

# 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

Госкорпорация «Росатом»



# 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>		
Первичные ресурсы		Вторичные ресурсы
Возобновляемые ресурсы	Невозобновляемые ресурсы	

# Преимущества и недостатки ядерного топлива

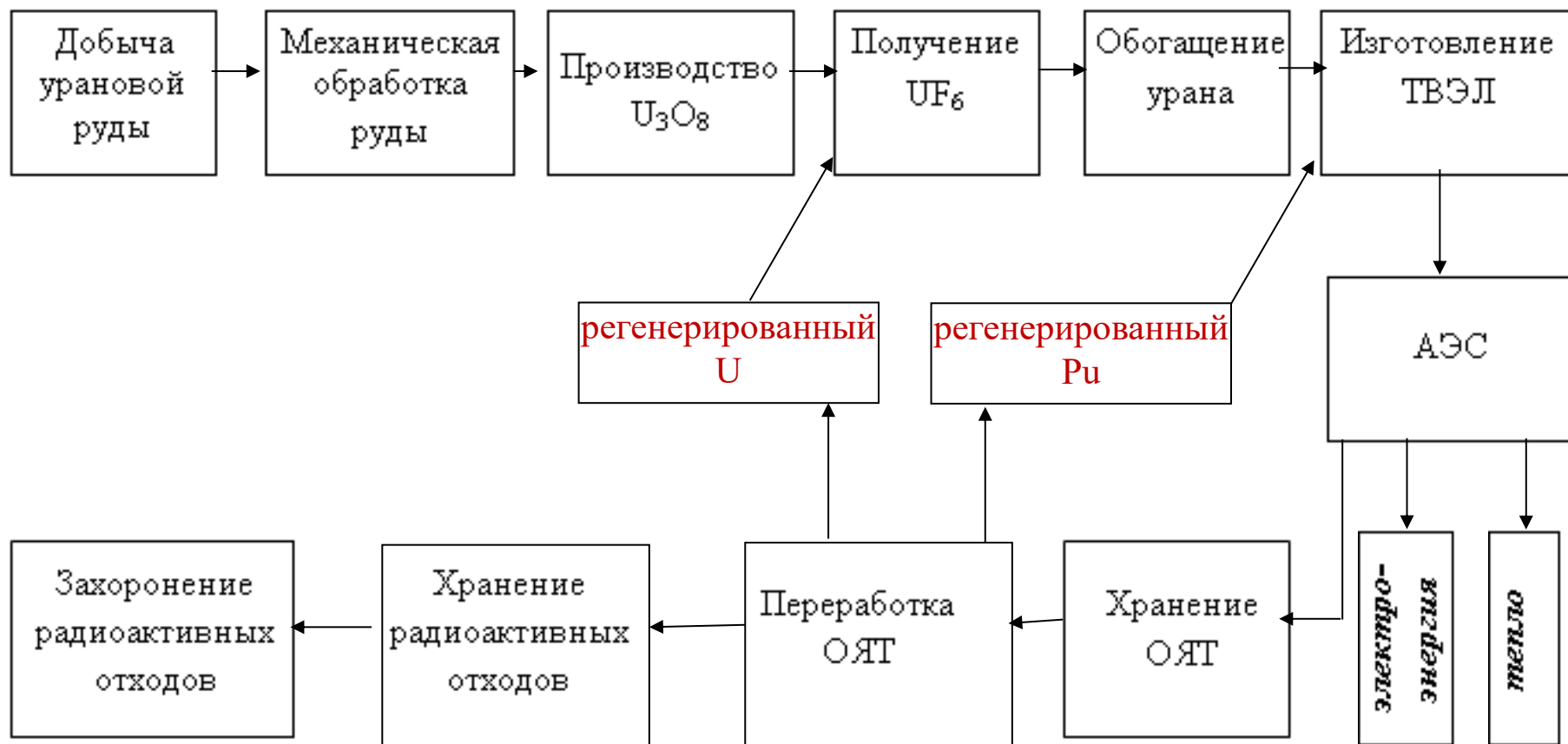
## **Преимущества:**

1. Высокая теплотворность на единицу топлива *(1 килограмм урана с обогащением до 4%, используемого в ядерном топливе, при полном выгорании выделяет энергию, эквивалентную сжиганию  $\approx 100$  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  $\text{CO}_2$

## **Недостатки:**

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

# Блок-схема типичного

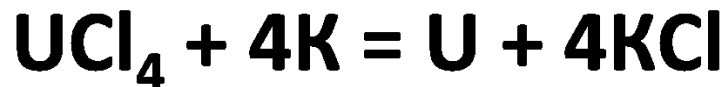




# УРАН: ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

**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)

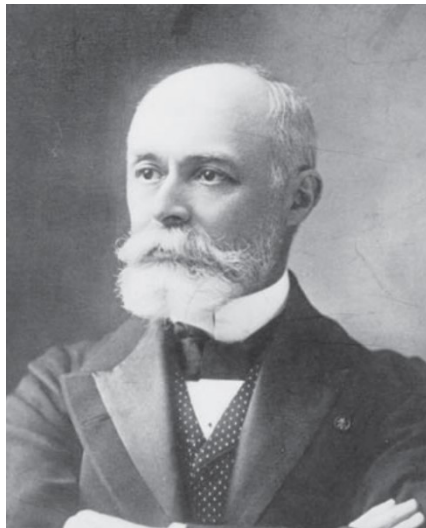
**Применение:** краски для керамики, стекол.

