

# Химическая технология ядерного топлива

Тема 1. Введение.  
История открытия и свойства урана.

**Амелина Галина Николаевна**  
доцент ОЯТЦ ИЯТШ  
334-10 к.

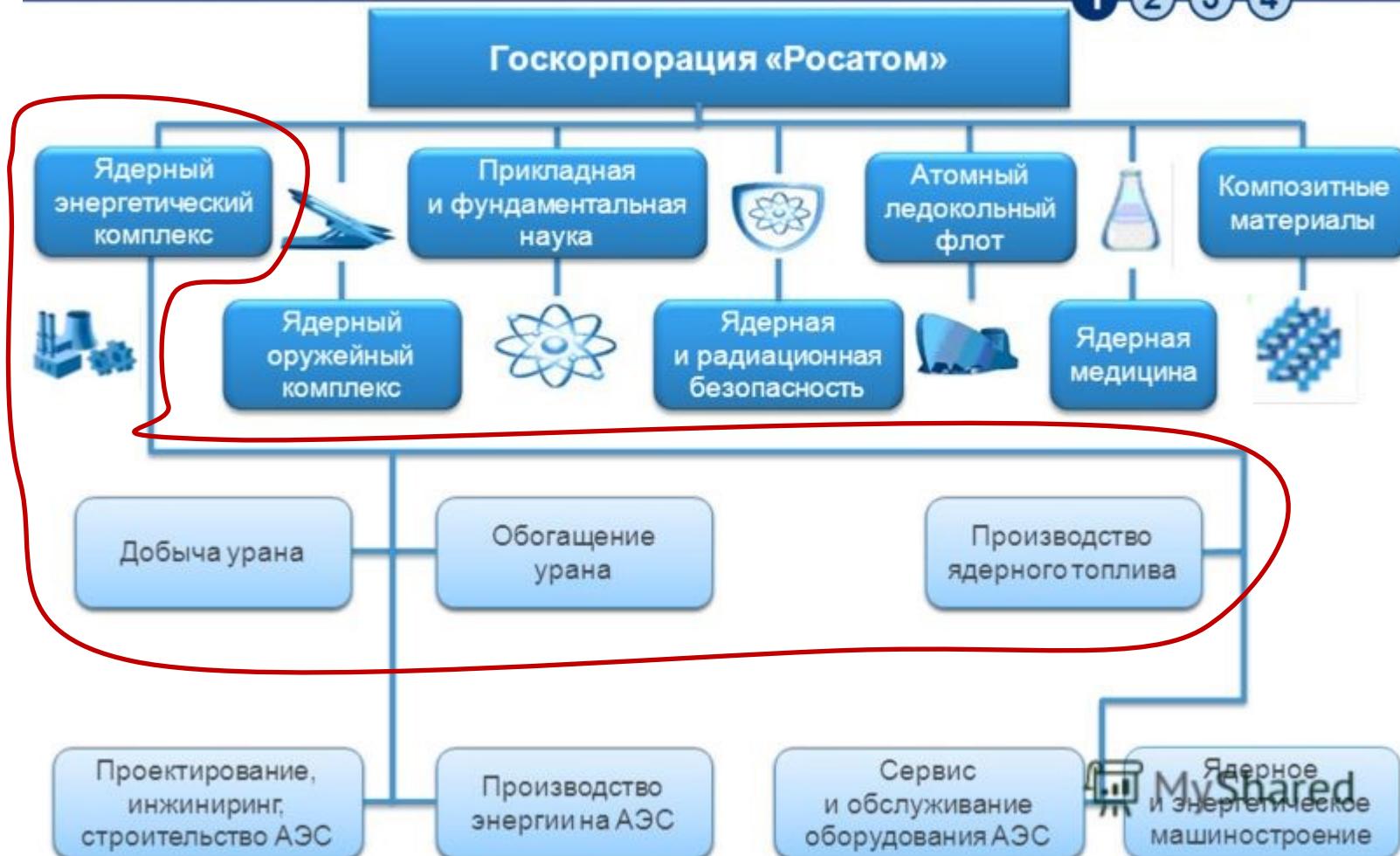
- **Ядерная (атомная – устар.) энергетика**
- **Ядерное (атомное – устар.) оружие**
- **Атомный флот**
- **Атомная электростанция (АЭС)**
- **Ядерное топливо (Nuclear fuel)**

# Структура атомной отрасли. Госкорпорация «Росатом»

- Ядерный энергетический комплекс
- Ядерный оружейный комплекс
- Прикладная и фундаментальная наука
- Ядерная и радиационная безопасность
- Атомный ледокольный флот
- Ядерная медицина
- Композитные материалы

# Структура атомной отрасли

1 2 3 4



# Структура энергетического направления

- Добыча урана
- Обогащение урана
- Производство ядерного топлива
- Производство электроэнергии на АЭС
- Переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ)
- Захоронение радиоактивных отходов (РАО)
- Ядерное и энергетическое машиностроение
- Проектирование, инжиниринг и строительство АЭС
- Сервис и обслуживание АЭС

# Классификация энергетических ресурсов

<i>Энергетические ресурсы</i>		
<b>Первичные ресурсы</b>		<b>Вторичные ресурсы</b>
<b>Возобновляемые ресурсы</b>	<b>Невозобновляемые ресурсы</b>	

