



**Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова**

Кафедра радиохимии








































И.Н.Бекман



































УРАН































Москва

2009

СОДЕРЖАНИЕ

-  Vveden.pdf
 -  Glava1
 -   Glava2
 -  2. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УРАНА
 -  2.1 Природные изотопы урана
 -  2.2 Техногенные изотопы урана
 -  2.3 Некоторые изотопы урана
 -   Glava3
 -  3. УРАН В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ
 -  3.1 Распространённость урана
 -  3.2 Минералы урана
 -  Glava4
 -   Glava5
 -  5. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА
 -  5.1 Металлический уран
 -  5.2 Гидриды урана
 -   5.3 Галогениды урана
 -  5.3.1 Фториды урана
 -  5.3.2 Хлориды
 -  5.3.3 Бромиды урана
 -  5.3.4 Йодиды урана
 -  5.3.5 Фторид уранила
 -   5.4 Оксиды урана
 -  5.4.1 Оксид урана (II)
 -  5.4.2 Оксид урана (VI)
 -  5.4.3 Октаоксид триурана
 -  5.4.4 Гептаоксид триурана
 -  5.4.5 Диоксид урана
 -  5.5 Сульфиды урана
 -  5.6 Нитриды урана
 -  5.7 Карбиды урана
 -  5.8 Сульфаты
 -  5.9 Нитраты
 -  5.10 Уранаты щелочных металлов
-

-  5.11 Другие соединения урана
 -  Glava6
 -  Glava7
 -  7. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ УРАНА
 -  7.1 Трёхвалентный уран
 -  7.2 Четырёхвалентный уран
 -  7.3 Пятивалентный уран
 -  7.4 Шестивалентный уран
 -  Glava8
 -  8. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ УРАНА
 -  8.1 Качественное определение урана
 -  8.1.1 Обнаружение урана по флуоресценции
 -  8.1.2 Цветные реакции урана
 -  8.1.3 Реакции, основанные на хромофорном действии урана
 -  8.1.4 Цветные реакции урана с окрашенными органическими реагентами
 -  8.2 Количественное определение урана
 -  8.2.1 Химические методы определения урана
 -  8.2.2 Физико-химические методы определения урана
 -  8.2.3 Физические методы определения урана
 -  8.3 Методы отделения урана от сопутствующих элементов и его очистки
 -  8.3.1 Осаждение урана неорганическими и органическими реагентами
 -  8.3.2 Экстракционное отделение урана
 -  8.3.3 Хроматографическое отделение
 -  8.3.4 Электролитические методы отделения урана
 -  8.4 Определение урана в природных и промышленных объектах
 -  8.5 Определение примесей в чистых препаратах урана
 -  8.6 Выделение изотопов урана, образующихся при радиоактивном распаде
 -  Glava9
 -  Glava10
 -  10. РАДИАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
 -  10.1 Токсичность урана
 -  10.2 Гигиенические нормативы
 -  10.3 Поглощённая доза
 -  10.4 Техника безопасности при работе с ураном
-

-  10.5 Профилактика отравлений ураном
 -  10.6 Неотложная помощь
- ☰ Glava11
 -  11. ЭКОЛОГИЯ УРАНА
 -  11.1 Уран в различных природных средах, растениях и животных
 -  11.2 Мониторинг урана
 -  11.3 Мероприятия по уменьшению вредного воздействия на окружающую среду
- ☰ Glava12_1
 -  12. ГОРНО-РУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ УРАНА
 -  12.1 Урановые руды
 -  12.1.1 Типы урановых руд
 -  12.1.2 Радиоактивность урановых руд
 -  12.1.3 Месторождения урановых руд
 -  12.1.4 Виды запасов урановых руд
 -  12.2 Урановые месторождения и рудники в разных странах
 -  12.2.1 Американский континент
 -  12.2.2 Африка
- ☰ Glava12_2
 -  12. ГОРНО-РУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ УРАНА
 -  12.2 Урановые месторождения и рудники в разных странах
 -  12.2.3 Австралия
 -  12.2.4 Азия
 -  12.2.5 Европа
- ☰ Glava12_3
 -  12. ГОРНО-РУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ УРАНА
 -  12.2 Урановые месторождения и рудники в разных странах
 -  12.2.6 Россия
 -  12.3 Урандобывающие компании
 -  12.4 Ресурсы урана, производство и потребности
 -  12.5 Урановый рынок
 -  12.6 Способы добычи урана
 -  12.6.1 Шахты
 -  12.6.2 Карьеры
 -  12.6.3 Выщелачивание

- 15.4 Нейтронное оружие
- Glava16
 - 16. УРАНОВЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ
 - 16.1 Современные ядерные топливные циклы
 - 16.2 Энергетические атомные реакторы
 - 16.2.1 Уран-графитовый реактор канального типа
 - 16.2.2 Легко-водный реактор
 - 16.2.3 Реактор на быстрых нейтронах
 - 16.3 ТВЭЛы энергетических реакторов
 - 16.4 Отработанное ядерное топливо энергетических реакторов
 - 16.5 Радиохимическая переработка отработанного ядерного топлива
 - 16.5.1 Стадии переработки
 - 16.5.2 Подготовка отработавшего ядерного топлива к экстракции
 - 16.5.3 Процессы экстракции
 - 16.5.4 Выделение и очистка целевых продуктов
 - 16.5.5 Альтернативные варианты переработки ОЯТ
 - 16.6 Переработка и захоронение отходов
 - 16.7 Альтернативные варианты переработки отработанного ядерного топлива и высокорadioактивных отходов
- Glava17

Глава 17. Проблемы и перспективы урановой промышленности

ВВЕДЕНИЕ

	92
U	2
УРАН	9
238,029	21
	32
	18
5f ³ 6d ¹ 7s ²	8
	2

Уран, (лат. *Uranium*) U, элемент III группы, периодической системы, порядковый номер 92, атомная масса 238.02891(3); самый тяжёлый из встречающихся в природе; стабильных изотопов не имеет; Сиборгом отнесён (по формальному признаку – характеру заполнения электронных оболочек) к актинидам. Атом урана включает 92 протона и 92 электрона, из которых 6 - валентные. Может содержать от 141 до 146 нейтронов.

Использовался он еще в начале нашей эры, осколки керамики с желтой глазурью (содержащие более 1% оксида урана) находили среди развалин Помпеи и Геркуланума. Уран открыт в 1789 в урановой смолке немецким химиком М.Г.Клапротом, назвавшего его в честь планеты уран, открытой в 1781. (Уран - бог неба, сын и одновременно супруг богини Земли - Геи, отец титанов и циклопов - одноглазых гигантов).

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
* La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
** Ac		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Атомная масса природного урана составляет 238,0289 атомных единиц. Он состоит из смеси трех изотопов:

Изотопы урана	Содержание в природном уране, %	Период полураспада, лет
²³⁸ U	99,2742	4,46·10 ⁹
²³⁵ U	0,7202	7,04·10 ⁸
²³⁴ U	0,0056	2,44·10 ⁵

Все изотопы урана радиоактивны. Два из них: ²³⁸U и ²³⁵U образуют ряды распада, заканчивающиеся устойчивыми нерадиоактивными изотопами свинца ²⁰⁶Pb и ²⁰⁷Pb и гелия. Изотоп ²³⁴U является одним из промежуточных нуклидов ряда распада ²³⁸U. Из промежуточных продуктов распада практическое значение имеют радий ²²⁶Ra и радон ²²²Rn. При распаде ядер ²³⁸U и ²³⁵U выделяются вторичные нейтроны, которые при определенных условиях способны вызвать распад новых ядер. Цепная реакция деления возможна, если количество вторичных нейтронов не меньше количества нейтронов, вызывающих реакцию деления, т.е. коэффициент размножения нейтронов должен быть ≥ 1 . На этой реакции основано широкое использование урана в ядерной энергетике.

В данном обзоре (учебном пособии) мы рассмотрим основные свойства урана (ядерные, физические, химические и токсические), некоторых его соединений и изотопов. Значительное внимание уделим урановой промышленности и её роли в создании оружия и атомной энергетики. Дадим некоторые сведения по правилам работы с ураном и обсудим роль урана в радиоэкологии. Дополнительную информацию можно почерпнуть из нашего курса лекций ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ (разделы, посвящённые урановому, уран-плутониевому и уран-ториевому топливным циклам) и в учебном пособии РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: уран, нептуний, плутоний, торий (См. сайт <http://profbeckman.narod.ru>).

1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ УРАНА

Некоторые даты и события в истории изучения урана

- 1789 немецкий химик Мартин-Генрих Клапрот открыл уран, ошибочно приняв за чистый металл диоксид урана. Назван в честь планеты Уран.
- 1841 французский химик Эжен Пелиго впервые получил металлический уран.
- 1896 французский физик Антуан Анри Беккерель открыл явление радиоактивности урана.
- 1934 французские исследователи Ирен и Фредерик Жолио-Кюри открыли явление искусственной радиоактивности.
- 1935 американец Артур Демпстер открыл изотопы урана: 234, 235 и 238.
- 1939 немецкие физики Отто Ганн и Лиза Мейтнер провели первые эксперименты с искусственным делением ядер урана.
- 1939 Фредерик Жолио-Кюри получил эффект цепной реакции при воздействии нейтронов на изотоп ^{235}U



В Богемии (Чехословакия) с давних пор производилась добыча полиметаллических руд, в основном - серебра. Среди руд и минералов горняки часто обнаруживали чёрный тяжелый минерал, так называемую смоляную обманку (pitchblende). В XVIII веке полагали, что этот минерал содержит цинк и железо, однако данных о его составе не было. Первым исследованием смоляной обманки занялся в 1789 немецкий химик-аналитик Мартин Генрих Клапрот (01.12.1743-01.01.1817) – первооткрыватель циркония, урана и титана и явления полиморфизма, активный противник теории флогистона. Он начал со сплавления минерала с едким кали в серебряном тигле. (Этот способ Клапрот разработал для перевода в раствор силикатов и других нерастворимых веществ). Однако продукт сплавления минерала растворялся не полностью. Клапрот пришел к выводу, что в минерале нет ни молибдена, ни вольфрама, а есть неизвестная субстанция, содержащая металл. Клапрот попробовал растворить минерал в азотной кислоте и царской водке. В остатке от растворения он обнаружил кремниевую кислоту и немного серы, а из раствора через некоторое время выпали красивые светлые зеленовато-желтые кристаллы в виде шестигранных пластинок. Под действием желтой кровавой соли из раствора этих кристаллов выпадал коричнево-красный осадок, легко отличимый от подобных осадков меди и молибдена. Клапроту восстанавливал окисел бурой, углем и льняным маслом, но во всех случаях при нагревании смеси образовывался черный порошок. Только в результате вторичной обработки этого порошка (нагревание в смеси с бурой и углем) получилась спекшаяся масса с вкрапленными в нее маленькими зернами металла. Клапрот назвал новый металл ураном (Uranium) в ознаменование того, что исследование этого металла почти совпало по времени с открытием планеты Уран (1781). По поводу названия Клапрот писал: «ранее признавалось существование лишь семи планет, соответствовавших семи металлам, которые и обозначались знаками планет. В связи с этим целесообразно, следуя традиции, назвать новый металл именем вновь открытой планеты. Слово уран происходит от греческого - небо и, таким образом, может означать небесный металл». Смоляную обманку (pitchblende) Клапрот переименовал в «урановую смолку».



Рис. 1. Урановая руда в шахте Яхимово (Чехия), на базе которой делали свои открытия Клапрот, Беккерель и Кюри.

Длительное время уран ошибочно отождествляли с его диоксидом, полученным Клапротом при восстановлении закиси-оксида урана, U_3O_8 . Чистый металлический уран получил впервые Э.М.Пелиго в 1840 восстановлением тетрахлорида урана калием. Долгое время химики располагали солями урана в небольших количествах; их использовали для получения красок и в фотографии. Атомный вес урана принимали равным 120 до тех пор, пока Д.И.Менделеев на основе предложенной им Периодической таблицы элементов удвоил эту величину (1872) и определил урану особое место в Системе как наиболее тяжёлого элемента. Атомная масса, надёжно установленная Д.Циммерманом в 1882, действительно оказалась близкой к 240.

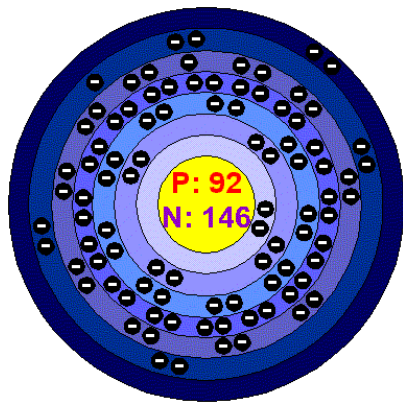


Рис. 2. Модель Бора для урана: число энергетических уровней 7, 1-ый уровень – 2, 2-ой – 8, 3-ий – 18, 4-ый – 32, 5-ый – 21, 6-ой – 9, 7-ой – 2.

После 1896, когда Беккерель открыл явление радиоактивности, уран вызвал интерес и химиков и физиков. Беккерель обнаружил, что двойная соль калийуранилсульфат оказывает действие на фотографическую пластинку, завернутую в черную бумагу, т. е. испускает какие-то лучи. Супруги Кюри, а затем и другие ученые продолжили исследования Беккереля, в результате чего были открыты разного типа ионизирующие излучения (сначала α -, β^+ , γ , потом нейтроны, нейтрино и др.), радиоактивные элементы (радий, полоний и актиний) и множество

радиоактивных изотопов тяжелых элементов. В 1900 Крукс открыл первый изотоп урана - уран-X, затем были открыты другие изотопы, названные уран-I и уран-II. В 1913 Фаянс и Геринг показали, что в результате β -излучения, уран-X₁ превращается в новый элемент (изотоп), названный ими бревием; позже его стали именовать ураном-X₂. Затем были открыты все члены ураново-радиевого ряда радиоактивного распада. В 1935 американец А.Демпстер с помощью масс-спектрометра показал, что чистый уран состоит из трёх изотопов: урана-238 (99,28%), урана-235 (0,714%) и урана-234 (0,006%).

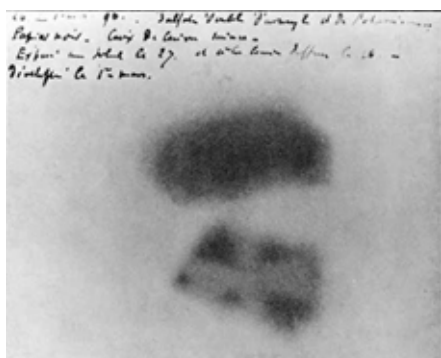


Рис. 3. Отпечаток соли урана на фотопластинке – открытие А.Беккерелем явления радиоактивности.

Особая роль урана была выявлена благодаря открытию О.Ганом и Ф.Штрассманом в 1938 деления ядер урана. В настоящее время главенствующая роль урана в ядерной индустрии не вызывает сомнений.

2. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УРАНА

2.1 Природные изотопы урана

Уран стабильных изотопов не имеет, но известно 33 его радиоактивных изотопа. Природный уран состоит из трёх радиоактивных изотопов: ^{238}U (99,2739%, $T=4.47 \cdot 10^9$ лет, α -излучатель, родоначальник радиоактивного ряда $(4n+2)$), ^{235}U (0.7205%, $T=7.04 \cdot 10^8$ лет, родоначальник радиоактивного ряда $(4n+3)$) и ^{234}U (0.0056%, $T=2.48 \cdot 10^5$ лет, α -излучатель). Последний изотоп является не первичным, а радиогенным, он входит в состав радиоактивного ряда ^{238}U . Атомная масса природного урана $238,0289 \pm 0,0001$. Радиоактивность природного урана обусловлена в основном изотопами ^{238}U и ^{234}U , в равновесии их удельные активности равны. Удельная радиоактивность природного урана 0.67 микрокюри/г, разделяется практически пополам между ^{234}U и ^{238}U ; ^{235}U вносит малый вклад (удельная активность изотопа ^{235}U в природном уране в 21 раз меньше активности ^{238}U). Природный уран достаточно радиоактивен для засвечивания фотопластинок за время около часа. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов ^{233}U $4,6 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2$, ^{235}U $9,8 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2$, ^{238}U $2,7 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$; сечение деления ^{233}U $5,27 \cdot 10^{-26} \text{ м}^2$, ^{235}U $5,84 \cdot 10^{-26} \text{ м}^2$, природной смеси изотопов $4,2 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$.

Изотопы урана, как правило, α -излучатели. Средняя энергия α -излучения ^{230}U , ^{231}U , ^{232}U , ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U равна соответственно 5,97; $3,05 \cdot 10^{-4}$; 5,414; 4,909; 4,859; 4,679; 4,572; 4,270 МэВ. В тоже время такие изотопы, как ^{233}U , ^{238}U и ^{239}U помимо альфа- испытывают и другой тип распада – **спонтанное деление**, хотя вероятность деления намного меньше вероятности α -распада. В **Табл. 1** в качестве примера приведены некоторые сведения по спонтанному делению урана-235 и урана-238 (для сравнения даны два изотопа плутония).

Табл. 1. Особенности спонтанного деления изотопов урана и плутония.

Ядро	Период полу-распада	Вероятность деления на распад (%)	Число нейтронов на одно деление	Интенсивность, нейтроны/г-сек
^{235}U	$7.04 \cdot 10^8$ лет	$7.0 \cdot 10^{-9}$	1.86	$1.0 \cdot 10^{-5}$
^{238}U	$4.47 \cdot 10^9$ лет	$5.4 \cdot 10^{-5}$	2.07	0.0136
^{239}Pu	$2.41 \cdot 10^4$ лет	$4.4 \cdot 10^{-10}$	2.16	$2.2 \cdot 10^{-2}$
^{240}Pu	6569 лет	$5.0 \cdot 10^{-6}$	2.21	920
^{252}Cf	2.638 лет	3.09	3.73	$2.3 \cdot 10^{12}$

Некоторые изотопы урана способны к **вынужденному делению** под действием нейтронов.

С точки зрения практических приложений важно, что природные изотопы ^{233}U и ^{235}U делятся под действием как тепловых, так и быстрых нейтронов (^{235}U способен к спонтанному делению), а ядра ^{238}U способны к делению только при захвате нейтронов с энергией более 1 МэВ. При захвате нейтронов с меньшей энергией ядра ^{238}U превращаются сначала в ядра ^{239}U , которые далее испытывают β -распад и переходят сначала в ^{239}Np , а затем - в ^{239}Pu , ядерные свойства которого близки к ^{235}U . Эффективные сечения захвата тепловых нейтронов ядер ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U равны $98 \cdot 10^{-28}$, $683 \cdot 10^{-28}$ и $2,7 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$ соответственно. Полное деление ^{235}U приводит к выделению «теплового энергетического эквивалента» $2 \cdot 10^7$ кВт.ч/кг.

^{238}U и ^{235}U являются родоначальниками двух радиоактивных рядов генетически связанных радионуклидов: $4n+2$ и $4n+3$. В процессе распада изотоп ^{238}U образует несколько радиоактивных элементов. Среди продуктов распада урана встречаются как короткоживущие изотопы (^{234}Pa - $T=1,18$ мин), так и долгоживущие (^{230}Th - $T=8 \cdot 10^4$ лет). Продукты распада урана испускают α - и β -частицы и γ -кванты. Все элементы ряда – металлы, за исключением радиоактивного инертного газа – эманации (^{222}Rn -радон в ряду ^{238}U и ^{219}Rn -актинон в ряду ^{235}U). Конечным продуктом распада является стабильный изотоп свинца - ^{206}Pb в ряду ^{238}U и ^{207}Pb в ряду ^{235}U . Радиоактивные потомки эманаций именуются активным налетом. Активный налет может собираться на любой поверхности; особенно эффективно они оседают на отрицательно заряженных электродах. Изотопы радона делят ряды на специфические части. Начальные отрезки содержат наиболее долгоживущие члены рядов - изотопы элементов, расположенных в периодической системе после радона (Fr, Rn, Ac, Th, Pa, U). Конечные отрезки всех трех семейств сходны даже по внешней конфигурации. В них находятся наиболее короткоживущие продукты - изотопы свинца, висмута, полония, таллия и астата.

Многие изотопы второй части рядов способны распадаться двумя путями: определенная часть атомов изотопа распадается с испусканием α -частиц, другая часть - с испусканием β -частиц, образуя так называемую «вилку». Распад вновь образовавшихся изотопов имеет противоположный характер: если изотоп возник в результате α -распада, то он оказывается β -активным; изотоп, образовавшийся в результате β -распада, α -активен. Благодаря такой закономерности эти продукты превращаются в один и тот же изотоп одного и того же элемента. Во всех природных семействах встречается такая последовательность типов распада, при которой за одним α -распадом следуют два β -распада или наоборот. Альфа-распад уменьшает

заряд ядра на две единицы, два последующих β -распада увеличивают заряд на две единицы. Появляется новый изотоп первоначального элемента.

4n+2 цепочку распада обычно называют урановым рядом, он начинается с урана-238 и включает такие элементы как астат, висмут, свинец, полоний, протактиний, радий, радон, таллий и торий. Эти элементы присутствуют во всех объектах, содержащих уран.

Табл. 2. Элементы ураниевого ряда.

Нуклид	Историч название (корот)	Историч название (длинное)	Тип распадае	Период полурасп	Энергия, МэВ	Продукт распада
²³⁸ U	U	Уран	α	$4.468 \cdot 10^9$ л	4.270	²³⁴ Th
²³⁴ Th	UX _I	Уран X1	β^-	24.10 д	0.273	²³⁴ Pa
²³⁴ Pa	UZ	Уран Z	β^-	6.70 ч	2.197	²³⁴ U
²³⁴ U	U _{II}	Уран два	α	245500 л	4.859	²³⁰ Th
²³⁰ Th	Io	Ионий	α	75380 л	4.770	²²⁶ Ra
²²⁶ Ra	Ra	Радий	α	1602 л	4.871	²²² Rn
²²² Rn	Rn	Радон	α	3.8235 д	5.590	²¹⁸ Po
²¹⁸ Po	RaA	Радий A	α 99.98 % β^- 0.02 %	3.10 мин	6.115 0.265	²¹⁴ Pb ²¹⁸ At
²¹⁸ At			α 99.90 % β^- 0.10 %	1.5 с	6.874 2.883	²¹⁴ Bi ²¹⁸ Rn
²¹⁸ Rn			α	35 мс	7.263	²¹⁴ Po
²¹⁴ Pb	RaB	Радий B	β^-	26.8 мин	1.024	²¹⁴ Bi
²¹⁴ Bi	RaC	Радий C	β^- 99.98 % α 0.02 %	19.9 мин	3.272 5.617	²¹⁴ Po ²¹⁰ Tl
²¹⁴ Po	RaC'	Радий C'	α	0.1643 мс	7.883	²¹⁰ Pb
²¹⁰ Tl	RaC''	Радий C''	β^-	1.30 мин	5.484	²¹⁰ Pb
²¹⁰ Pb	RaD	Радий D	β^-	22.3 л	0.064	²¹⁰ Bi
²¹⁰ Bi	RaE	Радий E	β^- 99.99987% α 0.00013%	5.013 д	1.426 5.982	²¹⁰ Po ²⁰⁶ Tl
²¹⁰ Po	RaF	Радий F	α	138.376 д	5.407	²⁰⁶ Pb
²⁰⁶ Tl			β^-	4.199 мин	1.533	²⁰⁶ Pb
²⁰⁶ Pb			-	Стабильный	-	-

Среднее время жизни ²³⁸U $1,41 \cdot 10^{17}$ сек, поэтому 1 моль ²³⁸U испускает $3 \cdot 10^6$ α -частиц в секунду, образуя такое же количество ²³⁴Th. В замкнутой системе после достижения равновесия, количества всех элементов, за исключением ²⁰⁶Pb и ²³⁸U будут находиться в фиксированном отношении, медленно уменьшаясь во времени. Количество ²⁰⁶Pb увеличивается пропорционально увеличению ²³⁸U. Любой член цепочки распадается с одинаковой скоростью $3 \cdot 10^6$ распадающихся ядер в секунду на моль ²³⁸U.

№ эле-мента	Эле-мент	И з о т о п ы					
92	U	^{238}U 4.47*10 ⁹ лет		^{234}U 2.45*10 ⁵ лет			
91	Ra	α ↓	^{234}Pa 1.17 мин И.П.(0,3%) ^{234}Pa 6.75 часа	β ↗	α ↓		
90	Th	^{234}Th 24.1 дня	β ↗	^{230}Th 7.7*10 ⁴ лет			
89	Ac			↓			
88	Ra			^{226}Ra 1600 лет			
87	Fr			↓			
86	Rn			^{222}Rn 3.825 дня	^{218}Rn 0.02 сек		
85	At			↓	^{218}At		
84	Po			^{218}Po 3.05 мин	↗	^{214}Po 1.6*10 ⁻⁴ сек	^{210}Po 138.38 дня
83	Bi			↓	^{214}Bi 19,8 мин	↓	^{210}Bi 5,01 дня 3,0*10 ⁶ лет
82	Pb			^{214}Pb 26,8 мин	↗	^{210}Pb 22,3 года	^{206}Pb =
81	Tl			^{210}Tl 1.32 мин	↗	^{206}Tl 4.19 мин	↗

Рис. 4. Семейство урана-238

Среднее время жизни ^{234}Th $3 \cdot 10^6$ сек, поэтому при равновесии 1 моль ^{238}U содержит $9 \cdot 10^{12}$ атомов ^{234}Th , т.е. $1,5 \cdot 10^{-11}$ моль (отношение двух периодов полураспада). Аналогично, в равновесии в закрытой системе количество каждого члена ряда, за исключением конечного – свинца, будут пропорциональны величинам их периодов полураспада.

После выделения чистого ^{238}U равновесие в ряду при человеческой шкале времён устанавливается только в первых трёх членах цепочки. Поэтому 1 моль такого ^{238}U выдаёт $3 \cdot 10^6$ раз в сек одну α -частицу, две β -частицы и γ -квант, что означает 6,7 МэВ или 3 $\mu\text{Ват}$. Экстраполяция на $2 \cdot 10^{17}$ сек даёт 600 ГДж общего энерговыделения в ходе установления радиоактивного равновесия первых трёх членов уранового ряда.

№ эле-мента	Эле-мент	И з о т о п ы			
92	U	^{238}U $7,04 \cdot 10^8$ лет			
91	Pa		^{231}Pa $3,28 \cdot 10^4$ лет		
90	Th	^{231}Th 1,068 дня		^{227}Th 72 дня	
89	Ac		^{227}Ac 22 года		
88	Ra			^{223}Ra 11,2 дня	
87	Fr		^{223}Fr 21 мин		
86	Rn			^{219}Rn 3,92 сек	
85	At		^{219}At 0,9 мин		^{215}At 10^{-4} сек
84	Po			^{215}Po $1,83 \cdot 10^{-3}$ сек	^{211}Po $5 \cdot 10^{-3}$ сек
83	Bi	^{215}Bi 7,4 мин			^{211}Bi 2,14 мин
82	Pb			^{211}Pb 36,1 мин	^{207}Pb
81	Tl				^{207}Tl 4,77 мин

Рис. 5. Семейство урана-235.

Табл. 3. Равновесное содержание изотопов (мг) на 1 тонну урана

Радиоактивное семейство	Изотоп	Период полураспада, Т	Содержание
4n+2 Урановое ^{238}U	^{236}U	$4,47 \cdot 10^9$ лет	$9,93 \cdot 10^8$
	^{234}U	$2,45 \cdot 10^5$ лет	$5 \cdot 10^4$
	^{230}Th	$7,70 \cdot 10^4$ лет	$1,78 \cdot 10^4$
	^{226}Ra	1600 лет	$3,30 \cdot 10^2$
	^{210}Pb	22,30 лет	4,32
4n+3 Актиниевое ^{235}U	^{235}U	$7,04 \cdot 10^8$ лет	$7,06 \cdot 10^6$
	^{231}Pa	$3,28 \cdot 10^4$ лет	$3,14 \cdot 10^2$
	^{227}Ac	21,77 года	0,21
	^{223}Ra	11,30 сут	$2,90 \cdot 10^{-4}$

Табл. 4. Радиоактивность природных семейств ($\Delta t=10^9$ лет)

Ряд	Материнский изотоп	Период установления равновесия	A, Бк/кг (МИ)
4n+2	^{238}U	1×10^7 лет	1.6×10^8
4n+3	^{235}U	5×10^6 лет	3.7×10^8

Табл. 5 . Некоторые изотопы урана

Радио- нуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, Мэв/Бк·с характери- стическое, γ - и анни- гиляционное излучение	β - излучение, конверсион- ные элек- троны и Оже	Дочерний радионуклид (выход)
^{230}U	20,8 сут	α	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	^{226}Th радиоакт.
^{231}U	4,2 сут	$3\beta; \alpha$	$8,20 \cdot 10^{-2}$	$7,06 \cdot 10^{-2}$	^{231}Pa радиоакт. ^{227}Th радиоакт. ($5.5 \cdot 10^{-5}$)
^{232}U	72 года	α	$2,19 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-2}$	^{228}Th радиоакт.
^{233}U	$1,585 \cdot 10^5$ лет	α	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$	^{229}Th радиоакт.
^{234}U	$2,445 \cdot 10^5$ лет	α	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	^{230}Th радиоакт.
^{235}U	$703,8 \cdot 10^6$ лет	α	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$4,80 \cdot 10^{-2}$	^{231}Th радиоакт.
^{236}U	$2,3415 \cdot 10^7$ лет	α	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	^{232}Th радиоакт.
^{237}U	6,75 сут	β^-	$1,42 \cdot 10^{-1}$	$1,94 \cdot 10^{-1}$	^{237}Np радиоакт.
^{238}U	$4,468 \cdot 10^9$ лет	СД; α	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	^{234}Th радиоакт.
^{239}U	23,54 мин	β^-	$5,11 \cdot 10^{-2}$	$4,08 \cdot 10^{-1}$	^{239}Np радиоакт.
^{240}U	14,1 ч	β^-	$7,61 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-1}$	$^{240\text{m}}\text{Np}$ радиоакт.

Табл. 6 . Таблица изотопов урана.

nuclide symbol	Z(p)	N(n)	isotopic mass (u)	half-life	Nuclear spin	Representative Isotopic Composition (mole fraction)	range of natural variation (mole fraction)
	excitation energy						
^{217}U	92	125	217.02437(9)	26(14) ms [16(+21-6) ms]	1/2-		
^{218}U	92	126	218.02354(3)	6(5) ms	0+		
^{219}U	92	127	219.02492(6)	55(25) μs [42(+34-13) μs]	9/2+		
^{220}U	92	128	220.02472(22)	60 ns	0+		
^{221}U	92	129	221.02640(11)	700 ns	9/2+		
^{222}U	92	130	222.02609(11)	1.4(7) μs [1.0(+10-4) μs]	0+		
^{223}U	92	131	223.02774(8)	21(8) μs [18(+10-5) μs]	7/2+		
^{224}U	92	132	224.027605(27)	940(270) μs	0+		
^{225}U	92	133	225.02939	61(4) ms	(5/2+)		
^{226}U	92	134	226.029339(14)	269(6) ms	0+		
^{227}U	92	135	227.031156(18)	1.1(1) min	(3/2+)		
^{228}U	92	136	228.031374(16)	9.1(2) min	0+		
^{229}U	92	137	229.033506(6)	58(3) min	(3/2+)		
^{230}U	92	138	230.033940(5)	20.8 d	0+		
^{231}U	92	139	231.036294(3)	4.2(1) d	(5/2)(+)		

²³² U	92	140	232.0371562(24)	68.9(4) y	0+		
²³³ U	92	141	233.0396352(29)	1.592(2)×10 ⁵ y	5/2+		
²³⁴ U	92	142	234.0409521(20)	2.455(6)×10 ⁵ y	0+	[0.000054(5)]	0.000050-0.000059
^{234m} U			1421.32(10) keV	33.5(20) μs	6-		
²³⁵ U	92	143	235.0439299(20)	7.04(1)×10 ⁸ y	7/2-	[0.007204(6)]	0.007198-0.007207
^{235m} U			0.0765(4) keV	~26 min	1/2+		
²³⁶ U	92	144	236.045568(2)	2.342(3)×10 ⁷ y	0+		
^{236m1} U			1052.89(19) keV	100(4) ns	(4)-		
^{236m2} U			2750(10) keV	120(2) ns	(0+)		
²³⁷ U	92	145	237.0487302(20)	6.75(1) d	1/2+		
²³⁸ U	92	146	238.0507882(20)	4.468(3)×10 ⁹ y	0+	[0.992742(10)]	0.992739-0.992752
^{238m} U			2557.9(5) keV	280(6) ns	0+		
²³⁹ U	92	147	239.0542933(21)	23.45(2) min	5/2+		
^{239m1} U			20(20) keV	>250 ns	(5/2+)		
^{239m2} U			133.7990(10) keV	780(40) ns	1/2+		
²⁴⁰ U	92	148	240.056592(6)	14.1(1) h	0+		
²⁴¹ U	92	149	241.06033(32)	5 min	7/2+		
²⁴² U	92	150	242.06293(22)	16.8(5) min	0+		

2.2 Техногенные изотопы урана

В современных атомных реакторах нарабатываются 11 искусственных радиоактивных изотопов с массовыми числами от 227 до 240, из которых самый долгоживущий – ²³³U (T = 1,62·10⁵ лет); он получается при нейтронном облучении тория. Изотопы урана с массовым числом больше 240 в реакторах не успевают образоваться. Слишком мало времени жизни урана-240, и он распадается, не успев захватить нейтрон. Однако, в сверхмощных нейтронных потоках термоядерного взрыва ядро урана за миллионную долю секунды успевает захватить до 19 нейтронов. При этом рождаются изотопы урана с массовыми числами от 239 до 257. Об их существовании узнали по появлению в продуктах термоядерного взрыва далеких трансурановых элементов – потомков тяжёлых изотопов урана. Сами «основатели рода» слишком неустойчивы к β-распаду и переходят в высшие элементы задолго до извлечения продуктов ядерных реакций из перемешанной взрывом породы.

Табл. 7. Ядерно-физические свойства ²³⁹Pu и ²³⁵U.

Изотоп	σ _{тепл} (барн)	σ _{быстр} (барн)	Число нейтронов на акт деления
²³⁹ Pu	742,5	1,8	2,871
²³⁵ U	582,2	2,0	2,418

В энергетических реакторах на тепловых нейтронах качестве ядерного топлива используют изотопы ²³⁵U и ²³³U, а в реакторах на быстрых нейтронах ²³⁸U, т.е. изотопы, способные поддерживать цепную реакцию деления.

Табл.8 демонстрирует эффективность захвата нейтронов основными изотопами урана.