# УРАН: ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

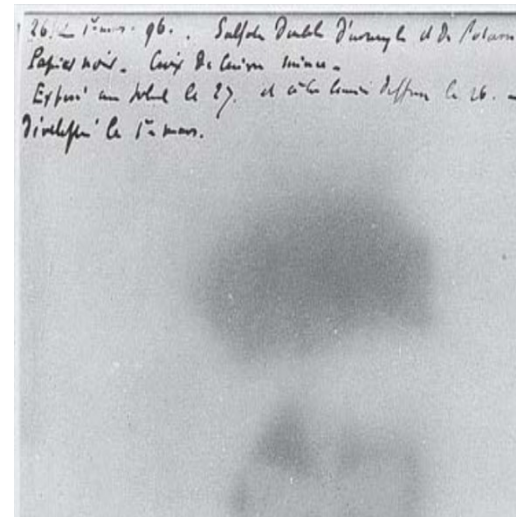


# УРАН: ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

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



**Анри Беккерель**

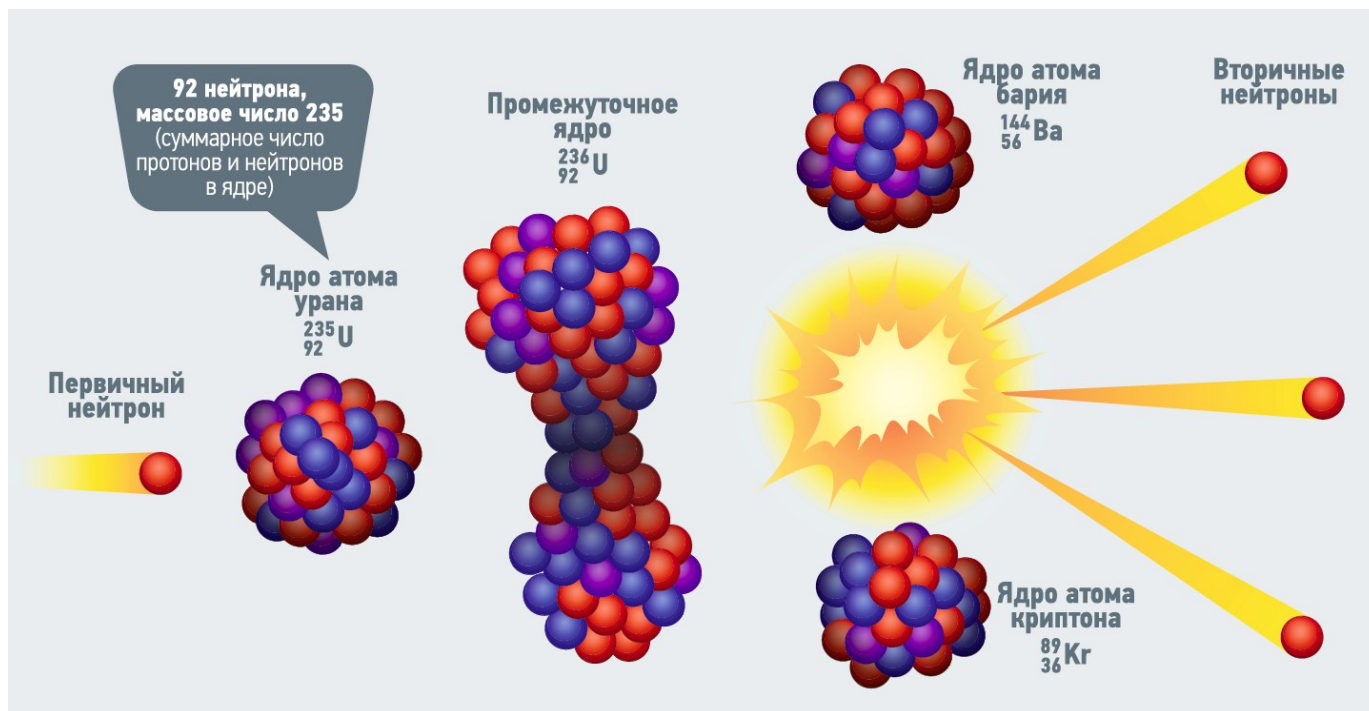


Фотопластинка с отпечатками образцов,  
содержащих уран

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

# УРАН: ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

**3. 1939 г. – Отто Ган, Фридрих Штрассман** открыли способность деления ядер урана к распаду под действием бомбардировки 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  $^{235}\text{U}$**

<b>Содержание <math>\text{U}^{235}</math>, % масс.</b>	<b>Общая критическая масса (<math>^{238}\text{U} + ^{235}\text{U}</math>), кг</b>		
	<b>водный раствор; отражатель и замедлитель — вода</b>	<b>неэкранированный металл (сфера)</b>	<b>металл, экранированный водой (сфера)</b>
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