# Преимущества и недостатки ядерного топлива

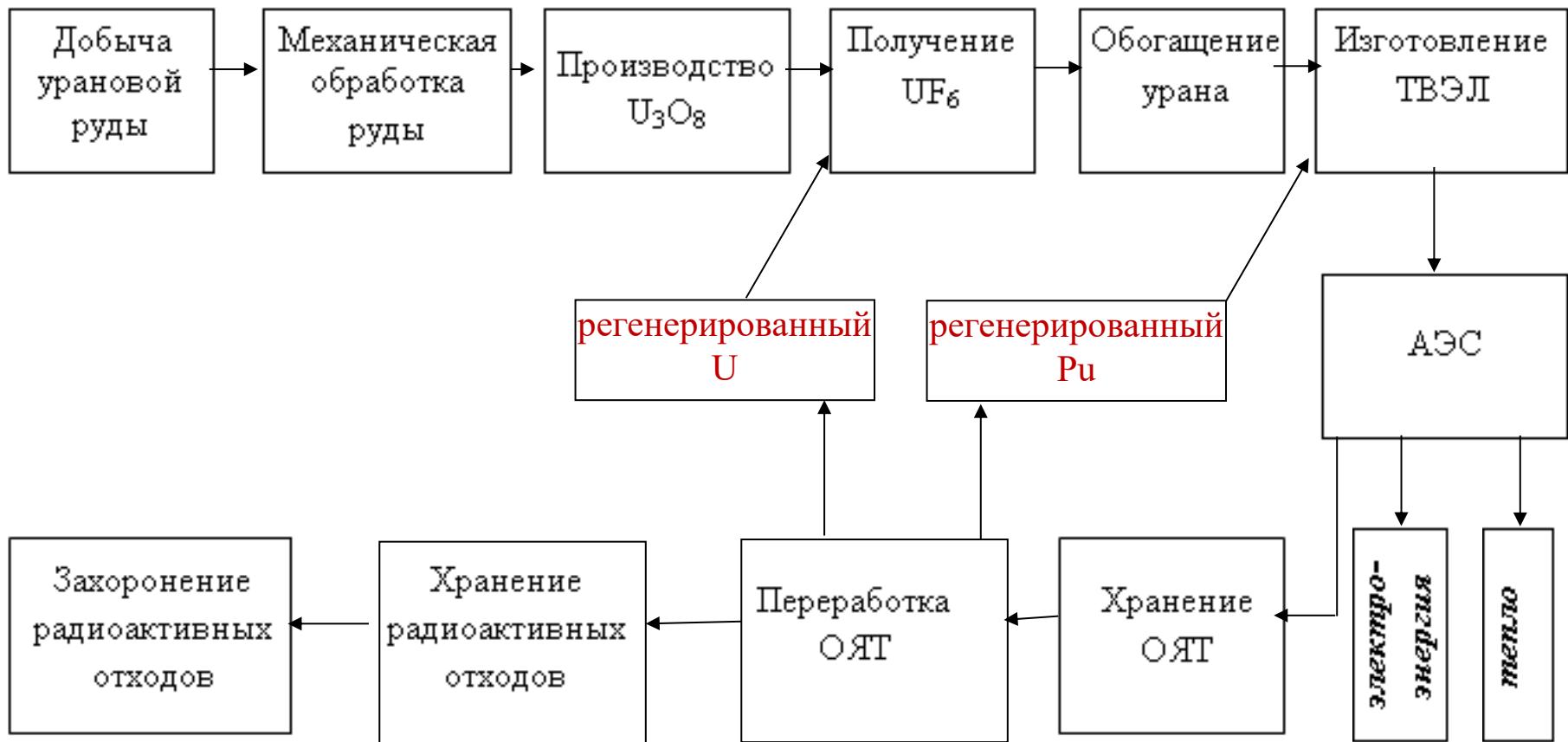
## **Преимущества:**

1. Высокая теплотворность на единицу топлива (*1 килограмм урана с обогащением до 4%, используемого в ядерном топливе, при полном выгорании выделяет энергию, эквивалентную сжиганию ≈ 100 тонн высококачественного каменного угля (1,5 железнодорожных вагона) или 60 тонн нефти (примерно 1 железнодорожная цистерна).*)
2. Наукоемкость
3. Самовоспроизводимость
4. Практическая неисчерпаемость запасов
5. Отсутствие выбросов CO<sub>2</sub>

## **Недостатки:**

1. Необходимость переработки ОЯТ
2. Необходимость высокой степени контроля за ЯМ

# Блок-схема типичного



# УРАН: ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

1. 1789 г. – **Мартин Генрих Клапрот**, открыл элемент,  
получил  $\text{UO}_2$

1841 г. – **Эжен Пелиго**, получил металлич. уран



1869 г. – **Д.И. Менделеев** определил ат. массу урана 240 ат. ед.,  
расположил U в VI гр. Периодической таблицы (как аналог W)

**Применение:** краски для керамики, стекол.

# УРАН: ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

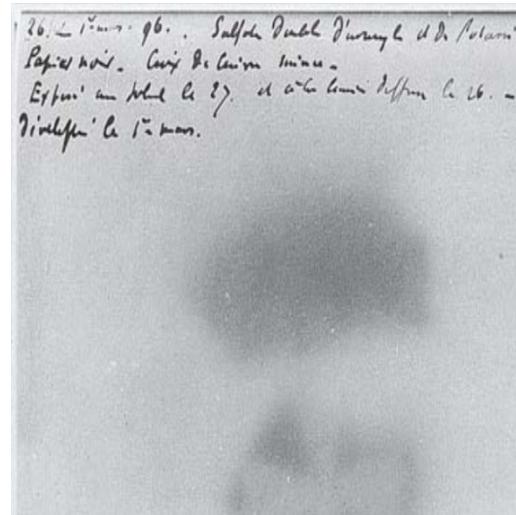


# УРАН: ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

**2. 1896 г. – Антуан Анри Беккерель, открыл явление радиоактивности, работая с солями урана**



**Анри Беккерель**

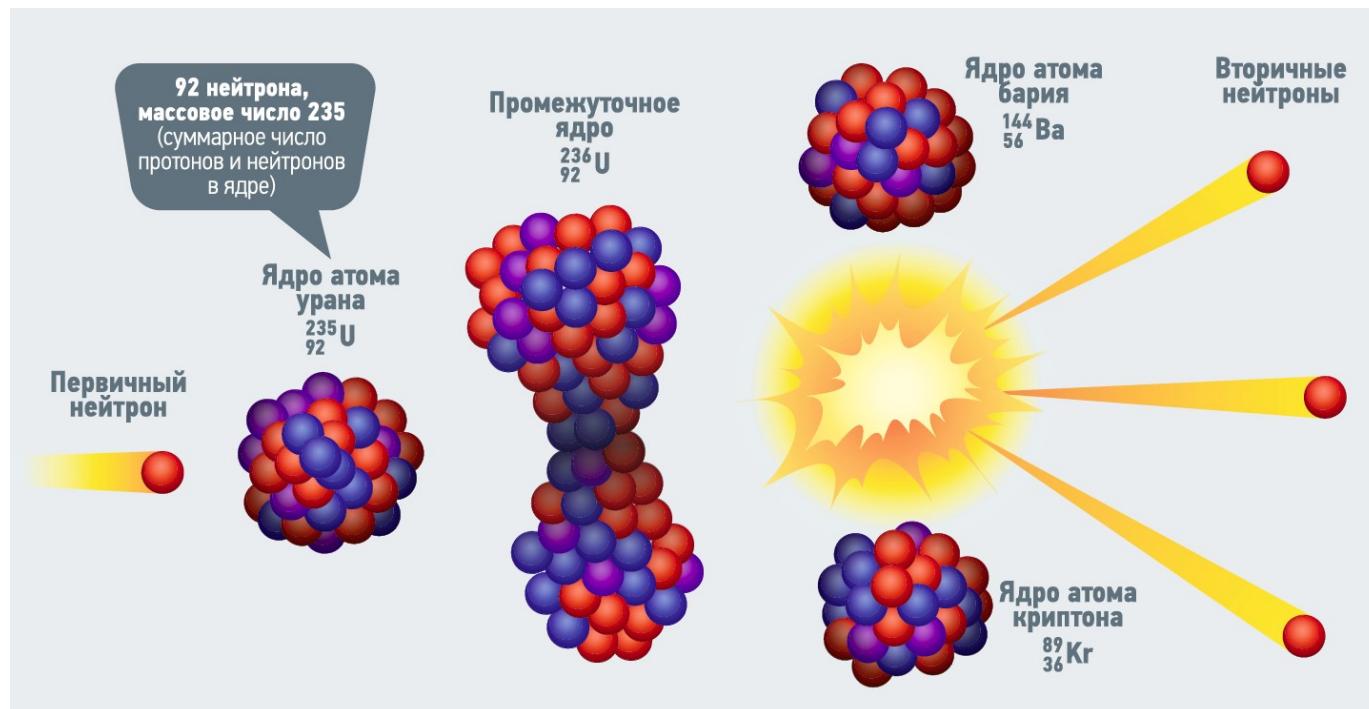


Фотопластиинка с отпечатками образцов, содержащих уран

**Применение:** предмет научных исследований;  
источник радия.

# УРАН: ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

3. 1939 г. – Отто Ган, Фридрих Штрасман открыли способность деления ядер урана к распаду под действием бомбардироваки нейтронами.



**Применение:** источник ядерной энергии

**1939 г. - К.А. Петржак и Г.Н. Флеров -**  
**спонтанное деление ядер  $U$ .**



Спонтанное деление является делением ядра, происходящим без внешнего возбуждения (вынужденного деления), и даёт такие же продукты, как и вынужденное деление

# УРАН: ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

- В 1939 –1940 гг. Ю. Б. Харитон и Я. Б. Зельдович впервые теоретически показали, что при небольшом обогащении природного урана ураном-235 можно создать условия для непрерывного деления атомных ядер, то есть придать процессу цепной характер.