Табл.8 Захват нейтронов ²³⁵U и ²³⁸U

	²³⁸ U	²³⁵ U
Скорость нейтронов		
Быстрые нейтроны, энергия (>1 МэВ)	Происходит деление, захват маловероятен	Происходит деление, захват маловероятен
Промежуточные нейтроны, энергия (<10 эВ)	Происходит захват ²³⁸ U + n → ²³⁹ U	Захват маловероятен
Тепловые нейтроны, энергия (< 0.5 эВ)	Захват происходит очень редко (если происходит, образуется ²³⁹ U)	Происходит захват, ведущий к делению

Табл. 9. Радиохимическая характеристика изотопов урана

Массовое число	Тип превращения	Энергия, Мэв	Период полураспада
Природные изотопы			
234	α	4,736(74%)	2,48·10 ⁵ лет
		4,716(26%)	

235	α	4,58(10%)	7,13·10 ⁸ лет
		4,47(~3%)	
		4,40(83%)	
		4,20(4%)	
238	α	4,18	4,49·10 ⁹ лет
Искусственные изотопы			
227	α	6,8	1,3 мин
228	α (80%)	6,67	9,3 мин
электронный захват			
	(20%)		
229	α (20%)	6,42	58 мин
электронный захват			
	(80%)		
230	α	5,85	20,8 суток
231	α (0,0055%)	5,45	4,2 суток
электронный захват			
	(>99%)		
232	α	5,31(69%)	70 лет
		5,27(31%)	
233	α	4,823	1,62·10 ⁵ лет
236	α	4,499	2,39·10 ⁷ лет
237	β^- , γ	0,245	6,75 суток
239	β^-	1,21	23,54 мин
240	β^-	0,36	14±1 час

Радиохимическая характеристика изотопов урана

Табл.10 . Изотопы урана, используемые в препаративной практике.

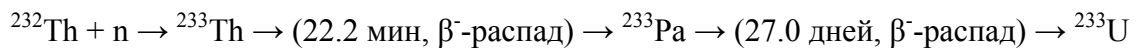
Радионуклид	Период полураспада, лет	Излучение	Удельная активность Ки/г расп./(мин·мкг)
²³² U	74	α , γ	20,8 4,6·10 ⁷
²³³ U	1,62·10 ⁵	α	9,5·10 ⁻³ 2,2·10 ⁴
²³⁴ U	2,475·10 ⁵	α	6,2·10 ⁻³ 1,36·10 ⁴
²³⁵ U	7,13·10 ⁸	α	2,14·10 ⁻⁵ 4,8
²³⁶ U	2,391·10 ⁷	α	6,3·10 ⁻⁵ 1,42·10 ²
²³⁸ U	4,51·10 ⁹	α	3,33·10 ⁻⁷ 7,4·10 ⁻¹

Рассмотрим теперь ядерно-физические свойства некоторых изотопов урана.

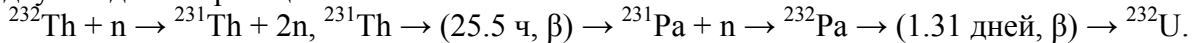
2.3 Некоторые изотопы урана

U-232.

²³²U – техногенный нуклид, в природе не встречается, α -излучатель, T=68,9 лет, материнские изотопы ²³⁶Pu(α), ²³²Np(β^+) и ²³²Ra(β^-), дочерний нуклид ²²⁸Th. Способен к спонтанному делению. ²³²U имеет интенсивность спонтанного деления 0.47 делений/с·кг. В ядерной индустрии ²³²U нарабатывается как побочный продукт при синтезе делящегося (оружейного) нуклида ²³³U в ториевом топливном цикле. При облучении ²³²Th происходит основная реакция:



и побочная двухстадийная реакция:



Наработка ^{232}U в ходе двухстадийной реакции зависит от присутствия быстрых нейтронов (нужны нейтроны с энергией не менее 6 МэВ), ибо сечение первой реакции мало для тепловых скоростей. Энергиями более 6 МэВ обладает небольшое число нейтронов деления и если зона воспроизводства тория находится в такой части реактора, где она облучается умеренно быстрыми нейтронами (~ 500 кэВ) то эта реакция может быть практически исключена. Если в исходном веществе находится ^{230}Th , то образование ^{232}U дополняется реакцией: $^{230}\text{Th} + n \rightarrow ^{231}\text{Th}$ и далее как указано выше. Эта реакция превосходно идет и с тепловыми нейтронами. Поэтому подавление образования ^{232}U (а это нужно по указанным ниже причинам) требует загрузки тория с минимальной концентрацией ^{230}Th .

Образующийся в энергетическом реакторе изотоп ^{232}U представляет проблему для охраны труда, поскольку он распадается на ^{212}Bi и ^{208}Tl , которые излучают γ -кванты высоких энергий. Поэтому препараты, содержащие большое количество этого изотопа следует перерабатывать в горячей камере. Наличие ^{232}U в облучённом уране опасно и с точки зрения обращения с атомным оружием. Вызвано это последовательностью распада: $^{232}\text{U} \rightarrow (76 \text{ лет, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{228}\text{Th} \rightarrow (1.913 \text{ лет, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{224}\text{Ra} \rightarrow (3.64 \text{ дней, } \alpha\text{- и } \gamma\text{-распад}) \rightarrow ^{220}\text{Rn} \rightarrow (55.6 \text{ с, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{216}\text{Po} \rightarrow (0.155 \text{ с, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{212}\text{Pb} \rightarrow (10.64 \text{ ч, } \beta\text{- и } \gamma\text{-распад}) \rightarrow ^{212}\text{Bi} \rightarrow (60.6 \text{ мин, } \beta\text{- и } \gamma\text{-распад}) \rightarrow ^{212}\text{Po} \alpha\text{- и } \gamma\text{-распад}) \rightarrow ^{208}\text{Tl}, \quad ^{212}\text{Po} \rightarrow (3 \cdot 10^{-7} \text{ с, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{208}\text{Pb}$ (стабилен), $^{208}\text{Tl} \rightarrow (3.06 \text{ мин, } \beta\text{- и } \gamma\text{-распад}) \rightarrow ^{208}\text{Pb}$. Большое количество энергичных γ -лучей выделяется из-за последовательности распада ^{224}Ra . 85% общей энергии образуется при распаде последнего члена ряда - тантала-208 - энергия гамма-лучей 2.6 МэВ. Накопление ^{232}U неизбежно при производстве ^{233}U в ториевом энергетическом цикле, что сдерживает внедрение его в энергетику.

Необычным является то, что чётный изотоп ^{232}U имеет высокое сечение деления под действием нейтронов (для тепловых нейтронов 75 барн, резонансный интеграл 380), а также высокое сечение захвата нейтронов – 73 барна (резонансный интеграл 280).

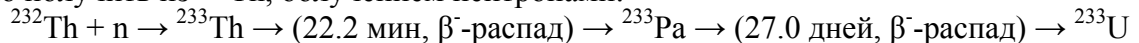
Есть и польза от ^{232}U : он часто применяется в методе радиоактивных индикаторов в химических и физических исследованиях.

U-233

^{233}U открыт Сиборгом, Гофманом и Стоутоном. Уран-233 - α -излучатель, $T=1,585 \cdot 10^5$ лет, материнские нуклиды $^{237}\text{Pu}(\alpha)$ $^{233}\text{Np}(\beta^+)$ $^{233}\text{Pa}(\beta^-)$, дочерний нуклид ^{229}Th .

Уран-233 получается в атомных реакторах из тория: ^{232}Th захватывает нейтрон и превращается в ^{233}Th , который распадается на ^{233}Pa , а затем в ^{233}U . Ядра ^{233}U (нечётный изотоп) способны как к спонтанному делению, так и к делению под действием нейтронов любых энергий, что делает его пригодным к производству как атомного оружия, так и реакторного топлива (возможно расширенное воспроизводство ядерного горючего). Уран-233 также является наиболее перспективным топливом для газофазных ядерных ракетных двигателей. Эффективное сечение деления быстрыми нейтронами 533 барн, период полураспада 1585000 лет, в природе не встречается. Критическая масса ^{233}U в три раза меньше критической массы ^{235}U (около 16 кг). ^{233}U имеет интенсивность спонтанного деления равную 720 делений/с·кг.

^{235}U можно получить из ^{232}Th , облучением нейтронами:



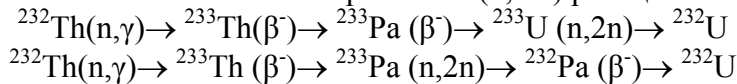
При поглощении нейтрона, ядро ^{233}U обычно делится, но изредка захватывает нейтрон, переходя в ^{234}U , хотя доля процессов неделения меньше, чем в других делящихся топливах (^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu) она остаётся малой при всех энергиях нейтронов. Отметим, что существует проект реактора на основе расплава солей, в котором протактиний физически изолируют, прежде чем он успеет поглотить нейтрон. Хотя ^{233}U , поглотив нейтрон, обычно делится, всё же он иногда сохраняет нейтрон, переходя в ^{234}U (этот процесс существенно менее вероятен, чем деление).

Наработка ^{233}U из сырья для ториевой промышленности - долгосрочная стратегия развития ядерной индустрии Индии, имеющей существенные запасы тория. Бридинг можно осуществить или в быстрых или в тепловых реакторах. Вне Индии, интерес к топливному циклу на основе тория не слишком велик, хотя мировые запасы тория в три раза превосходят запасы урана.

Помимо топлива в атомных реакторах, можно использовать ^{233}U в оружейном заряде. Хотя сейчас это делают редко. В 1955 США проверили оружейные качества ^{233}U , взорвав бомбу на его основе в операции Teapot (заварной чайник). С оружейной точки зрения ^{233}U , сравним с ^{239}Pu : его радиоактивность – 1/7 ($T=159200$ лет против 24100 лет у плутония), его критическая масса на 60% выше (16 кг против 10 кг), а скорость спонтанного деления выше в 20 раз ($6 \cdot 10^{-9}$ против $3 \cdot 10^{-10}$). Однако, но так как его удельная радиоактивность ниже, то нейтронная плотность ^{233}U в три раза выше, чем у ^{239}Pu . Создание ядерного заряда на основе ^{233}U требует больших усилий, чем на плутонии, но технологические усилия примерно те же.

Основное различие – наличие в ^{233}U примеси ^{232}U , которая затрудняет работы с ^{233}U и позволяет легко обнаружить готовое оружие.

Дело в том, что, как уже упоминалось, производство ^{233}U путём облучения тория-233 нейтронами обязательно даёт небольшие количества ^{232}U из-за паразитной ($n, 2n$) реакции на ^{233}U , или на ^{233}Pa :



Цепочка распадов ^{232}U быстро приводит к возникновению сильных γ -излучателей: ^{232}U (α , 72 л), ^{228}Th (α , 1.9 л), ^{224}Ra (α , 3.6 дн, 0.24 МэВ), ^{224}Rn (α , 55 сек, 0.54 МэВ), ^{216}Po (α , 0.15 сек), ^{212}Pb (β^- , 10.64 час), ^{212}Bi (α , 61 сек, 0.78 МэВ), ^{208}Tl (β^- , 3 мин, 2.6 МэВ), ^{208}Pb , что исключает использование при работе с ^{233}U стандартных боксов, требуя применения эффективной защиты и использования манипуляторов.

Содержание ^{232}U в оружейном ^{233}U не должно превышать 5 частей на миллион (0.0005%). В коммерческом ядерном топливном цикле наличие ^{232}U не представляет собой большого недостатка, даже желательно, поскольку это снижает возможность распространения урана для оружейных целей. Для экономии топлива, после его переработки и повторного использования уровень ^{232}U достигает 0.1-0.2%. В специально спроектированных системах этот изотоп накапливается в концентрациях 0.5-1%.

В течение первых двух лет после производства ^{233}U , содержащего ^{232}U , ^{228}Th сохраняется на постоянном уровне, находясь в равновесии с собственным распадом. В этом периоде фоновое значение γ -излучения устанавливается и стабилизируется. Поэтому первые несколько лет произведенная масса ^{233}U испускает значительное γ -излучение. Десятикилограммовая сфера ^{233}U оружейной чистоты (5 миллионных долей ^{232}U) создает фон 11 миллибэр/час на расстоянии 1 м спустя 1 месяц после производства, 110 миллибэр/ч через год, 200 миллибэр/ч через 2 года. Ежегодная предельная доза в 5 бэр превышает уже через 25 часов работы с таким материалом. Даже свежий ^{233}U (1 месяц со дня изготовления) ограничивает время сборки десятью часами в неделю. В полностью собранном оружии уровень радиации снижают поглощением корпусом заряда. В современных облегченных устройствах снижение не превышает 10 раз, создавая проблемы с безопасностью. В более тяжелых зарядах поглощение более сильное - в 100 - 1000 раз. Рефлектор из бериллия увеличивает уровень нейтронного фона: $^9\text{Be} + \gamma\text{-квант} \rightarrow ^8\text{Be} + n$. γ -лучи ^{232}U образуют характерную сигнатуру, их можно обнаружить и отследить передвижения и наличие атомного заряда. Нарбатываемый по ториевому циклу специально денатурированный ^{233}U (0.5 - 1.0% ^{232}U), создает ещё большую опасность. 10-килограммовая сфера, изготовленная из такого материала, на расстоянии 1 м через 1 месяц создает фон 11 бэр/час, 110 бэр/ч через год и 200 бэр/ч через 2 года. Контакт с такой атомной бомбой, даже при сокращении излучения в 1000 раз, ограничивается 25 часами в год. Наличие заметной доли ^{232}U в делящемся веществе делает его крайне неудобным для военного применения.

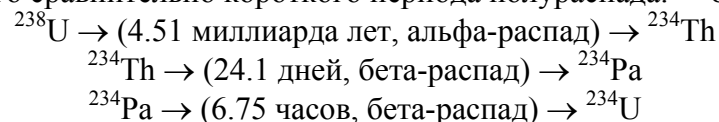
К тому же, короткий период полураспада у ^{232}U делает его очень активным источником α -частиц. ^{233}U с 1% ^{232}U имеет в три раза более сильную α -активность, чем оружейный плутоний и, соответственно, большую радиотоксичность. Эта α -активность вызывает рождение нейтронов в легких элементах заряда, представляя даже более серьезную проблему, чем реакция бериллия с γ -квантами. Для минимизации этой проблемы присутствие таких элементов как бериллий, бор, фтор, литий должно быть как можно меньшим. Наличие нейтронного фона совершенно не влияет на имплозионные системы. Для пушечных проектов требуемый уровень чистоты по легким материалам - одна часть к миллиону. Хотя такая очистка урана нетривиальная задача, она не выходит за рамки стандартных химических методов очистки.

Удельная радиоактивность ^{233}U 9.636 милликюри/г, давая α -активность (и радиотоксичность) примерно 15% от плутония. Всего 1% ^{232}U увеличивает радиоактивность до 212 милликюри/г.

Цепочка распада ^{233}U относится к нептуниевому ряду. Один из продуктов распада ^{233}U – ^{213}Bi . Висмут 213 применяют в терапии некоторых типов рака, включая острую миелоидную лейкемию и раковые образования поджелудочной железы, почек и других органов.

U-234

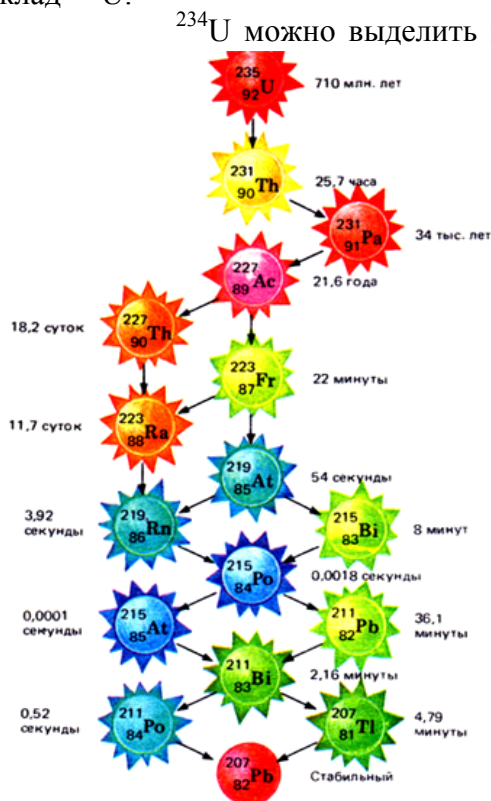
Уран-234 (уран II) входит в состав природного урана (0,0055%), $T=2,445 \cdot 10^5$ лет, α -излучатель, материнские радионуклиды: $^{238}\text{Pu}(\alpha)$, $^{234}\text{Pa}(\beta^-)$, $^{234}\text{Np}(\beta^+)$, дочерний изотоп в ^{230}Th . Содержание ^{234}U в руде очень незначительно из-за его сравнительно короткого периода полураспада. ^{234}U образуется по реакциям:



Обычно ^{234}U находится в равновесии с ^{238}U , распадаясь и образуясь с одинаковой скоростью. Однако распадающиеся атомы ^{238}U существуют некоторое время в виде тория и протактиния, поэтому могут химически или физически отделиться от руды (выщелачиваться подземными водами). Поскольку ^{234}U обладает относительно коротким временем полураспада, весь этот изотоп, находящийся в руде, образовался в

последние несколько миллионов лет. Примерно половину радиоактивности природного урана составляет вклад ^{234}U .

^{234}U можно выделить из урановой руды только методами разделения изотопов, аналогичным используемым при обогащении урана изотопом ^{235}U . Обычно ^{234}U получают ионно-обменной хроматографией старых препаратов чистого ^{238}Pu . При α -распаде ^{238}Pu получается ^{234}U , поэтому старые препараты ^{238}Pu представляют собой хорошие источники ^{234}U , тем более что ^{238}Pu является промышленным продуктом. 100 г ^{238}Pu содержат через год 776 мг ^{234}U , через 3 года - 2,2 г ^{234}U .



Концентрация ^{234}U в высокообогащенном уране довольно высока из-за предпочтительного обогащения легкими изотопами. Поскольку ^{234}U является сильным γ -излучателем, имеются ограничения на его концентрацию в уране, предназначенном для переработки в топливо. В принципе, повышенный уровень ^{234}U приемлем для современных реакторов, но подвергнутое переработке отработанное топливо содержит уже неприемлемые уровни этого изотопа.

Сечение поглощения ^{234}U тепловых нейтронов 100 барн, а для резонансного интеграла, усреднённого по различным промежуточным нейтронам 700 барн. Поэтому в реакторах на тепловых нейтронах он конвертируется в делящийся ^{235}U с большей скоростью, чем намного большее количество ^{238}U (с поперечным сечением 2,7 барн) конвертируется в ^{239}Pu . В результате, отработанное ядерное топливо содержит меньше ^{234}U , чем свежее.

U-235

Уран-235 (актиноуран) – изотоп, способный давать быстроразвивающуюся цепную реакцию деления. Открыт Демпстером (Arthur Jeffrey Dempster) в 1935.

Это – первый изотоп, на котором была открыта реакция вынужденного деления ядер под действием нейтронов. Поглощая нейтрон, ^{235}U переходит в ^{236}U , который делится на две части, выделяя энергию и испуская несколько нейтронов. Делящийся нейтронами любых энергий, способный к самопроизвольному делению, изотоп ^{235}U входит в состав природного урана (0,72%), α -излучатель (энергия 4.679 МэВ), $T=7,038 \cdot 10^8$ лет, материнские нуклиды ^{235}Pa , ^{235}Np и ^{239}Pu , дочерний - ^{231}Th .

Интенсивность спонтанного деления ^{235}U 0.16 делений/с.кг. При делении одного ядра ^{235}U выделяется 200 МэВ энергии= $3,2 \cdot 10^{-11}$ Дж, т.е. 18 ТДж/моль=77 ТДж/кг. Однако 5% этой энергии уносится виртуально недектируемыми нейтронами. Ядерное сечение тепловыми нейтронами составляет примерно 1000 барн, а быстрыми нейтронами – около 1 барна.

Чистая 60-килограммовая масса ^{235}U производит всего 9.6 делений/с, делая достаточно простой для изготовления атомной бомбы по пушечной схеме. ^{238}U создает в 35 раз больше нейтронов на килограмм, так что даже маленький процент этого изотопа поднимает этот показатель в несколько раз. ^{234}U создает в 22 раза больше нейтронов и имеет похожее с ^{238}U нежелательное действие. Удельная активность ^{235}U всего 2.1 микрокури/г; загрязнение его 0.8% ^{234}U поднимают ее до 51 микрокури/г. Критическая масса оружейного урана. (93,5% ^{235}U) в водных растворах составляет менее 1 кг, для открытого шара – около 50 кг, для шара с отражателем – 15 – 23 кг.

В природном уране только один, относительно редкий, изотоп подходит для изготовления ядра атомной бомбы или поддержания реакции в энергетическом реакторе. Степень обогащения по ^{235}U в ядерном топливе для АЭС колеблется в пределах 2-4.5%, для оружейного использования - минимум 80%, а более предпочтительно 90%. В США ^{235}U оружейного качества обогащен до 93.5% (промышленность способна выдать 97.65%). Такой уран используется в реакторах для военно-морского флота.

Замечание. Уран с содержанием ^{235}U более 85% называется оружейным ураном, с содержанием более 20% и менее 85% - ураном, годным к оружейному применению, поскольку из него можно приготовить «плохую» (неэффективную бомбу). Но из него можно изготовить и «хорошую» бомбу, если применить имплозию, нейтронные отражатели и некоторые дополненные ухищрения. К счастью, реализовать такие ухищрения на практике пока могут только 2-3 страны в мире. Сейчас, бомбы из урана, по-видимому, нигде не производятся (плутоний вытеснил уран из ядерного оружия), но перспективы урана-235 сохраняются благодаря простоте пушечной схемы урановой бомбы и возможности расширенного производства таких бомб при неожиданно возникшей необходимости.

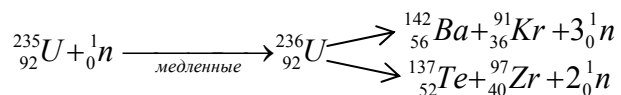
Будучи более легким, ^{234}U пропорционально обогащается даже ещё в большей степени, чем ^{235}U во всех процессах разделения природных изотопов урана, основанных на разнице в массах, что представляет

определённую проблему при производстве зарядов атомных бомб. Высокообогащенный ^{235}U обычно содержит 1.5-2.0% ^{234}U .

Деление ^{235}U используется в атомном оружии, для производства энергии и для синтеза важных актинидов. Уран природного состава используется в ядерных реакторах для производства нейтронов. Цепная реакция поддерживается благодаря избытку нейтронов, образующихся при делении ^{235}U , в то же время избыточные нейтроны, невостребованные цепной реакцией, захватываются другим природным изотопом, ^{238}U , что приводит к получению плутония, также способного делиться под действием нейтронов.

U-236

Встречается в природе в примесных количествах, α -излучатель, $T=2,3415 \cdot 10^7$ лет, распадается на ^{232}Th . Образуется при бомбардировке нейтронами ^{235}U , затем делится на изотоп бария и изотоп криптона с выделением двух нейтронов, гамма-лучей и высвобождением энергии:



В незначительных количествах входит в состав свежего топлива; накапливается при облучении урана нейтронами в реакторе, и потому используется как «сигнализатор» отработанного уранового ядерного топлива. ^{236}U образуется как побочный продукт при сепарации изотопов методом газовой диффузии в случае регенерации использованного ядерного горючего. Этот изотоп имеет определённое значение как материал для мишени в ядерных реакторах. При использовании рециклированного (переработанного) урана в атомном реакторе возникает важное отличие по сравнению с использованием природного урана. Выделенный из ОЯТ уран содержит изотоп ^{236}U (0,5%), который при его использовании в свежем топливе стимулирует наработку изотопа ^{238}Pu . Это приводит к ухудшению качества энергетического плутония, но может быть положительным фактором в контексте проблемы ядерного нераспространения.

Образующийся в энергетическом реакторе ^{236}U - нейтронный яд, его присутствие в ядерном топливе приходится компенсировать более высоким уровнем обогащения ^{235}U .

U-237

^{237}U , бета-излучатель, часто применяется в методе радиоактивных индикаторов в химических и физических исследованиях.

U-238

Уран-238 (уран I) - делящийся нейтронами высоких энергий (более 1 МэВ), способный к самопроизвольному делению, составляет основу природного урана (99,27%), α -излучатель, $T=4,468 \cdot 10^9$ лет, непосредственно распадается на ^{234}Th , образует ряд генетически связанных радионуклидов, и через 18 продуктов превращается в ^{206}Pb . Постоянная скорость распада ряда даёт возможность использования отношения концентраций материнского нуклида к дочернему в радиометрическом датировании. Период полураспада урана-238 по спонтанному делению точно не установлен, но он очень большой – порядка 10^{16} лет, так что вероятность деления по отношению к основному процессу - испусканию альфа-частицы - составляет всего 10^{-7} . Один килограмм урана даёт всего 10 спонтанных делений в секунду, а за это же время

α -частицы излучают 20 миллионов ядер. Материнские нуклиды: $^{242}\text{Pu}(\alpha)$, $^{238}\text{Pa}(\beta^-)$ ^{234}Th , дочерний - ^{234}Th .

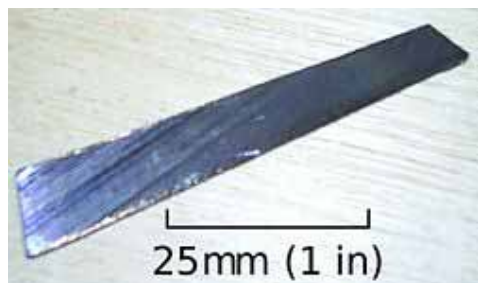


Рис. 6. Образец урана-238 весом 10 г.

Хотя уран-238 не может быть использован как первичный делящийся материал, из-за высокой энергии нейтронов, необходимых для его деления, он занимает важное место в ядерной отрасли. Имея высокую плотность и атомный вес, ^{238}U пригоден для изготовления из него оболочек заряда/рефлектора в атомной и водородной бомбах. Тот факт, что он делится быстрыми нейтронами, увеличивает энерговыход заряда: косвенно, размножением отраженных нейтронов или непосредственно при делении ядер оболочки заряда быстрыми нейтронами (при синтезе). Примерно 40% нейтронов, образованных при делении и все нейтроны синтеза обладают достаточными для деления ^{238}U энергиями. ^{238}U имеет интенсивность спонтанного деления в 35 раз более высокую, чем ^{235}U , 5.51 делений/с.кг. Это делает невозможным применение его в качестве оболочки заряда/рефлектора в бомбах пушечной схемы, ибо подходящая его масса (200-300 кг) создаст слишком высокий нейтронный фон. Чистый ^{238}U имеет удельную радиоактивность 0.333 микрокюри/г. Важная область применения этого изотопа урана -

производство ^{239}Pu . Плутоний образуется в ходе нескольких реакций, начинающихся после захвата атомом ^{238}U нейтрона. Любое реакторное топливо, содержащее природный или частично обогащенный по 235-му изотопу уран, после окончания топливного цикла содержит в себе определенную долю плутония.

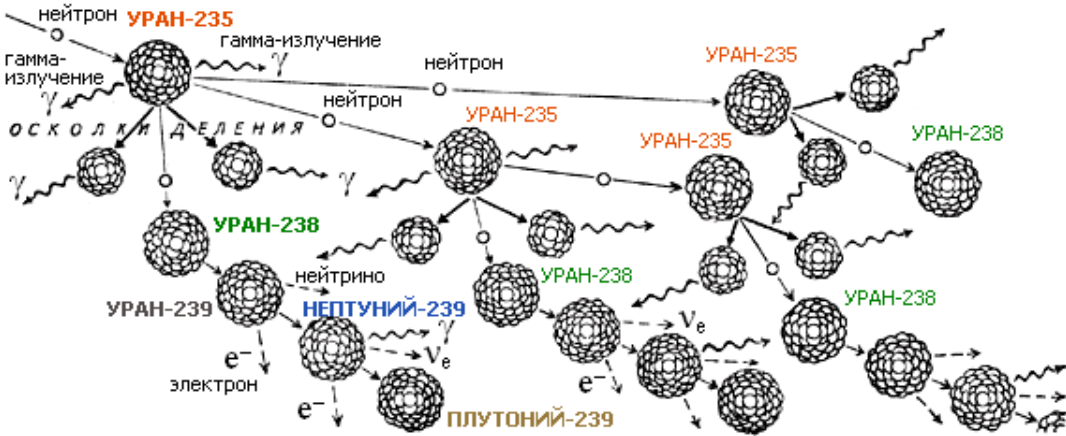


Рис. 7. Ядерные процессы при цепном делении урана.

Уран, получаемый из переработанного уранового топлива, помимо ^{238}U содержит довольно большие количества ^{236}U и все изотопы от ^{232}U до ^{238}U за исключением ^{237}U .

Ядерные свойства некоторых изотопов урана допускают возможность снятия гамма-резонансных (мёссбауэровских) спектров. При этом изотопы ^{234}U , ^{236}U и ^{238}U используют в качестве поглотителей, а их материнские нуклиды ^{238}Pu , ^{240}Pu и ^{242}Pu - в качестве источников. Валентные переходы из состояния 2^+ в 0^+ подходят для проведения исследования по ядерному гамма-резонансу. Характеристики этих состояний приведены в **Табл. .**

Табл. 11. Ядерные свойства чистых изотопов урана и их материнских источников – изотопов плутония.

Изотоп	Энергия	Время	Суммарный	Материнский	Время	Удельная
урана	состояния,	жизни	коэффициент	изотоп	жизни	активность
	2^+ , кэВ	состояния	превращения	(источник)	источника,	мКи/мг
		2^+ , нс			лет	
^{234}U	43,5	0,27	780	^{238}Pu	87,74	17,12
^{236}U	45,3	0,23	607	^{240}Pu	6,55.103	0,24
^{238}U	44,7	0,23	660	^{242}Pu	3,763.105	3,94.10-3

Обедненный уран.

После извлечения ^{235}U из природного урана, оставшийся материал носит название «обедненный уран», т.к. он обеднен изотопам ^{235}U и ^{234}U . Уменьшенное содержание ^{234}U (порядка 0,001%) снижает радиоактивность почти вдвое по сравнению с природным ураном, при этом уменьшение содержания ^{235}U практически не сказывается на радиоактивности обеднённого урана.

В мире практически весь обеднённый уран хранится в виде гексафторида. США располагают 560000 тонн обедненного гексафторида урана (UF_6) на трех газодиффузионных обогащительных производствах, в России – сотни тысяч тонн. Обедненный уран в два раза менее радиоактивен, чем природный уран, в основном за счет удаления из него ^{234}U . Из-за того, что основное использование урана - производство энергии, на атомных реакторах тепловыми нейтронами, обедненный уран бесполезный продукт с низкой экономическое ценностью.

С точки зрения безопасности, общепринято переводить газообразный гексафторид обеднённого урана в оксид урана, который является твердым веществом. Оксид урана либо подлежит захоронению, как вид радиоактивных отходов, либо может быть использован в реакторах на быстрых нейтронах для наработки плутония.

Решение о способе утилизации оксида урана зависит от того, как та или иная страна рассматривает обедненный уран: как радиоактивные отходы, подлежащие захоронению, или как материал, пригодный для дальнейшего использования. Например, в США обедненный уран до недавнего времени рассматривался как сырье для дальнейшего использования. Но с 2005 года такая точка зрения начала меняться и сейчас в США возможно захоронение обедненного оксида урана. Во Франции обедненный уран не рассматривается как

радиоактивные отходы, но предполагается к хранению в форме оксида урана. В России руководство Федерального агентства по атомной энергии считает отвалный гексафторид урана ценным материалом, не подлежащим захоронению. Начаты работы по созданию промышленной установки по переводу отвалного гексафторида урана в оксид урана. Получаемые оксиды урана предполагается хранить длительное время для дальнейшего их использования в реакторах на быстрых нейтронах или дообогащение его ^{235}U с последующим сжиганием в тепловых реакторах.

Нахождение путей использования обедненного урана представляет собой большую проблему для обогатительных предприятий. В основном его использование связано с большой плотностью урана и относительно низкой его стоимостью. Две важнейшие сферы использования обедненного урана: в качестве радиационной защиты и как балластной массы в аэрокосмических применениях, таких как рулевые поверхности летательных аппаратов. В каждом самолете Боинг-747 содержится 1500 кг обедненного урана для этих целей. Обедненный уран в значительной степени применяется при бурении нефтяных скважин в виде ударных штанг (при канатном бурении), его вес погружает инструмент в скважины, наполненные буровым раствором. Этот материал применяется в высокоскоростных роторах гироскопов, больших маховиках, как балласт в космических спускаемых аппаратах и гоночных яхтах.

Но самое известное применение урана - в качестве сердечников для бронебойных снарядов. При определенном сплаве с другими металлами и термической обработке (сплавление с 2% Мо или 0.75% Ti, быстрая закалка разогретого до 850° металла в воде или масле, дальнейшее выдерживание при 450° 5 часов) металлический уран становится тверже и прочнее стали (прочность на разрыв > 1600 МПа). В сочетании с большой плотностью, это делает закаленный уран чрезвычайно эффективным для пробивания брони, аналогичным по эффективности существенно более дорогому монокристаллическому вольфраму. Процесс разрушения брони сопровождается измельчением в пыль основной части урана, проникновением пыли внутрь защищенного объекта и воспламенением его там. 300 тонн обедненного урана остались на поле боя во время Бури в Пустыне (по большей части это остатки снарядов 30-мм пушки GAU-8 штурмовых самолетов А-10, каждый снаряд содержит 272 г уранового сплава). Обедненный уран используется в танковой броне, например, танка М-1 "Абрамс" (США).

3. УРАН В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ

3.1 Распространённость урана

Уран широко распространён в природе; в значительных концентрациях он обнаружен во многих горных породах, в океанах, а также в лунных породах и метеоритах. В земной коре его больше, чем серебра, висмута, кадмия или ртути (по распространённости он занимает 38-е место), но он находится главным образом в рассеянном состоянии.

Имеется ряд причин для предположения, что большая часть урана концентрируется в земной коре, а не распределена равномерно по всей массе нашей планеты. Земля постоянно излучает тепло, выделяющееся при распаде урана, тория и ^{40}K . Если бы в Земле присутствовал однородно распределённый уран с такой большой концентрацией как $2 \cdot 10^{-4}$, то количество выделяемого тепла было бы достаточным для непрерывного повышения температуры Земли. Однако, геологические данные свидетельствуют, что температура земной поверхности никогда не имела значительных колебаний. На основе расчёта теплового баланса Земли в земной коре находится от 35 до 100% всего урана, а среднее его содержание в мантии Земли плюс земной коре изменяется от $1,6 \cdot 10^{-6}$ до $5,2 \cdot 10^{-6}\%$ в зависимости от модели расчётов. Приведённый интервал абсолютной распространённости урана согласуется с оценками для звёздного нуклеосинтеза. Установлено также заметное обогащение урана в породах земной коры, особенно в большинстве кислых пород, входящих в состав континентов. Этот вывод подтверждается кристаллографическими данными, указывающими, что уран не может включаться в кристаллические решётки силюносных пород, расположенных на больших глубинах.

Уран – характерный элемент для гранитного слоя и осадочной оболочки земной коры. Среднее содержание урана в земной коре (кларк) $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе (2-4 ppm в зависимости от региона), в кислых изверженных породах $3,5 \cdot 10^{-4}\%$, в глинах и сланцах $3,2 \cdot 10^{-4}\%$, в основных породах $5 \cdot 10^{-5}\%$, в ультраосновных породах мантии $3 \cdot 10^{-7}\%$. Количество урана в слое литосферы толщиной 20 км оценивают в $1,3 \cdot 10^{14}$ т. Он входит в состав всех пород, слагающих земную кору, а также присутствует в природных водах и живых организмах. Мощных месторождений не образует. Основная масса урана содержится в кислых, с высоким содержанием кремния, породах. Наименьшая концентрация урана имеет место в ультраосновных породах, максимальная – в осадочных породах (фосфоритах и углистых сланцах). В океанах содержится 10^{10} т урана. Концентрация урана в почвах варьируется в интервале 0,7 – 11 ppm (15 ppm в сельскохозяйственных почвах, удобряемых фосфорными удобрениями), в морской воде 0,003 ppm.