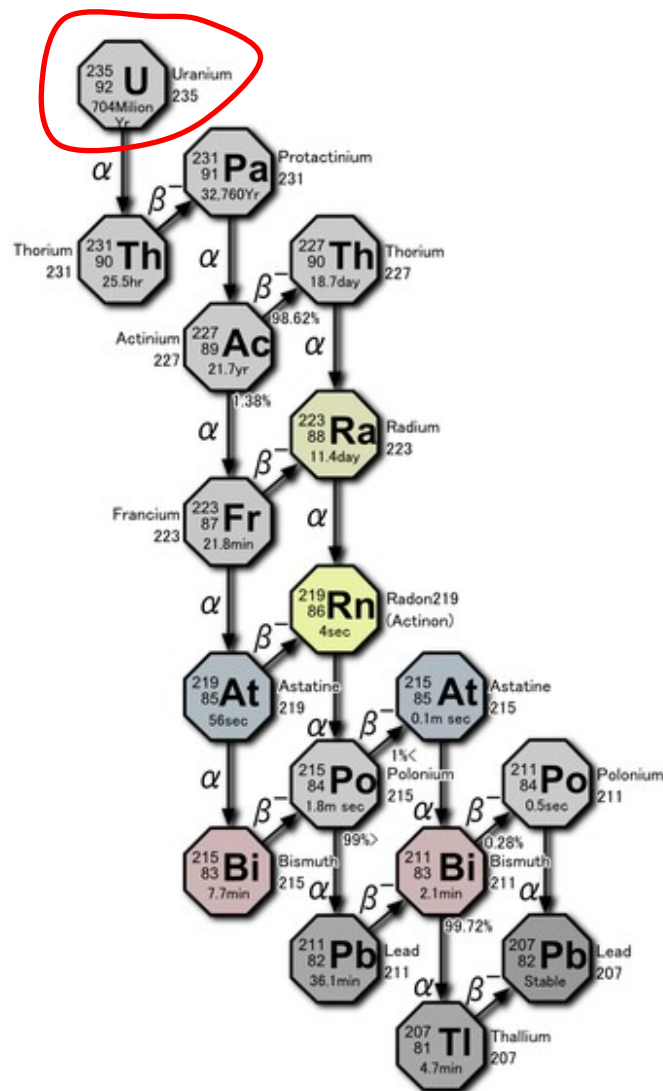
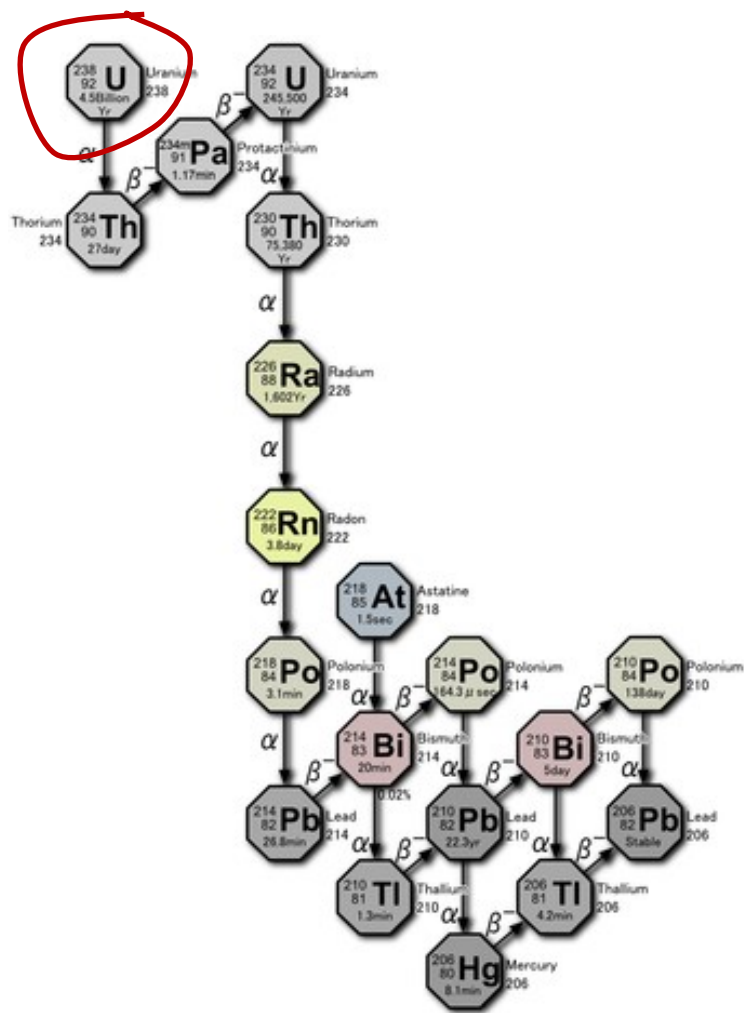
Уран имеет **три природных изотопа**  
и 14 искусственных 226-242