**1942** г. - в США – 1-й реактор

**1945** г. - в США, а в 1949 г. в СССР испытаны атомные бомбы.

**1954** г. - первая в мире АЭС (г. Обнинск)

# Ядерные свойства урана

Начинается реакция деления при достижении **критической** массы урана.

*Её величина зависит от:*

- 1) обогащения по U-235;
- 2) окружающих в-в;
- 3) плотности (*концентрации делящегося изотопа в ед. объема*);
  - 1) геометрической формы топлива;
  - 2) кол-ва и природы примесей.

# Ядерные свойства урана

Величина критической массы урана при различном обогащении изотопом  $^{235}\text{U}$

Содержание $\text{U}^{235}$ , % масс.	Общая критическая масса ( $^{238}\text{U} + ^{235}\text{U}$ ), кг		
	водный раствор; отражатель и замедлитель – вода	неэкранированный металл (сфера)	металл, экранированный водой (сфера)
90	0,9	53	24,5
20	5,7	750	375
5	38	безгранична	безгранична
3	114	безгранична	безгранична
1,8	708	безгранична	безгранична

# Ядерные свойства урана

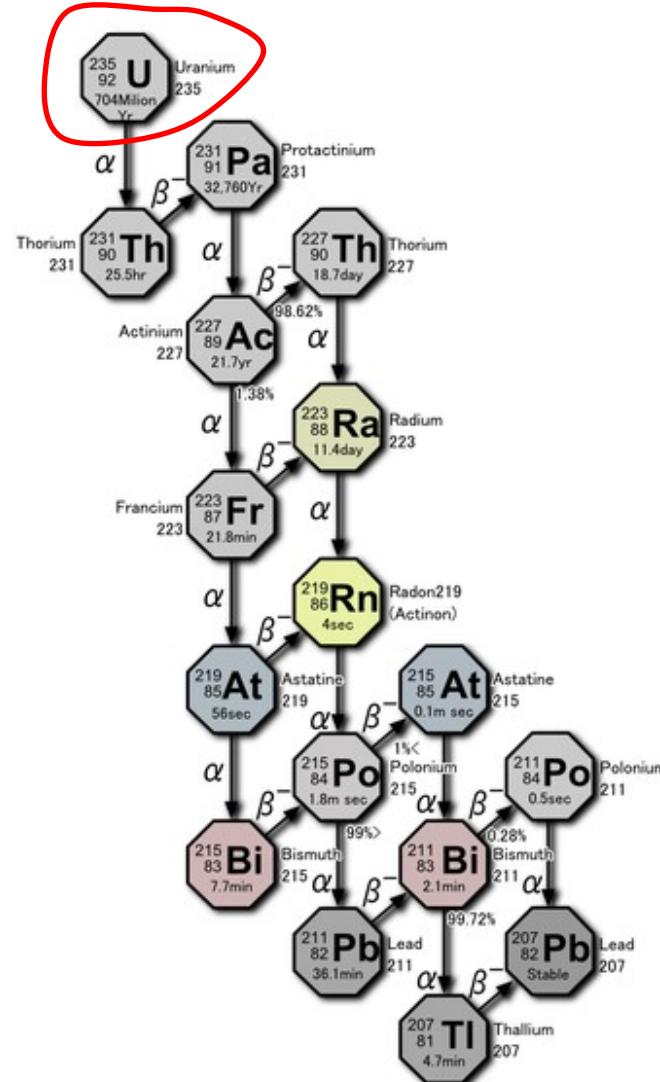
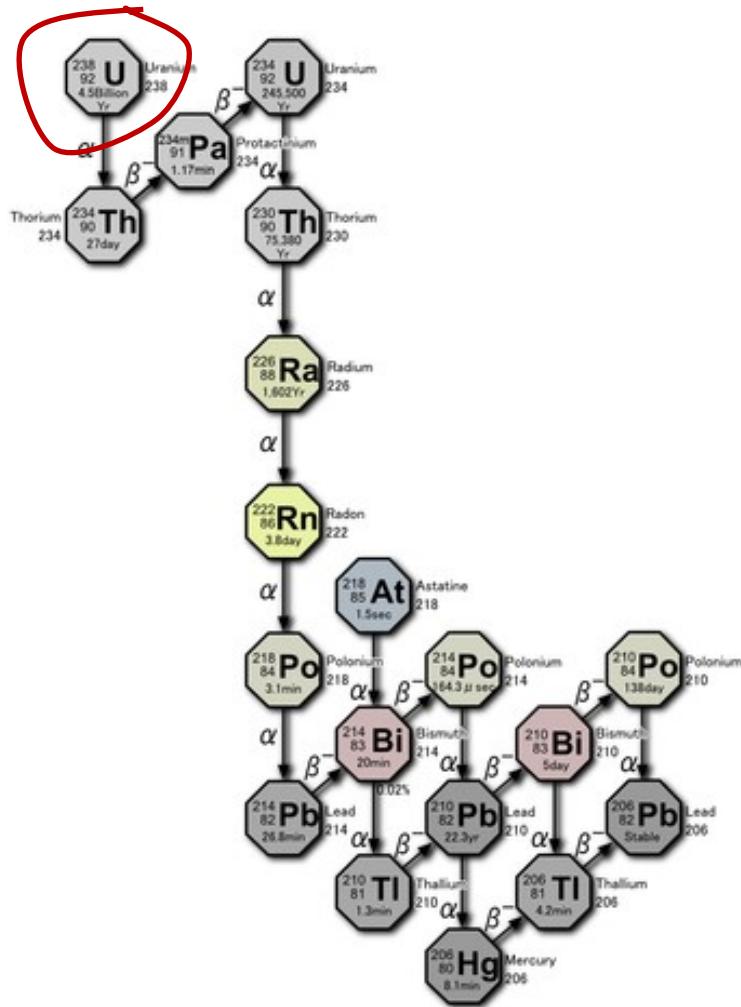
Уран имеет три природных изотопа  
и 14 искусственных 226-242