Кларки урана в горных породах

Магматические породы

ультраосновные	$0,003 \cdot 10^{-4}$
основные	$0,5 \cdot 10^{-4}$
средние	$1,8 \cdot 10^{-4}$
кислые	$3,5 \cdot 10^{-4}$
щелочные	до $80 \cdot 10^{-4}$

Осадочные породы

известняки	$1,3 \cdot 10^{-4}$
песчаники	$2,0 \cdot 10^{-4}$
глинистые сланцы	$3,4 \cdot 10^{-4}$
углистые сланцы	$1,4-80 \cdot 10^{-4}$
фосфориты	$245 \cdot 10^{-4}$

Некоторые типичные концентрации урана в различных средах приведены в Табл. 12 (ppm - промилле, одна миллионная часть).

Табл. 12. Концентрация урана в различных природных средах

Богатые руды (Канада) – 20%U	200000 ppm U
Средние руды – 2%U	20000 ppm U
Бедные руды – 0,1%U	1000 ppm U
Очень бедные руды (Намибия)– 0,01%U	100 ppm U
Гранит	4 ppm U
Континентальные разломы	2,8 ppm U
Скальные породы	2 ppm U
Среднее количество в земной коре	1.4 ppm U
Морская вода	0.003 ppm U

Табл. 13. Среднее содержание урана в почвах по сравнению с составом литосферы.

	В атомн. %	В вес. %
В литосфере	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
В почвах	$9 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$

При кристаллизации магматических пород уран отжимается в остаточный расплав и сосредотачивается в акцессорных минералах. Близость ионного радиуса U^{4+} к ионным радиусам Th, Ca, PЗЭ определяет широкий спектр изоморфных замещений урана в ториево-редкоземельных минералах. В гидротермальном процессе уран активно мигрирует в виде уран-карбонатных комплексов. При понижении окислительно-восстановительного потенциала растворов, падении парциального давления углекислоты, изменении pH растворов происходит разрушение этих комплексов и выпадение урана в виде минеральных фаз. Температурные интервалы образования гидротермальных урановых минералов оценивается в $100-220^{\circ}$, иногда $300-350^{\circ}$. Процессы метаморфизма от амфиболитовой до гранулитовой фракции обычно сопровождаются выносом урана. При ультраметаморфизме возможен его некоторый привнос. В экзогенных процессах уран способен мигрировать в кислородсодержащих водах и переходить в твердую фазу при смене окислительно-восстановительной обстановки (геохимический барьер).

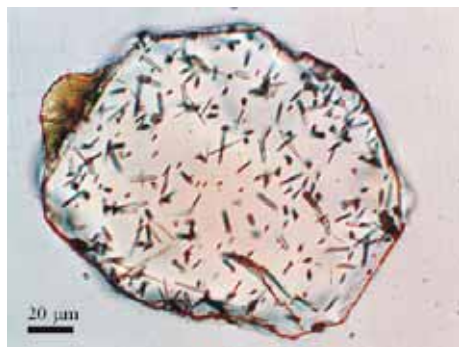


Рис. 8. Треки спонтанного деления урана (^{238}U) в природном кристалле апатита, увеличенные путем химического травления HNO_3 . Прямое доказательство спонтанного деления урана – основа трекового метода датирования минералов.

Уран энергично мигрирует в холодных и горячих, нейтральных и щелочных водах в форме простых и комплексных ионов, особенно в форме карбонатных комплексов. Важную роль в геохимии урана играют окислительно-восстановительные реакции, поскольку соединения урана хорошо растворимы в водах с окислительной средой и плохо растворимы в водах с восстановительной средой (например, сероводородных).

Вода океанов, содержащая 3,5% солей, имеет около $2 \cdot 10^{-6}$ гU/л ($2 \cdot 10^{-9}$ г/г). Полное содержание урана в океанах составляет $4 \cdot 10^9$ т, или 0,003 вес.% количества его в земной коре. В морской воде содержание урана находится в пределах $0,36 \cdot 10^{-6}$ – $2,3 \cdot 10^{-6}$ г/л. При содержании в океанической воде карбонат-иона больше чем $n \cdot 10^{-6}$ н. ($pH > 7,5$ при $P_{CO_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ атм). Уран находится в океанической воде в виде комплекса $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. В этом состоянии он не способен в значительных количествах переходить в донные отложения. При содержании карбонатного иона в океанической воде, меньшем $n \cdot 10^{-6}$ н. ($pH < 7,5$ при $P_{CO_2} = 5 \cdot 10^{-4}$ атм), уран находится в океанической воде в форме продуктов гидролиза, адсорбированных на кремний содержащих коллоидных частицах. При этом уран уходит на дно со скоростью, определяемой скоростью седиментации частиц, на которых он адсорбирован. В поверхностном слое Баренцева моря концентрация урана равна $1,6 \cdot 10^{-6}$ г/л, Чёрного моря - $2,9 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Концентрация урана в водах рек европейской части России находится в пределах $(0,15-3,3) \cdot 10^{-6}$ г/л, в реках азиатской части России $(0,2-10,0) \cdot 10^{-6}$ г/л, В озёрах России концентрация урана находится в пределах $(0,15-15,2) \cdot 10^{-6}$ г/л, а концентрация урана некоторых подземных водах России, не связанных с урановыми месторождениями, - в пределах $(0,2-120) \cdot 10^{-6}$ г/л.

В ходе геологической истории содержание урана в земной коре уменьшилось за счёт радиоактивного распада; с этим процессом связано накопление в земной коре атомов Pb и He. Радиоактивный распад урана играет важную роль в энергетике земной коры, являясь существенным источником глубинного тепла. Из-за большого периода полураспада, урановое тепло выделяется медленно, но оно существенно подогревает Землю (в основном – её верхний слой).

3.2 Минералы урана

В свободном виде уран в земле не встречается. Известно 100 минералов урана с содержанием U более 1%. Примерно в одной трети этих минералов уран четырёхвалентен, в остальных – шестивалентен. 15 из этих урановых минералов являются простыми оксидами или гидроксидами, 20 – комплексными титанатами и ниобатами, 14 – силикатами, 17 – фосфатами, 10 – карбонатами, 6 – сульфатами, 8 – ванадатами, 8 – арсенатами. Неопределённые формы урановых соединений встречаются в некоторых углистых сланцах морского происхождения, лигните и угле, а также в межзёрновых плёнках в изверженных породах. Промышленное значение имеют 15 минералов урана.

Табл. 14. Важнейшие урановые минералы

Название	Формула	Содержание урана, %
Уранинит	$(U,Th)O_{2x}$	62-85
Настуран	UO_{2x}	52-76
Урановые черни	UO_{2x}	11-53
Коффинит	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	60-70
Браннерит	$(U,Th)Ti_2O_6$	35-50
Отенит	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	48-54
Уранофан	$Ca[UO_2(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$	55-58
Карнотит	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$	52-66
Торбернит	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$	48
Тюямунит	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 80H_2O$	57-65
Казалит	$Pb[UO_2 SiO_4] \cdot H_2O$	42-50
Нингиоит	$CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	20-30
Цейнерит	$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	55
Давидит	$(Fe,Ce,U)(Ti,Fe,V,Cr)_3(O,OH)_7$	1-7

В некоторых типах месторождений основным носителем урана является ураноносный фторапатит, в котором уран изоморфно замещает кальций.

Главные урановые минералы в крупных рудных месторождениях представлены оксидами (урановая смолка, уранинит, коффинит), ванадатами (карнотит и тюямунит) и комплексными титанатами (браннерит и давидит). Промышленное значение имеют также титанаты, например, браннерит UTi_2O_6 , силикаты - коффинит $U[SiO_4]_{1-x}(OH)_{4x}$, танталониобаты и гидритированные фосфаты и арсенаты уранила - урановые слюдки. Уран не встречается в природе как самородный элемент. Вследствие того, что уран может находиться в нескольких стадиях окисления, он встречается в весьма разнообразной геологической обстановке.

Минералы урана делят на первичные, образовавшиеся при формировании земной коры, и вторичные – те, что образовались на более поздних стадиях ее развития под действием тех или иных природных факторов. Урановые минералы образуются на всех стадиях эндогенного минералообразования.



Рис. 9. Слева – образец урановой смолки, справа – друза кристаллов жёлтого отунита.



Рис. 10. Кристаллы уранинита.



Рис. 11. Канадский уранинит (слева – месторождение Онтарио, справа – район Большого Медвежьего озера).

Табл. 15. Некоторые минералы урана.

Важнейшие урановые минералы		
Название	Формула	Содержание урана, %
Уранинит	$(U, Th)O_{2x}$	62-85
Настуран	UO_{2x}	52-76
Урановые черни	UO_{2x}	11-53
Коффинит	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	60-70
Браннерит	$(U, Th)Ti_2O_6$	35-50
Отенит	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	48-54
Уранофан	$Ca[UO_2(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$	55-58
Карнотит	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$	52-66
Торбернит	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$	48
Тюямунит	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 80H_2O$	57-65
Казалит	$Pb[UO_2 SiO_4] \cdot H_2O$	42-50
Нингиоит	$CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	20-30
Цейнерит	$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	55
Давидит	$(Fe, Ce, U)(Ti, Fe, V, Cr)_3(O, OH)_7$	1-7

Концентрации урана, превышающие в 10 раз среднее содержание урана в земной коре, т.е. 0,003%, образуются в результате магматической деятельности и процессов седиментации, а также в результате процессов рудообразования. Повсеместное присутствие урана объясняется его физическими и химическими свойствами, в частности, многовалентностью, большим атомным радиусом, высокой химической активностью, относительной растворимостью его шестивалентных соединений в водных растворах и его относительно большим распространением по сравнению с некоторыми другими металлами. Эти свойства дают урану возможность образовывать соединения со многими другими элементами, входить в структуру большого количества разнообразных минералов, принимать участие в образовании многих пород и минералов различного происхождения и состава. Свойства, которые обуславливают широкое распространение урана в природе, вызывают в то же время его распыление, поэтому концентрации урана не так велики, как концентрации других столь же распространённых, но менее активных металлов, например свинца и молибдена.

Минералы подразделяются на соединения 4-валентного и 6 – валентного урана (соли уранила). Минералы группы U^{4+} (всегда содержащие некоторое количество U^{6+}) представлены оксидом урана UO_2 – уранинитом и его силикатом - $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ - коффинитом. Уранинит UO_2 и настуран U_3O_8 – одна минеральная фаза переменного состава UO_x , где x изменяется от 2 до 2,6. Обманкой этот минерал называют за переменчивость цвета: темно-серый, черный, зеленовато-черный. А смолкой – за то, что его зерна действительно похожи на капли застывшей смолы. Настуран (разновидность уранинита) и коффинит - главные промышленные минералы гидротермальных и экзогенных месторождений урана; уранинит, кроме того, встречается в пегматитах и альбититах. Порошковатые оксиды (урановые черни) и гидрооксиды урана образуют существенные скопления в зонах окисления различных урановых месторождений. Титанаты урана (бранерит UTi_2O_6 и др.) известны в пегматитах, а также в некоторых гидротермальных месторождениях. Вторая группа объединяет минералы, содержащие U^{6+} , это гидроксиды (беккерелит $3UO_3 \cdot 3H_2O$, кюриит $2PbO \cdot 5H_2O_3 \cdot 5H_2O$), силикаты (уранофан $Ca(H_2O)_2U_2O_4(SiO_4) \cdot 3H_2O$, казалит $Pb [UO_2][SiO_4] \cdot H_2O$), фосфаты (отенит $Ca [UO_2]_2[PO_4]_2 \cdot 8H_2O$, торбернит $Cu[UO_2]_2[PO_4]_2 \cdot 12H_2O$), арсенаты (цейнерит $Cu [UO_2]_2[HSO_4]_2 \cdot 12H_2O$), ванадаты (карнотит $K_2[UO_2][VO_4]_2 \cdot 3H_2O$), молибдаты (иригинит), сульфаты (уранопилит), карбонаты (ураноталит); все они распространены в зонах окисления урановых месторождений.



На **Рис. 12-14** представлены фотографии некоторых урановых минералов.

Урановые слюдки - группа минералов, водных фосфатов и арсенатов уранила $(\text{UO}_2)^{2+}$, для которых характерна хорошо выраженная слюдоподобная спайность в одном направлении и пластинчатая форма кристаллов. Общая формула $\text{A}(\text{UO}_2)_2(\text{XO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{A} - \text{H}_3\text{O}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Cu}, \text{Mg}$ и др., а $\text{X} - \text{P}$ или As . Содержит 30 минеральных видов, главные минералы – торбернит и отенит. В основе кристаллической структуры – слои, состоящие из дискретных уранильных групп $(\text{UO}_2)^{2+}$ и фосфатных или арсенатных тетраэдров $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$; между слоями находятся катионы A , координированные молекулами воды. По степени гидратности слюдки подразделяются на основные формы с $n = 8$ и больше (ряд торбернита) и метаформы с $n = 8$ и меньше (ряд метаторбернита). Основные формы легко теряют часть воды, переходя в метаформы. Преобладающая окраска жёлтая, зелёная, реже розовая (слюдки с Co и Mn). Перламутровый блеск, твёрдость 2–2,5 и плотность 3200–3600 кг/м^3 . Слюдки, не содержащие $\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Co}, \text{Mn}$, отличаются сильной люминесценцией. Радиоактивны; легко растворяются в кислотах. Гипергенные минералы, особенно характерные для зоны окисления урано-сульфидных месторождений. Входят в состав урановых руд.



Рис. 12. Слева – настуран, справа – гуммит.

Уранинит – массивный минерал, смоляного вида, имеющий шаровидную или чашеобразную поверхность, образован смесью $\text{UO}_2, \text{UO}_3, \text{PbO}$ с примесью $\text{Ra}, \text{Th}, \text{Ce}, \text{La}$ или Er . (Сам минерал - диоксид урана UO_2 , но в рудах часть урана окислена до U^{6+} , состав некоторых разновидностей - вторичных продуктов типа урановых черней - приближаются к U_3O_8 . В руде содержит многочисленные, но в незначительном количестве, примеси других элементов, а радиогенный свинец, торий, иттрий и лантаноиды - до 20% и более. Характерно присутствие радия и гелия. Различают две разновидности первичного уранинита: кристаллическую - собственно уранинит - и более распространенную плотную, аморфную - настуран (синоним - урановая смолка, или смоляная обманка). Кристаллизуется в кубической сингонии, образуя кристаллы в форме кубов, реже в комбинации с ромбододекаэдром или октаэдром. Более обычны массивные сплошные агрегаты. Для настурана характерны плотные колломорфные выделения, почковидные и тонкосферолитовые агрегаты; для урановых черней - сажистые и порошковатые налеты и примазки, землистые массы. Образует плотные массы, выполняющие прожилки, и имеет шаровидную или чашеобразную поверхность. Очень редко кристаллизуется в форме октаэдров или кубов. Цвет черный, блеск смоляной, цвет черты черный с буроватым или зеленоватым оттенком. Обычно непрозрачен, излом раковистый, спайность отсутствует, твёрдость 6-7, плотность чистого свежего уранинита 10,6. Перед паяльной трубкой не плавится. Порошок, смешанный с содой, при прокаливании на древесном угле дает желтый налет. Разлагается в горячей концентрированной азотной кислоте. Кристаллический уранинит встречается как аксессуарный минерал в гранитах и в гранитных пегматитах, где иногда образует крупные кристаллы. Он может присутствовать также в грейзенах с вольфрамитом и молибденитом. В гидротермальных месторождениях, тем более в крупных скоплениях, редок (Шинколобве, Конго). Напротив, настуран - типичный минерал гидротермальных жил; он характерен также для гидротермально-метаморфогенных месторождений - золото- и ураноносных конгломератов типа Витватерсранда (Трансвааль, ЮАР), инфильтрационных пластообразных месторождений типа плато Колорадо (США) и экзогенных: осадочных (в том числе связанных с угленосными отложениями) и эпигенетических (в зонах пластового окисления типа Уч-Кудука в западном Узбекистане). Крупнейшие в мире запасы настуранных руд сосредоточены в Канаде, Австралии и ЮАР; за ними следуют Конго, Намибия, США (Мэрисвейл, Юта; плато Колорадо) и пограничный район Германии и Чехии (Рудные горы), а также Украина и Казахстан. В России уранинит в пегматитах известен в Карело-Кольском регионе, настуран - в гидротермальных месторождениях в Забайкалье. Ранее использовался для приготовления урановых красителей, позднее - для извлечения радия при изготовлении лечебных препаратов, в настоящее время является важнейшим сырьем для получения атомной энергии. Широко применяется в биологии, медицине, металлургии и других отраслях промышленности. Уранинит и особенно настуран - главные рудные минералы урана. Вплоть до 1940 уранинит добывали (главным образом из пегматитов) в первую очередь с целью извлечения радия. Во время Второй мировой войны и особенно в послевоенный период уранинит, настуран и другие радиоактивные руды стали разрабатывать как сырье для атомной энергетики и производства ядерного оружия.

Настуран (от греч. *nast-* уплотнённый и лат. *uranium* – уран, в сочетании с химическим составом, синонимы названы по смоляному блеску), урановая смоляная руда, урановая обманка, разновидность уранинита. Обычно настурани приписывают формулу U_3O_8 , но в действительности состав настурана переменен, и более точной представляется

формула $\text{UO}_{2,25}$. Обманкой этот минерал называют за переменчивость цвета: темно-серый, черный, зеленовато-черный. А смолкой – за то, что его зерна действительно похожи на капли застывшей смолы. Представляет собой массивные агрегаты, содержащие переменные количества UO_3 (преобладает) и UO^2 . В виде примесей содержит радиогенный свинец, Са, иногда редкоземельные элементы иттриевой подгруппы, а также H_2O (до 2-3%). Кристаллическая структура соответствует ураниниту, однако при преимущественном содержании UO_3 переходит в рентгеноаморфное состояние. Цвет чёрный со смоляным блеском, непрозрачен. Твёрдость по минералогической шкале 4-6; плотность 6000 - 9200 кг/м³. Очень сильно радиоактивен. Один из наиболее распространённых минералов U. Образуется в рудных месторождениях сложного гидротермального типа, в ассоциации с минералами Sn и W, а также с арсенидами и сульфоарсенидами кобальта, никеля, железа, сульфидами меди, свинца, висмута, серебра и др. В ураново-железорудных месторождениях ассоциирует с гематитом, магнетитом и др. Известен также в месторождениях осадочного типа, в конгломератах, где обычно присутствуют и порошковидные, землистые агрегаты - так называемая урановая чернь. Один из основных промышленных минералов в урановых рудах.

Торбернит (медный уранит, урановая слюдка), $\text{Cu}(\text{UO}_2)[\text{PO}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, назван в честь Торберна Олофа Бергмана – шведского химика и минералога. Сингония тетрагональная, тонкопластинчатые, листоватые кристаллы, нередко землистые массы, почти всегда в сростании с отенитом, блеск стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый. Хрупок. Твёрдость 2 - 2,5. Удельный вес 3,3 - 3,6. Цвет травяно-зеленый или изумрудно-зеленый (более густой, чем у отенита). Блеск перламутровый. Просвечивает. Двойное лучепреломление отрицательное. Сплавляется в черный королек. Растворяется в HNO_3 , при добавлении аммиака раствор окрашивается в синий цвет (присутствие меди), при этом выпадает желтый осадок. Месторождения: ЮАР, Волк-Остров на Онежском озере и др.

Отунит (отенит, аутунит), $\text{Ca}[\text{UO}_2/\text{PO}_4]_2 \cdot (12-10)\text{H}_2\text{O}$, назван по городу Отен, Франция. Сильно радиоактивный минерал (из-за наличия актиния и полония), урановая руда. Тонкопластинчатые кристаллы, слюдоподобные массы. Сингония тетрагональная. Цвет зеленовато-желтый, лимонно-желтый, серо-желтый. Плавится при сильном дутье в черный шарик. В закрытой стеклянной трубочке интенсивно выделяет кристаллизационную воду. Растворим в HCl , раствор окрашивается в зеленый цвет. Встречается в зонах окисления урановых месторождений и часто в трещинах в гранитах и гранитных пегматитах. Месторождения: в гранитах Кирхберг, Шварценберг, на урановых месторождениях Шнеберг, Ауэ, Иоганнсбургенштадт и в других районах саксонских Рудных гор (ГДР); департамент Сона и Луара (Франция); Редрут в Корнуэлле (Англия); в пегматитах Мадагаскара и др.

Тюямунит - $\text{Ca}[\text{UO}_2]_2[\text{VO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Сингония ромбическая; распространен в тонкочешуйчатых землистых массах. Наблюдается также в виде налетов и корочек в полостях. Цвет яркожелтый (канареечный), иногда с зеленоватым или оранжевым оттенком. Блеск сильный, на плоскостях спайности перламутровый. Твердость 1. Хрупок. Уд. вес 3,68. Сильно радиоактивен. От урановых слюдок другого состава отличим лишь по данным химических реакций и оптическим константам. Легко плавится. С бурой дает ясную реакцию на уран (в отсутствии меди). В кислотах легко растворяется. Реакция с перекисью водорода на ванадий. Вместе с другими минералами экзогенного происхождения встречается в приповерхностных частях месторождений уран-содержащих минералов. Встречен в ряде мест обычно в виде землистых скоплений в ассоциации с гипсом в трещинках среди осадочных пород, содержащих органические остатки. Основное месторождение - ванадиеносные песчаники Колорадо (США).



Карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Название в честь французского горного инженера и химика М.А. Карно. Сингония ромбическая, моноклинная. Обычно наблюдается в порошковатых массах и в виде налетов. Цвет ярко-жёлтый или зеленовато-жёлтый. Блеск сильный, на плоскостях спайности перламутровый. Твердость 2-2,5. Хрупок. Уд. вес 4,46.

Сильно радиоактивен.. Во многом похож на тюямунит. Отличим по оптическим константам. Легко сплавляется в черный шарик, окрашивая пламя в бледно-фиолетовый цвет (следует наблюдать сквозь синее стекло, поглощающее желтый оттенок света Na). С бурой дает перл урана. Тугоплавок, растворяется в кислотах. Принадлежит к группе урановых слюдок - ванадат калия и уранила. Встречается в виде вкрапленности в песчаниках, иногда образует налеты и корочки. Продукт окисления первичных минералов урана и ванадия. Одна из главных руд урана и ванадия. Месторождения: в США (шт. Колорадо), Канаде, Мексике, Марокко, Шабе (Заир), Австралии, Узбекистане и Туркмении. Встречается в осадочных породах, в которых отлагается водами, обогащенными ураном.

Казолит [по месторождению Казоло], $\text{Pb}_2[\text{UO}_2\text{SiO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Монокристаллы призматические и игольчатые, сингония моноклинная бета. Цвет буровато-желтый, желтый, Блеск смолистый, алмазовидный. Твёрдость 4-5. Уд. вес 5,96. Встречается в зоне окисления гидротермических и осадочных месторождений; сопровождается силикатами и фосфатами.

Лейкбогаит - новый минерал урана с уникальной кристаллической структурой из Виктории (Австралия)
 $\text{CaNaFe}_3 + 2\text{H}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$

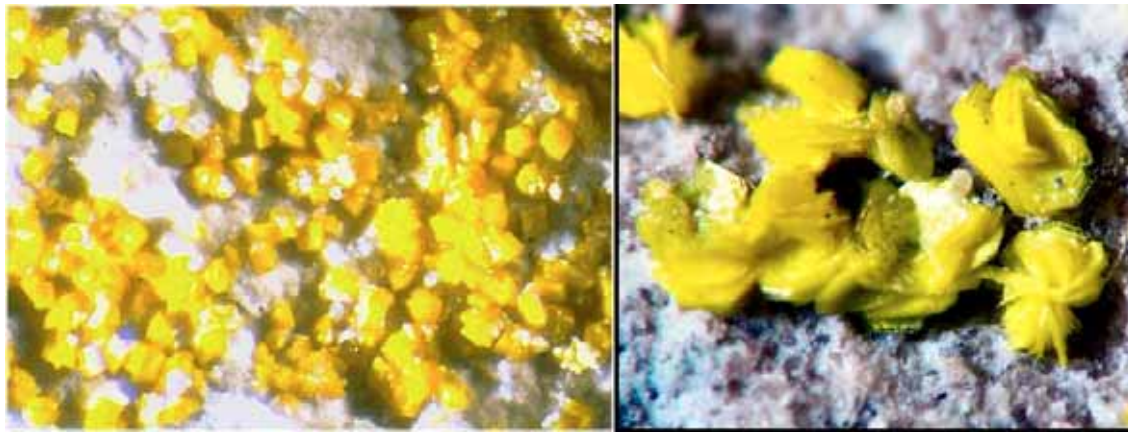


Рис. 13. Слева – карнотит, справа - туюмунит

Гуммит - минеральные образования непостоянного состава, представляющие смеси скрытокристаллических агрегатов, состоящих из гидроокислов и некоторых гидросиликатов урана. Главные минералы, образующие гуммит: кларкеит $(\text{Na}, \text{K})_{2-2x}(\text{Ca}, \text{Pb})_x\text{U}_2\text{O}_7 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, фурмарьерит $\text{PbO} \cdot 4\text{O}_3 \cdot 7-8\text{H}_2\text{O}$ и казолит $\text{Pb}(\text{UO}_2) [\text{SiO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, редко встречающиеся в чистом виде. Гуммит образует корочки, неправильные или округлые стяжения с раковистым изломом и блеском светло-жёлтого или оранжево-красного цвета. Твёрдость по минералогической шкале 2,5-3; плотность 4700-5800 кг/м³. Хрупок. Развивается за счёт изменения уранинита или настурана в зоне окисления первичных урановых руд.

Часто урану в минералах сопутствуют другие полезные элементы – титан, тантал, редкие земли. Поэтому естественно стремление к комплексной переработке урансодержащих руд.



Рис. 14. Слева – казолит, справа - торбернит (Яхимов, Чехия).

4. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА

Уран(U)

Атомный номер

92

Внешний вид простого вещества



Свойства атома

Атомная масса
(молярная масса)

238.0289 а.е.м. (г/моль)

Радиус атома

138 пм

Энергия ионизации
(первый электрон)

686,4(7,11) кДж/моль (эВ)

Электронная конфигурация

[Rn] 5f³ 6d¹ 7s²

Химические свойства

Ковалентный радиус

142 пм

Радиус иона

(+6e) 80 (+4e) 97 пм

Электроотрицательность
(по Полингу)

1,38

Электродный потенциал

$U \leftarrow U^{4+}$ -1,38В

$U \leftarrow U^{3+}$ -1,66В

$U \leftarrow U^{2+}$ -0,1В

Степени окисления

6, 5, 4, 3

Термодинамические свойства простого вещества

Плотность

19,05 г/см³

Удельная теплоёмкость

0,115 Дж/(К·моль)

Теплопроводность

27,5 Вт/(м·К)

Температура плавления

1405,5 К

Теплота плавления

12,6 кДж/моль

Температура кипения

4018 К

Теплота испарения

417 кДж/моль

Молярный объём

12,5 см³/моль

Кристаллическая решётка простого вещества

Структура решётки

орторомбическая

Период решётки

2,850 Å

Замечание. По другим данным энергии ионизации: первый электрон 597.6 кДж/моль, второй электрон 1420 кДж/моль, атомный радиус 175 pm, радиус Ван-дер-Ваальса 186 pm.

Табл. 16. Давление пара урана при разных температурах.

P/Pa	1	10	100	1 k	10 k	100 k
при T/K	2325	2564	2859	3234	3727	4402

Разное	
Магнитное разупорядочение	парамагнетик
Электросопротивление	(0 °C) 0.280 $\mu\Omega\cdot\text{m}$
Термическое сопротивление	(300 K) 27.5 W/(m·K)
Термическое расширение	(25 °C) 13.9 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$
Скорость звука (thin rod)	(20 °C) 3155 m/s
Young's модуль	208 GPa
Shear модуль	111 GPa
Bulk модуль	100 GPa
Отношение Пуассона	0.23
Mohs твёрдость	6.0
Vickers твёрдость	1960 MPa
Brinell твёрдость	2400 MPa

Давление пара						
<i>P</i> /Pa	1	10	100	1 k	10 k	100 k
at <i>T</i> /K	2325	2564	2859	3234	3727	4402

Ранее в Периодической таблице уран занимал место в VI группе, т.к. известно много соединений шестивалентного урана. Сейчас место урана – среди актинидов, во втором «интерпериодическом узле» таблицы, непосредственно под неодимом. Уран не очень типичный актиноид, известно пять его валентных состояний – от 2^+ до 6^+ . Некоторые соединения урана имеют характерную окраску. Так, растворы трехвалентного урана – красного цвета, четырехвалентного – зеленого, а шестивалентный уран – он существует в форме уранил-иона $(\text{UO}_2)^{2+}$ – окрашивает растворы в желтый цвет. Тот факт, что шестивалентный уран образует соединения со многими органическими комплексообразователями, оказался очень важным для технологии извлечения урана. Внешняя электронная оболочка ионов урана всегда заполнена целиком; валентные электроны находятся в предыдущем электронном слое, в подоболочке 5f. Больше всего на уран похож плутоний. Основное различие между ними – больший ионный радиус урана. Кроме того, плутоний наиболее устойчив в четырехвалентном состоянии, а уран – в шестивалентном. Это помогает разделить их

Уран очень тяжелый, мягкий, серебристо-белый глянцеватый металл, в два с половиной раза тяжелее железа, на 65% тяжелее свинца, но всё же легче золота 18.95 г/см^3 . На воздухе покрывается тонкой тёмной сине-серой плёнкой оксида. Уже при 100° вода немедленно разлагает уран с образованием окислов и гидридов, а при 700° компактный уран загорается. Поэтому урановые реакторные стержни покрывают алюминием.



В чистом виде он немного мягче стали, ковкий, гибкий, обладает небольшими парамагнитными свойствами, в порошкообразном состоянии пирофорен. Уран имеет три аллотропные формы: альфа (ромбическая, α -U, параметры решётки $a=285$, $b=587$, $c=496$ пм, стабильна до 667.7°), бета (тетрагональная, β -U, стабильна от 667.7 до 774.8°), гамма (с кубической объёмно центрированной решёткой, γ -U, существующей от 774.8° до точки плавления, $T_{\text{пл}}=1134^\circ$), в которых уран наиболее податлив и удобен для обработки. Альфа-фаза - очень примечательный тип призматической структуры, состоящей из волнистых слоев атомов в чрезвычайно асимметричной призматической решетке. Такая анизотропная структура затрудняет сплав урана с другими металлами. Только молибден и ниобий могут создавать с ураном твердофазные сплавы. Всё же металлический уран может вступать во взаимодействие со многими сплавами, образуя интерметаллические соединения. Кстати, уран-родий-германиевый сплав, URhGe становится сверхпроводником в присутствии чрезвычайно сильного электромагнитного поля.

Замечание. Переход от одной кристаллической модификации урана к другой сопровождается резкими объемными изменениями. Первый такой переход происходит при 660° . Поэтому в атомных реакторах на урановом «горючем» нельзя допускать более высокую температуру.

Табл. 17. Физические свойства α -урана.

Плотность, кг/м ³	$1,87 \cdot 10^3$
Твердость по Бринеллю, МПа	$19,6-21,6 \cdot 10^2$
Температура, К	
плавления	1408
кипения	4091
перехода в сверхпроводник	0,98
Предел прочности на растяжение, МПа	272-470
Теплопроводность, Вт/м·К	22,5
Теплоемкость, Дж/К	27,66
Коэффициент линейного расширения, К ⁻¹	10,7
Электропроводность, Ом·м	$29,0 \cdot 10^{-4}$
Удельная магнитная восприимчивость, нТсл	$1,72 \cdot 10^{-6}$

Табл. 18. Физические свойства урана.

Свойства	Значение
Точка плавления	1132 ± 1 °С
Точка кипения	3318 °С
Плотность (25°С)	19,04 г/см
Теплота плавления	4,7 ккал/моль
Теплота испарения	106,7 ккал/моль
Энтальпия (25°С)	1521,4 ккал/моль
Энтропия (25°С)	$11,99 \pm 0,02$ кал/град·моль
Электропроводность	$2-4 \cdot 10^4$ (ом·см) ⁻¹
Теплопроводность	0,071 кал/см·сек·град
Поверхностная твердость (по Роквеллу)	100

Из-за большой химической активности (сродство к азоту, кислороду, углероду) получение металлического урана сопряжено с большими трудностями, тем более что уран нельзя получить электролизом водных растворов или очистить возгонкой. Наиболее распространенными методами получения урана в металлическом состоянии является восстановление их фторидов щелочными или щелочно-земельными металлами или электролиз расплавов солей. Уран может быть получен также металлотермическим восстановлением из карбидов металлическим вольфрамом или танталом. В качестве восстанавливаемого вещества используется UF₄, хлорид урана (IV) и другие галогениды. Восстановителями служат магний и кальций, реже натрий и калий. Лабораторные способы восстановления урана можно разделить на три группы: 1) Восстановление кальцием в стационарной бомбе; 2) Металлотермическое восстановление кальцием в открытом тигле; 3) Восстановление магнием в стационарной бомбе. Чёрный порошок металлического урана можно приготовить путём гидрирования с последующим разложением гидрида.

Основные физические свойства урана:

Уран - серебристо-белый блестящий металл. Ниже 669 °С устойчива α -форма с ромбич. решеткой, $a = 0,2854$ нм, $b = 0,5869$ нм, $c = 0,4956$ нм, $z = 4$, пространств. группа C_{mc}, плотн. $19,12$ г/см³; в интервале 669-776°С устойчива β -форма с тетрагон, решеткой, $a = 1,0758$ нм, $c = 0,5656$ нм, $z = 30$, пространственная группа P42/mnm, плотность $18,11$ г/см³; выше 776°С существует γ форма с объемноцентрированной кубич. решеткой, $a = 0,3525$ нм, $z = 2$, пространств. группа Im3m, плотность $18,06$ г/см³; ΔH перехода $\alpha \rightarrow \beta$ $2,78$ кДж/моль, $\beta \rightarrow \gamma$ $4,73$ кДж/моль. Т. пл. 1135° , т. кип. 4200° ; рентгеновская плотность α -U $19,16$ г/см³; C_p $27,67$ Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^\circ$ $8,72$ кДж/моль, $\Delta H_{возг}^\circ$ $446,7$ кДж/моль; S_{298}° $50,20$ Дж/(моль·К); уравнение температурной зависимости давления пара $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-25230/T + 5,71$ (1980-2420 К); ρ 28 мкОм·см; теплопроводность $0,29$ Вт/(см·К) при 343К; температурный коэффициент линейного расширения α -U $6,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (573К), $9,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (773К); модуль упругости 1758 ГПа; $\sigma_{раст}$ $0,344-1,379$ ГПа (25°), $186,2$ МПа (150°), $82,7$ МПа (600°); модуль сдвига $73,1$ ГПа; коэффициент Пуассона $0,25$; коэф. сжимаемости $97,9$ ГПа; модуль упругой деформации $0,176$ кПа; твердость по Виккерсу 200-300 при комнатной температуре. Уран слабо парамагнитен, магнитная восприимчивость $+1,6 \cdot 10^{-6}$.

