. Химия в атомной промышленности. – М.: Атомиздат, 1967.
14. Химия и технология фтористых соединений урана / под ред. Н.П. Галкина, А.А. Майорова, У.Д. Верятина и др. – М.: Атомиздат, 1961.

Учебное издание

АНДРЕЕВ Генрих Георгиевич
ДЬЯЧЕНКО Александр Николаевич

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕХНОЛОГИЮ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Учебное пособие

Компьютерная верстка и дизайн обложки
О.Ю. Аршинова

Подписано к печати 28.10.2010. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,61. Уч.-изд. л. 8,68.
Заказ 1776-10. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ . 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. Тел./факс: 8(3822) 56-35-35, www.tpu.ru