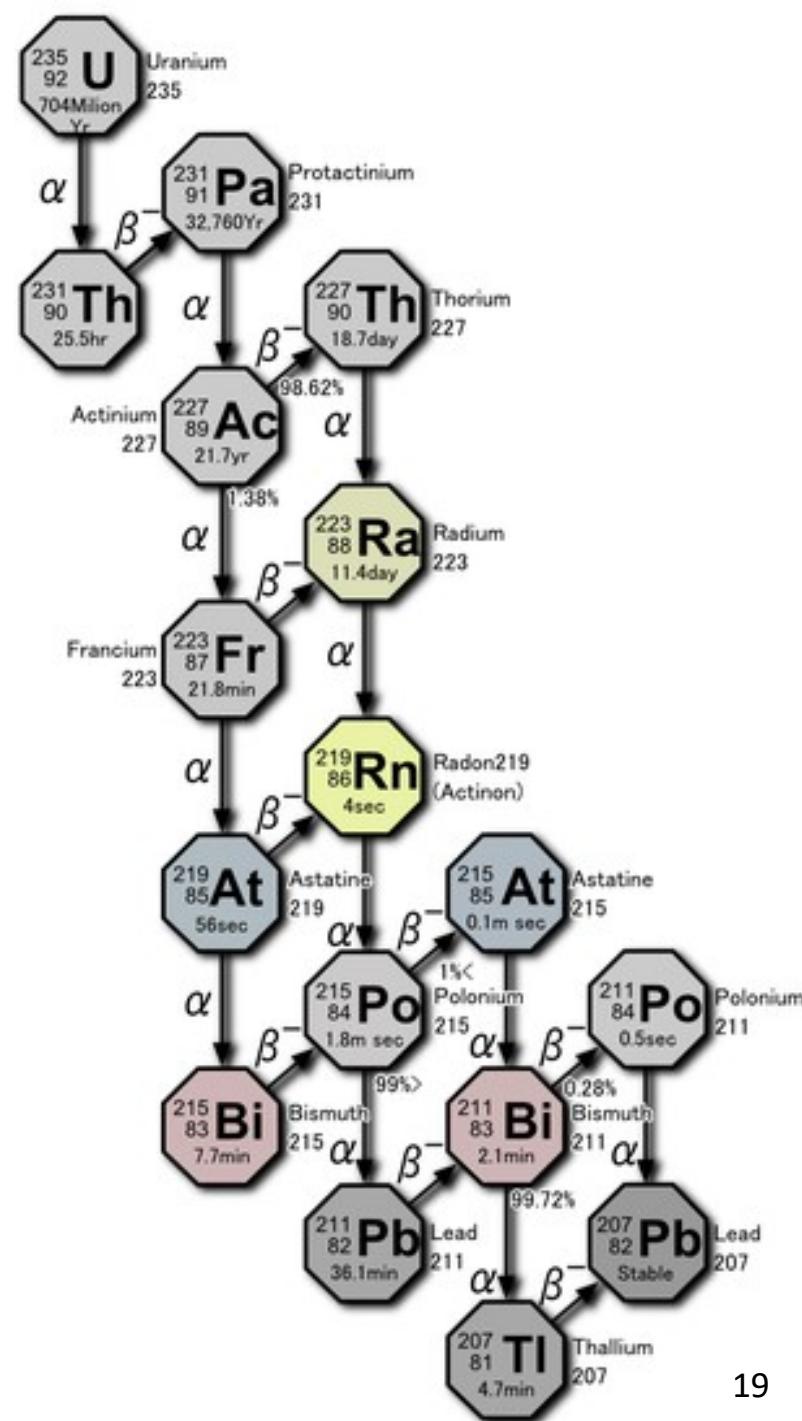
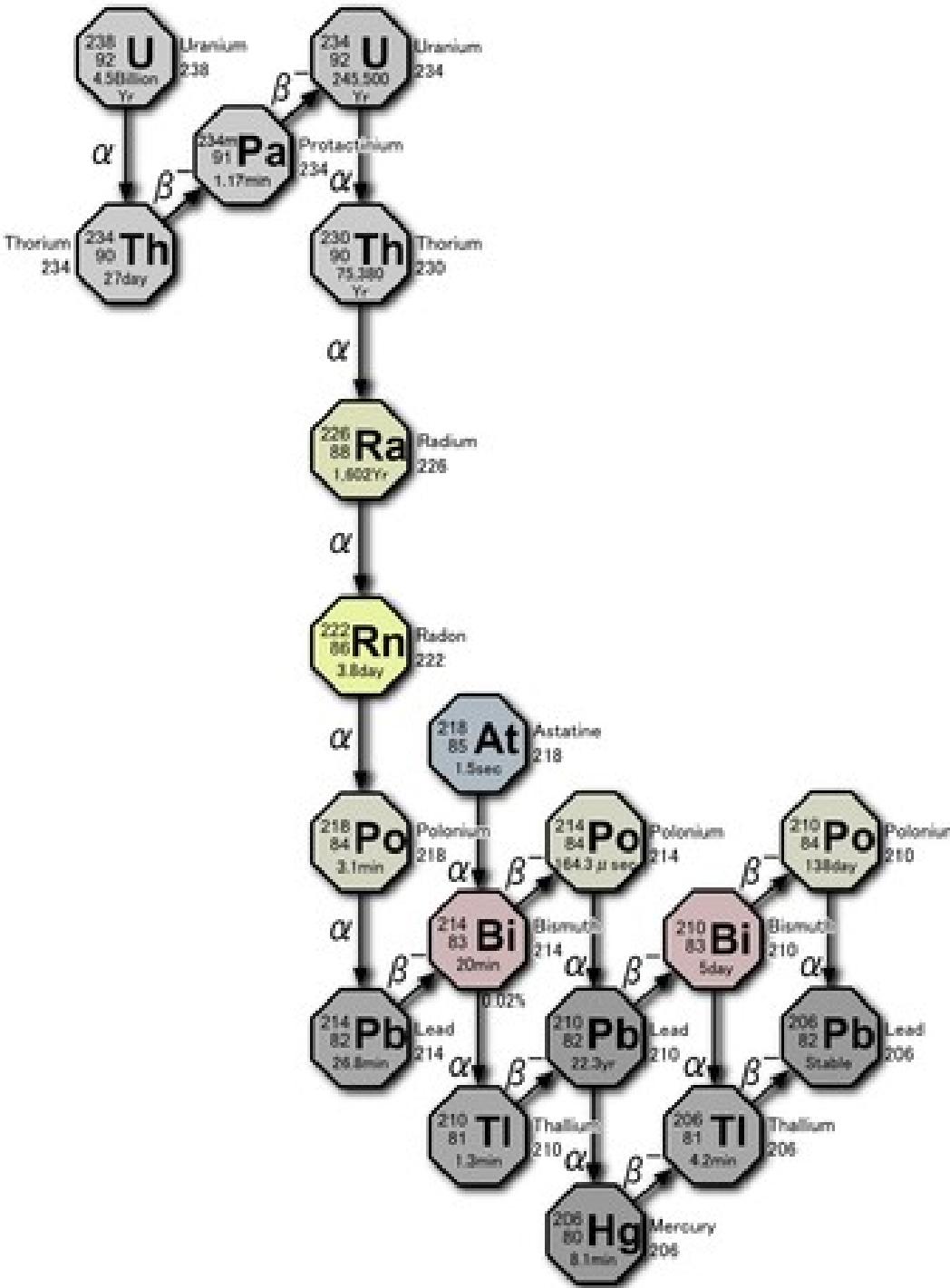
Основные изотопы урана

Изотоп	Вид излучения	Энергия излучения, Мэв	Период полураспада, лет	Состав в природной смеси, % масс.	Семейство
$U^{234}$	$\alpha$	4,76	$2,45 \cdot 10^5$	0,0055	$4n+2$
$U^{235}$	$\alpha$	4,52	$7,13 \cdot 10^8$	0,72	$4n+3$
$U^{238}$	$\alpha$	4,21	$4,47 \cdot 10^9$	99,2745	$4n+2$
$U^{233}$	$\alpha, \beta, \gamma$	4,8	$1,59 \cdot 10^5$	-	

# Ядерные свойства урана

Уран является родоначальником 2-х радиоактивных рядов (семейств): ряд радия ( $4n+2$ ) –  $U^{238}$  и ряд актиния ( $4n+3$ ) –  $U^{235}$ .





# Физические свойства урана

Уран – тяжёлый, серебристо-белый глянцеватый металл. В чистом виде он немного мягче стали, ковкий, гибкий, обладает небольшими парамагнитными свойствами.