Температура плавления урана $1132,2^\circ$ (очень чувствительна к содержанию примесей); температура кипения 3818° ; плотность α - U $19,05$ кг/дм³ (при 298К), экспериментальная плотность урана при комнатной температуре $18,7 - 19,9$ кг/дм³; удельная теплоемкость $6,65$ кал/моль/°С (25°); прочность на разрыв 450 МПа, теплота плавления $9,3$ кДж/моль, теплота испарения 494 кДж/моль, теплоёмкость $c_p = 27,6$ Дж/(моль·К). Температурный коэффициент линейного расширения поликристаллического α -U при 13-423К $10,7 \cdot 10^{-6}$, при 423-923К $19,2 \cdot 10^{-6}$, при 933-1043К $10,9 \cdot 10^{-6}$, при 1053-1383К $19,4 \cdot 10^{-6}$. Характеристическая температура Дебая

$\Theta_d=200\text{K}$, температура перехода в сверхпроводящее состояние $0,68\text{K}$. Металлический уран плохо проводит электричество (при 293K удельное электрическое сопротивление $0,264\text{--}0,295\text{ мкОм}$, температурный коэффициент электрического сопротивления $3,40\cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ (при 293K), его электропроводность почти вдвое ниже, чем у железа. Теплоёмкость металлического урана в 3,3 раза меньше, чем у меди, а теплопроводность - в три раза ниже, чем у нержавеющей стали, и в 13 раз – чем у меди. По магнитной восприимчивости он относится к парамагнитным элементам (магнитная восприимчивость $\alpha\text{-U}$ при 293K $1,72\cdot 10^{-9}$) и может образовывать неферромагнитные сплавы. Твёрдость по Виккерсу $\alpha\text{-U}$ при комнатной температуре $1960\text{--}2160\text{ МПа}$, при 600° снижается до $100\text{--}140\text{ МПа}$. Для поликристаллического урана модуль нормальной упругости 199 ГПа , модуль сдвига $82,2\text{ ГПа}$.

Замечание. Механические свойства урана зависят от его чистоты, от режимов механической и термической обработки. Среднее значение модуля упругости для литого U . $20,5\cdot 10^{-2}\text{ Мн/м}^2$ [$20,9\cdot 10^{-3}\text{ кгс/мм}^2$] предел прочности при растяжении при комнатной температуре $372\text{--}470\text{ Мн/м}^2$ [$38\text{--}48\text{ кгс/мм}^2$], прочность повышается после закалки; средняя твёрдость по Бринеллю $19,6\text{--}21,6\cdot 10^2\text{ Мн/м}^2$ [$200\text{--}220\text{ кгс/мм}^2$]. Облучение потоком нейтронов (которое имеет место в ядерном реакторе) изменяет физико-механические свойства урана: развивается ползучесть и повышается хрупкость, наблюдается деформация изделий, что заставляет использовать уран в ядерных реакторах в виде различных урановых сплавов.

Существенное влияние на физико-механические свойства урана оказывает облучение нейтронами, вызывающее увеличение размеров, изменение формы, а также резкое ухудшение механических свойств (ползучесть, охрупчивание) урановых блоков (ТВЭЛов) в процессе работы ядерного реактора. Увеличение объема обусловлено накоплением в уране при делении примесей элементов с меньшей плотностью (перевод 1% урана в осколочные элементы увеличивает объем на $3,4\%$).

Электронная конфигурация внешних оболочек $5s^2p^6d^{10}f^36s^2p^6d7s^2$. Конфигурация внешних электронов атома урана в основном состоянии $5f^36d^17s^2$. Энергии последовательной ионизации равны $6,19; 11,6; 19,8; 36,7\text{ эВ}$. Кристаллохимический радиус атома U $0,153\text{ нм}$, радиус ионов U^{3+} и U^{4+} составляет $0,104$ и $0,89\text{ нм}$. Значение электроотрицательности по Полингу $1,22$. Работа выхода электрона $3,3\text{ эВ}$.

Особенности структуры электронных оболочек атома урана (наличие $5f$ -электронов) и некоторые его физико-химические свойства служат основанием для отнесения урана к переходному ряду актинидов. Однако несомненна также химическая аналогия урана с элементами шестой побочной группы периодической системы (Cr , Mo , W). Главными химическими особенностями урана являются переменная валентность, амфотерность в четырехвалентном состоянии и склонность к образованию комплексного иона – уранила (UO_2) $^{+2}$. Уран отличается высокой химической активностью и реагирует со всеми элементами за исключением благородных газов. Уран образует соединения с валентностью $2, 3, 4, 5$ и 6 . Наиболее устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах соединения 6 -валентного урана. Шестивалентные соединения включают в себя триоксид уранила UO_3 и уранилхлорид урана UO_2Cl_2 . Тетрахлорид урана UCl_4 и диоксид урана UO_2 - примеры четырехвалентного урана. Вещества, содержащие четырехвалентный уран обычно нестабильны и обращаются в шестивалентные при длительном пребывании на воздухе. Ураниловые соли, такие как уранилхлорид распадаются в присутствии яркого света или органики.

Химически уран очень активный металл. Быстро окисляясь на воздухе, он покрывается радужной пленкой оксида. Мелкий порошок урана самовоспламеняется на воздухе, он загорается при температуре $150\text{--}175^\circ$, образуя U_3O_8 . Уран легко взаимодействует со всеми металлоидами, а также образует интерметаллические соединения с Hg , Sn , Cu , Pb , Al , Bi , Fe , Ni , Mn , Co , Zn , Be , Ce , In , Ir , P , Pt и др. При 1000° уран соединяется с азотом, образуя желтый нитрид урана. Вода способна разъедать металл, медленно при низкой температуре, и быстро при высокой; с горячей водой уран медленно взаимодействует с выделением водорода.

Табл. 19. Основные химические свойства

Валентность урана	$2^+, 3^+, 4^+, 5^+, 6^+$
в т.ч. в природных соединениях	$4^+, 6^+, (5^+)$
Ионные радиусы, нм	
уран 4^+	$0,093$
уран 5^+	$0,087$
уран 6^+	$0,083$
Взаимодействие с	
водой	медленно реагирует при $>100^\circ$ с образованием UO_2 и водорода
кислотами	растворяется, образуя четырехвалентные соли
щелочами	нерастворим
кислородом воздуха	в виде порошка или стружки пирофен (самовозгорается) с образованием U_3O_8
металлами	со многими дает интерметаллические соединения

Уран растворяется в соляной, азотной и других кислотах, образуя четырехвалентные соли или соли уранила и выделяя водород, зато не взаимодействует с щелочами. Уран вытесняет водород из неорганических кислот и солевых растворов таких металлов как ртуть, серебро, медь, олово, платина и золото. При сильном встряхивании металлические частицы урана начинают светиться. Для всех четырех элементов в металлическом состоянии характерно взаимодействие с водородом, азотом и другими элементами. Все они окисляются кислородом воздуха с образованием оксидов.

В системе уран-кислород установлены шесть оксидов: UO , UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 (важнейший), UO_3 . Для них характерна широкая область гомогенности от $UO_{1,60}$ до $UO_{2,27}$. UO_2 - основной окисел, тогда как UO_3 - амфотерна. UO_3 - взаимодействует с водой с образованием ряда гидратов, из них важнейшие - диурановая кислота $H_2U_2O_7$ и урановая кислота H_2UO_4 . Со щелочами UO_3 образует соли этих кислот - уранаты. При растворении UO_3 в кислотах образуются соли двухзарядного катиона уранила UO_2^{2+} . С фтором уран реагирует при комнатной температуре. UF_6 (температура сублимации $56,5^\circ$), используется для разделения урана, UF_4 (т.пл. 1030°), служит исходным соединением для производства урана. Уран образует большое число соединений с галогенами: UF_3 , UF_4 , UF_5 , UF_6 , UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 , UCl_6 , UBr_3 , UBr_4 , UBr_5 , UI_3 , UI_4 . Стабильность галогенидов падает с возрастанием порядкового номера галогена и числа атомов галогена в соединении. Кроме того, известны оксигалогениды UO_2G_2 и UOG_2 . С фтором при $500-600^\circ$ образует тетрафторидирид (зелёные игольчатые кристаллы, малорастворимые в воде и кислотах) и гексафторид UF_6 (белое кристаллическое вещество, возгоняющееся без плавления при $56,4^\circ$); с серой - ряд соединений, из которых наибольшее значение имеет US (ядерное горючее).

Табл. 20. Реакции взаимодействия урана с металлоидами.

Реагирующий элемент	Температура взаимодействия, $^\circ C$		Продукты взаимодействия
	компактный уран	порошковообразный уран	
Водород	250	25	UH_3
Углерод	1800-2400	800-1200	UC , U_2C_3 , UC_2
Фосфор	-	600-1000	U_3P_4
Азот	700	500	UN , $UN_{1,75}$, UN_2
Кислород	150-350	Пирофорен	UO_2 , U_3O_8
Фтор	25	-	UF_6
Хлор	500-600	150-180	UCl_4 , UCl_5 , UCl_6
Бром	350	210	UBr_4
Йод	100	260	UI_3 , UI_4
Вода	-	25	UO_2
Фтористый водород	-	200-400	UF_4
Хлористый водород	700	250-300	UCl_3
Аммиак	400-500	400	$UN_{1,75}$
Окись азота	-	-	U_3O_8
Метан	-	900	UC

При взаимодействии урана с водородом при 220° получается гидрид UH_3 . Гидриды типа UH_2 и UH_3 занимают промежуточное положение между солеподобными гидридами и гидридами типа твердых растворов водорода в металле. При взаимодействии урана с азотом при температуре $450-700^\circ$ образуются нитриды: UN , U_2N_3 и UN_2 . Теплопроводность моонитридов больше, чем оксидов, поэтому их можно рассматривать как потенциальное ядерное горючее для реакторов-размножителей. С углеродом при $750-800^\circ$ образует монокарбид UC , дикарбид UC_2 , а также U_2C_3 . Уран способен образовывать металлоорганические соединения. Наиболее подробно изучены циклопен-тадиенильные производные состава $U(C_5H_5)_4$ и их галогензамещенные $U(C_5H_5)_3G$ или $U(C_5H_5)_2G_2$.

Действие концентрированных растворов кислот на металлический уран в компактном виде дано в **Табл. 21**.

Табл. 21. Действие концентрированных кислот на металлический уран.

Кислота	Скорость реакции	Продукты реакции	Примечание
HF	медленная	Фторид U(IV)	Образуется нерастворимая пленка
HCl*	быстрая	Переменные количества U(III), U(IV), черный остаток	Реакция сложная
HNO ₃	средняя	Нитрат уранила	
H ₂ SO ₄	медленная	Кислый сульфат U(IV)	С разбавленной H ₂ SO ₄ не взаимодействует
H ₂ PO ₄	медленная	Кислый фосфат U(IV)	Реакция протекает быстро в горячей H ₂ PO ₄
HClO ₄	быстрая		С разбавленной HClO ₄ не растворяется

Органические кислоты (муравьиная, уксусная, масляная и др.), разбавленные или безводные, не реагируют с металлическим ураном, но в присутствии хлористого водорода протекают бурные реакции растворения урана с образованием соответствующих солей U(IV).

Растворы гидроокисей щелочных металлов слабо действуют на металлический уран, но при прибавлении к раствору щёлочи перекиси водорода уран растворяется с образованием растворимых перуранатов.

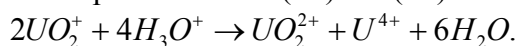
Уран является довольно сильным восстановителем, в ряду напряжений уран близко расположен к бериллию. При действии металлического урана на растворы ряда солей (Hg(NO₃)₂, AgNO₃, CuSO₄, SnCl₂) выделяются осадки соответствующих металлов.

Табл. 22. Характеристика некоторых соединений урана

Показатель	α- UH ₃	UB ₂	UB ₄	UB ₁₂	U ₃ Si ₂	α-USi ₂	US	β-US ₂	UP
Цвет	Серый	Серебристо-серый	Серебристо-серый	Серебристо-серый	От коричневого до черного	Светло-серый	Серо-черный	Серо-черный	Серый, черный
Сингония	Кубич.	Гексагон.	Тетрагон.	Кубич.	Тетрагон.	Тетрагон.	Кубич.	Ромбич.	Кубич.
Параметры решетки, нм:									
a	0,4160	0,31293	0,7075	0,44773	0,73299	0,398	0,54903	0,44803	0,55889
c	—	0,3989	0,3979	—	0,39004	0,1374	—	0,7439	—
Пространств. группа	Pm3n	P6/mmm	P4/mbm	Fm3m	P4/tbt	—	Pt3t	Pbab	Fm3m
Т. пл., °C	1006	2385	2495	2145	1667	1700	2462	1680	2850
Плотн.а, г/см ³	11,12	12,82	9,32	5,65	11,31	—	10,87	8,09	10,23
Δ ^о _{обр} , кДж/моль	-126,99	-164,3 (1770 K)	—	-252,5 (2060 K)	-170,5	-129,6	-314,3	—	-262,1

*Рентгеновская, °Температура перехода в другую кубическую форму с плотн. 10,92 г/см³. °Известна также гексагональная, форма. °Наиб. устойчива; существует также тетрагональная и гексаганальная. (ΔH^о_{обр} - 525,0 кДж/моль) модификации.

В растворе U(III) может быть получен растворением солей UCl₃ и UBr₃ или восстановлением U(IV) и U(VI); растворы U(III) окрашены в интенсивно красный цвет. Трёхвалентный уран в растворе очень неустойчив и подвергается окислению до U(IV) даже в отсутствие кислорода. Соли U(IV) окрашены в зелёный цвет. Большинство соединений четырехвалентного урана нерастворимо в воде. Состояние U(IV) является довольно устойчивым, особенно в сильноокислом, холодном растворе. Однако в окислительной обстановке они разлагаются и уран переходит в шестивалентное состояние. Пятивалентный уран в растворе может быть получен растворением UCl₅ в воде или электролитическим восстановлением U(VI) при pH 2,5-3. В растворе U(V) диспропорционирует с образованием U(IV) и U(VI):



Наиболее устойчивой валентностью урана является валентность +6.

В нейтральных и кислых растворах шестивалентный уран существует главным образом в виде уранил-иона, который образует хорошо растворимые в воде соли. В нейтральных и кислых растворах 6-валентный уран существует в виде UO_2^{2+} -иона уранила, окрашенного в желтый цвет. К хорошо растворимым солям уранила

относятся нитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, сульфат UO_2SO_4 , хлорид UO_2Cl_2 , фторид UO_2F_2 , ацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Эти соли выделяются из растворов в виде кристаллогидратов с различным числом молекул воды. Среди малорастворимых солей уранила, имеющих значение в технологии, следует назвать оксалат $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$, фосфаты UO_2HPO_4 и $\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_4$, уранилфосфат аммония $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, уранилванадат натрия NaUO_2VO_4 , ферроцианид $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Для иона уранила характерна склонность к образованию комплексных соединений. Так известны комплексы с ионами фтора типа $[\text{UO}_2\text{F}_3]^-$, $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$, $[\text{UO}_2\text{F}_6]^{4-}$; нитратные комплексы $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ и $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$; сернокислые комплексы $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$; карбонатные комплексы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и др. Известно большое число комплексных соединений уранила с жирными и ароматическими кислотами и рядом других классов органических соединений. Известно большое число уранатов (солей не выделенной в чистом виде урановой кислоты), состав которых меняется в зависимости от условий получения; все уранаты имеют низкую растворимость в воде. При действии щелочей на растворы солей уранила выделяются труднорастворимые осадки диуранатов типа $\text{Me}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (моноуранаты Me_2UO_4 не выделяются из растворов, они получаются сплавлением окислов урана с щелочами). Известны полиуранаты, состав которых может быть выражен формулой $\text{Me}_2\text{U}_n\text{O}_{3n+1}$ (например, $\text{Na}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$).

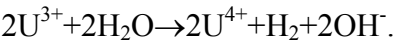
Табл. 23. Характеристика галогенидов урана

Показатель	UCl_3	UCl_4	$\alpha\text{-UCl}_5$	$\beta\text{-UCl}_5$	UCl_6	UBr_3	UBr_4	UBr_5	UI_3	UI_4
Цвет	Оливково-зеленый	Зеленый	Красно-коричневый	Коричневый	Темно-зеленый	Красноват-коричневый	Темно-коричневый	—	Черный	Черный
Сингония	Гексагон.	Тетрагон. ^a	Моноклиная	Триклинная	Гексагон.	Гексагон.	Моноклиная	Триклинная	Ромбич.	—
Параметры решетки, нм:										
a	0,7442	0,8296	0,799	0,709	1,090	0,7936	1,092	0,7449	0,4328	—
b	—	—	1,069	0,966	—	—	0,869	1,0127	1,3996	—
c	0,4320	0,7481	0,848	0,636	0,603	0,4438	0,705	0,6686	0,9984	—
угол, град	—	—	91,5	88,5 (a), 117,6 (b), 108,5 (g)	—	—	93,15	89,25 (a), 117,56 (b), 108,87 (g)	—	—
Число формульных единиц в ячейке	2	4	4	—	3	2	—	—	4	—
Пространств. группа	$p\bar{6}_3/m$	$I4/amd$	$P2_1n$	$P1$	$C3m$	$P6_3/m$	—	$P1$	$Cmcm$	—
Т. пл., °С	841	590 ^b	327	—	177,5	730 ^e	519 ^c	—	788	520 ^d
Плотн., г/см ³	5,51	4,87	—	—	3,59	6,55	—	—	6,76	—
$\Delta H^\circ_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}\cdot\text{К}$	102,8	121,85	150,62	—	175,6	105,3	130,8	—	—	—
$\Delta H^\circ_{\text{обр}}, \text{кДж/моль}$	- 866,5	-1017,8	- 1035,4	—	-1093,9	-648,7	- 800,9	-811,8	-441,8	- 508,7
$S^\circ_{298}, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	158,92	197,05	242,67	—	285,33	178	242	—	238	284
$\Delta H^\circ_{\text{воз}}, \text{кДж/моль}$	237,4	199,0	170,1	—	74,9	307,2	224,9	—	—	229,1

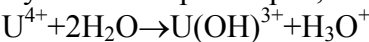
^aПри 547⁰С полиморфный переход, ΔH перехода 11,7 кДж/моль. ^b $\Delta H_{\text{пл}}$ 49,91 кДж/моль (590⁰С). в $\Delta H_{\text{пл}}$ 46,0 кДж/моль (730⁰). г $\Delta H_{\text{пл}}$ 71,69 кДж/моль (519⁰); т. кип. 7650С, $\Delta H_{\text{исп}}$ 126,2 кДж/моль (7650С). ^d $\Delta H_{\text{пл}}$ 23,58 (788 С).

Шестивалентный уран восстанавливается в кислых растворах до U^{4+} железом, цинком, алюминием, гидросульфитом натрия, амальгамой натрия (восстановление невозможно ни SO_2 , ни H_2S . Щелочи осаждают из них гидроокись $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, плавиковая кислота – фторид $\text{UF}_4\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, щавелевая кислота – оксалат $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. склонность к комплексообразованию у иона U^{4+} меньше, чем у ионов уранила.

В водном растворе уран образует ионы со степенями окисления +3, +4, +5 и +6. Ионы урана гидратированы и гидролизованы. Уран (III) в растворе находится в виде ионов U^{3+} . Он неустойчив и вступает в реакцию с водой:



Уран (IV) в растворе находится в виде ионов U^{4+} , которые получают при растворении тетрагалогенов урана или в результате окисления U^{3+} . U^{4+} -ион неустойчив в растворах, но сильно гидролизован и гидратирован:



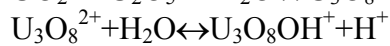
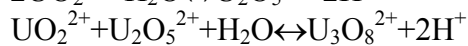
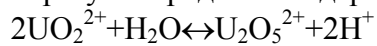
При дальнейшем гидролизе образуются полиядерные соединения вида $\text{U}[\text{U}(\text{OH})_3]_n^{(n+4)+}$. В кислых растворах гидролиз подавляется.

Уран (VI), благодаря высокому заряду и сравнительно небольшому радиусу иона U^{5+} не может существовать в виде простого иона и в растворе образует оксикатион ураноил UO_2^{+} . Он малоустойчив, стабилен лишь при pH=2,5; при больших pH идет гидролиз, при меньшем – диспропорционирование:



Кроме того, имеет место гидролиз UO_2^{+} . Гидроксид $\text{UO}_2\cdot \text{OH}\cdot \text{xH}_2\text{O}$ амфотерен. UVI устойчив в неводных растворах. Уран (VI) в растворе образует вследствие отщепления кислорода от воды оксокатион уранил –

UO₂²⁺, который получается при окислении урана низших степеней окисления. При гидролизе уранил-иона образуется ряд многоядерных комплексов:



При дальнейшем гидролизе образуется U₃O₈(OH)₂ и затем U₃O₈(OH)₄²⁻.

Табл. 24. Химические реакции с металлическим ураном.

Реагент	Температура реакции, °C	Продукты реакции
H ₂	250	α- и β-UH ₃
C	1800–2400	UC, U ₂ C ₃ , UC ₂
N ₂	700	UN, UN ₂
P	1000	U ₃ P ₄
O ₂	150–350	UO ₂ , U ₃ O ₈
S	500	US ₂
F ₂	250	UF ₆
Cl ₂	500	UCl ₄ , UCl ₅ , UCl ₆
Br ₂	650	UBr ₄
I ₂	350	UI ₃ , UI ₄
H ₂ O	100	UO ₂
HF (раз)	350	UF ₄
HCl (раз)	300	UCl ₃
NH ₃	700	UN _{1.75}
H ₂ S	500	US, U ₂ S ₃ , US ₂
NO	400	U ₃ O ₈
N ₂ O ₄	25	UO ₂ (NO ₃) ₂ · 2NO ₂
CH ₄	635–900	UC
CO	750	UO ₂ + UC
CO ₂	750	UO ₂ + UC

5. СОЕДИНЕНИЯ УРАНА

5.1 Металлический уран

Металлический уран является промышленным продуктом, но в особых случаях бывает необходимо получить его в лаборатории. Восстановление металла производится в основном металлотермическим методом, реже - электролизом расплава. В качестве восстанавливаемого вещества используется UF_4 и хлорид урана (IV). Восстановителями служат магний и кальций, реже натрий и калий. В лабораторной практике применимы методы, в которых количество металла составляет от 50 мг до 10 кг. Способы восстановления урана можно разделить на три группы:

I. Восстановление кальцием в стационарной бомбе.

II. Металлотермическое восстановление кальцием в открытом тигле.

III. Восстановление магнием в стационарной бомбе.

Металлический уран можно получить также электролизом KUF_5 или UF_4 , растворённых в расплаве CaCl_2 и NaCl . Для очистки черного урана используют электролиз расплава, зонную плавку, левитационную плавку и термическое разложение UJ_3 на вольфрамовой проволоке.

Компактный уран имеет серебристо-белый цвет; на воздухе покрывается тёмной сине-серой пленкой оксида. Приготовленный гидридным методом порошок имеет чёрную окраску. С минеральными кислотами уран быстро реагирует с выделением водорода и образованием U^{4+} или солей уранила; с горячей водой медленно взаимодействует с выделением водорода.

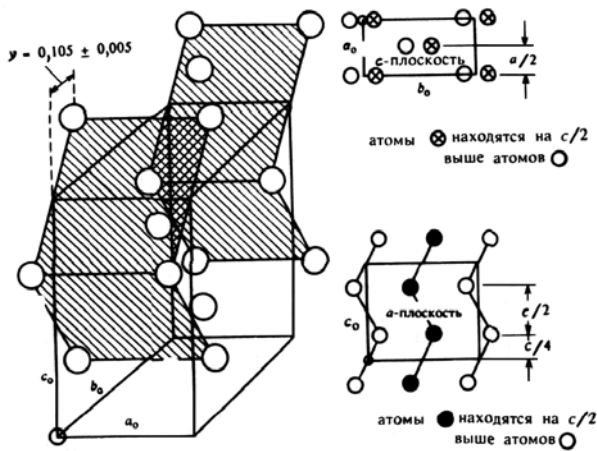


Рис. 15. Кристаллическая структура α -урана.

Металлический уран до плавления ($1132,4^\circ$) имеет три кристаллографические модификации. При комнатной температуре устойчива ромбическая α -фаза, которая состоит из «гофрированных» атомных слоёв, параллельных плоскости abc . В пределах слоёв, атомы тесно связаны, в то время, как прочность связей между атомами смежных слоёв намного слабее (Рис. 15). Такая структура сильно анизотропна, и уран в этом отношении похож на мышьяк, сурьму и висмут, которые также имеют слоистые структуры. В случае α -урана расстояния между атомами в соседних гофрированных слоях намного больше (0,33 нм), чем между атомами внутри слоёв (0,28 нм). В интервале $668-775^\circ$ существует β -уран (Рис.). Тетрагонального типа решётка имеет слоистую структуру со слоями, параллельными плоскости ab в позициях $1/4c$, $1/2c$ и $3/4c$ элементарной ячейки. При температуре выше 775° образуется γ -уран с объёмноцентрированной кубической решёткой. Добавление молибдена позволяет изучать γ -фазу при комнатной температуре. Молибден образует обширный ряд твёрдых растворов с γ -ураном и стабилизирует γ -фазу при комнатной температуре. γ -уран намного мягче и более ковкий, чем хрупкие α - и β -фазы.

Вследствие уникальности кристаллических структур α - и β -урана, образование твёрдых растворов с другими металлами в большинстве случаев ограничено. Для урана наиболее характерно образование интерметаллических соединений с очень многими металлами и существование обширных областей твёрдых растворов этих соединений с α - и β -ураном. Типичной является система уран-алюминий. Из интерметаллических соединений урана, представляющих интерес, можно упомянуть соединения переходных металлов U_6Mn , U_6Fe , U_6Co и U_6Ni , которые отличаются твёрдостью и хрупкостью. В системах U-Hg и U-Pb соединения UHg_2 , UHg_3 , UHg_4 и UPb , UPb_3 отличаются необычной химической активностью. Система U-Hg имеет большое значение в методе очистки урана путём перекристаллизации из кипящей ртути. Уран образует многочисленные соединения с благородными металлами. Соединения урана с лёгкими металлами платиновой группы Ru , Rh и Pd представляют интерес для пирометаллургических переработки ТВЭЛов на основе металлического топлива, поскольку эти элементы при переработке с целью удаления продуктов деления путём окислительного шлакования остаются с ураном. При повышенных температурах легко образуют твёрдые растворы с ураном молибден, титан, цирконий и плутоний. В системе U-Nb не обнаружено никаких промежуточных фаз, а в системах U-Mo , U-Pu , U-Ti и U-Zr имеются метастабильные фазы.

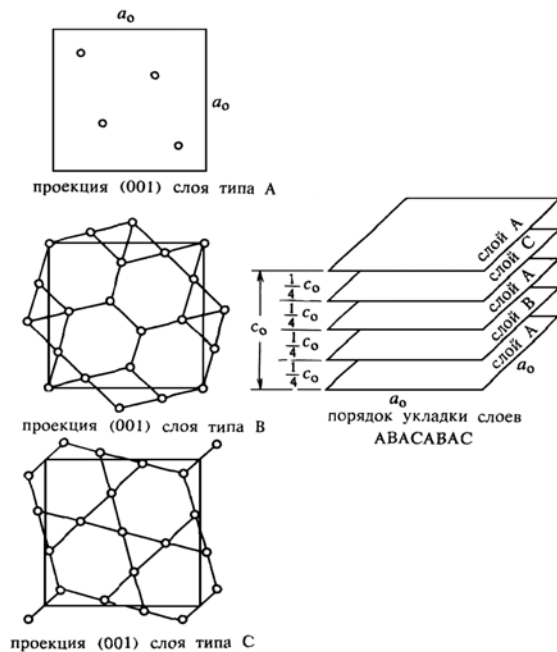


Рис. 16. Кристаллическая структура бета-урана.

Имеется ряд причин, обуславливающих интерес к сплавам урана. Одна из них состоит в том, что уран по механическим свойствам значительно уступает его сплавам. Поскольку металлический уран чрезвычайно реакционноспособен, то были предприняты интенсивные поиски сплавов, стойких к коррозии. Необходимы также сплавы, более устойчивые к повреждающему воздействию облучения по сравнению с металлическим ураном. Все сплавы должны иметь наряду с соответствующими ядерными свойствами (например, малое сечение захвата) и удобные металлургические свойства.

Когда ТВЭЛы из металлического урана облучаются в ядерном реакторе, металл подвергается значительным структурным и размерным изменениям. Кроме общих изменений размера, облучение также вызывает

поверхностную шероховатость и коробление. Под действием облучения происходит значительное удлинение цилиндрического ТВЭЛа, причём поперечное сечение цилиндра из круглого становится эллиптическим. Размерные изменения уранового ТВЭЛа обусловлены следующими эффектами:

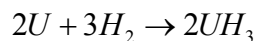
- 1) в результате взаимодействия быстрых нейтронов и осколков деления с решёткой урана происходит образование вакансий в решётке и смещение атомов в промежуточные позиции, что приводит к анизотропному росту и поверхностным нарушениям;
- 2) образование продуктов деления и внедрение этих атомов в решётку урана вызывает разбухание.

На анизотропное изменение размеров и нестабильность формы нелигированного металлического урана может оказывать влияние термическая и термомеханическая обработка и «доводка» путём добавления легирующих добавок. Типичнее урановое топливо содержит 0,025% Fe, 0,08 Al, 0,35 Si и 0,06 C, известны ТВЭЛы представляющие собой полый сердечник из урана с добавкой 0,04%Fe, 0,125 Al, окружённый оболочкой из сплава, содержащего Zr, Mo, Nb или Al.

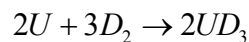
5.2 Гидриды урана

Металлический уран, нагретый до 250-300° реагирует с водородом, образуя гидриды урана. При более высоких температурах гидрид урана обратимо отдаёт водород. Это свойство позволяет получить реакционноспособный порошок урана – хороший стартовый материал для синтеза карбида, нитрида или галогенов урана.

Синтез гидрида урана (III) осуществляют по реакции:

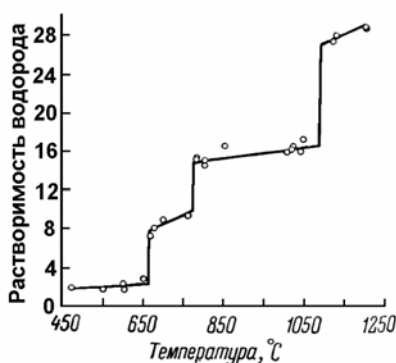


а дейтерид урана (III) – по реакции:



Образование UH_3 или UD_3 зависит от парциальных давлений H_2 или D_2 соответственно и температуры. Зависимости давлений диссоциации соединений от температуры можно выразить следующими уравнениями: $\lg p_U$ (мм рт. ст.) = $-4500/T + 9,28$; $\lg p_{D_2}$ (мм рт. ст.) = $-4500/T + 9,43$.

UH_3 и UD_3 , приготовленные при низком давлении, представляют собой мелкие черные порошки. При высоком давлении образуются волокнистые кристаллы до 6 мм длиной. Куски компактного UH_3 имеют вид металла. Существуют две кристаллические модификации гидрида урана: α -форма,



получаемая при сравнительно низких температурах, и β -форма, получаемая при температурах выше 250°. δ - UH_3 кристаллизуется в кубической сингонии ($a=4,160$ Å); d 11,1. Кристаллическая структура ϵ - UH_3 и ϵ - UD_3 кубическая ($a=6,631$ или $6,620$ Å; d 10,92 или 11,11 соответственно). Энтальпия образования $\Delta H_{298}^\circ = -129,1$ кДж/моль (UH_3 или UD_3). Обладает высокой химической активностью. При нагревании гидрид разлагается, образуя водород и порошкообразный уран.

Осторожно! UH_3 и UD_3 сильно пирофорны, и потому следует всегда работать при полном отсутствии кислорода воздуха.

Растворимость водорода в уране меньше, чем в железе, однако по мере возрастания температуры растворимость повышается (**Рис. 17**). Следовательно, в отливках урана может быть окклюдирован водород, растворившийся в расплавленном

уране. Равновесное содержание водорода в α -фазе урана составляет $2 \cdot 10^{-4}\%$, что соответствует $0,4 \text{ см}^3$ водорода на 1 см^3 металла, или 1 атому водорода на 2000 атомов урана, и мало изменяется с температурой. При превращении α -урана в β -уран при 660° происходит увеличение растворимости водорода до $8 \cdot 10^{-4}\%$, при переходе β -урана в γ -уран при 770° величина растворимости повышается до $15 \cdot 10^{-4}\%$. При температуре плавления урана (1133°) значение растворимости водорода в уране достигает величины $28 \cdot 10^{-4}\%$ и при дальнейшем увеличении температуры до 1250° в жидком металле равно $30 \cdot 10^{-4}\%$. Растворимость водорода в уране прямопропорциональна квадратному корню из значения парциального давления водорода.



Рис. 17. Растворимость водорода в металлическом уране.

5.3 Галогениды урана

Галогениды урана – большой и важный класс соединений; они представляют научный интерес для химиков и, кроме того, играют важную роль в реализации программ по атомной энергетике. Так, гексафторид урана используется в крупномасштабном разделении изотопов ^{235}U и ^{238}U ; тетрахлорид урана играл аналогичную роль в крупномасштабном разделении этих изотопов электромагнитным методом. Тетрафторид урана является исходным соединением для получения металлического урана и гексафторида урана; тетрахлорид также входит как один из компонентов в состав топлива атомного реактора на расплавах солей.

5.3.1 Фториды урана

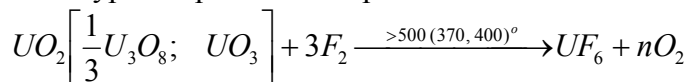
Получено шесть фторидов урана, из которых UF_3 , U_4F_{17} , U_2F_9 и UF_4 считаются нелетучими, а UF_6 летучим. Важнейшими из фторидов являются UF_4 и UF_6 .

Гексафторид урана был открыт Раффом и Хайнзельманом. Фторид урана (VI), UF_6 , образуется при различных реакциях, которые можно разделить на три группы: а) реакции с элементарным фтором; б) реакции с использованием фторирующих веществ (фторидов галогенов, высших фторидов металлов); в) реакции, в которых не используются F_2 или фторирующие вещества.

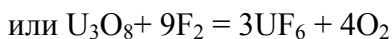
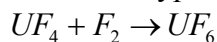
Рис. 18. Кристаллы гексафторида урана в стеклянной ампуле.

UO_3 , U_3O_8 , UO_2 или UF_4 можно профторировать непосредственно фтором. Если пропустить струю фтора над лодочкой, содержащей исходное вещество, то при навесках в нескольких десятках граммов выход продукта будет низким по двум причинам: 1) препарат спекается из-за повышения температуры на поверхности вещества в ходе реакции; 2) он покрывается слоем промежуточных легкоплавких фторидов UF_5 , U_2F_9 и U_4F_{17} . Поэтому для таких навесок используют синтез в кипящем слое, для которого особенно пригоден UF_4 .