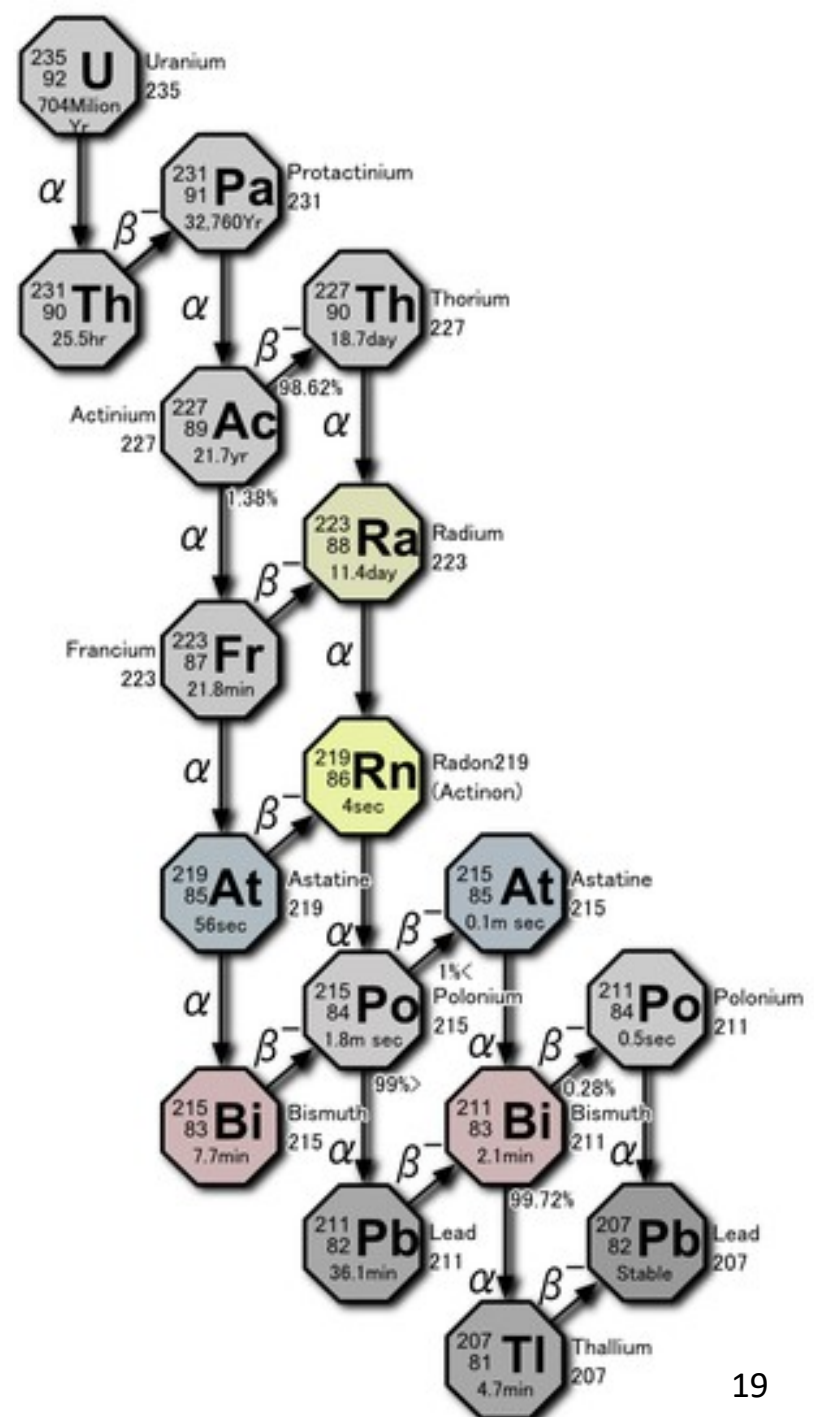
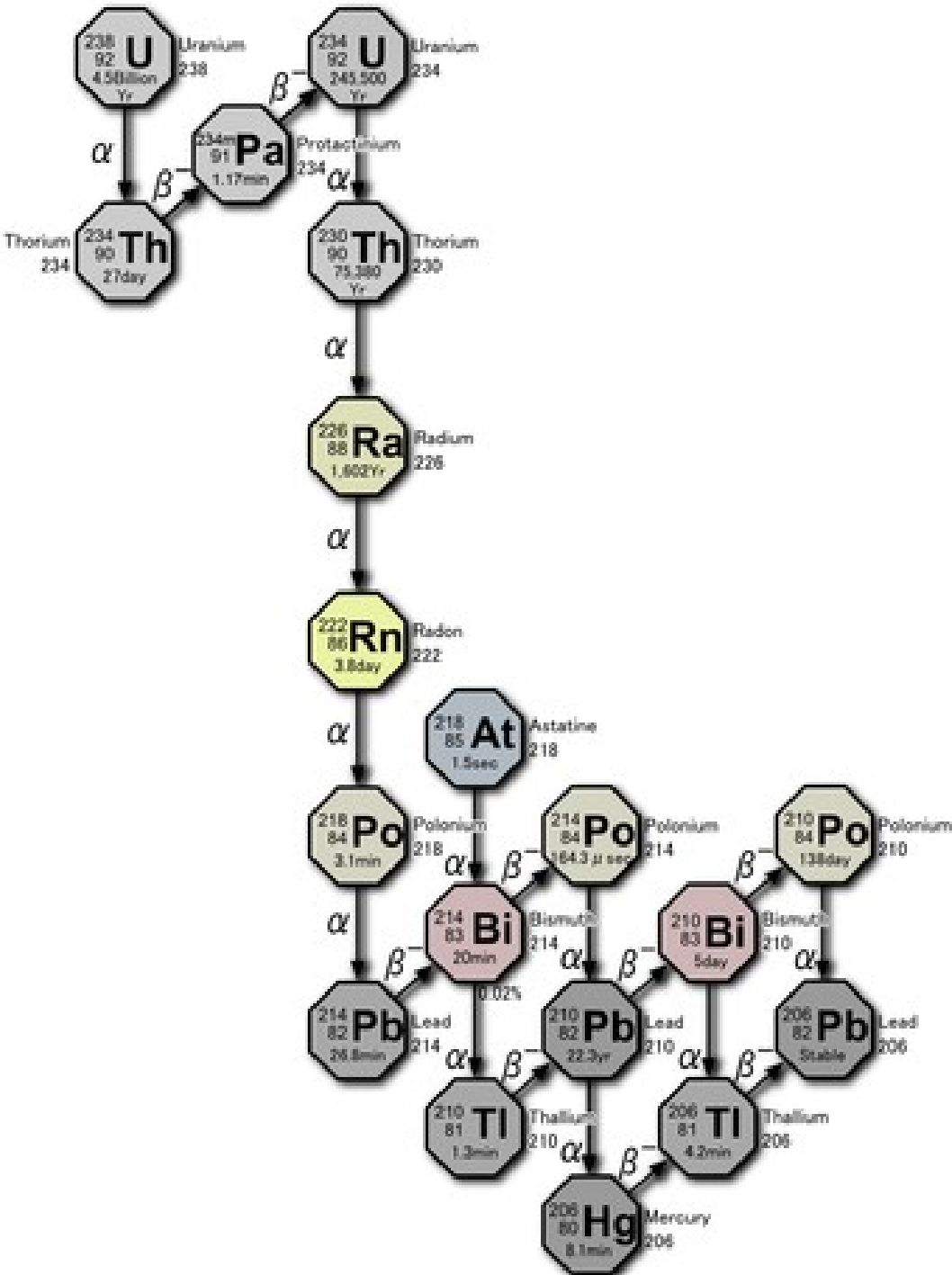
## Основные изотопы урана

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 °С)

Температура кипения                      4018 К (3745 °С)

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



Слитки природного урана

# Физические свойства урана

## Кристаллические (аллотропные) модификации урана

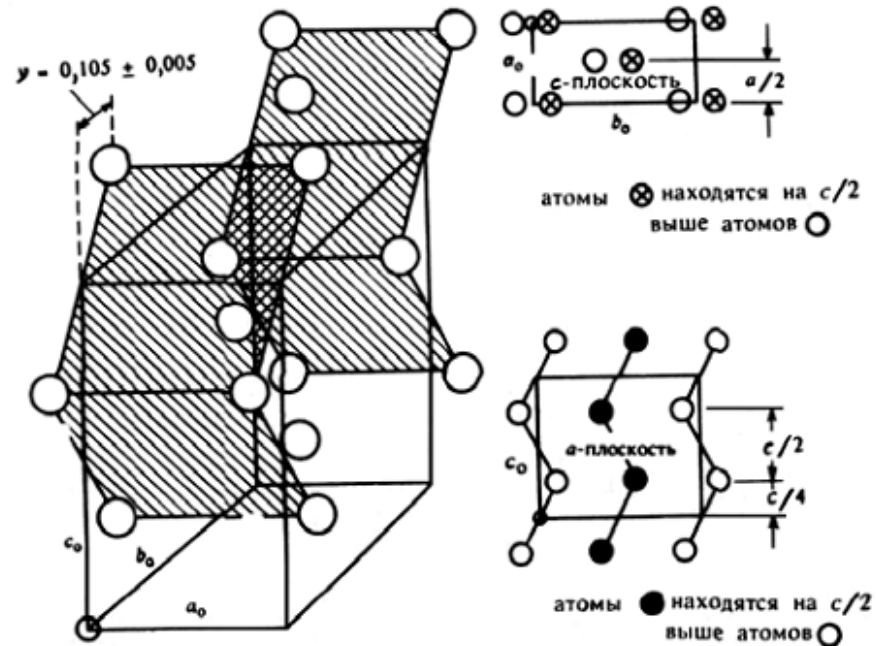
Аллотропная модификация	$\alpha$ -U	$\beta$ -U	$\gamma$ -U	L
Температура, °C	-	668	775	1132
Плотность, г/см <sup>3</sup>	19,04	18,13(18,11)	17,91(18,06)	16,63
Тип решетки	Орторомбическая	Тетрагональная	Объемно-центрированная	жидкость
Механические свойства	пластичная	хрупкая	пластичная	-