Термодинамические свойства простого вещества:

Плотность (при н.у.) 9,05 (19,04; 19,12) г/см<sup>3</sup>

Температура плавления 1405,5 К (1132 °C)

Температура кипения 4018 К (3745 °C)

Теплопроводность 27,6 Вт/м·К (27 °C) (в 2 раза меньше, чем у *Fe* и в 13 раз – чем у *Cu*)



Слитки природного урана

# Физические свойства урана

## Кристаллические (аллотропные) модификации урана

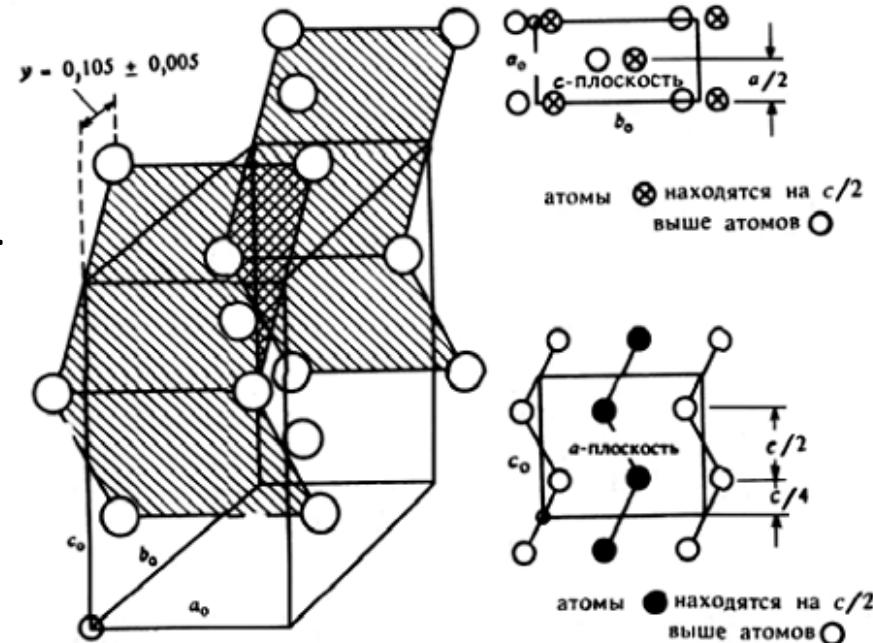
Аллотропная модификация	$\alpha$ -U	$\beta$ -U	$\gamma$ -U	L
Температура, °C	-	668	775	1132
Плотность, г/см <sup>3</sup>	19,04	18,13(18,11)	17,91(18,06)	16,63
Тип решетки	Орторомбическая	Тетрагональная	Объемно-центрированная	жидкость
Механические свойства	пластичная	хрупкая	пластичная	-

# Физические свойства урана

## $\alpha$ - модификация

При комнатной температуре устойчива ромбическая  $\alpha$ -фаза, которая состоит из «гофрированных» атомных слоёв, параллельных плоскости  $abc$ . В пределах слоёв, атомы тесно связаны, прочность связей между атомами смежных слоёв намного слабее.

Для  $\alpha$ -урана расстояния между атомами в соседних гофрированных слоях намного больше ( $0,33$  нм), чем между атомами внутри слоёв ( $0,28$  нм).



- Кристаллическая структура  $\alpha$ -урана

**Такая структура анизотропна**

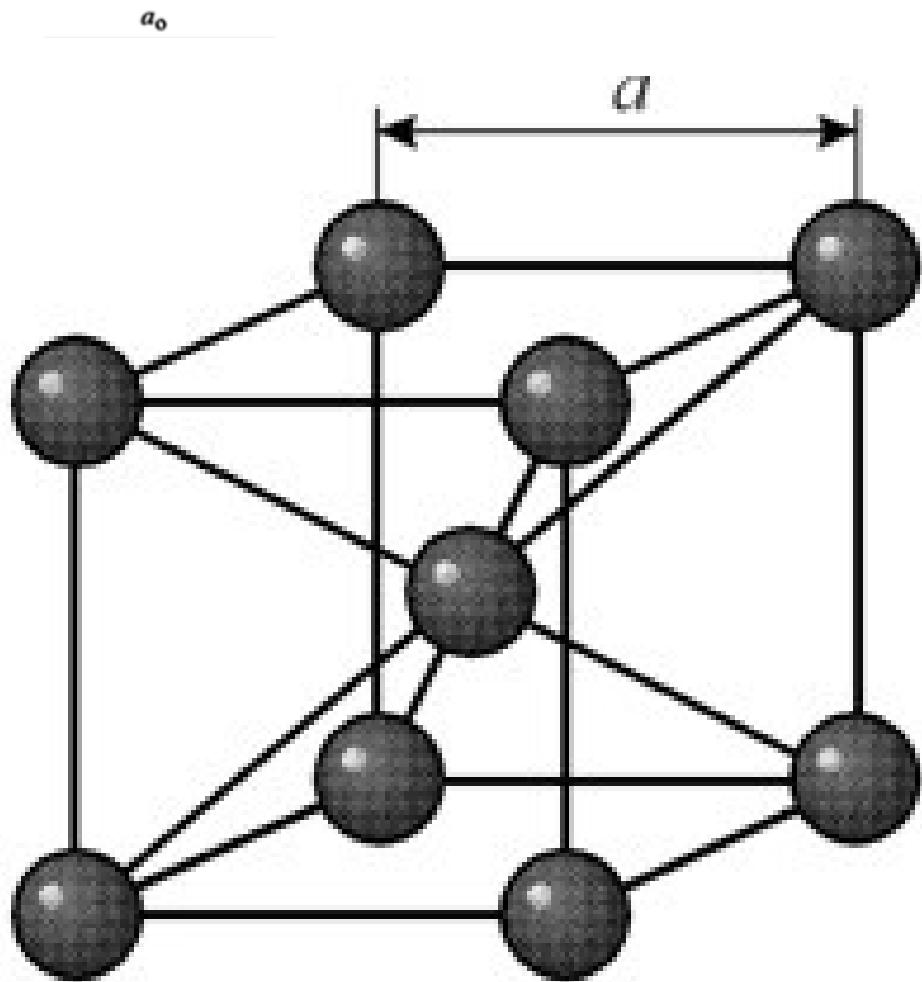
# Физические свойства урана

## $\beta$ - модификация

В интервале 668-775°C существует  $\beta$ -уран.

Тетрагонального типа решётка имеет слоистую **структурку со слоями**.

При температуре выше 775°C образуется  $\gamma$ -уран с объёмноцентрированной кубической решёткой.