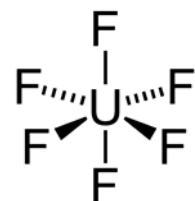
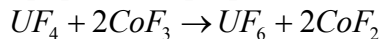
Фторирование оксида урана протекает по реакции:



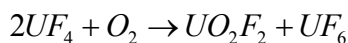
Реакция в кипящем слое осуществляется по уравнению:



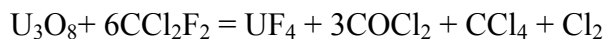
Для лабораторных целей удобно фторирование фторидом кобальта (III):



Есть методы синтеза, в которых не используются фтор и сильные фторирующие средства, но выходы в них значительно ниже. Примером является реакция:



Возможно использование фторирующих агентов: BrF_3 , CCl_3F (фреон-11) или CCl_2F_2 (фреон-12):



UF_6 – бесцветные (серые) кристаллы с высоким коэффициентом преломления. Летучее соединение. $T_{\text{возг}} = 56,5^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл}} = 64,5\text{--}64,8^\circ$ (под давлением). Давление пара над твердым UF_6 : $\lg p \text{ (ммрт. ст.)} = -57,7043 - 149610/T^2 + 307,18/T + 26,436 \lg T - 0,016796T$; над жидким UF_6 : $\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = -108,098 - 107969/T^2 - 540,8/T + 7,2876 \lg T - 0,006241T$. Энтальпия образования $\Delta H_{298}^\circ = -2116 \text{ кДж/моль}$. Кристаллическая структура ромбическая (пр. гр. Pnma ; $a = 9,990 \text{ \AA}$; $b = 8,962 \text{ \AA}$; $c = 5,207 \text{ \AA}$; $d = 5,060 (25^\circ)$. UF_6 чрезвычайно чувствителен к влаге, энергично

реагирует с H_2O с образованием UO_2F_2 и HF , а также с большим числом органических веществ и растворителей. Взаимодействует с большинством металлов, что осложняет способы его хранения. В качестве материалов сосудов для работы с UF_6 пригодны: при нагревании Ni , монель и Pt , на холоду - еще и тефлон, абсолютно сухие кварц и стекло, медь и алюминий. UF_6 бурно реагирует с алюминием с образованием тонкого слоя AlF_3 , который блокирует дальнейшую реакцию. При температурах $25-100^\circ$ образует комплексные соединения с фторидами щелочных металлов и серебра типа $3NaF \cdot UF_6$, $3KF \cdot 2UF_6$.

Кристаллическая структура гексафторида урана построена из правильных симметричных октаэдров. Рентгеновскими методами показано, что кристаллическая структура UF_6 представляет собой типичную молекулярную решётку. Поведение UF_6 близко к поведению идеального газа.

Элементы главной группы, твёрдые при комнатной температуре (например, щёлочноземельные металлы, B , Al , Ga , In , C , Si , Ge , Sn , Pb , As , Sb , S , Se и Tc) взаимодействуют с UF_6 , образуя фториды, обычно высшие. Низшие фториды, например, PF_3 , SF_4 , MoF_5 или WF_4 могут фторироваться до высших. Низшие оксиды превращаются в оксид-фториды.

При работе с UF_6 необходимо обращать внимание, что это - весьма токсичное вещество. С углеводородами и другими органическими веществами UF_6 энергично реагирует, поэтому закрытые сосуды с UF_6 могут взрываться. Нужно избегать попадания UF_6 на кожу или другие ткани тела, так как образующийся при этом вследствие гидролиза фтороводород вызывает тяжелые ожоги, которые отягчаются дополнительным воздействием урана. UF_6 реагирует с влагой воздуха с образованием тумана ядовитых UO_2F_2 и HF , поэтому надо особо остерегаться вдыхания паров UF_6 . Работу следует всегда проводить в закрытых системах, держать в готовности маски с фильтрами, защищающими от газообразных кислот.

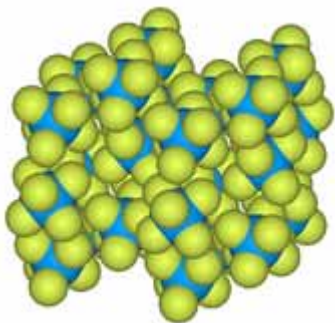
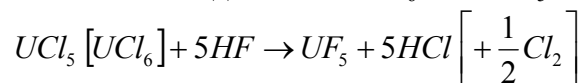


Рис. 19. Кристаллическая структура гексафторида урана.

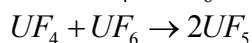
Гексафторид урана в ядерной промышленности по-английски называется «*hex*», т.е. *ведьма*, и используется в процессе обогащения урана ^{235}U в ходе производства реакторного топлива и компонентов ядерного оружия. При этом перемолотую урановую руду - U_3O_8 – жёлтый пирог («*yellowcake*») растворяют в азотной кислоте с образованием уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2$. Чистый уранилнитрат получают экстракцией растворителем с последующим переводом его в диуранат аммония («*ADU*», $(NH_4)_2U_2O_7$), восстановление которого водородом даёт UO_2 . Диоксид помощью (HF) переводят в UF_4 , который окислением фтором переводят в UF_6 .

UF_5 существует в виде двух модификаций: α - (высокотемпературная) и β - (низкотемпературная). Температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ составляет 125° .

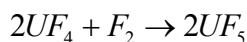
Простой способ основан на взаимодействии UCl_6 или UCl_5 с безводным HF :



Может быть использовано сопоропорционирование UF_4 и UF_6 :



или регулируемое фторирование UF_4 :



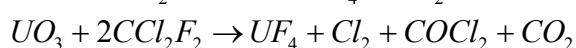
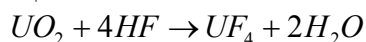
UF_5 в жидком безводном HF спокойно реагирует с HBr с образованием β - UF_5 .

α - UF_5 - вещество серовато-белого цвета. Кристаллическая структура тетрагональная (пр. гр. $I4/m$; $a=6,512$ А; $c=4,463$ А; d 5,81. В вакууме выше 500° возгоняется, при 150° начинает диспропорционировать. $T_{пл}=348^\circ$ (под давлением UF_6). Давление пара α - UF_5 (тв.): $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-8001/T+13,994$; α - UF_5 (ж.): $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-5388/T+9,819$. $\Delta H^\circ_{293}=-2026,7$ кДж/моль.

β - UF_5 - вещество бледно-желтого цвета. Кристаллическая структура тетрагональная (пр. гр. $I4_2d$; $a=11,50$ А; $c=5,198$ А; d 6,45. $\Delta H^\circ_{298}=-2032,0$ кДж/моль.

Фторид урана(IV) UF_4 («зеленая соль») - одно из важнейших соединений урана. Фторид урана (IV) является промежуточным продуктом при получении как UF_6 , так и металлического урана.

UF_4 можно получить по реакциям:

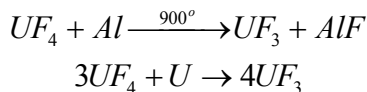


или путём электролитического восстановления фторида уранила.

UF_4 – порошок от голубовато-зеленоватого до изумрудного цвета. Сублимацией в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. при 1000° в молибденовой трубке получают темно-зеленые кристаллы. $T_{пл}=960^\circ$; $T_{кип} \sim 1417^\circ$. Давление пара UF_4

(тв.): $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-2.945/T + 16,840$; UF_4 (ж.): $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-16,840/T + 37,086 - 7,549 \lg T$. $\Delta H^\circ_{298} = -1856$ кДж/моль. Кристаллическая структура моноклинная (пр. пр. C2/c; $a = 12,73$ А; $b = 10,75$ А; $c = 8,43$ А; $\beta = 126^\circ 20'$; $d = 6,72$). В химическом отношении UF_4 является устойчивым, довольно неактивным соединением. В кислотах-окислителях растворяется с образованием соли уранила; быстро растворяется в горячем растворе $Al(NO_3)_3$ или $AlCl_3$, а также в растворе борной кислоты, подкисленной H_2SO_4 , $HClO_4$ или HCl . С фторидами других металлов образует ряд малорастворимых двойных солей ($MeUF_6$, Me_2UF_6 , Me_3UF_7 и др.).

Фторид урана (III) UF_3 можно получить по реакциям:



UF_3 - чёрная, кристаллическая, похожая на кокс масса, в которой под микроскопом можно увидеть мелкие темно-красно-фиолетовые кристаллы. При нагревании выше 1200° диспропорционирует на UF_4 и U . Кристаллическая структура гексагональная, соединение изоструктурно LaF_3 (пр. гр. R3̄/mcm; $a = 7,179$ А; $c = 7,345$ А; $d = 8,965$).

5.3.2 Хлориды

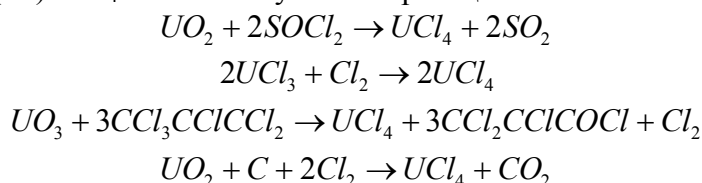
Хлорид урана (VI), UCl_6 , можно получить по реакции:



Синтезированный UCl_6 очищают вакуумной сублимацией при 10^{-4} мм рт. ст. и $75-100^\circ$ или возгонкой в потоке аргона при 10-20 мм рт. ст.

UCl_6 - чёрно-зеленые, очень гигроскопичные кристаллы. Кристаллическая структура гексагональная (пр. гр. R3̄/mmc; $a = 4,146$ А; $c = 7,348$ А; $d = 3,59$). $t_m = 177,5 \pm 2,5^\circ$. Давление пара $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-2422/T - 6,633$ ($0-200^\circ C$). $T_{возг} = 46,59$ кДж/моль. $\Delta H_{возг} = -1140,9$ кДж/моль.

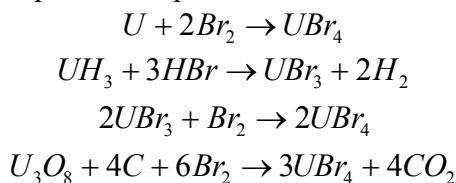
Хлорид урана (IV) UCl_4 можно получить по реакциям:



UCl_4 - тёмно-зеленый, в тонкоизмельченном состоянии светло-зеленый или оливково-зеленый порошок. Сублимируется в струе осушенного азота или аргона при 600° с образованием красно-коричневых паров. Возогнанный UCl_4 образует темно-зеленые кристаллы с металлическим блеском. $T_{пл} = 590^\circ$; $T_{кип} = 792^\circ$. Давление пара UCl_4 (тв.) $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-10427/T + 13,2995$ ($623-778^\circ$); $\Delta H_{возг} = 199,9$ кДж/моль. Давление пара UCl_4 (ж.) $\lg p$ (мм рт. ст.) = $7205/T + 9,65$ ($863-1063^\circ$); $\Delta H = 138,3$ кДж/моль. $\Delta H^\circ_{298} = -1051,7$ кДж/моль. Кристаллическая структура тетрагональная (пр. гр. I4/amd; $a = 8,296$ А; $c = 7,487$ А. Растворяется в воде, метаноле, этаноле, ацетоне, пиридине, этиловом эфире уксусной кислоты; не растворяется в PCl_3 , $SOCl_2$, $POCl_3$ и жидком хлоре.

5.3.3 Бромиды урана

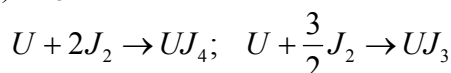
Бромид урана (IV), UBr_4 , можно синтезировать по реакциям:



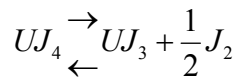
UBr_4 - тёмно-коричневые, очень гигроскопичные кристаллы. $T_{пл} = 519^\circ$; $T_{кип} = 761^\circ$. Давление пара $\ln p$ (мм рт. ст.) = $-10900/T + 14,56$ ($T < 792K$), $\ln p$ (мм рт. ст.) = $7060/T$ ($T > 792K$). $\Delta H^\circ_{плав} = -885,4$ кДж/моль. Кристаллическая структура моноклинная (пр. пр. C2/m; $a = 10,92$ А; $b = 8,69$ А; $c = 7,05$ А; $\beta = 93^\circ 15'$).

5.3.4 Йодиды урана

Йодид урана (IV) UI_4 , йодид урана (III) UI_3



Оба йодида урана удобно получать взаимодействием элементов, причем в зависимости от условий реакции образуется то или иное соединение. Йодиды связаны между собой равновесием, смещение которого зависит от температуры и давления:



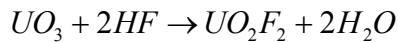
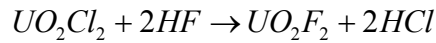
UJ_4 получается при взаимодействии металлического урана с избытком йода при парциальном давлении йода 100-200 мм рт. ст.

UJ_4 - чёрные игольчатые кристаллы. Сублимируются с частичным разложением. $\Delta H^\circ_{298}=656,6$ кДж/моль.

UJ_3 - блестящие кристаллы глубокого черного цвета. Кристаллическая структура ромбическая типа LaJ_3 (пр. гр. C_{2mm} ; $a=14,01$ Å; $b=4,32$ Å; $c=10,01$ Å); $d\ 6,76$. $\Delta H^\circ_{298}=573,6$ кДж/моль.

5.3.5 Фторид уранила

Дифторид-диоксид урана (VI) UO_2F_2 получают по реакциям:



UO_2F_2 - светло-желтое, кристаллическое, очень ядовитое вещество. Кристаллическая структура ромбоэдрическая (пр. гр. $R\bar{3}m$; $a=5,755$ Å; $\alpha=42^\circ 47'$); $d\ 6,37$.

5.4 Оксиды урана

В системе U-O известны многочисленные соединения; некоторые из них существуют в виде нескольких модификаций. Система «уран – кислород» одна из самых сложных не только среди оксидных систем актинидов, но и среди всех известных оксидных систем.

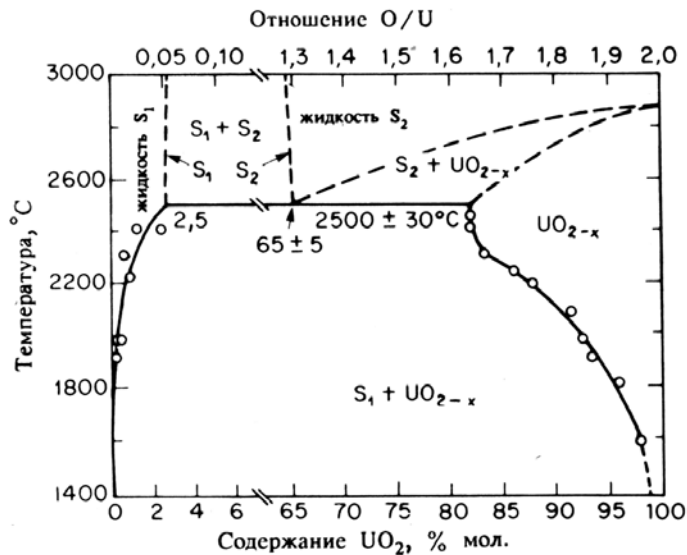


Рис. 20. Часть фазовой диаграммы U- UO_2 .

Фазовую диаграмму системы уран-кислород можно лучше понять, если представить, что при введении кислорода в решётку UO_2 происходит непрерывное искажение первоначальной структуры типа флюорита. Внедрённый кислород (или кислородные вакансии) может быть распределён случайным образом, при этом образуется одна фаза, характеризующаяся определённой несменяющейся пространственной группой, но переменными стехиометрическим составом, параметрами решётки и плотностью, например, фаза UO_{2+x} . или кислород может распределиться упорядоченным образом с образованием кубической, тетрагональной или моноклинной сверхструктуры, всё ещё основанной на структуре флюорита. При фиксированной температуре фазовая область, относящаяся к некоторому стехиометрическому составу, ограничена способностью этой фазы случайным образом включать атомы кислорода без изменения дальнего порядка. Как только дополнительные атомы кислорода начинают влиять на дальний порядок структуры, их расположение упорядочивается и образуется сверхструктура, т.е. новая фаза также переменного состава. Это поведение наблюдается от UO_{2-x} до $UO_{2,4}$, причём образуется серия фаз, имеющих весьма сходные рентгенограммы и близкие плотности ($10,9-11,5$ г/см³). Вправо от состава $UO_{2,4}$ (увеличение содержания кислорода) происходит внезапное уменьшение плотности до 9 г/см³. Фазы, в указанном интервале, содержат связи «типа уранила» для некоторых атомов кислорода. При этом образуется две короткие коллинеарные главные связи уран-кислород в сочетании с 4-6 менее прочными связями, лежащими в плоскости, приблизительно перпендикулярной двум первым. Связь «типа уранила» обозначает два коллинеарных кислорода, находящихся на более коротком расстоянии по сравнению с другими кислородами, что не указывает на обязательное присутствие изолированных уранильных групп. В оксидах урана, как и в других известных оксидных соединениях актинидов, высшие состояния окисления (V и VI) стабилизируются благодаря образованию связи «типа актинида».

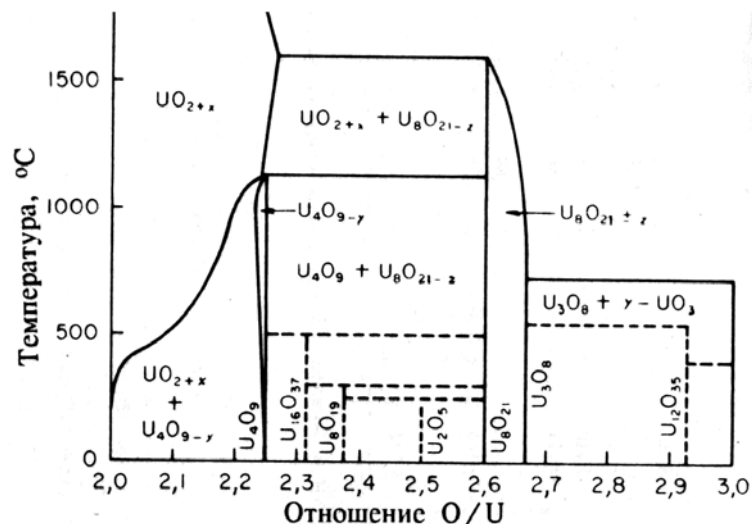


Рис. 21. Часть фазовой диаграммы U-O в области составов от $\text{UO}_{2,0}$ до $\text{UO}_{3,0}$.

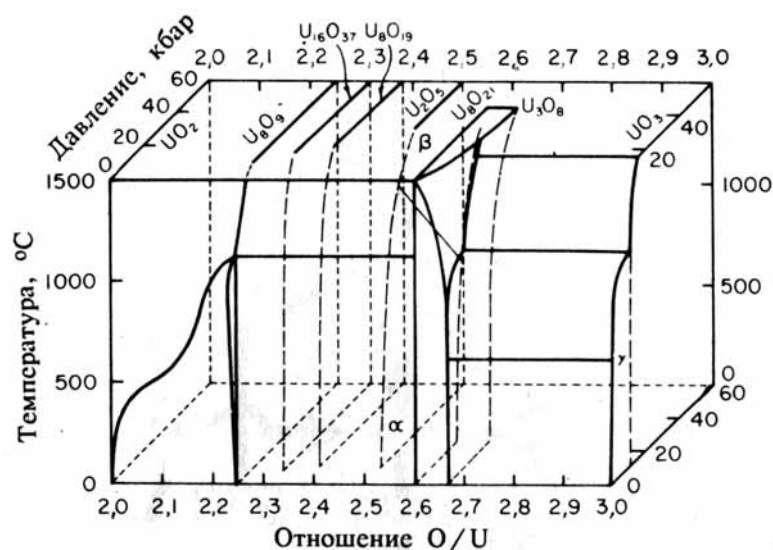


Рис. 22. Фазовая диаграмма давление-температура системы U-O в области составов от UO_2 до UO_3 .

Три оксида урана – диоксид UO_2 , закись-окись U_3O_8 и триоксид UO_3 известны уже более ста лет. Возможно существование монооксида UO , а также U_4O_9 , U_3O_7 , U_2O_5 . Оксиды не являются стехиометрическими, и в существует разнообразие нестехиометрических форм. В системе U-O существует нескольких фаз (Табл. 25).

Табл. 25. Возможные фазы в системе «уран–кислород»

Фазы	Плотность, г/см ³
UO	13,63
UO_2	10,96
U_4O_9	11,16
U_3O_7	—
U_3O_8	8,39
$\alpha\text{-UO}_3$	8,34
$\beta\text{-UO}_3$	7,15

При изучении системы «уран–кислород» обнаружено несколько гомогенных областей с переменным составом урана и кислорода. Одна из таких областей лежит, например, между составами UO_2 – $\text{UO}_{2,25}$. Существование стабильной фазы монооксида урана не доказано.

Несмотря на интенсивное изучение, диаграмма состояния системы до сих пор окончательно не выяснена. Поэтому здесь приведены лишь отдельные методики синтезов, в результате которых при строгом выполнении условий эксперимента могут быть получены стехиометрические, рентгенографически чистые оксиды урана UO_3 , U_3O_8 , U_3O_7 и UO_2 .

5.4.1 Оксид урана (II)

Монооксид урана встречается только в виде тонких пленок на уране или включений в металл. Это хрупкое вещество серого цвета с металлическим блеском. По различным данным, его плотность составляет 13,6 – 14,2 г/см³. Монооксид имеет кубическую решетку типа NaCl. По мнению некоторых исследователей, при обычных условиях в свободном состоянии UO не существует. Основная трудность ее получения связана с тем, что она устойчива только при высоких температурах.

5.4.2 Оксид урана (VI)

Оксид урана (VI) UO₃ существует в виде нескольких модификаций, получение которых зависит от условий проведения реакции: исходного вещества, суммарного давления в системе, парциального давления кислорода, температуры.

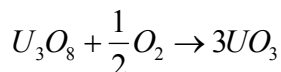


Табл. 26. Условия получения различных модификаций UO₃.

Исходное соединение	Давление, бар	Температура, °C	Продукт реакции
UO ₃ (A)	40	470-500	α-UO ₃
U ₃ O ₈ , α-UO ₃	40	500-550	β-UO ₃
UO ₃ (A), α-, β-, δ-, ε-UO ₃	40	650	γ-UO ₃

При нагревании UO₄·2H₂O (отмытого), UO₃·2H₂O, UO₂C₂O₄·3H₂O и (NH₄)₄[UO₂(CO₃)₃] до 400° в потоке кислорода получается UO₃ (A); из непромытого UO₄·2H₂O можно приготовить α-UO₃. Разложение (NH₄)₂U₇O₂₂ при 500° даёт β-UO₃; UO₂(NO₃)₃·6H₂O при 400-600° - γ-UO₃, а β-UO₃·H₂O при 375°C (>24 ч) - δ-UO₃. Оксид, названный ε-UO₃, образуется при нагревании U₃O₈ в потоке NO₂ при 250-375°.

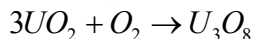
Табл. 27. Характеристики оксидов.

Оксид	Цвет	Кристаллическая структура	a, Å	b, Å	c, Å
UO ₃	Оранжевый	Рентгеноаморфен, d 6,80	—	—	—
α- UO ₃	Бежевый	Гексагональная	3,971	—	4,17
β- UO ₃	Оранжево-красный	Моноклинная	10,34	14,33	3,910
γ- UO ₃	Желтый	Ромбическая	9,71	9,77	19,92
δ- UO ₃	Темно-красный	Кубическая	14,6	—	—
ε- UO ₃	красный	Неизвестна	—	—	—

Трёхокись UO₃, цвет которой меняется от красного до жёлтого в зависимости от кристаллической модификации имеет амфотерные свойства; с кислотами взаимодействует с образованием солей уранила, со щелочами – с образованием уранатов. Растворяется во всех минеральных кислотах, а также в уксусной кислоте с образованием соответствующих солей уранила.

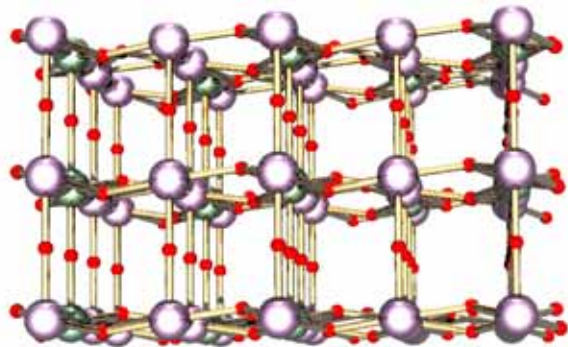
5.4.3 Октаоксид триурана

Закись-окись U₃O₈ можно получить по реакции



Прокаливанием UO₂, UO₂(NO₃)₂, UO₂C₂O₄·3H₂O, UO₄·2H₂O, (NH₄)₂U₂O₇ и других соединений при 750° на воздухе или в атмосфере кислорода (p=150-750 мм рт. ст.) получают стехиометрически чистый U₃O₈.

Рис. 28. Кристаллическая структура U₃O₈.

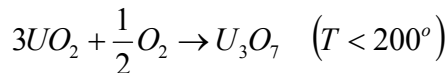


U₃O₈ - порошок, окраска которого меняется от чёрной до темно-зелёной; при сильном измельчении - оливково-зеленого цвета. Крупные кристаллы черного цвета, оставляют на фарфоре зеленые штрихи. Известны три кристаллические модификации U₃O₈: α-U₃O₈. Кристаллическая структура ромбическая (пр. гр. C222; a=6,71 Å; b= 11,97 Å; c=8,30 Å; d 8,39.

β - U_3O_8 . Кристаллическая структура ромбическая (пр. гр. $Cmcm$; $a=7,05\text{ \AA}$; $b=11,72\text{ \AA}$; $c=8,29\text{ \AA}$. При растворении в кислотах даёт смесь четырёхвалентного урана и уранила, плохо растворим в разбавленной HCl , в концентрированной HCl при нагревании растворение идёт быстрее, добавление окислителей способствует быстрому растворению U_3O_8 , хорошо растворим в HNO_3 с образованием уранилнитрата, а также полностью превращается в уранилсульфат и сульфат урана (IV) при продолжительном нагревании с концентрированной H_2SO_4 .

5.4.4 Гептаоксид триурана

Гептаоксид триурана U_3O_7 стабилен до 200° . Его можно получить осторожным окислением тонкоизмельчённого UO_2 :



U_3O_7 - чёрный порошок. Идентифицируется рентгенографически. Выше 200° разлагается до UO_2 . Кристаллические структуры: α - U_3O_7 - тетрагональная ($a=5,472\text{ \AA}$; $c=5,397\text{ \AA}$); β - U_3O_7 - тетрагональная ($a=5,363\text{ \AA}$; $c=5,531\text{ \AA}$).

5.4.5 Диоксид урана

Оксид урана (IV) UO_2 можно получить восстановлением высших оксидов водородом:

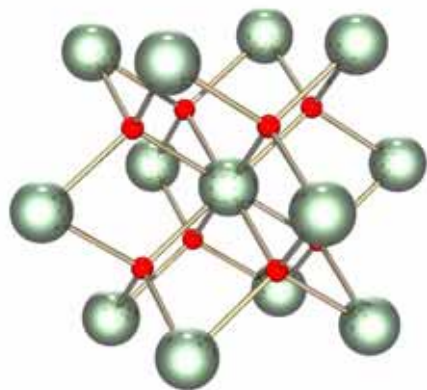
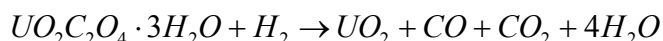
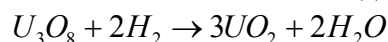
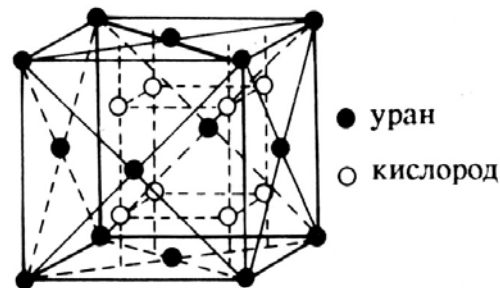
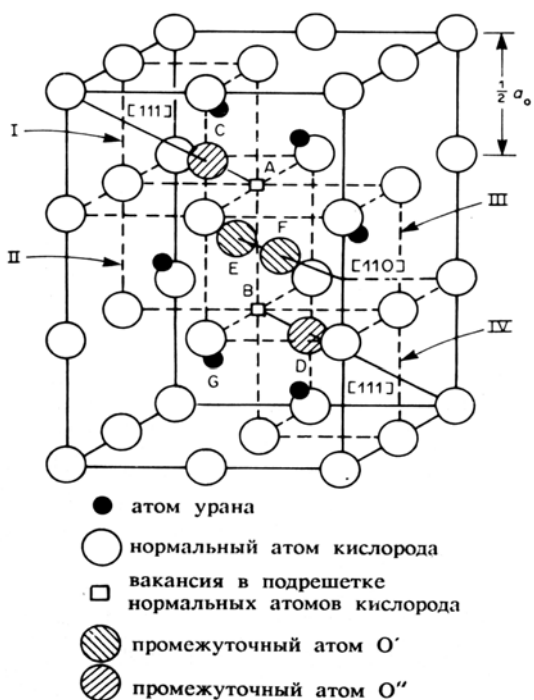


Рис. 29. Кристаллическая структура UO_2 (уран – красные шарики).

Рис. 30. Элементарная ячейка UO_2 – гранецентрированная кубическая структура типа флюорита.



Порошкообразный UO_2 стехиометрического состава



имеет коричневый цвет. При увеличении содержания кислорода в оксиде цвет изменяется от темнокоричневого до чёрного. Наилучший способ определения чистоты продукта - рентгенографический. Кристаллическая структура типа CaF_2 ($a = 5,470\text{ \AA}$; $d\ 10,96$. $T_{пл}=2875^\circ$. $\Delta H_{298}^\circ = -1084,5\text{ кДж/моль}$. В тиглях из тантала или вольфрама в вакууме или в атмосфере защитного газа может плавиться без разложения, при $T_{пл}$ происходит заметное испарение. Давление пара: $\lg p\ (\text{мм рт. ст.}) = 33,115/T - 4,026\lg T + 25,686$. Обладает сильно-основными свойствами. Не растворяется в разбавленной и концентрированной HCl , но хорошо растворяется в HNO_3 с образованием уранилнитрата, а также в концентрированной H_2SO_4 при нагревании.

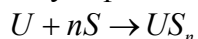
Рис. 31. Структура UO_{2+x} .

5.5 Сульфиды урана

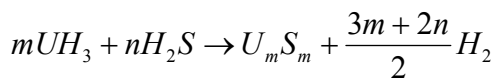
В системе $U-S$ существуют соединения: US_3 , α - US_2 , β - US_2 , γ - US_2 , U_3S_5 , U_2S_3 , US и сульфид-оксид урана UOS . При получении стехиометрически чистых сульфидов требуется строгое

выполнение условий эксперимента.

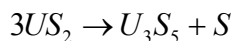
Возможен синтез из элементов (для сульфидов US_3 , US_2 , U_2S_3 и U_3S_5):



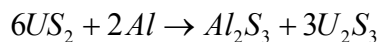
Взаимодействие гидрида урана с H_2S возможно для всех сульфидов, кроме US_3 :



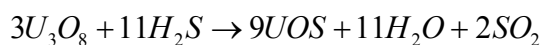
Получение U_3S_5 возможно термическим разложением US_2 :



получение U_2S_3 - восстановлением US_2 алюминием:



а получение UOS и US_2 - взаимодействием U_3O_8 с H_2S :



US_3 , US_2 , UOS вещества темно-серого или черного цвета, кристаллы имеют металлический блеск; U_3S_5 - сине-черного цвета. U_2S_3 - красно-черный порошок или серовато-черные иглы; $T_{пл} = 1850^\circ$. US - серебристого цвета, поверхность часто принимает золотистую окраску; $T_{пл} = 2462^\circ$.

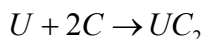
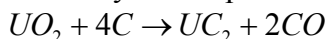
5.6 Нитриды урана

В системе U-N известны четыре фазы: UN , α - U_2N_3 , β - U_2N_3 и $UN_{1,90}$. Достичь состава UN_2 не удастся (в противоположность ранним предположениям). Надежными и хорошо управляемыми являются синтезы моонитрида урана UN . UN лучше всего синтезировать непосредственно из элементов, которые, со своей стороны, должны быть получены из очень чистых исходных материалов, чтобы исключить внесение в нитрид примесей, особенно оксидных фаз. Нитриды урана - порошкообразные вещества, окраска которых меняется от темно-серой до серой; в компактном состоянии - серого цвета, похожи на металл. Кристаллическая структура UN кубическая гранецентрированная, типа $NaCl$ ($a = 4,8892$ А); d 14,324. Легко растворимы в кислотах и в растворах щелочей, но разлагаются расплавленными щелочами.

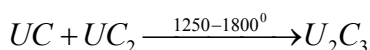
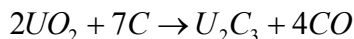
5.7 Карбиды урана

В системе U-C существуют UC_2 (ζ -фаза), UC_2 (δ_2 -фаза), U_2C_3 (ϵ -фаза), UC (δ -фаза).

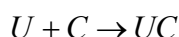
Дикарбид урана UC_2 может быть получен по реакциям:



Трикарбид диурана получают по реакциям:



а монокарбид урана UC – по реакции



UC_2 (ζ -фаза). Светло-серое с металлическим блеском кристаллическое вещество. Состав UC_2 в препаратах, как правило, не достигается; полученные обычными способами продукты имеют состав от $UC_{1,85}$ до $UC_{1,9}$. Реагирует с горячей водой с образованием H_2 , CH_4 , парафиновых углеводородов с большим числом C-атомов и следов C_2H_2 , CO , CO_2 . Кристаллическая структура тетрагональная (пр. гр. $I4/mmm$; $a = 3,527$ А; $c = 6,002$ А). Область существования: от комнатной температуры до 1800° ; выше 1800° превращается в кубическую модификацию δ_2 ($a = 5,488$ А). $T_{пл} = 2375^\circ$; $\Delta H_{298}^\circ = -88,3$ кДж/моль; d 11,68.

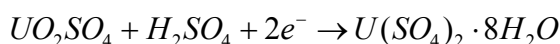
U_2C_3 (ϵ -фаза). Черное с металлическим блеском вещество. Кристаллическая структура кубическая (пр. гр. $I43d$; $a = 8,088$ А; $\Delta H_{298}^\circ = 205$ кДж/моль).

UC (δ -фаза). Серо-черное кристаллическое вещество с блестящей поверхностью. Кристаллическая структура типа $NaCl$; имеется область гомогенности ($a = 4,961-4,959$ А); $d = 13,6$; $T_{пл} \sim 2400^\circ$, $\Delta H_{298}^\circ = 87,9$ кДж/моль ($UC_{1,00}$).

5.8 Сульфаты

Тригидрат сульфата уранила $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ – обычный продажный препарат. Для приготовления безводной соли его тонко измельчают в фарфоровом тигле и нагревают в фарфоровом тигле при 500° до постоянной массы. Представляет собой жёлтые кристаллы, $d = 5,24$.