# 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

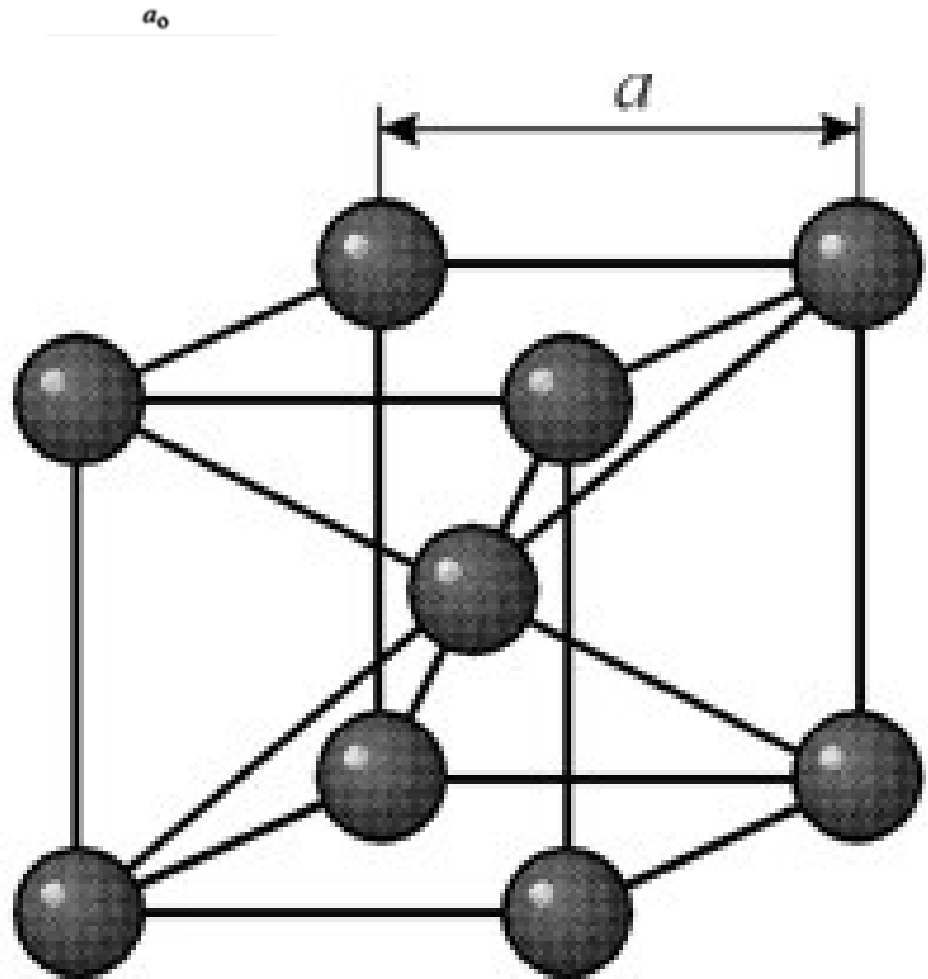
**Такая структура анизотропна**

# Физические свойства урана

## $\beta$ - модификация

В интервале 668-775°C существует  $\beta$  – уран. Тетрагонального типа решётка имеет слоистую **структуру со слоями**.

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





# Физические свойства урана

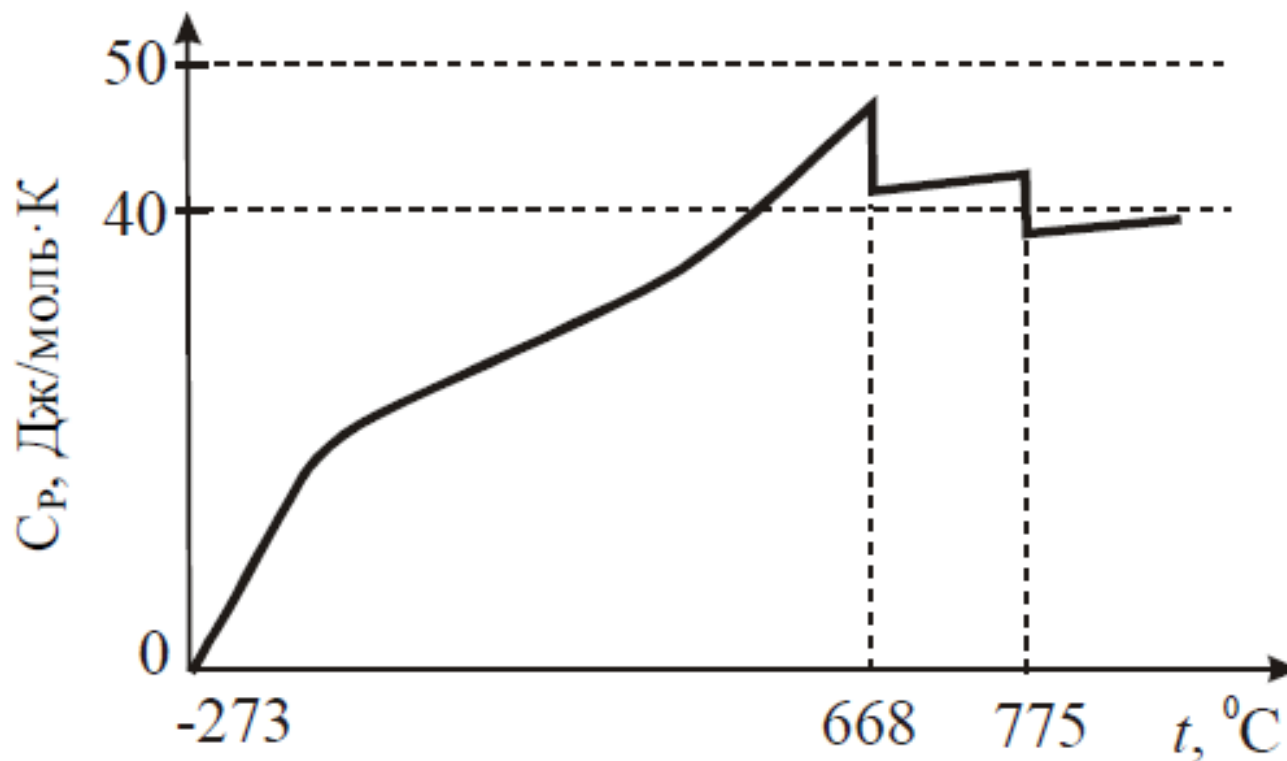
- $\alpha$ -фаза — пластичная
- $\beta$ -фаза — хрупкая
- и  $\gamma$ -фаза — пластичная