# Физические свойства урана

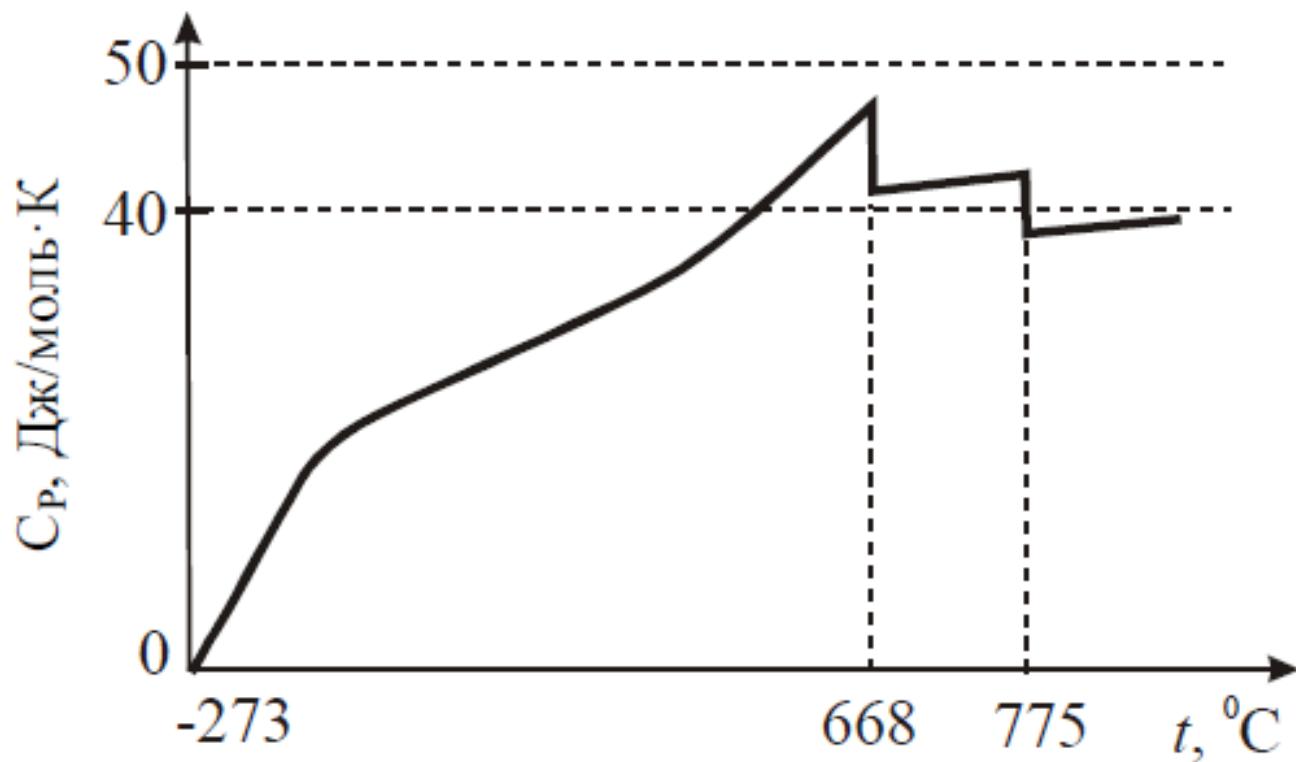
- $\alpha$ -фаза – пластичная
- $\beta$ -фаза – хрупкая
- и  $\gamma$ -фаза – пластичная

При переходе из одной кристаллической  
модификации в другую

ВСЕ физические св-ва урана изменяются СКАЧКООБРАЗНО !

*В пределах фаз св-ва изменяются плавно!*

# Физические свойства урана



Зависимость теплоемкости мет. урана от температуры

# Физические свойства урана

**Уран** – сравнительно мягкий металл, хорошо поддающийся механической обработке. Из чистого урана можно изготовить проволоку 0,35 мм и листы толщиной 0,1 мм, можно **штамповать и прокатывать**.

**При деформации мет. уран значительно увеличивает твердость** (это свойство позволяет металлу сохранить свою прочность выше предела упругости).

*Увеличение прочности сопровождается уменьшением пластичности → уменьшается способность к дальнейшей деформации.*

# Металлический уран как ядерное топливо

Надежность реактора обусловлена механической прочностью конструкций ТВЭЛОв от коррозии, термических напряжений и радиации

## Основные проблемы:

- Рост ползучести под нагрузкой
  - *Изменение размеров ТВС во время работы*
- Охрупчивание не снимаемое отжигом
  - Изменение свойств от пластичных к хрупким
- Радиационный рост
  - *Изменение размеров урана от радиации во всех направлениях*
- Свеллинг (газовое распухание Xe, Kr)
  - Выделение газа(эмиссии ) под действием радиации

# Химические свойства урана

Электронная формула урана:

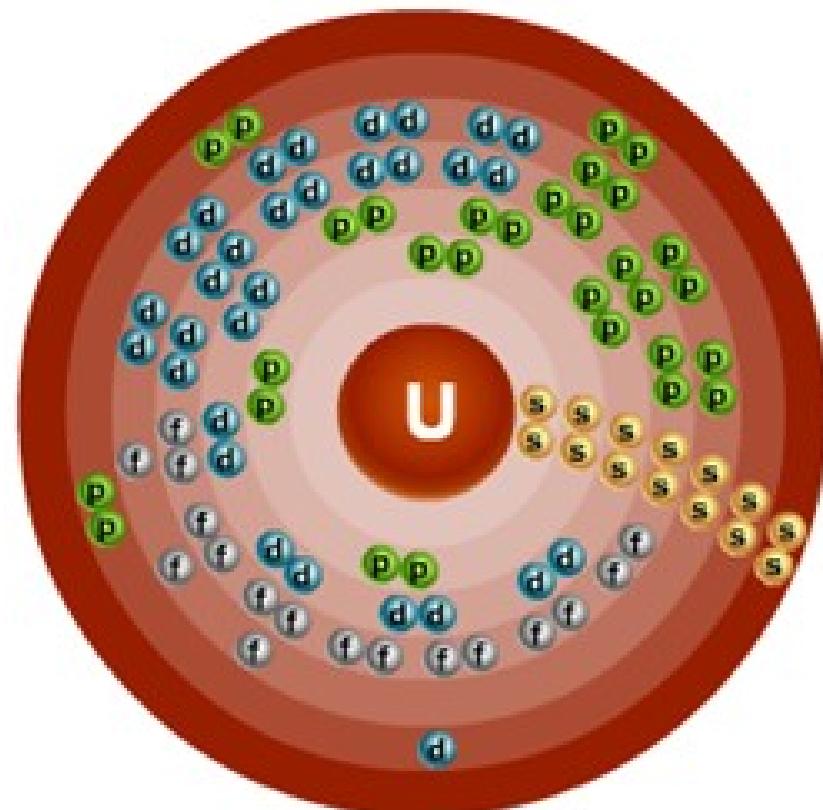
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \textcolor{red}{5f^3} 6s^2 6p^6 \textcolor{red}{6d^1} 7s^2$

Валентные электроны

$\textcolor{red}{5f^3 6d^1 7s^2}$

Степени окисления U

0; +2; +3; +4; +5; +6



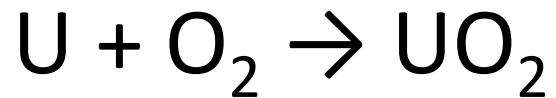
# Химические свойства урана

- Уран — **очень активный металл**, легко окисляется (покрывается сероватой пленкой).
- *При комнатной температуре достаточно устойчив, покрывается пленкой оксида*
- *При 100 °C порошок легко воспламеняется и быстро сгорает*
- *В кислороде загорается при  $t > 200$  °C*

Тонкодисперсный порошок ПИРОФОРЕН!