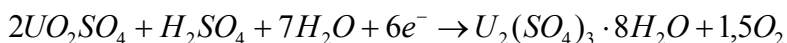
Гидраты сульфата урана (IV) $U(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 4, 8$) получают катодным восстановлением UO_2SO_4 :



$U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ -темно-зеленые моноклинно-призматические кристаллы. При растворении в воде происходит гидролиз с выделением основного сульфата $UOSO_4 \cdot 2H_2O$.

$U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ - беловато-зеленый осадок, состоящий из звездчатых кристаллов.

Катодным восстановлением сульфата уранила можно перевести уран в трёхвалентное состояние, образующийся сульфат урана (III) осадить спиртом при полном отсутствии воздуха и кислорода в виде октагидрата и выделить его.



Гидрат сульфата урана (III) $U_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Порошок или кристаллы, окрашенные при дневном освещении или в свете люминесцентной лампы в оливково-зеленый, а в свете лампы накаливания - красно-коричневый цвет. Не растворяется в метаноле, этаноле, ацетоне, бензоле, эфире, диоксане, тетрахлориде углерода. Легко растворяется в H_2O , HCl , H_2SO_4 . Растворы в отраженном свете лампы накаливания имеют зеленый, а в проходящем свете - темный винно-красный цвет; устойчивы ниже 0° ; выше 0° разлагаются с выделением H_2 .

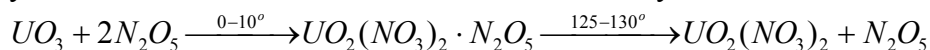
$U_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Зелено-коричневое кристаллическое, чувствительное к воздуху вещество.

$U_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$. Оранжевое, кристаллическое, чувствительное к воздуху вещество; не может быть обезвожено без разложения.

5.9 Нитраты

Уранил-нитрат $UO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (где $x=2, 3$ или 6) – весьма важное соединение урана, поскольку широко используется при экстракционной очистке урана. Уранилнитрат можно экстрагировать из азотнокислого раствора самыми различными растворителями.

Гексагидрат нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ выпускается промышленностью и имеется в продаже. Получить безводную соль обезвоживанием гексагидрата не удастся. При попытке выделить соединение, содержащее менее 2 молекул воды, образуется неоднородный продукт. Чистую безводную соль можно приготовить путем взаимодействия «активного» абсолютно сухого UO_3 с N_2O_4 или N_2O_5 .



Нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$ – жёлтый аморфный, очень гигроскопичный порошок. Легко растворяется в воде. Необычайно токсичен.

5.10 Уранаты щелочных металлов

Уранаты (У) щелочных металлов являются соединениями, с помощью которых можно выделить в определенной форме и стабилизировать уран в очень неустойчивой степени окисления (V).

MUO_3 - Смесь ураната(У1) щелочного металла и UO_2 в- молярном соотношении 1:1 нагревают при $650-750^\circ$ в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле. Через каждые 10-20 ч ампулу открывают, продукт реакции тщательно растирают и нагревают в новой ампуле. Через 75-100 ч взаимодействие заканчивается. Время, необходимое для реакции, возрастает от Li к Cs.

M_3UO_4 , Li_7UO_6 - Стехиометрические количества MUO_3 и M_2O ($M=Li—Cs$) или M_2UO_4 , UO_2 и M_2O ($M=Li$ или Na) в сухой камере, заполненной инертным газом, тщательно растирают и помещают в корундовый тигель. Тигель вкладывают в кварцевую ампулу, которую откачивают, запаивают и нагревают при $500-750^\circ$ в течение 20 ч.

Уранаты (У) типа MUO_3 - очень ярко окрашенные соединения. Они устойчивы по отношению к воздуху и воде. В минеральных кислотах растворяются с образованием раствора зеленого цвета, содержащего U^{4+} и UO_2^{2+} . Уранаты типа M_3UO_4 (и M_7UO_6) слабо окрашены. На воздухе поглощают H_2O и CO_2 и превращаются в карбонаты U(VI). Водой полностью гидролизуются с образованием гидроксидов U(IV) и (VI), в минеральных кислотах растворяются, давая U^{4+} и UO_2^{2+} .

При получении уранатов (VI) щелочных металлов M_2UO_4 ($M = Li-Cs$) UO_3 и M_2CO_3 , взятые в стехиометрическом соотношении, тщательно растирают и смесь в широком тигле нагревают при 800° в электрической печи, медленно пропуская O_2 . Конец реакции определяют, растворяя пробу вещества в разбавленной соляной кислоте. Через 2-3 суток реакция заканчивается и CO_2 перестает выделяться при растворении пробы в HCl .

M_4UO_5 ($M=Li, Na$) Получают из UO_3 и M_2CO_3 аналогично при $400-500^\circ$.

Оранжевые, желтые или розовые мелкокристаллические вещества. Растворяются в разбавленных минеральных кислотах. Водой гидролизуются в большей или меньшей степени.

5.11 Другие соединения урана

Помимо вышеупомянутых, существуют такие соединения урана, как селениды урана USe_3 , $\alpha-USe_2$, $\beta-USe_2$, $\gamma-USe_2$, U_3Se_5 , U_2Se_3 , U_3Se_4 , USe , $UOSe$; теллуриды UTe_3 , UTe_2 ; фосфиды UP_2 , U_3P_4 , UP ;

арсениды урана UAs_2 , U_3As_4 ; силициды урана USi , USi_2 , ι -, α -, β -, ζ -, ε -, δ - USi_3 ; бориды урана UB_2 , UB_4 , UB_{12} ; перхлорат уранила, гексагидрат $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; гидрофосфат уранила, тетрагидрат $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; гидроарсенат уранила $\text{UO}_2\text{HAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; оксалат уранила, тригидрат $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; оксалат урана (IV), гексагидрат $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; фторуранаты (V) MUF_6 , M_2UF_7 , M_3UF_8 , где $\text{M}=\text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ti^+ ; фторуранаты (IV) M_4UF_8 , M_2UF_6 , $\text{M}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$, MUF_5 , MU_6F_{25} ($\text{M}=\text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ti^+ ; тетрагидроборат урана (IV) $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ и др.

Карботнат урана $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ обнаруживается как в минеральной, так и органической фазах каменного угля, в пепле угольных электростанций; он также является главным компонентом в водах, пропитывающих отвалы урановых шахт.

Как ионы урана (IV), так и ионы уранила образуют соли, простые или комплексные с большим числом органических кислот: неточной, молочной, тиогликолевой, 1-нитрозо-2-гидрокси-3-нафтойной, хинальдиновой, аскорбиновой и др. Большинство этих солей трудно растворимы в воде. При прокаливании соли урана как неорганические (кроме фосфатов, арсенатов), так и органические переходят в закись-окись.

6. КОМПЛЕКСНЫЕ И ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНА

Уран относится к числу элементов, весьма предрасположенных к комплексообразованию. Известно большое число комплексных соединений как четырех-, так и шестивалентного урана. Большинство этих соединений относится к типу двойных солей, кристаллогидратов и внутрикислотных солей. Следует отметить, что для урана мало характерны комплексы с азотсодержащими, а также серусодержащими аддендами, хотя в литературе есть указания о существовании таких комплексных соединений; хорошо изучены соединения уранил-иона с различными аминами и мочевиной. Уран как в четырех-, так и в шестивалентном состоянии проявляет очень большую склонность к комплексообразованию с циклическими кислородсодержащими аддендами (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.).

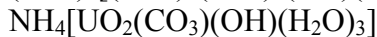
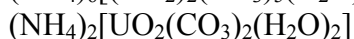
Ион урана (IV) относится к числу комплексообразователей, характеризующихся большой величиной радиуса ($r=1,05\text{\AA}$); в этом отношении он близок к Th и Zr. В большинстве случаев уран (IV) проявляет координационное число, равное восьми. В сернокислом растворе могут присутствовать комплексы USO_4^{2+} , $\text{U}(\text{SO}_4)_3^{2-}$, $\text{U}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ и др. Для комплекса USO_4^{2+} рассчитана константа образования, равная $3,3 \cdot 10^2$ (при ионной силе $\mu = 2$ и температуре 25°). Уран (IV) образует комплексы с хлорид-ионом типа UCl^{3+} , UCl_2^{2+} , а также UCl_6^{2-} . В бромидном растворе существует только комплекс UBr^{3+} . Существуют роданидные комплексы урана (IV): USCN^{3+} и $\text{U}(\text{SCN})_2^{2+}$ и, возможно, $\text{U}(\text{SCN})_3^+$. Из фторидных комплексов известны UF_5^- , UOF_3^- , UF^{3+} и UF_2^{2+} .

С оксалат-ионом в нейтральной среде уран (IV) также образует комплексные соединения, например, $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$. При подкислении раствора, содержащего $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$, выпадает труднорастворимый оксалат $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. В растворах, содержащих избыток HCO_3^- , или CO_3^{2-} , уран (IV) существует в виде растворимого комплекса.

Ион урана (IV) образует комплексы с большим числом органических соединений. Описаны комплексные соединения урана (IV) с оксикислотами (винной, лимонной, гликолевой и др.), с пирокатехином состава $[\text{U}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_7]^{6-}$ и $[\text{U}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{OH}]^+$, с салициловой кислотой, с дикетонами и др. Важными комплексами в химии урана являются: купферонат урана (IV), который не растворим в воде, но хорошо растворим в органических растворителях (эфире, хлороформе и др.), а также комплексы с реагентами арсеназо I, арсеназо II и арсеназо III. Константа нестойкости, комплекса урана (IV) с арсеназо I равна $6 \cdot 10^{-17}$.

Уран (VI) может образовывать как комплексные анионы, так и катионы. Интересные сведения в этом отношении были получены изучением электрофореза водных растворов уранила; из растворов солей уранила, содержащих HCl , KCl , NaCl , KBr , NaJ , KJ , NaClO_3 , NaClO_4 , NaNO_3 , Na_2SO_4 и др. уран переносится к катоду; из растворов, содержащих избыток H_2SO_4 , HSeO_3 , H_3PO_4 , $\text{NaNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$, оксалат-, тартрат- и цитрат-ионы, уран переносится к аноду. Эти данные свидетельствуют о том, что в зависимости от типа аниона и его концентрации уранил образует комплексы анионного или катионного характера. Уранил-ион дает с сульфат-, карбонат- и оксалат-анионами большое число комплексных соединений.

Существуют единые генетические ряды комплексных соединений, уранил-ион во всех случаях проявляет координационное число шесть. Эти ряды на примере аммонийных производных выглядят так:

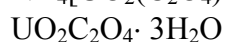
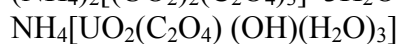
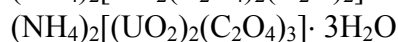
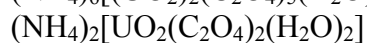
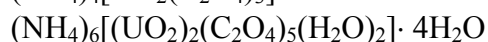


Наиболее устойчивым по отношению к гидролизу в водном растворе является анион трикарбонат-уранил $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

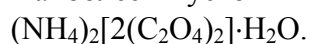
Табл. 26. Константы комплексообразования уранила с некоторыми анионами.

Анион	Реакция комплексообразования	Условия (ионная сила, температура, °C)	Константа образования	Константа нестойкости
F ⁻	$UO_2^{2+} + F^- \rightleftharpoons UO_2F^+$	μ=1; 20°	3,5·10 ⁴	—
	$UO_2^{2+} + 3F^- \rightleftharpoons UO_2F_3^-$	μ=1; 20°	2,9·10 ¹⁰	—
	$UO_2^{2+} + 4F^- \rightleftharpoons UO_2F_4^{2-}$	μ=1; 20°	6,5·10 ¹¹	—
	$UO_2F_5^{2-}, UO_2F_6^{4-}$	Кристаллическое состояние	240	2,34·10 ⁻³
CH ₃ COO ⁻	$UO_2^{2+} + CH_3COO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_3COO)^+$	—	2,3·10 ⁴	2,2·10 ⁻⁵
	$UO_2^{2+} + 2CH_3COO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_3COO)_2$	—	2,2·10 ⁶	5,7·10 ⁻⁷
	$UO_2^{2+} + 3CH_3COO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_3COO)^+$	—		
	$UO_2^{2+} + CH_2ClCOO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_2ClCOO)^+$	μ=1; 20°	27,5	—
CH ₂ ClCOO ⁻	$UO_2^{2+} + 2CH_2ClCOO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_2ClCOO)_2$	μ=1; 20°	195	—
	$UO_2^{2+} + 3CH_2ClCOO^- \rightleftharpoons UO_2(CH_2ClCOO)_3^-$	μ=1; 20°	625	—
SCN ⁻	$UO_2^{2+} + SCH^- \rightleftharpoons UO_2SCH^+$	μ=1; 20°	5,7	—
	$UO_2^{2+} + 2SCH^- \rightleftharpoons UO_2(SCH)_2$	μ=1; 20°	5,5	—
	$UO_2^{2+} + 3SCH^- \rightleftharpoons UO_2(SCH)_3^-$	μ=1; 20°	15,5	—
H ₃ PO ₄	$UO_2^{2+} + H_3PO_4 \rightleftharpoons UO_2H_2PO_4^+ + H^+$	μ=1,06; 25°	15,5±1,6	—
	$UO_2^{2+} + 2H_3PO_4 \rightleftharpoons UO_2(H_2PO_4)_2 + 2H^+$	μ=1,06; 25°	21,8	—
	$UO_2^{2+} + 2H_3PO_4 \rightleftharpoons UO_2(H_2PO_4)H_3PO_4^+ + H^+$	1M HClO ₄ ; 25°	24±5	—
		0,1M HClO ₄ + 0,9M NaClO ₄ ; 25°	470±50	—
	$UO_2^{2+} + 3H_3PO_4 \rightleftharpoons UO_2(H_2PO_4)H_3PO_4^+ + 2H^+$	μ=1,06; 25°	10,2	—
NO ₃ ⁻	$UO_2^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons UO_2NO_3^+$	μ=26; 25°	0,2	—
	$[UO_2(NO_3)_4]^{2-}$	7 – 12M HNO ₃	—	—
	$[UO_2(NO_3)_4]^{2-}, [UO_2(NO_3)_3]^-$	Кристаллическое состояние	—	—

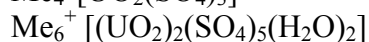
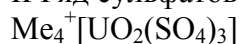
II Ряд оксалатов

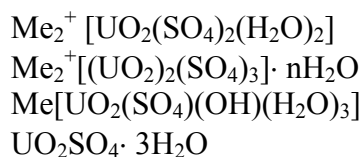


Наиболее устойчивым соединением этого ряда является диоксалат-диакво-уранил аммония



II Ряд сульфатов





Наиболее легко выделяемым в твёрдом виде и наиболее устойчивым в водном растворе является соединение дисульфатного типа, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$.

Большинство комплексов уранил-иона с неорганическими соединениями бесцветны и хорошо растворимы в воде; их существование должно учитываться как при отделении урана (экстракцией и др.), так и при его определении различными методами (спектрофотометрическими, потенциометрическими и др.).

Наибольшее значение в химии уранил-иона имеют его комплексные соединения с органическими реагентами. Уран во всех состояниях окисления образует большое число соединений с органическими соединениями. Ионы лимонной, винной, яблочной и молочной кислот образуют с уранилом устойчивые даже при высоких значениях pH (8-10) комплексные соединения. В литературе описаны лимоннокислые комплексы уранила с мольными соотношениями UO_2^{2+} : цитрат³⁻ = 1:1, 2:3 и 2:1; в системе уранил - тарtrat возможно существование трех комплексов с мольными соотношениями уранил : тарtrat, равными 1:1, 2:1 и 3:1. С гликолевой кислотой уранил-ион образует три комплекса с соотношениями UO_2^{2+} : гликолят-ион, равными 1:1, 1:2 и 1:3. В кислой среде (pH < 3) уранил-ион дает окрашенный комплекс с аскорбиновой кислотой с соотношением 1:1. Уранил-ион образует комплексы с 1,3-дикетонами (ацетилацетоном, бензоилацетоном, дибензоилметаном, пиколиноилацетоном и др.). Подробно изучен бензоилацетонат уранила $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{-CO-CH=CH-C-CH}_3)_2$. Соединения с дибензоилметаном и др. имеют состав подобный UO_2X_2 (где X - одновалентный анион 1,3-дикарбонильного соединения. Уранил-ион образует с дибензоилметаном в спиртовой среде комплекс состава 1:1.

Важными для аналитической химии являются комплексы уранила с диэтилдитиокарбаматами (и их производными) и ксантогенатами; эти соединения хорошо растворимы в органических растворителях. Выделены в твердом виде труднорастворимые в воде комплексы уранила с диэтилдитиокарбаматом натрия $\text{UO}_2(\text{S}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ и $\text{UO}_2(\text{S}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})_2 \cdot \text{NaS}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}$. Спектрофотометрическим методом установлено, что в растворе присутствуют также комплексы типа $\text{UO}_2\text{X} \cdot \text{K}_2\text{UO}_2\text{X}_4$ (где X - радикал диэтилдитиокарбамата). С ксантогенатами уранил-ион образует также окрашенные комплексы, подобные диэтилдитиокарбаматным комплексам.

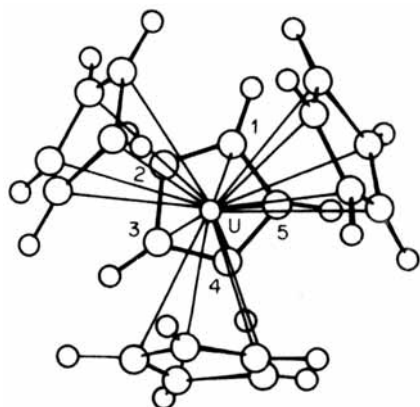


Рис. 32. Строение молекулы $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$.

Окрашенные комплексы образуются при взаимодействии уранил-иона с салициловой (состав 1:2), и сульфосалициловой кислотами; с м-оксибензойной кислотой, салициламидом, с мореллином ($1\text{UO}_2^{2+}:1$ мореллин), ализарином красным S (устойчивый комплекс при pH 8,2; состава 1:1); с морином, с ауриINTRикарбоновой кислотой (комплекс состава 1:1).

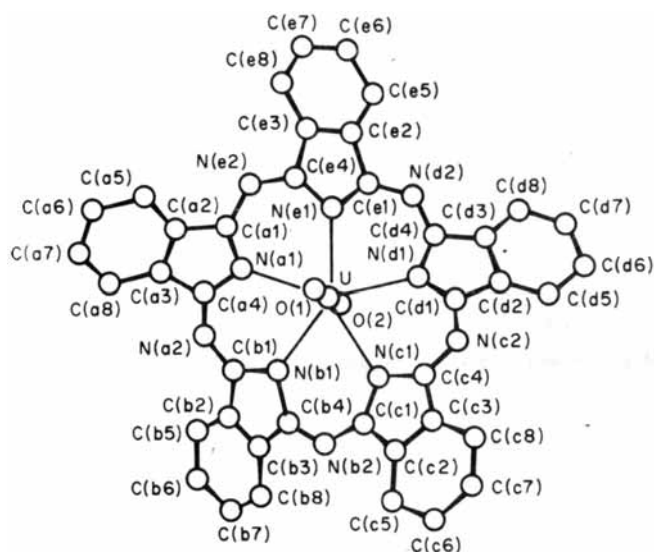


Рис. 33. Проекция молекулы $\text{UO}_2(\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{N}_{10})$ на плоскость, параллельную плоскости макроциклов.

Важным соединением для химического анализа является трудно растворимый в воде, но хорошо растворимый в органических растворителях оксихинолианат уранила $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$, который обладает свойствами кислоты. Уранил-ион образует комплексные соединения подобного же состава с производным оксихинолина, а также с купфером состава $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_3]$. Описаны внутрикомплексные соединения уранил-иона с шиф-фовыми основаниями и с некоторыми производными 2-нафтола, а также с производными азометина и формазила, с о-крезотиновой

кислотой и целым рядом других органических соединений. Ценными аналитическими свойствами обладают комплексы урана (VI) с реагентами арсеназо I, арсеназо II и арсеназо III.

Этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II) и ее двунатриевая соль (комплексон III) образует с уранил-ионом ряд комплексов, правда, значительно менее прочных, чем с большинством других

элементов, что позволяет использовать в аналитической химии урана комплексон II и III как маскирующие агенты при отделении и определении уранил-иона. Описаны следующие комплексы уранила с этилендиаминтетрауксусной кислотой, образующиеся при pH 4-6: $(\text{UO}_2)_2\gamma$ и $[\text{UO}_2\gamma]^{2-}$ (где γ -анионный остаток комплексона II). В более кислых растворах при pH 2,5-4 существуют комплексы состава $[\text{UO}_2(\text{H}_2\gamma)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{H}_3\gamma)_4]^{2-}$.

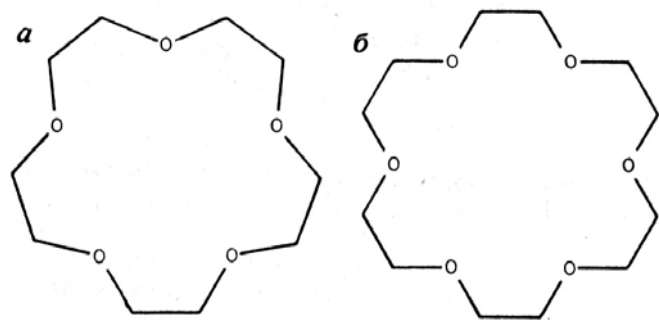


Рис. 34. Структуры 15-краун-5- (а) и 18-краун-6-соединений (б).

Примером пи-комплексов урана является тетраakis(циклопентадиенил)уран (IV). $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ – очень реакционноспособное соединение. Со стехиометрическими количествами галогенов образуются трис(циклопентадиенил)уран(IV)галогениды $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X}$.

Растворы $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ в бензоле можно восстановить до металлического урана при кипячении с металлическим калием. Примером комплексов урана с макроциклами является циклопентаkis(2-иминизоиндолinato)уранил, $\text{UO}_2(\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{N}_{10})$, окрашенный в тёмно-синий цвет и кристаллизующийся в моноклинной сингонии.

U(III), U(IV) и U(VI) образуют комплексы с краунэфирами. Примером является $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot (18\text{-краун-6})$ ярко-жёлтого цвета. Комплекс урана с тетрагидрофураном $\text{UCl}_3(\text{ТГФ})_3\text{X}$ красного цвета при добавлении 15-краун-5 или 18-краун-6 образует соединения $\text{UCl}_3(15\text{-краун-5})$ и $\text{UCl}_3(18\text{-краун-6})$ в виде осадков красного цвета.

7. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ УРАНА

В растворе уран может присутствовать в виде ионов, соответствующих четырем степеням окисления: +3, +4, +5 и +6.

Ионы, представляющие четыре различных окислительных состояния урана растворимы, и, следовательно, могут быть изучены в водных растворах. К ним относятся: U^{3+} (красный), U^{4+} (зелёный), UO_2^{+} (не стабильный) и UO_2^{2+} (жёлтый). Известны некоторые твёрдые и полуметаллические соединения, такие как UO и US , формально соответствующих валентности (II), но в растворах не обнаружено соответствующих им ионов. Ионы U^{3+} выделяют водород из воды, и поэтому являются крайне нестабильными. UO_2^{2+} -ион представляет состояние урана (VI) и образует многочисленные соединения, такие как карбонаты, хлориды и сульфаты. UO_2^{2+} также образует комплексы с различными органическими хелатными агентами, из которых самый известный – уранилацетат.

7.1 Трёхвалентный уран

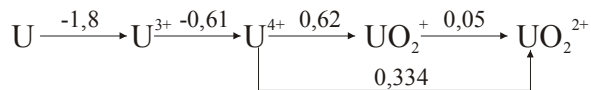
Водные растворы трехвалентного урана получают либо растворением его солей (UCl_3 , UBr_3), либо восстановлением растворов урана (IV) и урана (VI).

В растворе присутствует катион U^{3+} , который очень легко подвергается окислению до четырехвалентного урана даже в отсутствие кислорода; уран (III) в растворе медленно восстанавливает воду до свободного водорода. Комплексообразование и гидролиз трехвалентного урана изучены слабо, так как неустойчивость урана (III) затрудняет эти исследования. Но имеющиеся данные позволяют сделать предположение, что способность к комплексообразованию у урана (III) невелика. Соли U (III) в растворе гидролизуются меньше, чем соли урана (IV), но несколько сильнее, чем урана (VI).

Вычисленное методом Каснера значение первой константы гидролиза урана (III) $pK=9,2$.

Найдено, что формальный потенциал системы $U(III)/U(IV)$ в 1 *M* растворе $HClO_4$ при 25° равен 0,63 В, а в 1 *M* растворе HCl - 0,640 В. Различие между этими значениями потенциалов приписывается образованию непрочного хлоридного комплекса урана (IV).

Потенциалы урана (в вольтах) в различных степенях окисления: для кислых растворов:



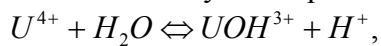
для щелочных растворов:



Установлено, что реакция $U^{3+} \xrightleftharpoons{\quad} U^{4+} + e^-$ обратима на ртутном и платиновом электродах.

7.2 Четырёхвалентный уран

В кислых водных растворах четырехвалентный уран находится в виде простого иона U^{4+} (возможно $U(H_2O)_n^{4+}$, где $n = 6$ или 8). Растворы солей урана (IV) имеют кислую реакцию, что указывает на их гидролиз. Установлено, что гидролиз протекает по следующей реакции:

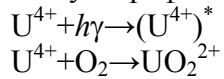


При глубоком гидролизе возможно образование многоядерных ионов типа $U[(OH)_3U]_n^{4-n}$, а также полимеров $[U(OH)_4]_x$. Гидролиз U^{4+} сильно зависит от температуры.

Четырехвалентный уран в растворе получают либо растворением его солей, либо восстановлением раствора шестивалентного урана. Уранил-ион можно восстановить до урана (IV) различными металлами (Pb, Zn, Bi, Ag, Cd и др.), а также амальгамами этих элементов. Восстановление урана (VI) обычно проводят в сильноокислой среде, так как при этом создаются более благоприятные условия для количественного восстановления. Окислительно-восстановительный потенциал системы $U(VI)/U(IV)$ повышается с увеличением кислотности, а электродные потенциалы металлов понижаются. Металлы, имеющие высокий отрицательный потенциал (Zn, Mg и др.), восстанавливают уран (VI) до урана (IV) и урана (III). Bi, Cd, Cu, Pb и Ag восстанавливают уран до четырехвалентного состояния. Восстановление урана серебром протекает в 4 *M* растворе HCl при нагревании (60-90°), т. к. присутствие большой концентрации Cl^- сильно понижает потенциал системы AgCl/Ag. Потенциал системы Hg/Hg^{II} в растворе HCl изменяется от 0,4 *в* (при низкой кислотности) до 0,006 *в* в 9 *N* растворе HCl; поэтому уран (VI) количественно восстанавливается ртутью до урана (IV) в 7-9 *N* растворе HCl.

При восстановлении, в ряде случаев, частично образуется уран (III), который легко и быстро окисляется до урана (IV) кислородом воздуха. Уран (VI) можно количественно восстановить до урана (IV)

электролитически на ртутном катоде, фотохимически спиртом, эфиром, или молочной кислотой; в азотнокислом растворе уран (IV) можно получить восстановлением уранил-нитрата ронгалитом; удобным восстановителем урана (VI) до урана (IV) является двуокись тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ и гидросульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Кислые растворы четырехвалентного урана довольно устойчивы в темноте и на холоде. Окисление урана (IV) воздухом существенно ускоряется под влиянием света, особенно прямого солнечного или ультрафиолетового; при этом процесс окисления протекает следующим образом:



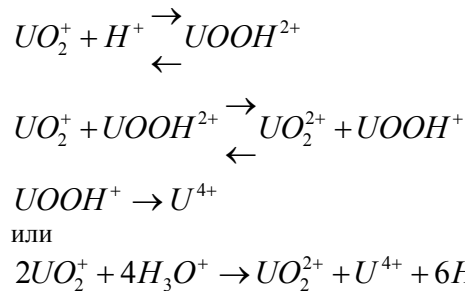
где $h\nu$ - квант света; $(\text{U}^{4+})^*$ - возбуждённый ион урана.

Окислению урана (IV) способствует радиационное облучение (например, γ -излучение); при этом процесс окисления идет даже в отсутствие кислорода. Окисление урана (IV) в растворе воздухом каталитически ускоряется молибденом или медью.

Растворы четырехвалентного урана обладают восстановительными свойствами (нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы U(VI), U(IV) в сернокислом растворе равен 0,407 в); на этом основано применение урана (IV) как восстановителя в массовом анализе и при восстановлении плутония (IV), а также плутония (VI) до плутония (III).

7.3 Пятивалентный уран

Установлено существование в растворе урана в пятивалентном состоянии в виде UO_2^+ . Растворы пятивалентного урана в концентрации ммоль/л могут быть получены электролитическим восстановлением уранил-иона при pH 2,5-3. Например, при восстановлении урана (VI) на электроде из платинированной платины при определенных условиях (температура 1°, pH раствора 2,5-3, концентрация урана $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) можно получить до 90% урана (V). В растворе уран (V) находится в равновесии с ураном (VI) и ураном (IV), так как уран (V) диспропорционирует с образованием урана (IV) и урана (VI). Диспропорционирование урана (V) в хлорнокислом растворе протекает по уравнению:



Константа равновесия этого уравнения равна $1,7 \cdot 10^3$. Оптимальными условиями для существования UO_2^+ является pH 2-4; при таком pH пятивалентный уран значительное время сохраняется без диспропорционирования. Формальный потенциал системы U(V)/U(VI) в 0,1 M растворе HClO_4 при 25° равен -0,067 в; в 1 M растворе HClO_4 равен -0,063 в и в 0,5 N растворе HClO_4 -0,066 в.

7.4 Шестивалентный уран

Шестивалентный уран в растворе присутствует в виде уранил-иона UO_2^{2+} , существование которого при pH < 2,5 твердо установлено; при более высоком pH преобладают гидролизированные ионы сложного состава. Группа UO_2^{2+} является линейным радикалом, в котором связь между ураном и кислородом частично имеет ковалентный характер; в растворах UO_2^{2+} также линейный радикал.

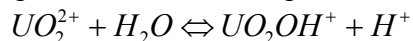
Соли уранила (нитрат, сульфат, ацетат и др.) в водных растворах подвержены неполной диссоциации. Их можно расположить в следующий ряд в порядке увеличения степени диссоциации: $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 > \text{UO}_2\text{Cl}_3 > \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 > \text{UO}_2\text{SO}_4 > \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В очень концентрированных растворах коэффициент активности уранил-иона достигает громадных величин.

Поведение уранил-иона в водных растворах при pH > 2,5 носит сложный характер. Кислая реакция растворов ураниловых солей указывает на имеющий место гидролиз UO_2^{2+} , $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$, $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$, $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})^+$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_3^-$ и др.

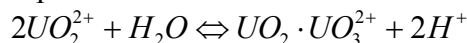
Табл. 27. Константы гидролиза UO_2^{2+} .

Реакция гидролиза	Константа гидролиза
$UO_2^{2+} + 2H_2O \xrightleftharpoons{\quad} UO_2(OH)^+ + H_3O^+$	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ $6,4 \cdot 10^{-5}$ $6,0 \cdot 10^{-5}$
$UO_2(OH)^+ + 2H_2O \xrightleftharpoons{\quad} UO_2(OH)_2 + H_3O^+$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
$2UO_2^{2+} + 3H_2O \xrightleftharpoons{\quad} UO_3 \cdot UO_2^{2-} + 2H_3O^+$	$1,35 \cdot 10^{-6}$ $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ $1,14 \cdot 10^{-6}$ $10^{-0,05 \pm 0,1}$ $4,1 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-9}$
$UO_2^{2+} + U_2O_5^{2+} + 3H_2O \xrightleftharpoons{\quad} U_3O_8^{2+}(OH)^+ + H_3O^+$	
$U_3O_8^{2+} + 2H_2O \xrightleftharpoons{\quad} U_3O_8(OH)^+ + H_3O^+$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
$U_3O_8(OH) + 2H_2O \xrightleftharpoons{\quad} U_3O_8(OH)_2 + H_3O^+$	$3 \cdot 10^{-7}$
$U_3O_8(OH)_2 + 2H_2O \xrightleftharpoons{\quad} U_3O_8(OH)_3^- + H_3O^+$	$4 \cdot 10^{-8}$
$U_3O_8(OH)_3^- + 2H_2O \xrightleftharpoons{\quad} U_3O_8(OH)_4^{2-} + H_3O^+$	$1 \cdot 10^{-11}$
$U_3O_8(OH)_4^{2-} + 2H_2O \xrightleftharpoons{\quad} U_3O_8(OH)_5^{3-} + H_3O^+$	$4 \cdot 10^{-12}$

Гидролиз UO_2^{2+} может быть объяснён образованием мономера UO_2OH



и димера $UO_2 \cdot UO_3^{2+}$, образующегося по реакции



Константы гидролиза зависят от температуры и ионной силы раствора.

Стандартный окислительный потенциал пары $U(IV)/U(III)$ -0,52 В, пары $U(V)/U(IV)$ 0,38 В, пары $U(VI)/U(V)$ 0,17 В, пары $U(VI)/U(IV)$ 0,27. Ион U^{3+} в растворе неустойчив, ион U^{4+} стабилен в отсутствие воздуха. Катион UO_2^{2+} нестабилен и в растворе диспропорционирует на U^{4+} и UO_2^{2+} . Ионы U^{3+} имеют характерную красную окраску, ионы U^{4+} - зеленую, ионы UO_2^{2+} - желтую.

Для анализа поведения различных форм урана в растворах разной кислотности удобно использовать Eh-pH диаграммы Пурбе, предложенные в 1963 (Marcel Pourbaix - бельгийский химик русского происхождения). Диаграммы типа потенциал/pH – полезный инструмент электрохимии. Они графически демонстрируют области термодинамической стабильности системы металл/электролит, они предсказывают коррозионную активность металла в растворе. Потенциал рассчитывается по закону Нернста. Диаграммы Пурбе в сущности аналогичны фазовым диаграммам, но с другими осями: по оси абсцисс откладывается значение pH раствора, а по оси ординат – параметр, отражающий окислительно/восстановительную природу системы, выражаемый в вольтах относительно стандартного водородного электрода. Диаграмма показывает наиболее химически стабильную в каждой конкретной точке форму элемента. Границы стабильности форм изображают сплошными линиями. Информация носит чисто термодинамический характер и ничего не говорит о скорости (кинетики) процесса.