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

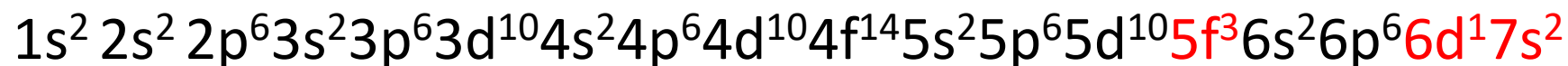
Надежность реактора обусловлена механической прочностью конструкций ТВЭЛов от коррозии, термических напряжений и радиации

## 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(эманации ) под действием радиации*

# Химические свойства урана

Электронная формула урана:

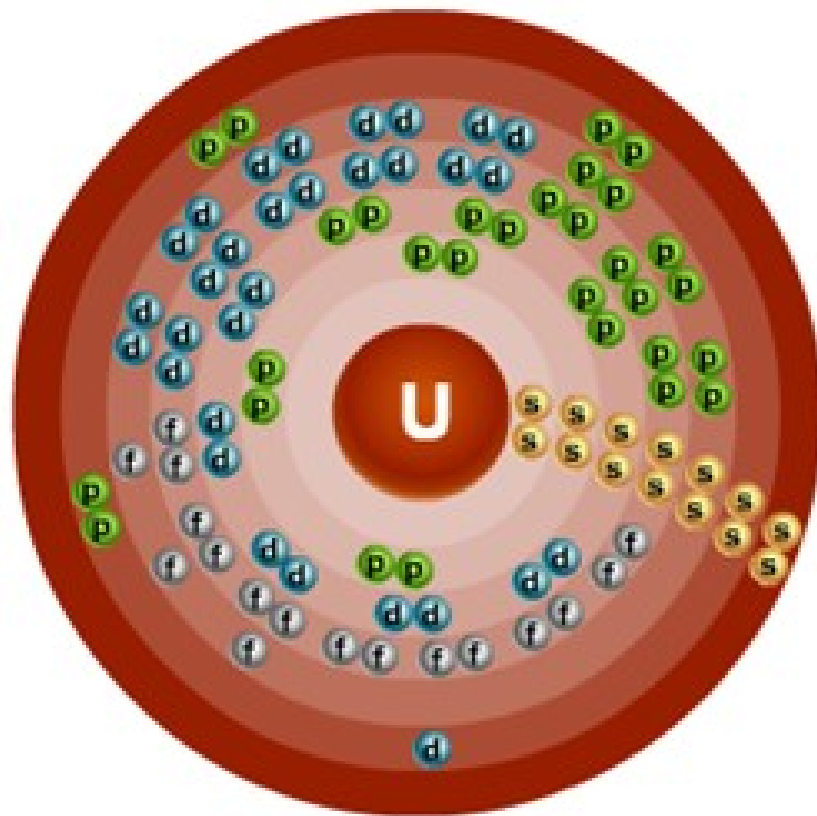


Валентные электроны



Степени окисления U

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



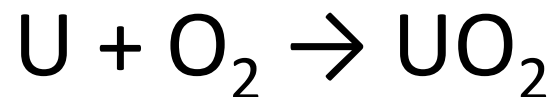
# Химические свойства урана

- 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*

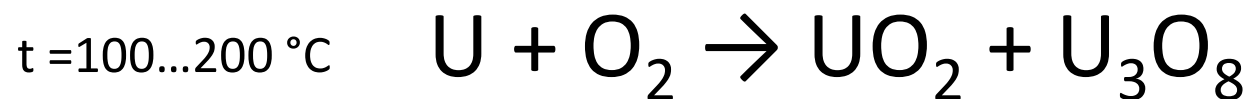
Тонкодисперсный порошок ПИРОФОРЕН!

# Взаимодействие с кислородом

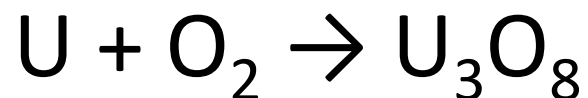
$t < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$



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



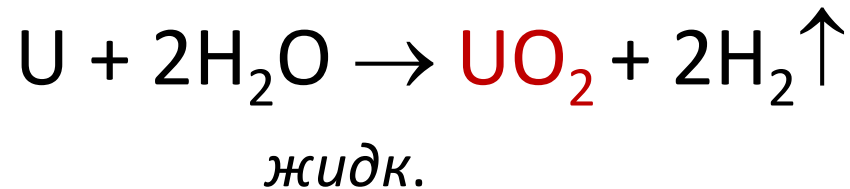
$t > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$



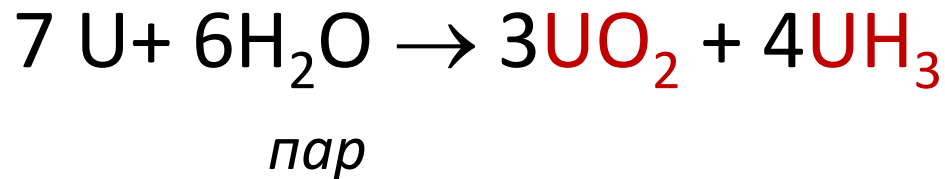
# Взаимодействие с водой

Корродирует:

- С **кипящей** водой – медленно



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





# 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>)

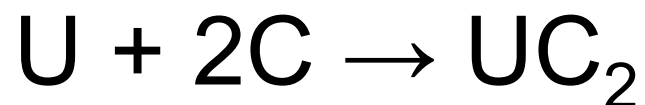
Максимальная скорость реакции при температуре 225 °C

При температуре > 400 °C гидрид разлагается

## Зависимость давления диссоциации гидрида урана от температуры

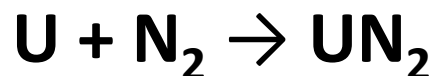
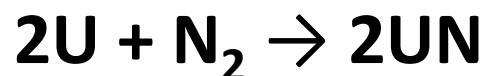
Температура t, °C	200	250	300	350	400	436
Давление водорода P <sub>H<sub>2</sub></sub> , мм рт.ст.	0,6	4,5	24,8	103,0	345,0	760

## Взаимодействие с углеродом



Карбид	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , $^{\circ}\text{C}$
UC	13,63	2200-2500
U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	12,88	—
UC <sub>2</sub>	11,68	2375

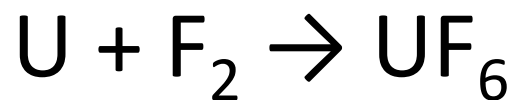
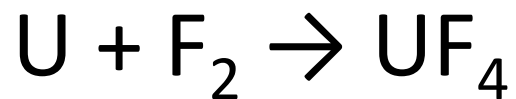
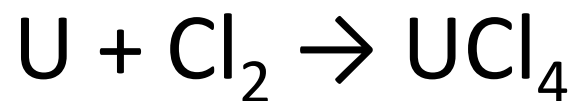
## Взаимодействие с азотом



Нитрид	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °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:*

$U^{3+}$  - уран(III),  $U(III)$

$U^{4+}$  - уран(IV),  $U(IV)$

ОКСОионы:

$UO_2^+$  - уранОил-ион, уран(V),  $U(V)$

$UO_2^{2+}$  - уранил-ион уран(VI),  $U(VI)$

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

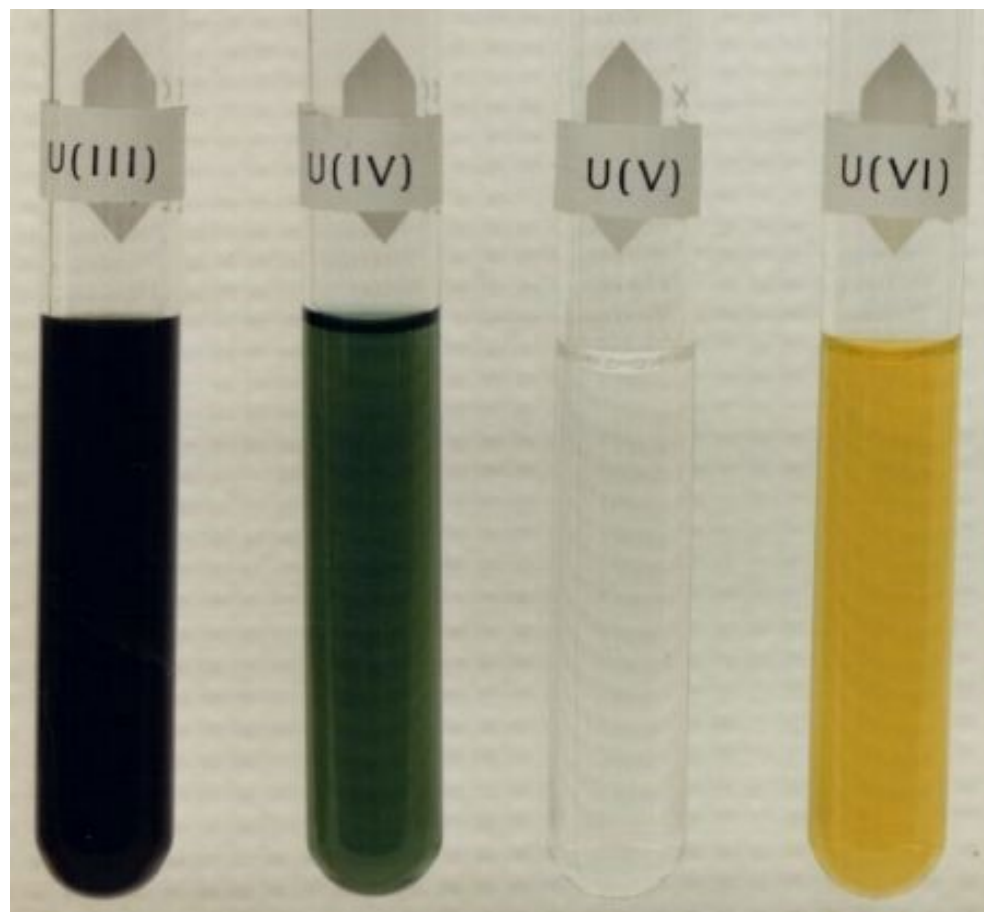
$U^{+3}$  - красный

$U^{+4}$  - 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

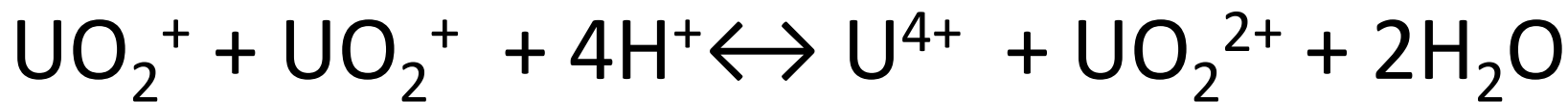


# Устойчивость ионов урана в водн. растворах

## 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*



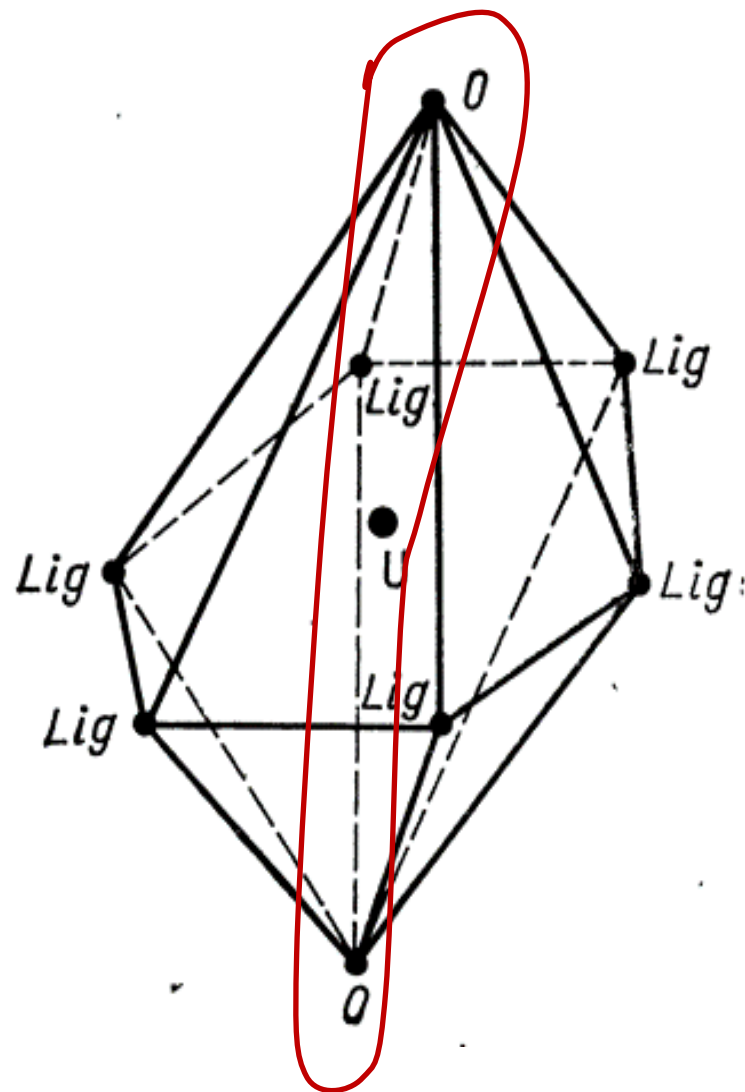
В соотв. с принципом **Ле-Шателье**: увеличение кислотности .....

**$\text{UO}_2^+$  устойчив при  $\text{pH} = 2-2,5$**

# Устойчивость ионов урана в водн. растворах

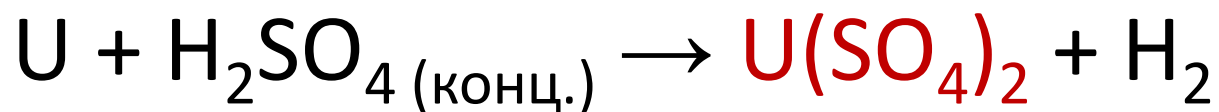
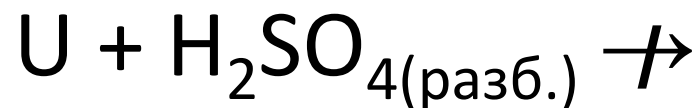
Уранил-ион  $\text{UO}_2^{2+}$  (уран VI)

– *наиболее устойчивая*  
форма урана в водных  
р-рах



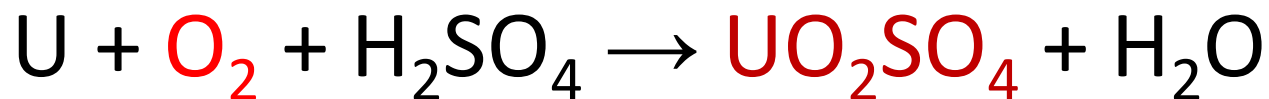
# Отношение урана к растворам кислот и щелочей

Взаимодействие с кислотами без окислителей



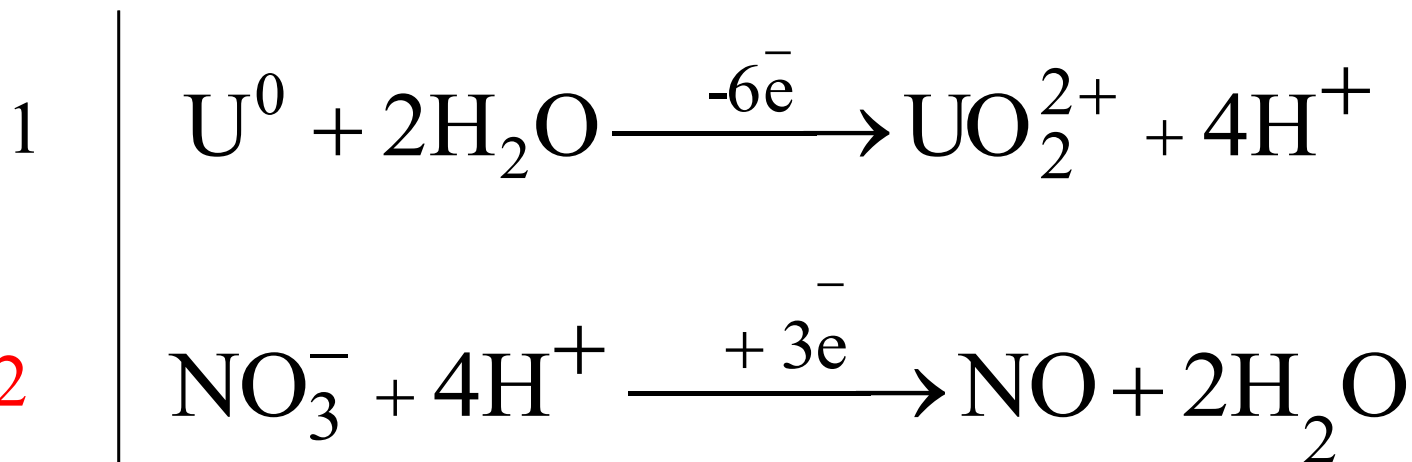
# Отношение урана к растворам кислот и щелочей

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