# Взаимодействие с кислородом

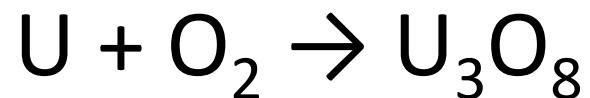
$t < 100 \text{ } ^\circ\text{C}$



$t = 100 \dots 200 \text{ } ^\circ\text{C}$



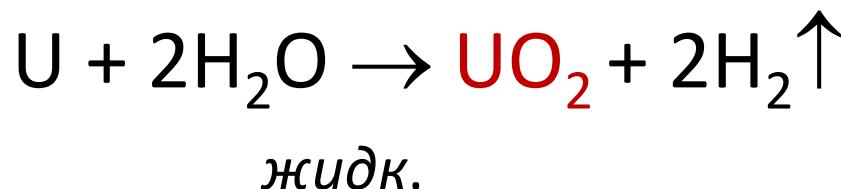
$t > 200 \text{ } ^\circ\text{C}$



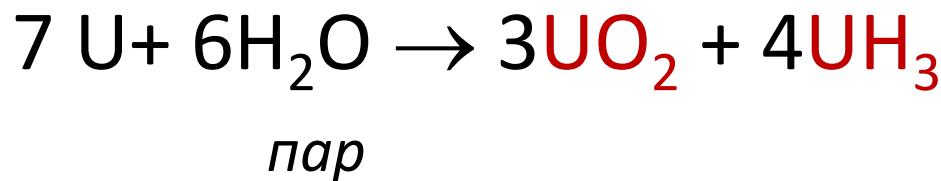
# Взаимодействие с водой

Корродирует:

- С **кипящей** водой – медленно



- С **водяным паром** при  $t > 250^{\circ}C$



# Химические свойства урана

- образует гидрид  $\text{UH}_3$ ,
- карбиды  $\text{UC}$ ,  $\text{U}_2\text{C}_3$  и  $\text{UC}_2$ ,
- нитриды,
- фосфид  $\text{U}_3\text{P}_4$ ,
- арсениды  $\text{U}_2\text{As}$  и  $\text{UAs}$  и т.д.
- Со фтором образует  $\text{UF}_6$

# Взаимодействие с водородом



Плотность гидрида – 3,4 г/см<sup>3</sup> (теоретическая – 10,924 3,4 г/см<sup>3</sup>)

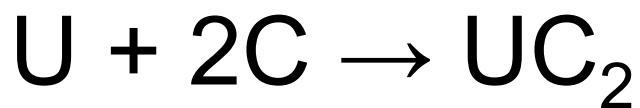
Максимальная скорость реакции при температуре 225 °C

При температуре > 400 °C гидрид разлагается

## Зависимость давления диссоциации гидрида урана от температуры

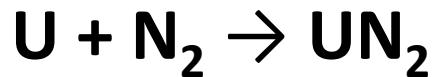
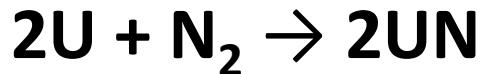
Температура t, °C	200	250	300	350	400	436
Давление водорода P <sub>H<sub>2</sub></sub> , мм рт.ст.	0,6	4,5	24,8	103,0	345,0	760

# Взаимодействие с углеродом



Карбид	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{пл}$ , °C
UC	13,63	2200-2500
$U_2C_3$	12,88	—
$UC_2$	11,68	2375

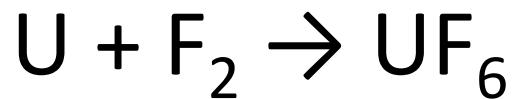
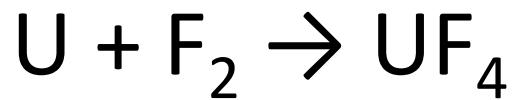
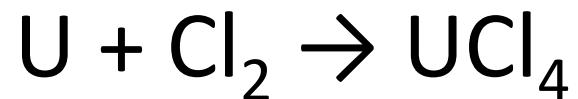
# Взаимодействие с азотом



Нитрид	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{пл}$ , °C
UN	14,32	2850
U <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	11,24	—
UN <sub>2</sub>	11,73	2650

При температуре более 800 °C образуется черная с металлическим блеском пленка, состоящая из нитридов UN и UN<sub>2</sub>

# Взаимодействие с галогенами



# Ионные формы урана в водных р-рах:

*простые ионы:*



оксоионы:



# Растворы солей урана разных степеней окисления: (III), (IV), (V) и (VI)

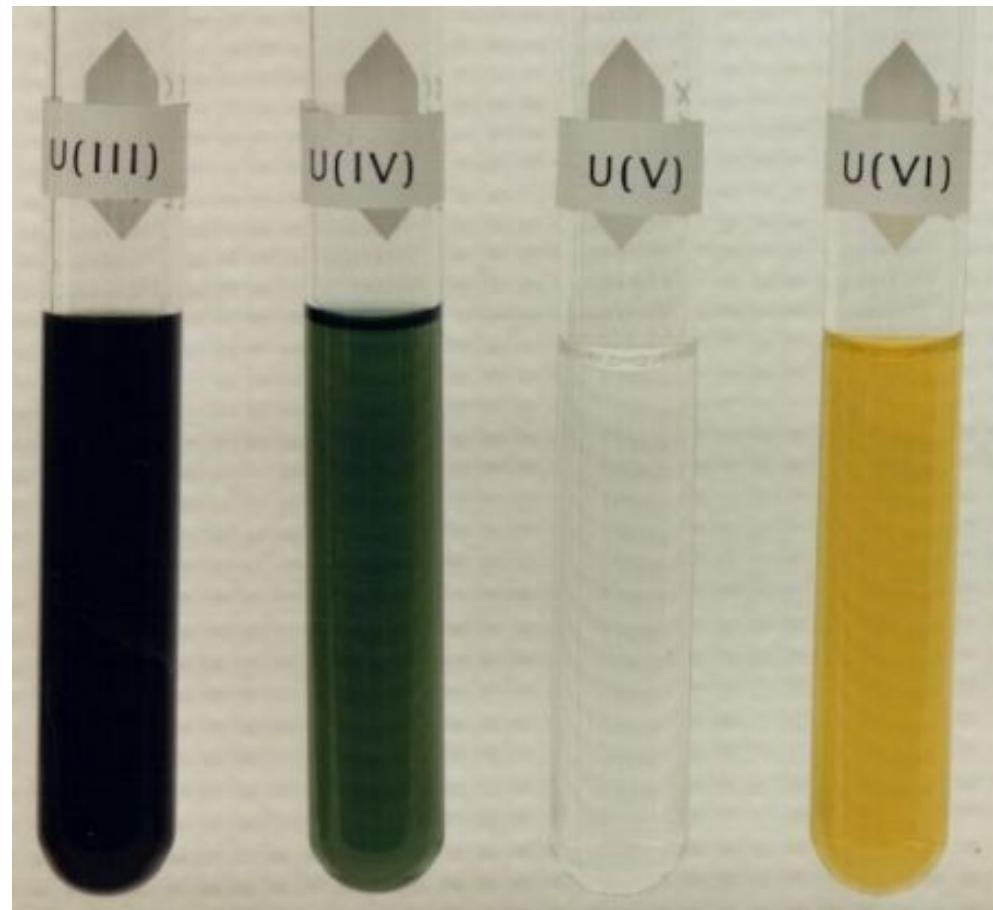
$U^{+3}$  - красный

$U^{+4}$  - зеленый

$U^{+5}$  - прозрачный

$U^{+6}$  - желтый

Бывают исключения



## Устойчивость ионов урана в водн. растворах

$U^{3+}$  термодинамически (ТД) неустойчив  
окисляется до U(IV)

- быстро – р-рённым кислородом воздуха
- медл. – ионами водорода

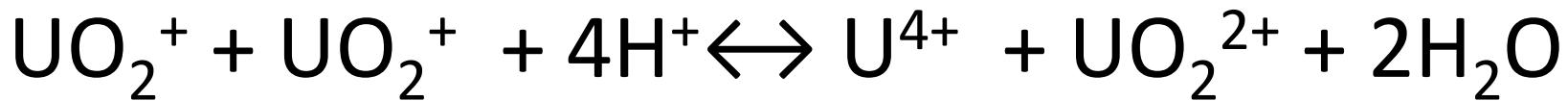
$U^{4+}$  ТД устойчив,  
но обладает восстановительными св-вами – медленно  
окисляется растворённым кислородом воздуха