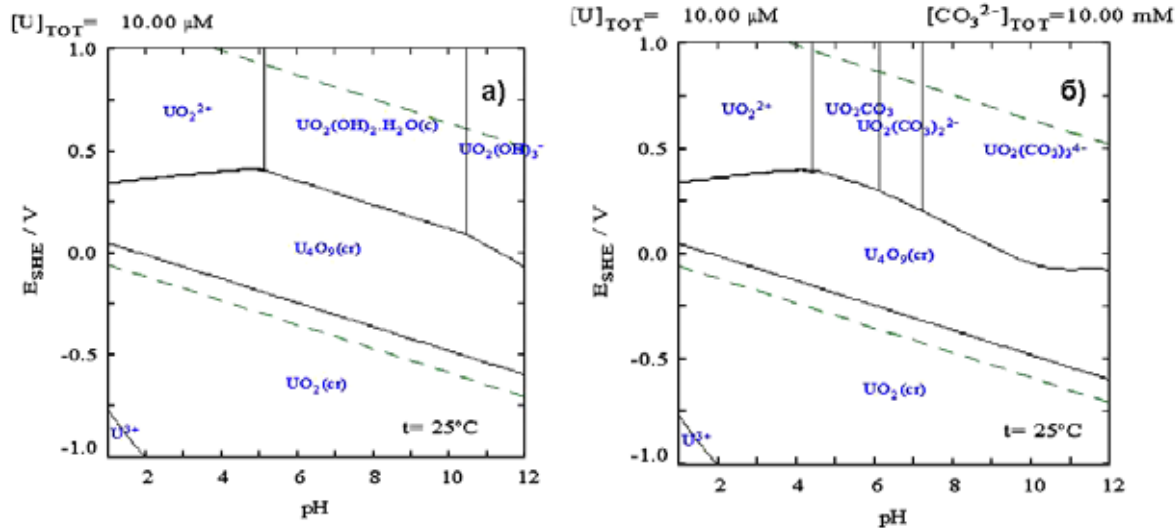


Рис. 35. Диаграммы Пурбэ для урана: некомплексообразующая водная среда (например, перхлорная кислота/гидроксид натрия – (а) и карбонатный раствор – (б).

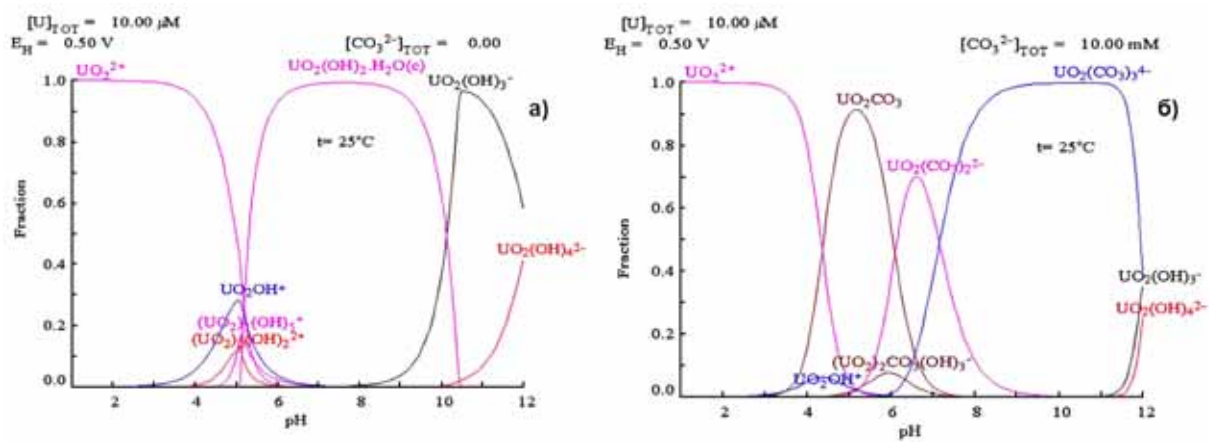


Рис. 36. Диаграммы, показывающие относительные концентрации химических форм урана: комплексонеобразующая водная среда (например, перхлорная кислота/гидроксид натрия) – (а); карбонатный раствор – (б).

При переходе от воды к карбонатным растворам, взаимодействие карбонатных анионов с ураном (VI) существенно изменяет вид диаграмм Пурбэ (**Рис. 35**). Отметим, что в то время, как карбонаты большинства металлов (за исключением карбонатов щелочных металлов) не растворимы в воде, карбонаты урана в воде растворить можно. Это связано с тем, что U(VI) катион способен связать два переходных оксида и три или более карбонатов, образуя анионные комплексы. Из диаграмм (**Рис. 36**) видно, что когда pH карбонатного раствора урана (VI) увеличивается, уран превращается в гидратированный оксид урана гидроксид и затем, при высоких pH, - в анионный гидроксидный комплекс. Кроме того, карбонат урановой системы конвертируется в ряд карбонатных комплексов по мере увеличения pH. Увеличение растворимости урана в интервале pH 6 – 8 становится важным при анализе долговременной стабильности отработанного ядерного топлива на основе диоксида урана.

8. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ УРАНА

Для качественного обнаружения урана применяют методы химического, люминисцентного, радиометрического и спектрального анализов. Химические методы преимущественно основаны на образовании окрашенных соединений. Жёлтая окраска возникает при добавлении H_2O_2 к карбонатному раствору или KCNS к кислым растворам, красно-бурая окраска раствора в присутствии ферроцианида калия или 8-гидрооксихинолина, голубая при воздействии реактивом арсеназо. Чувствительный метод основан на появлении яркой желто-зеленой флуоресценции UO_2^{2+} в присутствии NaF под действием УФ излучения;



Рис. 37. Последовательность предварительных операций по обнаружению урана (или тория) методом флуоресценции (использование платиновой проволоки и газовой горелки для получения сплава урансодержащего образца со фторидом натрия).

При количественном определении урана применяют для его отделения от других элементов осаждение малорастворимых соединений (диуранатов аммония или натрия, пероксида, осаждение органических комплексов с оксихинолином, купферроном и др.); экстракцию органическими растворителями; хроматографию; электролиз водных и неводных растворов.

Уран определяют: гравиметрически в виде U_3O_8 , $(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ и др.; титриметрически - в виде U^{4+} с использованием для титрования KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.; фотометрически - по собственной окраске ионов уран. Субмикрограммовые количества урана (10^{-6} - 10^{-10} г) определяют люминесцентным методом. Применяют также электрохимический (полярография, потенциометрия, кулонометрия), радиометрический (удельная α -активность ^{235}U и ^{238}U составляет соответственно 0,08 и 0,012 Бк/мкг), нейтронно-активационный (с использованием нуклидов ^{239}U , ^{239}Np или продуктов деления уран) и атомно-эмиссионный методы анализа.

Количественное определение урана производится различными методами. Важнейшие из них: объемные методы, состоящие в восстановлении U(VI) до U(IV) с последующим титрованием растворами окислителей; весовые методы – осаждение уранатов, пероксида, купферранатов U(IV) , оксихинолята, оксалата и т.п. с последующей их прокалкой при $900 - 1000^\circ$ и взвешиванием U_3O_8 ; полярографические методы в растворе нитрата позволяют определить $10^{-7} - 10^{-9}$ г урана; многочисленные колориметрические методы (например, с H_2O_2 в щелочной среде, с реактивом арсеназо в присутствии ЭДТА, с дибензоилметаном, в виде роданидного комплекса и др.); люминесцентный метод, позволяющий определить при сплавлении с NaF до 10^{-11} г урана.

8.1 Качественное определение урана

Рассмотрим теперь **характерные реакции** ионов урана, т. е. такие, которые благодаря своей большей или меньшей специфичности и наглядности могут быть использованы для быстрого качественного обнаружения урана в тех или иных объектах.

Для урана такими реакциями являются цветные с неорганическими и органическими реагентами и люминесцентные. В отсутствие прочих радиоактивных элементов уран может быть быстро определен по радиоактивности. Ультрамалые количества урана можно определить методом

микрорадиографии по трекам, фиксируемых специальными толстослойными фотопластинками. Реже для обнаружения урана используют некоторые другие методы: полярографические, спектральные, метод нейтронного активационного анализа. Эти достаточно сложные инструментальные методы в основном применяются для количественного определения урана.



Рис. 38. Свечение в темноте под действием ультрафиолетового света сплава урановой соли со фторидом натрия.

Реакции осаждения для урана в большинстве случаев мало характерны и для быстрых качественных определений не применяются. Исключение составляют некоторые микрокристаллохимические реакции, например, с антралиновой кислотой. Если при осаждении урана органическими соединениями осадки интенсивно окрашены, то и они могут быть использованы для обнаружения урана. В этом случае предпочитают пользоваться неводными растворителями, в которых эти осадки растворяются и далее фотометрируются по обычным схемам.

8.1.1 Обнаружение урана по флуоресценции

Как известно, зелёное свечение урана в ультрафиолетовых лучах - один из важнейших поисковых признаков урановых руд. Почти исключительная особенность системы $\text{UO}_2^{2+}\text{-NaF}$ давать яркую желто-зеленую флуоресценцию под действием ультрафиолетового излучения делает флуоресцентный метод настолько избирательным, что в ряде случаев предварительного отделения примесей не требуется. Это удобно для быстрых качественных анализов и, конечно, для количественных определений. Хорошая избирательность флуоресцентных реакций сочетается с высокой чувствительностью, что делает метод полезным при анализе сбросных и природных вод и объектов с низким содержанием урана.

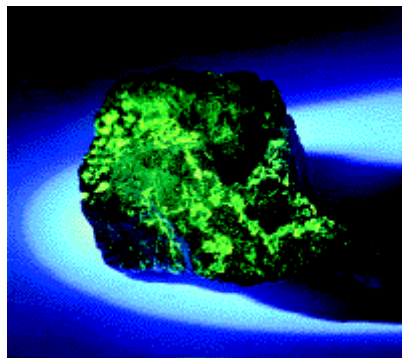


Рис. 39. Свечение урановой руды под действием ультрафиолетового излучения.

8.1.2 Цветные реакции урана

Для обнаружения урана наиболее часто используют его цветные реакции с неорганическими или органическими реагентами.

К настоящему времени известно несколько десятков реагентов, пригодных для обнаружения урана. В то же время невозможно указать универсальный реагент, который являлся бы наилучшим при определении урана в любых объектах и в присутствии неограниченных количеств посторонних элементов. Большой ассортимент имеющихся для урана реагентов позволяет в каждом конкретном случае выбрать наиболее удобный реагент, обеспечивающий необходимую точность и избирательность.

Цветные реакции урана по своему механизму могут быть разделены на два класса. К первому классу можно отнести реакции, основанные на хромофорном действии урана, т. е. на способности ионов U^{4+} и UO_2^{2+} образовывать окрашенные соединения с простейшими неорганическими или органическими реагентами. Обычно считают, что хромофорным действием обладают не сами элементы или ионы, а атомные сочетания U-O, U-S и U-N. Кроме урана, хромофорным действием обладают многие элементы: Fe, Cu, Ni, Mn, Cr, V, Mo, Co, Se и др. Все они также способны образовывать окрашенные соединения с бесцветными реагентами. Напротив, Th, Zr, Hf, Al, Zn, Ca, Ba и др., не обладающие хромофорным действием, не образуют окрашенных соединений с бесцветными реагентами и не препятствуют цветной реакции урана, что обеспечивает некоторую повышенную избирательность цветных реакций урана этого класса.

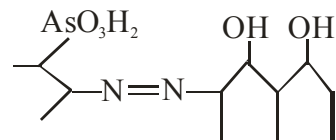
Примерами реакций, основанных на хромофорном действии, могут служить цветные реакции урана с салициловой кислотой, KSCN, резорцином, а также возникновение окрашивания в концентрированных растворах кислот - серной, хлорной, фосфорной. Конечными продуктами цветных реакций U^{4+} и UO_2^{2+} могут быть самые разнообразные соединения: простые соли с неорганическими или органическими анионами, простые комплексные соединения типа $(\text{UO}_2 \cdot \text{An}_n)\text{Kat}_m$, циклические соли вида и, наконец, внутрикомплексные или хелатные соединения, причем последние являются наиболее интересными. Ко второму классу реакций относятся цветные реакции урана с интенсивно окрашенными органическими реагентами. При этом происходит не возникновение окраски, но углубление уже имеющейся. Конечными продуктами цветных реакций этого типа являются внутренние комплексы урана с молекулой реагента.

Изменение окраски вызывает любой элемент, дающий с реагентом хелатные соли, независимо от того, обладает ли он хромофорным действием или нет.

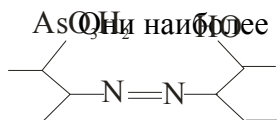
В качестве реагентов наиболее часто применяют азокрасители вида $R_1-N=N-R_2$.

Для урана наибольшее применение нашли азокрасители, включающие остаток мышьяковой

кислоты:



и



и вызывать изменение окраски реагента.

Область оптимальных значений pH взаимодействия реагента с элементами различна для разных элементов. При этом замечено определенное соответствие между цветными реакциями и реакциями гидролиза. Так, в сильноокислых средах цветные реакции с окрашенными реагентами дают лишь элементы, ионы которых значительно склонны к гидролизу: Ta, Nb, Zr, Hf, U(IV), Th; в умереннокислых растворах цветную реакцию дают, кроме перечисленных, ещё Fe(III), Cr(III), Al; в слабоокислых и нейтральных - U(VI), Fe(II), Cu, РЗЭ, и в щелочных - Ca, Sr, Mg. Условия реакций (оптимальные pH) находятся в непосредственной связи с природой применяемых реагентов. Но для каждого реагента соотношения оптимальных значений pH реакций с элементами сохраняются всегда постоянными: легкогидролизующиеся элементы взаимодействуют в более кислой среде, прочие - в менее кислой.

Таким образом, не безразлично, в каком виде определять уран: реакции U(IV) гораздо более избирательны, чем реакции UO_2^{2+} . Для повышения избирательности определения как U(VI) так и U(IV) используют и другой приём - связывание присутствующих элементов в бесцветный прочный комплекс. Для этой цели используют комплексон III (при определении уранил-иона) и щавелевую кислоту (при определении четырехвалентного урана). Если цветные реакции с окрашенными реагентами не всегда позволяют достигнуть высокой избирательности, то по чувствительности некоторые из них на 1-2 порядка превосходят реакции, основанные на хромофорном действии урана. Это является основной особенностью реакций второго типа.

Не всегда можно провести резкое разграничение реакций этих двух типов. Иногда имеет место смешанный механизм. В качестве примера можно привести цветные реакции с ализарином S, алюминоном, нитрозо-R-солью, морином, H_2O_2 и некоторыми другими.

8.1.3 Реакции, основанные на хромофорном действии урана

При концентрациях порядка нескольких миллиграммов на миллилитр в растворах, не содержащих окрашенных веществ, уран можно идентифицировать по собственной окраске его простых неорганических солей. Растворы уранила желтого цвета, растворы четырехвалентного урана обладают гораздо более интенсивной зеленой окраской. Окраска солей как шестивалентного, так и четырехвалентного урана усиливается в растворах концентрированных кислот. Четырехвалентный уран рекомендуют определять в 40%-ной H_3PO_4 , шестивалентный - в 30-50%-ной H_2SO_4 или в 40-65%-ной $HClO_4$. Используя спектрофотометр, можно определять уран и в карбонатных растворах по характерному поглощению трикарбонатного комплекса в ультрафиолете. Все эти прямые фотометрические методы, не требующие специальных реагентов, просты в выполнении и избирательны, но недостаточно чувствительны: до 0,5-10 мг/мл урана.

Много характерных реакций описано для урана с кислород- и серосодержащими реагентами.

В свое время широкое распространение получил метод определения урана с H_2O_2 в среде Na_2CO_3 . Качественная проба выполняется достаточно просто - добавлением к нескольким миллилитрам исследуемого раствора карбоната натрия и нескольких капель пергидроля. В присутствии уранила развивается желтоватая окраска. Чувствительность - 5-10 мкг/ли.

Для обнаружения урана может быть использован роданид калия или аммония, дающий с уранилом жёлтое окрашивание. При определении в среде смешивающихся с водой органических растворителей избирательность метода увеличивается. Достоинство метода: окраска устойчива в широких пределах кислотности - от 0,1 до 2,0N по HCl или HNO_3 , поэтому поддержание точного значения pH не обязательно. Роданидный метод является особенно удобным при определении урана на фоне больших количеств тория. Но чувствительность роданидного метода невысока - 20-40 мкг/мл урана. Ион азиды N_3^- , являющийся структурным аналогом роданида, также дает с ураном сходную желтую окраску.

Более чувствительным является метод открытия урана с ферроцианидом калия по красно-бурой окраске $[UO_2]_2[Fe(CN)_6]$, или, возможно, двойной комплексной соли $n[UO_2]_2[Fe(CN)_6] \cdot mK_4[Fe(CN)_6]$. Определение выполняется при pH 4-6 (формиатная буферная смесь) или в слабой азотной среде (3-4 капли концентрированной HNO_3 на 25 мл раствора). Ванадий и железо не мешают, но многие прочие

элементы, а также ацетаты, оксалаты, цитраты, фосфаты и другие комплексообразующие вещества влияют достаточно сильно. Чувствительность 10-20 мкг U в 25 мл .

На хромофорном действии урана также основаны методы определения с неокрашенными или слабоокрашенными органическими реагентами. С салициловой кислотой уранил даёт оранжево-красное окрашивание. Интенсивное красное окрашивание даёт с ураном окрезотиновая кислота (2-окси-3-метилбензойная). Для обнаружения урана каплю исследуемого раствора наносят на бумагу, предварительно смоченную 2%-ным раствором реагента в 80% -ном этаноле. Появление красного пятна указывает на присутствие UO_2^{2+} . Чувствительность -14 мкг U . С тиоглюколятом аммония UO_2^{2+} образует желто-оранжевый комплекс, обладающий высокой прочностью. Это позволяет выполнять реакцию в присутствии многих анионов, но не карбонатов. Чувствительность - 2 мкг/мл U .

Для определения урана большой интерес представляют реагенты, дающие с ним цветную реакцию в неводной среде. Они полезны для быстрого обнаружения урана непосредственно после экстрагирования нитрата уранила эфиром или другим органическим растворителем. В качестве такого реагента наиболее часто применяют дибензоилметан, дающий с UO_2^{2+} оранжево-желтое устойчивое соединение. 8-Оксихинолин также образует с ураном растворимое в органических растворителях красное соединение.

Для открытия урана применяются и многие другие реагенты: аскорбиновая кислота, салициламидоксим, салицилгидроксамовая кислота, тайрон (1,2-ди-эксибензол-3,5-дисульфонат натрия), резорцин (m-диоксифенол), галловая кислота, хромотроповая кислота, диэтилдитиокарбамат натрия, 2-ацетоацетилпиридин, R-соль и нитрозо-R-соль, редуктон, изатиноксим, различные нафтолсульфокислоты, танин, мореллин, феррон и другие реагенты. Чувствительность описанных методов с использованием органических реагентов приблизительно одного порядка - 5 мкг/мл . Избирательность невысока: помехи оказывают многие элементы и все анионы, способные связывать уран в комплекс.

8.1.4 Цветные реакции урана с окрашенными органическими реагентами

Методы определения урана, основанные на использовании органических окрашенных реагентов, более чувствительны. Наибольшее применение нашли арсеназо I (или уранон), арсеназо II и арсеназо III.

Реагент арсеназо I (2-фениларсоновая кислота-<1-азо-2>-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота) пригоден для определения как U (VI), так и U (IV)- С уранилом образуются внутрикомплексные соединения состава 1:1. С четырехвалентным ураном образуется комплекс состава 1:1 (в кислой среде при избытке металла) или 1:2 (в среде ближе к нейтральной). С четырехвалентным ураном реакция протекает в минеральнокислой среде; переход окраски из розовой (реагент) в сине-фиолетовую. С уранилом реакция протекает в слабокислой и нейтральной среде при pH 4,5-8; переход окраски из розовой в синюю или голубую. Метод определения шестивалентного урана мало избирателен: мешают Th, Zr, Ti, Al, Fe, TR и другие элементы, которые необходимо предварительно удалять. При определении четырехвалентного урана мешают только легко гидролизующиеся элементы: Zr, Ti, Th.

Открытие урана в присутствии прочих элементов может быть выполнено достаточно надежно при использовании поверочной реакции с перекисью водорода. Поверочная реакция основана на том, что при добавлении капли пергидроля к синему раствору комплекса UO_2^{2+} - арсеназо окраска **моментально** переходит в исходную розовую. Если синее окрашивание вызвано не ураном, а Th, TR, Al, Fe (III), Zr, Ti, Cu, Be, Cr, Ga, Pd и другими элементами, то немедленного обесцвечивания раствора не происходит.

Реагент арсеназо II (бифенил-4,4'-диарсоновая кислота-3'-бис [<1-азо-2>-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]) является близким аналогом арсеназо I. Цветные реакции арсеназо II с U(VI) и U(IV) по чувствительности, возникающим окраскам, условиям реакции практически совпадают с соответствующими реакциями арсеназо I. Отличие заключается в том, что арсеназо II образует с U(VI) и U(IV) комплексы повышенной прочности. Благодаря этому определение урана с арсеназо II оказывается возможным в присутствии значительных количеств анионов: сульфатов, фосфатов, а также на фоне комплексона III и других комплексообразующих веществ, применяемых для избирательного маскирования прочих элементов.

Основной особенностью **реагента арсеназо III** (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота-2,7-бис [<1-азо-2>-фениларсоновая кислота]) является способность образовывать с катионами элементов, в том числе с U(VI) и U(IV), особо прочные внутрикомплексные соединения. Благодаря этому определение элементов становится возможным в сильнокислых растворах и в присутствии больших количеств фосфатов и других комплексообразующих веществ. Состав комплекса UO_2^{2+} -арсеназо III отвечает соотношению 1:1. Реакция с ураном весьма контрастна. Переход окраски из розовой (реагент) в изумрудно-зеленую. Максимальное развитие окраски комплекса UO_2^{2+} - арсеназо III наблюдается при pH 1,5-3,0. При pH 3,0, которое удобно поддерживать, применяя буферную смесь из монохлоруксусной кислоты и ее соли, допустимое соотношение U(VI): H_3PO_4 составляет 1:4000-6000. Определению UO_2^{2+} должно предшествовать возможно более полное отделение его от Th, Zr, V, Cr и STR, которые мешают. Чувствительность определения при использовании фотометров 0,01-0,02 мкг/мл урана, при визуальных определениях- 0,1-0,2 мкг/мл урана.

Кроме реагентов типа арсеназо, для урана описано еще ряд окрашенных реагентов.

Торон (2-фениларсоновая кислота-<1-азо-1>-2-оксинафта-лин-3,6-дисульфокислота) предложен для определения четырехвалентного урана; алюминон (ауринтрикарбоновая кислота) предложен для определения U(VI) (сам реагент - желтовато-коричневый, комплекс – красный); ализарин S предложен для определения U(VI). Реакция выполняется при pH 4-6,5. Переход окраски из розовой (реагент) в красно-фиолетовую; реагент 2-пиридин-<1-азо-1>-2-нафтол в водных растворах дает с ураном ярко-красный осадок, переходящий в органический слой при взбалтывании с о-дихлорбензолом или с хлороформом. Осаждение проводят из аммиачных растворов, содержащих комплексон III и цианиды для маскирования прочих элементов; 4-(2-пиридилазо)-резорцин, дающий с ураном красное окрашивание.

Реже применяются другие окрашенные реагенты: родамин Б, родизонат натрия, р-диметиламинобензол-роданид, рубеановодородная кислота, хинизарин и другие. По чувствительности или избирательности они не имеют преимуществ по сравнению с описанными.

Ни один из прямых методов обнаружения не является надежным, если его не сочетать с предварительным отделением хотя бы некоторых из присутствующих элементов. Даже при флуориметрических определениях в большинстве случаев необходимо предварительное отделение основной массы примесей. Наиболее быстрыми методами отделения являются экстракционные методы, которые могут быть совмещены с непосредственным определением урана. Для этого к раствору, содержащему уран и посторонние элементы, прибавляют реагент (например, дибензоилметан, 2-пиридин-1-азо-1-2-нафтол, арсеназо I, арсеназо III), высаливатель, комплексон III для связывания прочих элементов, дифенилгуанидин, если применяют реагенты группы арсеназо, создают необходимое pH и экстрагируют, добавляя какой-либо не смешивающийся с водой органический растворитель. В экстракте обнаруживают уран по соответствующей окраске комплекса уранила с применяемым реагентом.

Достаточно избирательными являются методы определения четырехвалентного урана, хотя и в этом случае присутствие тория является недопустимым. Вообще для надежного обнаружения урана можно рекомендовать одновременное, параллельное его открытие двумя-тремя методами или при использовании двух реагентов, не являющихся аналогами и работающих по разным механизмам.

8.2 Количественное определение урана

8.2.1 Химические методы определения урана

Химические методы количественного определения урана, к которым относятся весовые и титриметрические методы, отличаются большим разнообразием, обусловленным тем, что уран принадлежит к числу элементов, способных легко проявлять различную валентность, а также обладает ярко выраженной склонностью к образованию труднорастворимых соединений и комплексов с большим числом различных реагентов. Эти свойства урана находятся в тесной связи со строением его электронной оболочки, а также с легкой поляризуемостью его ионов.

Все известные в настоящее время **весовые методы** определения урана основаны на осаждении его из растворов, в которых он находится в четырех- и шестивалентном состоянии. В этих валентных состояниях уран обладает способностью участвовать в образовании труднорастворимых соединений не только в виде катиона, но и в виде аниона. Весовые методы по сравнению с некоторыми другими методами определения урана характеризуются большей точностью (0,1%, отн.). Однако наряду с этим они обладают и рядом недостатков. Например, минимальное количество урана, необходимое для весового определения, всегда значительно больше, чем в случае других методов, и составляет 5 мг. Снижение этого минимума связано со значительным уменьшением точности определения. Кроме того, минимальная концентрация урана, при которой еще возможно его весовое определение с необходимой точностью, равна 0,05 мг/мл, что также является намного большей величиной, чем в случае применения других методов. Использование микро- и ультрамикрометодов позволяет несколько снизить минимальное количество урана, необходимое для весового определения, но в этом отношении преимущество все же остается за такими методами, как фотометрический, полярографический, кулонометрический и др. Вторым существенным недостатком весовых методов определения урана является значительно большая их продолжительность. Вследствие этого, несмотря на большое число разработанных весовых методов определения урана, они находят ограниченное практическое применение.

Определение урана весовыми методами заканчивается высушиванием или прокаливанием получаемых осадков с целью достижения определенной весовой формы. Наиболее распространенной весовой формой является закись-окись урана U_3O_8 . Взвешивание в виде закиси-окиси удобно тем, что она негигроскопична. Кроме того, при прокаливании других окислов урана и многих его солей, независимо от его валентного состояния, конечным продуктом всегда является закись-окись урана, если температура прокаливания поддерживается в пределах 800-1050°. Прокаливание при более низких температурах может приводить к завышенным результатам определения урана. Ряд органических реагентов, таких как 8-

оксихинолин, арсаниловая кислота, бензолсульфиновая кислота и др., осаждают уран с образованием осадков, непосредственно используемых в качестве весовых форм.

Существует множество весовых способов количественного анализа урана. Упомянем такие методы, как определение осажждением гидроокисью аммония, перекисью водорода, фосфатами, окисью ртути, сероводородом в присутствии уротропина, определение осажждением в виде ураниламмонийванадата или в виде йодата. Возможно также определение урана с применением органических реагентов: определение осажждением 8-оксихинолином, купфероном, хинальдиновой кислотой, уротропином, изатин- β -оксимом, α -нирозо- β -нафтолом, фениларсоновой кислотой, с помощью танина или в виде оксалата.

Титриметрические методы определения урана по точности не уступают весовым методам, но по сравнению с ними обладают рядом преимуществ: возможность определения урана в широком диапазоне его содержаний, включающих также и микроколичества, выполнение анализа в значительно более короткие сроки, а также возможности определения урана в присутствии других элементов, мешающих при его весовом определении.

Титриметрические методы определения урана делятся на несколько групп, каждая из которых основывается на использовании определенной химической особенности урана. Широкое распространение имеют титриметрические методы определения урана, основанные на окислительно-восстановительных свойствах ионов уранила и урана. Несколько меньшее значение имеют методы, основанные на титровании солей урана или уранила растворами осадителей или комплексообразующих веществ. Еще меньшее значение имеют все косвенные методы, состоящие в осаждении урана при помощи осадителей, содержание которых определяют в полученных осадках тем или иным титриметрическим методом.

Методы, основанные на восстановлении урана (VI) до урана (IV) и титровании его растворами окислителей включают восстановление урана (VI) до урана (IV) и последующее титрование последнего стандартными растворами окислителей. Из всех титриметрических методов определения урана эти методы отличаются наиболее высокой точностью и имеют самое большое применение. Если требуется определить содержание урана (IV), то анализ сводится к простому титрованию раствором подходящего окислителя. Таким способом может быть определено содержание урана (IV) в закиси-окиси урана, двуокиси урана, тетрафториде и тетрахлориде урана.

Среди других способов упомянем такие методы, как восстановление урана (VI) до урана (IV) металлами (Zn, Bi, Cd, Pb, Al, Ag, Mg и Ni), солями хрома (II), титана (III), ванадия (II) и олова (II), гидросульфитом натрия, ронгалитом, двуокисью мочевины, электролитически или фотохимически. Восстановление ведут не только чистыми металлами, но и их амальгами (например, цинка, свинца, кадмия или серебра) или растворами (например, хрома (II), олова (II), или титана (III)). Уран (IV) можно титровать также растворами окислителей. В качестве окислителей для титрования урана (IV) часто применяют перманганат калия, бихромат калия, ванадат аммония или сульфат церия. Выбор окислителя зависит от требуемой точности определения, от мешающих примесей, а также от содержания урана. Конец титрования устанавливают с помощью окислительно-восстановительных индикаторов. В случае титрования перманганатом калия установление конечной точки возможно по появлению малиновой окраски раствора при добавлении избытка самого реагента. Титровать уран (IV) можно так же растворами ванадата аммония, натрия и калия, раствором железа (III), бромата калия или иодометрически. Титрование урана (VI) ведут растворами восстановителей. Эти методы обладают тем преимуществом, что позволяют исключить предварительное восстановление растворов уранила. Однако точность этих методов значительно ниже. Для титрования урана (VI) часто применяют соли хрома (II) и титана (III).

Несмотря на то, что за последние годы **методы комплексометрического титрования** приобрели первостепенное значение для титриметрического определения многих элементов, для определения урана они нашли только очень небольшое применение. Это связано с тем, что ион уранила образует недостаточно прочные комплексы с рядом комплексонов, вследствие чего мешающее влияние других элементов оказалось очень большим. С другой стороны, титрование урана (IV), образующего прочные комплексы в достаточно кислых растворах, в которых мешающее влияние других элементов (за исключением Zr, Th, Pu, Fe и некоторых других) невелико, все же удобнее проводить оксидиметрическим методом, позволяющим с такой и даже большей точностью определять его содержание в присутствии значительно большего количества других элементов.

Для комплексометрического определения урана (VI) анализируемый раствор при pH 4,4-4,6 титруют раствором комплексона III, определяя конечную точку при помощи 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в качестве внутреннего индикатора. Для повышения растворимости окрашенного комплекса иона уранила с индикатором и повышения его устойчивости титрование проводят в смеси (1:2) воды с изопропиловым спиртом.

Методы, основанные на гидролизе солей уранила, обладают невысокой точностью и малой избирательностью. Все ионы, способные к гидролизу в тех же условиях, должны отсутствовать. Из числа

методов, основанных на способности солей уранила к гидролизу, наиболее простым является титрование едким натром и другими щелочами. Однако такое титрование более удобно проводить потенциометрическим методом. Присутствующая в растворе свободная кислота не мешает, так как получаются две вполне различные точки перегиба - одна для кислоты и другая для иона уранила.

Метод, основанный на титровании соли перурановой кислоты, состоит в осаждении урана (VI) перекисью водорода из слабокислых растворов в виде ураниловой соли перурановой кислоты, которую после отделения и промывания растворяют в разбавленной серной кислоте, и освобождающуюся перекись водорода титруют раствором перманганата калия. Для устранения ионов (сульфаты, фториды, оксалаты), мешающих полному осаждению урана в виде ураниловой соли перурановой кислоты, их предварительно отделяют осаждением урана едким натром в виде диураната натрия.

В методе, основанном на восстановлении урана (VI) до урана (III) и последующем титровании его растворами окислителей, анализируемый раствор восстанавливают амальгамой цинка в присутствии достаточного количества соляной кислоты в атмосфере инертного газа. К восстановленному раствору добавляют раствор иода в избытке, который затем оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Титрование растворов солей уранила фосфатами основано на образовании нерастворимого двойного фосфата уранила типа UO_2MPO_4 , где М - одновалентный катион. Хотя метод не отличается большой точностью, но позволяет быстро проводить определение. В качестве индикаторов применяют ферроцианид калия, салицилат натрия или 2-окси-5-метилбензоат натрия. Титр раствора фосфата устанавливают по стандартному раствору нитрата уранила в тех же самых условиях, в которых ведут определение.

Большинство **косвенных титриметрических методов** состоит в том, что ионы урана или уранила осаждают каким-либо подходящим осадителем, выделяют образовавшийся осадок, и титриметрическим методом определяют в нём содержание осадителя. К числу осадителей, которые могут быть использованы для определения урана косвенными методами, следует отнести 8-оксихинолин, щавелевую кислоту, иодаты, периодаты, салициловую кислоту, п-амино-фениларсоновую кислоту и некоторые другие. Методы включают титрование 8-оксихинолината уранила бромид-броматным раствором, иодометрическое титрование осадка периодата уранила или иодометрическое титрование осадка селенида уранила.

8.2.2 Физико-химические методы определения урана

Колориметрические и спектрофотометрические методы определения урана многочисленны и применяются для различных объектов с широким интервалом концентраций урана - от тысячных долей до десятков процентов. Эти методы включают колориметрические определения путем визуального сравнения и работы с использованием фотоэлектрических фотометров и спектрофотометров.

Степени окисления урана легко идентифицировать по спектрам поглощения. Существенные различия в светопоглощении ионов урана (IV) и уранила связаны с разным количеством электронов в 5f-оболочке этих атомов. Наличие полос поглощения в видимой области объясняют взаимодействием по крайней мере двух 5f-электронов; по актинидной гипотезе по два электрона в 5f-оболочке имеют уран (IV), нептуний (V), плутоний (VI). В этих валентных состояниях элементы дают характерные полосы поглощения с более высокими молярными коэффициентами поглощения. Полосы поглощения иона уранила, у которого отсутствуют электроны на указанной оболочке, имеют максимальное значение в ультрафиолетовой области спектра. Пятивалентный уран не поглощает в видимой области, так как расстояние между подуровнями в 5f-оболочке настолько велико, что полоса лежит в ультрафиолетовой области. Эти различия в спектрах поглощения урана используются для качественного и количественного определения валентных состояний урана. Спектры поглощения соединений урана (III), урана (IV) и уранила с различными анионами изучались как в водных, так и в органических растворах. Влияние различных анионов на характер спектров обусловлено комплексообразованием; как правило, для урана (IV) это влияние сказывается меньше, чем для урана (VI), что объясняют трудностью воздействия внешних аддендов на поглощающие свет электроны, находящиеся во внутренней 5f-оболочке. Тем не менее, и для урана (IV) необходимо учитывать влияние pH, концентрации анионов и их природу при рассмотрении его спектра.