# Устойчивость ионов урана в водн. растворах

Уран(V) в растворах диспропорционирует

*Диспропорционирование (дисмутация) – это химическая реакция, в кот. одинаковые ионы одного эл-та выступают и в кач-ве окислителя, и в кач-ве восстановителя.*

*При этом образуются ионы, которые содержат один и тот же элемент в разных степенях окисления*



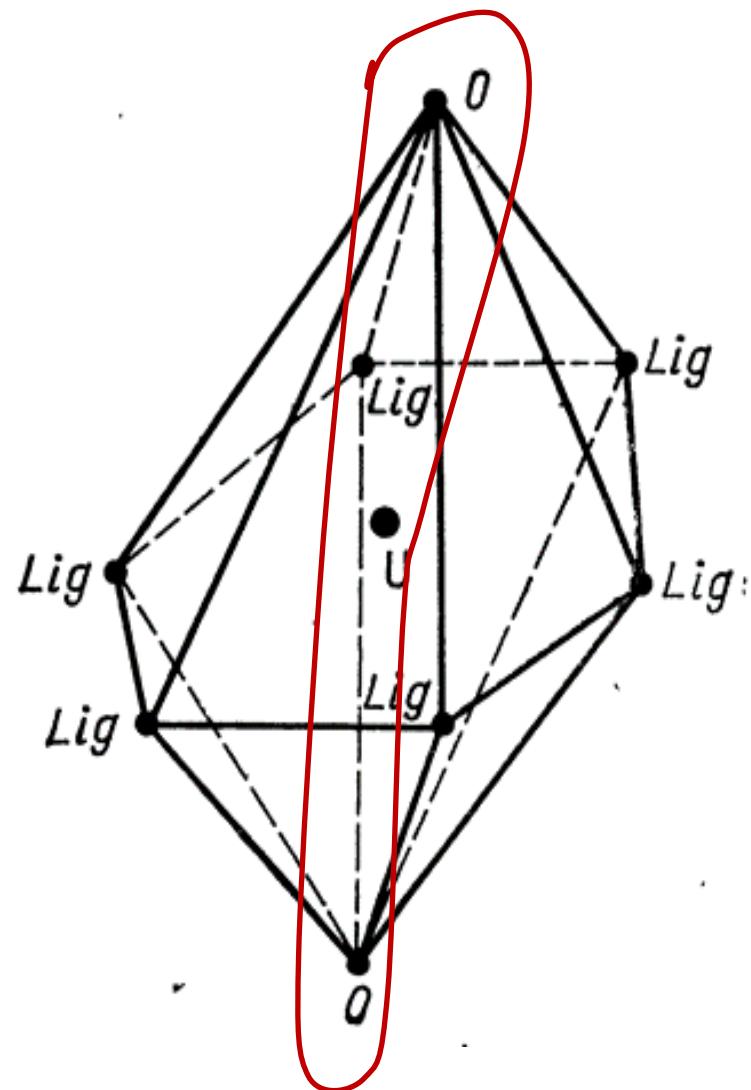
В соотв. с принципом **Ле-Шателье**: увеличение кислотности .....

**UO<sub>2</sub><sup>+</sup>** устойчив при **pH = 2–2,5**

## Устойчивость ионов урана в водн. растворах

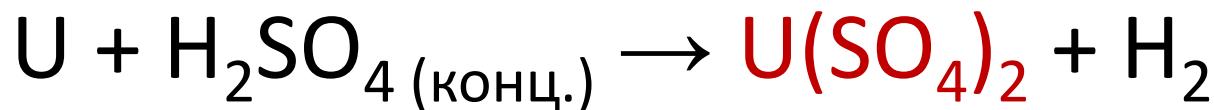
Уранил-ион  $\text{UO}_2^{2+}$  (уранVI)

– наиболее устойчивая  
форма урана в водных  
р-рах



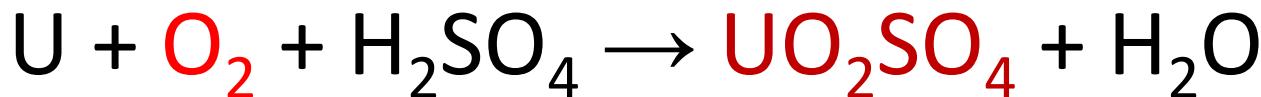
# Отношение урана к растворам кислот и щелочей

Взаимодействие с кислотами без окислителей



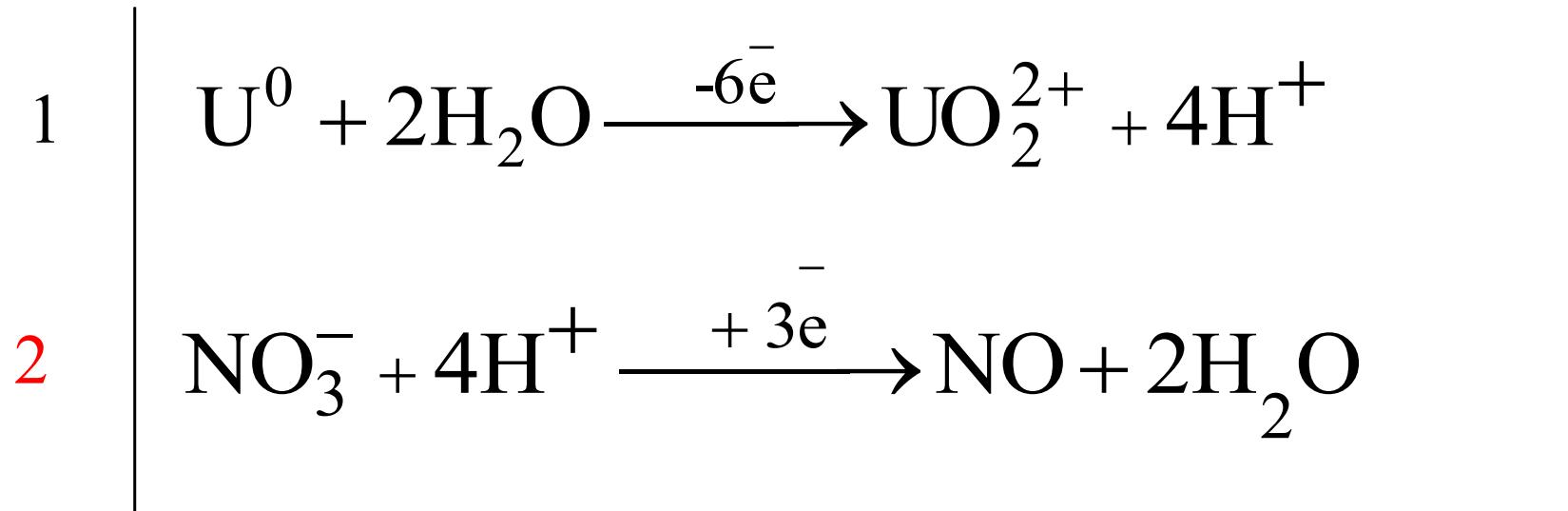
# Отношение урана к растворам кислот и щелочей

Взаимодействие с кислотами в присутствии  
окислителей



# Отношение урана к растворам кислот и щелочей

Взаимодействие с азотной (окисляющей) кислотой



## Взаимодействие урана с щелочами и содой

С карбонатами, щелочами  
и их растворами  
металлический уран  
**не взаимодействует**