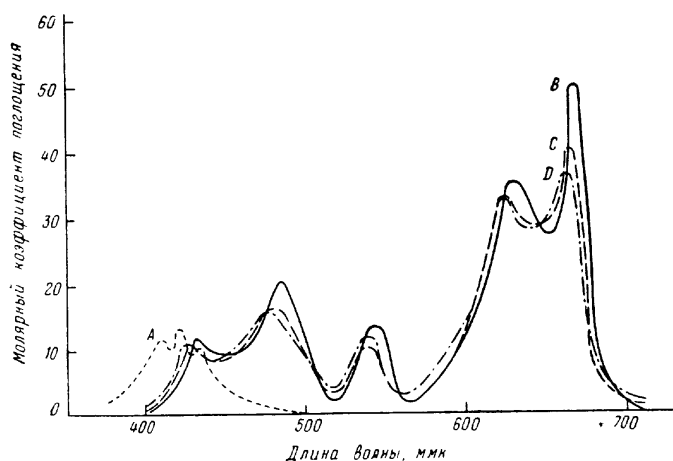


Рис. 40. Спектры поглощения урана (IV) и урана (VI) в фосфорной кислоте. *A* - уран (VI) в концентрированной H_3PO_4 ; *B*— уран (IV) в концентрированной H_3PO_4 *C*— уран (IV) в H_3PO_4 (1:1); *D*— уран (IV) в H_3PO_4 (1:5). Все измерения сделаны на спектрофотометре Бекмана в кювете с $l=10$ мм.

При определении урана (IV) применяют фосфорнокислые растворы, в которых спектры поглощения урана претерпевают наименьшие сдвиги в связи с изменением концентрации кислоты, чем в сернокислой и солянокислой среде.

Метод определения урана (IV) и урана (VI) в растворах, полученных после растворения технической закиси-оксида урана в фосфорной кислоте,

основан на использовании дифференциальной спектрофотометрии. Ионы урана (IV) поглощают свет в той же области спектра (410 мкм), что и уран (VI). Однако уран (IV) можно определить без помех со стороны иона уранила в более длинноволновой области спектра, при 630 мкм. Поэтому, определив концентрацию урана (IV), можно вычислить его поглощение при длине волны 410 мкм, которая выбрана для определения урана (VI). Разность между измеренной при 420 мкм суммарной оптической плотностью и вычисленной для четырехвалентного урана даст оптическую плотность, соответствующую концентрации иона уранила. Точность определения урана (VI) зависит от соотношения концентраций урана (IV) и урана (VI). Чем меньше будет это соотношение, тем точнее будет определен уран (VI).

Методы определения урана (VI) по собственной окраске являются менее чувствительными и менее избирательными, чем для урана (IV), так как большинство обычно сопутствующих урану элементов имеют полосы поглощения в той же области спектра, что и уран (VI). Поэтому иногда для определения шестивалентного урана его восстанавливают до урана (IV).

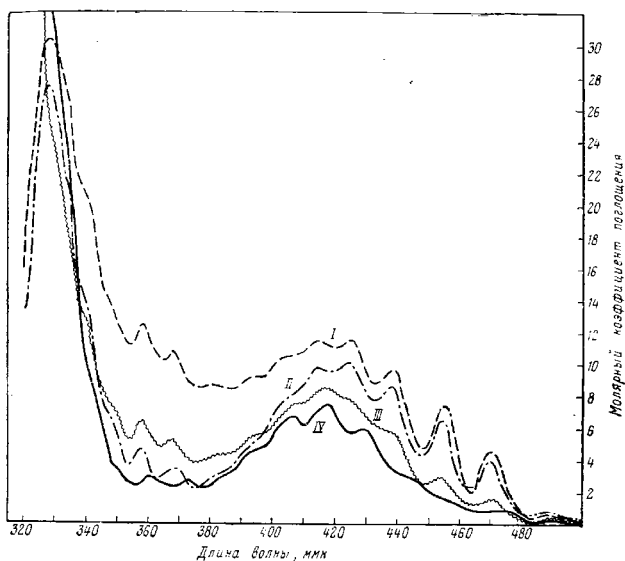


Рис. 41. Спектры поглощения $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в воде и в органических растворителях. I- метилэтилкетон; II - ацетон; III - диэтиловый эфир; IV - вода.

С помощью органических растворителей можно определять уран в более сложных объектах, так как экстрагирование позволяет отделять его от мешающих элементов. При экстрагировании возможно также концентрирование урана. Часть методов определения урана в органических растворителях связана с анализом технологических экстракционных растворов. Известно большое количество методов для фотометрического определения урана с кислород- и серосодержащими реагентами. Наибольшее применение приобрели методы с использованием перекиси водорода, которые мало

чувствительны, но просты. Для создания оптимальных условий при определении с перекисью водорода в растворе устанавливают определенное значение pH. В этих методах используют либо щелочные растворы, содержащие щелочь, аммиак, карбонат натрия или аммония, а также их различные сочетания, либо кислые растворы. Примерами являются определение урана с перекисью водорода в щелочной среде, определение урана с перекисью водорода в карбонатно-щёлочной среде, с помощью роданида калия или аммония, с помощью ферроцианида калия или азиды натрия.

Взаимодействие урана с неокрашенными или слабоокрашенными органическими реагентами основано на образовании хромофорных сочетаний уран-кислород, уран-сера и т. д. Чувствительность методов, в которых применены эти реагенты, как правило, одного порядка - около 5 мкг/мл урана; избирательность относительно хорошая, но все же предварительное отделение урана от примесей всегда является необходимой операцией. Избирательность описанных методов значительно повышается при использовании комплексонов, связывающих мешающие элементы. При определении урана с дибензоилметаном, диэтилдитиокарбаматом, морином, салицилальдоксимом допустимо присутствие элементов, мешающих определению в отсутствие комплексонов. Для количественного определения урана использованы следующие реагенты: аскорбиновая кислота, салицилальдоксим, салициловая и сульфосалициловая кислоты, хромотроповая кислота, R-соль и нитрозо-R-соль, тиогликолят аммония, 8-

оксихинолин и его производные, дибензоилметан, теноилтрифторацетон, диэтилдитиокабамат натрия, резорцин, таннин, морин, мореллин и другие.

Наиболее чувствительными химическими методами определения урана являются способы, основанные на его реакциях с окрашенными органическими реагентами. Эти реакции идут с образованием циклических соединений ионов уранила и четырехвалентного урана с молекулой реагента, в результате чего изменяется внутримолекулярное состояние красителя, что приводит к изменению, чаще всего к углублению цвета красителя. Наибольшее применение получили следующие окрашенные органические реагенты: ализарин S и его аналоги, арсеназо I, торон, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол и др. Наиболее чувствительным из этих реагентов является арсеназо I. Используя спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, можно определить от 0,2 до 10 $\mu\text{кг/мл}$ урана.

Уран (IV), более легко гидролизующийся, чем уранил, можно определять в более кислых средах, где будут давать реакции с указанными реагентами лишь небольшое число легкогидролизующихся элементов - цирконий, гафний, торий. Для повышения избирательности методов с окрашенными реагентами, особенно для экспрессных определений, целесообразно применение маскирующих агентов, например, комплексонов и других соединений.

Люминесцентные свойства могут быть использованы для определения урана. У соединений, в которых уран 4- или 5-валентен, люминесценции не обнаружено. Из соединений урана (VI) люминесцируют гидратированный триоксид урана $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при низких температурах гексафторид урана – UF_6 , уранат натрия - $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. В особенности интенсивно люминесцируют соединения, в которых уран присутствует в виде иона UO_2^{2+} . Яркая люминесценция иона UO_2^{2+} при возбуждении ультрафиолетовым излучением была использована в аналитических целях для качественного и количественного определения урана. Качественные определения основаны на наблюдении характерной желто-зелёной флуоресценции соединений уранила. В основу количественных определений положено то, что интенсивность свечения уранил-иона, находящегося в твердом или жидком растворе, в широком интервале линейно зависит от концентрации элемента. Люминесцентный метод определения урана является специфичным и самым чувствительным методом. Чувствительность - 10^{-10} г U. Обычно этим методом пользуются при анализах проб, содержащих уран <0,001%. Однако при наличии чувствительных фотометров для измерения интенсивности свечения границы применимости этого метода могут быть расширены до 1% U_3O_8 и более. Люминесцентный метод нашел применение при определениях урана в минералах, рудах, породах, рудничных, буровых, речных и морских водах, в животных и растительных организмах, в контроле технологического процесса получения урана и при поисках урановых месторождений.

Интенсивность свечения иона UO_2^{2+} в растворах, так же как и другие люминесцентные характеристики (спектры свечения, выход и т.д.) зависят от природы и концентрации соли и свойств растворителя. Наибольшей интенсивностью свечения обладают фосфорнокислые растворы уранила, затем растворы, содержащие однозамещенный фосфат, сульфат и фторид-ионы. Самой чувствительной люминесцентной реакцией на ион UOH^+ в водных растворах следует считать реакцию с триметафосфатом натрия. Интенсивность свечения водных растворов, содержащих UO_2^{2+} , меньше интенсивности свечения кристаллических ураниловых солей. Она возрастает с понижением температуры, поэтому при количественных определениях урана по свечению как в жидких, так и в твердых растворах следует следить, чтобы стандартный и анализируемые растворы имели одинаковую температуру. Общим свойством свечения ураниловых солей и их растворов является пропорциональность интенсивности свечения интенсивности возбуждающего света при $\lambda = \text{const}$. Люминесценция ураниловых растворов (цвет свечения зеленый) возбуждается как коротковолновым, так и длинноволновым ультрафиолетовым излучением, однако в случае разбавленных растворов (менее 10 $\mu\text{кг V/мл}$) возбуждение лучше проводить коротковолновым ультрафиолетовым излучением $\lambda = 253,7$ нм . Источником возбуждения может служить бактерицидная лампа.

Количественные определения урана можно проводить по свечению твердых растворов. Известно, что фтористый натрий, активированный ураном, при освещении ультрафиолетовым излучением очень ярко люминесцирует (желто-зеленое свечение), причем интенсивнее, чем многие ураниловые соли. Спектр свечения такого твердого раствора подобен спектру свечения чистых ураниловых солей. Спектр свечения начинается около 520 нм и простирается в красную часть до 630 нм , состоит он из нескольких полос. При температуре жидкого воздуха спектральные полосы расщепляются на ряд узких полос (так же как и в случае свечения ураниловых солей). Вид спектра свечения не зависит от концентрации урана в плаве. Химический состав активирующей соли также не оказывает влияния на вид спектра свечения (для активации фтористого натрия употребляли азотнокислую соль уранила, диуранат натрия, фтористый уранил, тетрафторид урана и закись-окись урана; концентрация урана в плаве - $5 \cdot 10^{-5}$ г/г NaF). Интенсивность свечения плавов (перлов), активированных ураном, сильно зависит от температуры прогрева, времени плавления, гомогенности флюса, состава газовой атмосферы во время плавления и условий охлаждения плава (перла). Плавление лучше вести в окислительной атмосфере. Оптическая схема, обычно используемая при

люминесцентных наблюдениях, включает источник возбуждения (ртутно-кварцевая лампа), фильтр, выделяющий необходимую для возбуждения спектральную область, в данном случае 365 нм (для чего служит фильтр УФС-3) и прибор, воспринимающий излучение.

Благодаря простоте и чувствительности люминесцентный метод в комбинации с другими нашел применение при поисках урановых месторождений. По наблюдению люминесценции урана, не нарушая цельности зерна и не выделяя уран, судят о распределении урансодержащих веществ на поверхности образца. Не все урановые и урансодержащие минералы люминесцируют. Наиболее ярко люминесцируют фосфаты, фториды, арсенаты, карбонаты, сульфаты и сульфокarbonаты уранила. Слабо люминесцируют ванадаты и силикаты. Цвет люминесценции урановых минералов может быть желто-зеленым, голубовато-зеленым, желтым. Спектральный состав излучения можно установить с помощью карманного спектроскопа. Минералы, в состав которых входят $U(IV)$, а также $U(VI)$, выступающий в качестве кислотообразующего окисла, не люминесцируют. Люминесцентная способность минералов, содержащих группу уранила, зависит от других катионов и анионов, присутствующих в минералах; так, Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , либо полностью тушат люминесценцию уранилсодержащих минералов, либо сильно уменьшают интенсивность свечения.

Известен полуколичественный прием определения урана в минералах, основанный на том, что все без исключения урановые минералы и руды после сплавления с фтористым натрием и освещения их ультрафиолетовым излучением начинают люминесцировать (плав предварительно охлаждают, а затем уже возбуждают ультрафиолетовым излучением) и, как правило, желтым цветом. Эти плавы также имеют полосатые спектры свечения, причем вид спектра зависит от химического состава анализируемой пробы. Интенсивность свечения связана с количеством урана и наличием сопутствующих элементов. Полуколичественные определения таким способом могут проводиться для руд с содержанием урана более $5 \cdot 10^{-4}\%$.

Люминесцентный метод может быть использован и для определения урана в воздухе производственных помещений. Воздуходувкой или пылесосом просасывают через респиратор с ватой определенный объем воздуха. Вату помещают в тигель и сжигают в муфеле. Остаток обрабатывают концентрированной азотной кислотой, упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в разбавленной азотной кислоте, добавляют углекислого аммония, центрифугируют (обработку углекислым аммонием с последующим центрифугированием повторяют дважды). Раствор сливают, подкисляют азотной кислотой, измеряют объем, затем определяют уран люминесцентным методом.

Высокая чувствительность люминесцентного метода позволяет в некоторых случаях, когда содержание примесей - гасителей небольшое, непосредственно определять уран в природных водах, внося поправку на гашение по способу добавок. В две платиновые чашки берут по 10 мл раствора, в одну из них вносят известное количество урана. Растворы упаривают досуха, вносят фторид натрия или флюс ($NaF-Na_2CO_3-K_2CO_3$) и производят плавление. После охлаждения на флуориметре измеряют интенсивности свечения плавов; сравнивают полученные значения интенсивностей со свечением стандартных плавов, вычисляют процент гашения.

Анализ почв проводится с применением полного разложения пробы, отделения урана эфирной экстракцией и люминесцентным детектированием. При анализе зол нефтей, углей и морских илов анализируемая проба, когда содержание кремнекислоты и примесей, влияющих на свечение урана, невелико, может непосредственно вводиться во фтористый натрий (или флюс). Угли и морские илы предварительно озоляют; если содержание кремнекислоты большое, то ее можно удалить. Анализ морских отложений на уран можно проводить путем сплавления пробы с карбонатом натрия, обработкой полученного плава азотной кислотой, удалением SiO_2 и отделением урана от примесей эфирной экстракцией нитрата хранила и вторичной экстракцией бутанолом (или другими экстрагентами) или при помощи бумажной хроматографии с последующим люминесцентным определением.

Люминесцентный метод может быть использован для определения урана в разнообразном биологическом материале. По одному способу пробу озоляют, остаток обрабатывают азотной кислотой, фосфаты удаляют, осаждая их оловом; избыток олова удаляют, действуя сероводородом. Оставшиеся примеси металлов осаждают аммиаком, предварительно связав уран в комплекс гидроксиламином. Далее анализ ведут по аммиачно-карбонатной схеме, применяя в качестве носителя $FeCl_3$. Уран определяют флуориметрически. По другому способу после озоления и разложения пробы выделяют уран на протеине (уран с протеином образует прочный комплекс). Тяжелые металлы при анализах печени, крови и селезенки, удаляют на ртутном катоде перед осаждением урана протеином. Ураново-протеиновый комплекс растворяют в соляной кислоте, белок удаляют центрифугированием, уран определяют флуориметрически.

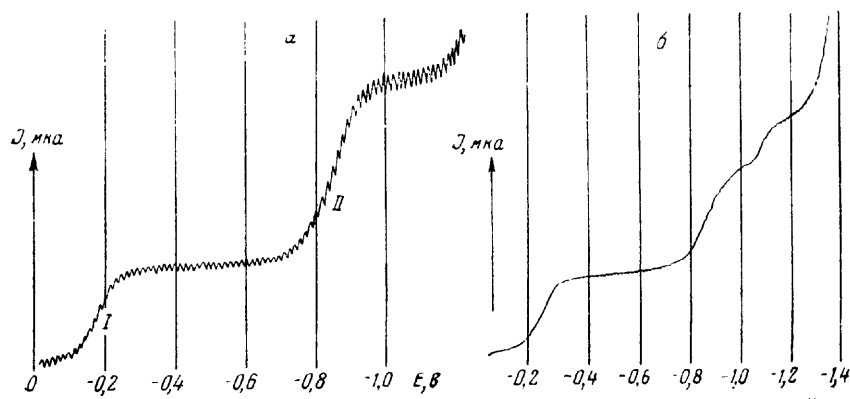


Рис. 42. Полярограмма уранил-ионов в растворах кислот.
а—в 0,1 М НСl; б— в $1 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 + 2-10-4% тимола.

Перейдём теперь к рассмотрению электрохимических методов определения урана.

Полярографический метод анализа, обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Для определения урана в различных

материалах полярографический метод был также широко использован. Ион UO_2^{2+} образует комплексы с различными неорганическими ионами (SO_4^{2-} , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{4-}$, CO_3^{2-} и др.) и большим числом органических соединений. Для полярографического определения урана широкое применение получили различные комплексообразующие вещества, в особенности при анализе материалов сложного состава (руды, породы, концентраты).

Рекомендуется производить для количественного определения урана полярографирование его на фоне минеральных кислот и их соли в качестве фона (например, КСl-НСl в присутствии 10-4% тимола). Между величиной диффузионного тока 1-й волны и концентрацией урана в растворе существует линейная зависимость, что позволяет использовать этот фон для количественного определения урана. Для полярографического определения урана в растворах содержащих плутоний, окисляют оба элемента до шестивалентного состояния с последующим восстановлением плутония до трехвалентного посредством солянокислого гидроксилamina- (уран (VI) не восстанавливается). Уран определяют по катодной волне восстановления.

Иногда используется полярография фосфатных и полифосфатных комплексов урана и полярография карбонатных комплексов урана. В качестве фона применяют органические кислоты и их соли в качестве фона, например, полярография тарtratных, цитратных, купферонатных комплексов урана, и комплексов урана с аскорбиновой кислотой и тироном и другие органические вещества. Существуют полярографические методы определения урана в водных растворах, которые сочетаются с предварительным отделением его от сопутствующих элементов хроматографическим способом или экстракцией. Полярографический метод был применён для определения урана в урановых стёклах и в рудах после извлечения его эфиром.

Определение урана можно вести по каталитическим волнам. Уран катализирует восстановление нитрат-иона на ртутном капельном катоде, создавая каталитическую волну урана с нитрат-ионом. Этот эффект может быть активно использован для определения очень малых количеств урана порядка 10^{-6} - 10^{-7} М. Существует также каталитическая волна урана в присутствии ванадия.

Известны схемы анализа, основанные на экстракции урана каким-либо органическим растворителем с последующим полярографическим определением его непосредственно в органической фазе после добавления соответствующих веществ для повышения ионизации и проводимости, или после реэкстракции. Например, для определения урана в рудах и других материалах уран после вскрытия переводят в уранил-нитрат, который экстрагируют бутиловым спиртом или ацетоуксусным эфиром из насыщенного по NH_4NO_3 раствора, а затем после разбавления спиртом и водой (или ацетоном) производят полярографическое определение урана на фоне 0,1 М КСl или LiCl. Концентрацию урана определяют методом добавок или по градуировочной прямой.

Известны такие ветви полярографии, как осциллографическая и переменноточковая. Оба метода имеют преимущества перед обычным полярографическим методом: обладают большей избирательностью, чувствительностью и пр. Метод осциллографической полярографии был применен для определения урана в минералах. На фоне НСl с рН 0,7-1,7 на осциллограммах UO_2^{2+} образуются две волны. Количественное определение урана можно производить по 1-й или 2-й волне. При этом между током пика 1-й волны и концентрацией урана в растворе существует зависимость, приближающаяся к линейной. Метод квадратно-волновой полярографии применяют для определения урана в растворах, протекающих через ионообменные колонки.

В последние годы наметилась тенденция использования полярографического принципа анализа в автоматизации контроля производственных растворов; имеется описание различных типов автоматических систем, в которых осуществляется запись обычных, дифференциальных (производных) или разностных полярографических кривых, а также осциллограмм. Например, запись обычных полярографических кривых предложена для автоматической регистрации небольших концентраций урана (10^{-4} - 10^{-2} М) в радиоактивных производственных растворах.

Амперометрические методы титрования урана не нашли широкого применения. Большинство этих методов основано на титровании четырехвалентного урана некоторыми окислителями. Некоторые методы амперометрического определения урана основаны на осаждении U (VI) или U (IV).

Очень часто при объемном определении урана, основанном на окислительно-восстановительных реакциях, реже на реакциях осаждения, используют потенциометрический метод определения конечной точки титрования. Обычно при потенциометрическом титровании уран окисляется от четырехвалентного состояния до шестивалентного или восстанавливается от урана (VI) до урана (IV) соответствующими окислителями или восстановителями. Для титрования урана (IV) используют такие окислители, как KMnO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, соли Fe (III), бромат калия и др.; для титрования урана (VI) восстановители Cr(II) и Ti(III).

Кулонометрический метод основан на законе электролиза Фарадея, устанавливающем связь между количеством электричества, прошедшим через раствор, и количеством вещества, подвергнувшись электролитическому превращению под действием тока. Из закона Фарадея вытекает, что для электрохимического превращения одного грамм-эквивалента любого вещества требуется 96484 кулона электричества.

Количественный расчет кулонометрического метода основан на уравнении:

$$G = \frac{M \cdot Q}{96484 \cdot n},$$

где G - количество вещества, претерпевшее электрохимическое превращение, г; M - атомный или молекулярный вес вещества; Q - число кулонов электричества, прошедшее через раствор; n - число электронов, участвующих в электродном процессе.

Определяемое вещество может непосредственно окисляться или восстанавливаться на электроде (первичный кулонометрический анализ), или же, не претерпевая электрохимического превращения, реагировать в растворе с соединениями, возникающими под действием тока (вторичный кулонометрический анализ или, как его обычно называют, кулонометрическое титрование). Кулонометрическое титрование получило применение в анализе, так как оно позволяет определять большое число элементов, которые сами не способны претерпевать электрохимического превращения со 100%-ным использованием тока. Первичный кулонометрический анализ проводят обычно при постоянном, контролируемом потенциале генераторного электрода; при этом величина потенциала должна быть такой, чтобы в растворе происходила только желаемая реакция. Электролиз проводят до полного электролитического превращения определяемого вещества; количество электричества, затраченное на данную реакцию, определяют с помощью включенного последовательно с ячейкой кулонометра. Наиболее часто используют весовые кулонометры (серебряные или медные), отличающиеся наибольшей точностью, а также объемные (водородно-кислородные) и титрационно-химические (йодный, V(IV) и Ce(III)) кулонометры.

Кулонометрическое титрование (вторичный кулонометрический анализ) проводят при постоянной силе тока; при этом измерение израсходованного количества электричества становится более точным и значительно упрощается, так как число кулонов в этом случае равно произведению силы тока i (в а) на длительность электролиза t (в сек.). Важным моментом кулонометрического анализа является определение конечной точки электролиза, которую можно установить при помощи обычных методов, применяемых в объемном анализе. Колориметрические методы определения конца титрования основаны на использовании индикаторов. При более точных определениях, особенно малых количеств веществ, конечную точку устанавливают потенциометрическими или амперометрическими (с использованием одного или двух поляризуемых электродов) методами. Недостатком кулонометрического анализа, ограничивающим его применение, является искажение результатов из-за побочных процессов окисления или восстановления других веществ и из-за химического взаимодействия продуктов генерации не только с определяемым веществом, но и с другими, следствием чего является не 100%-ная затрата электричества на протекание основной реакции.

Кулонометрический анализ имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с другими аналитическими методами:

1. Кулонометрия позволяет определять очень малые количества веществ с большой точностью; можно определять вещество в количестве до 10^{-12} г/экв
2. Метод позволяет использовать при определении ряда веществ такие нестойкие реактивы, как Cr (II), Ti (III), Si (I), Cl_2 , Sn (II) и др., применение которых при обычном анализе связано с большими трудностями.
3. При выполнении кулонометрического титрования нет необходимости предварительно готовить точные стандартные растворы, устанавливать их титры и измерять их объемы; стандартом в данном методе является единица количества электричества (кулон).

4. Во время кулонометрического титрования раствор не разбавляется, что особенно важно при работе с очень разбавленными растворами.

5. Кулонометрический метод имеет большие возможности для автоматизации процесса определения веществ.

Примером может служить метод определения малых количеств урана, в основе которого лежит восстановление урана (VI) до урана (IV) в свинцовом редукторе и титрование урана (IV) электролитически генерируемым бромом (в присутствии соли железа (III)).

В качестве индикаторов применяются как стабильные, так и радиоактивные изотопы. В случае применения стабильных индикаторов измерения проводятся на масс-спектрометре при использовании радиоактивных изотопов - на счетчике Гейгера-Мюллера. Существует несколько вариантов метода изотопного разбавления: разбавление радиоактивным изотопом (прямое изотопное разбавление), метод изотопного разбавления с масс-спектральным окончанием, разбавление активного изотопа нерадиоактивным изотопом, многократное изотопное разбавление неактивным изотопом (двойное изотопное разбавление) и метод многократного радиоактивного разбавления для определения малых количеств примесей.

Уран как элемент, имеющий несколько изотопов, очень удобен для **масс-спектрального анализа**. Возможность получения отделенных или обогащенных стабильных изотопов с помощью магнитного сепарирования позволила использовать их в качестве индикаторов в методе изотопного разбавления. Метод изотопного разбавления в сочетании с масс-спектральным окончанием применяется как метод анализа для определения следовых количеств элементов (например, для определения урана в метеоритах). Метод изотопного разбавления с масс-спектральным окончанием был применён для определения возраста минералов по соотношению $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

8.2.3 Физические методы определения урана

Определение содержания урана в природных материалах (рудах, породах и минералах) **радиометрическими методами** основано на использовании излучения, испускаемого U и продуктами его распада. При радиометрических измерениях исключается необходимость в предварительной химической обработке пробы, так как интенсивность и качество испускаемого излучения не зависят от физического и химического состояния урановых соединений, а разработанные методики измерений позволяют исключать влияние вмещающих U соединений.

В зависимости от типа и состава исследуемого образца для определения содержания U могут быть использованы простые радиометрические методы (α -, β -, γ , метод микрорадиографии), комбинированные радиометрические методы или методы спектроскопии.

В комбинированных радиометрических методах производится комплексное измерение исследуемой пробы по различным видам излучений, иногда с дополнительным применением дискриминации по энергии. Альфа, бета, гамма методы применяются в основном для определения содержания U в урановых равновесных рудах. Комбинированные радиометрические методы используются для определения содержания U в урановых неравновесных рудах, в урано-ториевых равновесных и неравновесных рудах, для определения содержания U в горных породах. Для определения содержания U в породах (в отдельных включениях минералов), в урановых или урано-ториевых минералах также широко применяется метод микрорадиографии. В последние годы определение содержания U в рудах, минералах, породах, шлихах производится с помощью весьма перспективного метода γ -спектроскопии.

При использовании простых – α -, β -, γ -методов измерение исследуемых образцов (проб) может производиться импульсным или ионизационным методами. Из ионизационных методов практически используется только α -метод, который при соблюдении соответствующих требований является надежным методом анализа U руд с содержанием U до 0,001%. β -Ионизационный метод из-за его малой чувствительности применяется лишь при измерении руд с высоким (порядка 5-10%) содержанием U. Импульсный α -метод с использованием α -сцинтилляционных счетчиков является основным методом анализа минералов и малых навесок проб руды. β -Импульсный метод является очень чувствительным и применяется для измерения содержаний U в пробах в очень широком диапазоне. Существенным преимуществом его перед α - (и частично γ) методом является меньшая зависимость от влияния ряда факторов, которые часто бывают трудноконтролируемыми. γ -Импульсный метод со счетчиками Гейгера-Мюллера по чувствительности уступает β -импульсному, а чувствительность γ -импульсного метода со сцинтилляционными счетчиками является величиной того же порядка, что и чувствительность β -импульсного метода. При применении α - и γ -методов необходимо, чтобы проба и эталон имели одинаковый или близкий химический состав вмещающего вещества. Применение γ -метода ограничивается практически незманирующими пробами, так как результаты определения содержания U с помощью γ -метода будут занижены на величину коэффициента эманирования. При измерении эманлирующих проб α -импульсным методом с помощью счетчиков и β -методом результаты будут занижены примерно на 40% от величины коэффициента эманирования. При проведении измерений

эманирующих проб в α -импульсных или ионизационных камерах за счет выделения эманации из пробы результаты измерения будут завышены. В связи с этим измерения проб α -, β - или γ -методами следует производить только в случае низкого эманирования или практического (γ -измерения) его отсутствия. При значительном коэффициенте эманирования для определения содержания U следует пользоваться комбинированными радиометрическими методами, так как за счет эманирования в пробе будет иметь место нарушение равновесия между группой U (включая ионий) и группой Ra.

Определение содержания U в урановых равновесных рудах производится с помощью простых (α -, β -, γ -) радиометрических методов. Основным методом в этом случае является импульсный β -метод. При определении содержания U в руде изготавливается порошковая проба. Степень измельчения зависит от метода исследования и типа руды. Наиболее тонкое (практически до состояния пудры) измельчение требуется при α -измерениях, а в β - и γ -методах допускается более грубое измельчение (от 0,05 мм при неравномерном и до 1-2 мм при равномерном оруденении), но достаточно тонкое, чтобы обеспечить равномерное распределение урановых соединений во вмещающей породе.

Определение содержания U в руде с помощью импульсных или ионизационных измерений активности пробы производится путем сравнения интенсивностей излучения или величин ионизационных токов исследуемой пробы и уранового равновесного стандартного эталона. Для увеличения точности измерения рекомендуется, чтобы содержание U в стандартном эталоне было того же порядка, что и в исследуемой пробе. Для этого при измерениях проб с различным содержанием U необходимо иметь набор урановых эталонов. Вычисление содержания U в пробе (в %) производится по формуле:

$$x = A \frac{I_{np} - I_{\phi}}{I_{\text{эт}} - I_{\phi}},$$

где I_{np} и $I_{\text{эт}}$ - величины ионизационного тока с натуральным рассеянием от исследуемой пробы и эталона при ионизационных измерениях или соответственно интенсивность излучения от пробы и эталона, включающая в себя натуральный фон прибора, при импульсных измерениях; I_{ϕ} - величина натурального рассеяния при ионизационных измерениях или натурального фона при импульсных измерениях; A - содержание U в эталоне, %.

При α -ионизационных измерениях проба и эталон берутся в насыщенном для α -лучей слое (порядка 40-50 мг/см²) на тарелочках, одинаковой площади, помещаемых на дно ионизационной камеры. При измерениях α -импульсным методом, кроме насыщенного для α -лучей слоя, могут использоваться тонкие слои; при этом берут пробы и эталон одинакового веса.

В β -импульсном и β -ионизационном методах измерения пробы и эталона производятся обычно в насыщенных для β -лучей слоях (1-1,5 г/см²). Если исследуемой пробой или эталона недостаточно для получения слоя насыщения, измерения производятся при одинаковом весе эталона и пробы.

При проведении импульсных измерений по γ -лучам следует брать одинаковый объем пробы и эталона для обеспечения идентичных геометрических условий измерения. В этом случае при различной плотности эталона и пробы для измерений будут использованы различные веса пробы и эталона, и формула (1) для вычисления содержания U будет иметь вид:

$$x = A \frac{I_{np} - I_{\phi}}{I_{\text{эт}} - I_{\phi}} \cdot \frac{P_{\text{эт}}}{P_{np}}$$

При всех видах измерений проба и эталон помещаются на специальные тарелочки, форма и размер которых зависят от типа приемника излучений. Для увеличения чувствительности при β - и γ - импульсных измерениях проб с низким содержанием U проба и эталон насыпаются в специальные тонкостенные стаканы, которые одеваются на счетчик. Ионизационные измерения проб обычно производятся на электрометрах, а при проведении импульсных измерений применяются специальные лабораторные установки со счетчиками типа Гейгера-Мюллера или сцинтилляционными счетчиками.

Увеличивая навески пробы и эталона или увеличивая время измерения добавятся высокой, не уступающей химическим анализам точности при определении содержания U.

Принципиально определение содержания U в урано-ториевых и неравновесных урановых рудах можно производить с помощью простых радиометрических методов, если в качестве эталона использовать руду данного месторождения, проанализированную химическими методами. Однако такой способ является малопригодным из-за отсутствия данных о постоянстве коэффициента нарушения равновесия и отношения Th/U в исследуемых пробах данного месторождения, а, следовательно, из-за невозможности использования типичного для данных руд эталона. Поэтому определение содержания U в неравновесных и сложных рудах производится с помощью комбинированных радиометрических методов.

Спектральное определение малых количеств урана в рудах представляет собой трудную аналитическую задачу, так как абсолютная чувствительность обнаружения этого элемента невелика

вследствие низкой летучести его окислов и сложности спектра, обладающего большим числом линий малой интенсивности. В ряду летучестей уран находится в конце ряда. Окислы урана в процессе испарения в дуге восстанавливаются до металла, который вступает в реакцию с графитом, образуя труднолетучие карбиды. Точность определения урана в рудах можно повысить путем использования в качестве внутреннего стандарта изотопов урана. Большая близость химических и физических свойств изотопов делает их идеальными внутренними стандартами при спектральном определении элементов. Для проведения анализа в пробу вводят изотоп ^{235}U в известной концентрации.

Использование цепной реакции урана и возникающих в ядерных реакторах интенсивных потоков медленных нейтронов привело к созданию одного из самых чувствительных методов аналитической химии - **радиоактивационного анализа**. В свою очередь, радиоактивационный анализ с успехом применяется для определения ультрамалых количеств урана, а также его изотопного состава. Метод основан на облучении исследуемых образцов элементарными частицами (в большинстве случаев - медленными нейтронами, значительно реже - заряженными частицами или γ -лучами) и образовании в результате ядерных реакций изотопов, по активности которых определяется содержание элементов в образце. Количество образующегося радиоактивного изотопа (т. е. его активность) прямо пропорционально массе (m) определяемого элемента:

$$A_t = \frac{m}{M} f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \left(1 - e^{-\frac{0,693t}{T}} \right)$$

где A_t — число распадов в 1 сек. в момент конца облучения; M - атомный вес определяемого элемента; f - интенсивность потока бомбардирующих частиц (число частиц на 1 см^2 в 1 сек.); σ - изотопное сечение активации для данной реакции, см^2 ; θ - содержание стабильного изотопа в природной смеси; t - время облучения; T - период полураспада образующегося радиоактивного изотопа.

Чувствительность радиоактивационного анализа зависит от атомного сечения активации ($\sigma_{ак} = \sigma \cdot \theta$) и интенсивности потока бомбардирующих частиц и, в меньшей степени, от времени облучения и периода полураспада радиоактивного изотопа, по которому проводится определение. Для различных элементов величина атомного сечения активации медленными нейтронами колеблется от нескольких миллибарнов до сотен и даже тысячи барнов, т. е. от 10^{-27} до 10^{-21} см^2 . Сечения активации для заряженных частиц на 1-2 порядка меньше. Поэтому, как правило, используется активация медленными нейтронами. Интенсивность потока зависит от типа источников нейтронов. Время облучения и период полураспада входят в экспоненциальный множитель $(1 - e^{-\frac{\ln 2t}{T}})$, стремящийся к единице при $t=4-5 T$. Поэтому для радиоактивных изотопов с очень большими или очень малыми периодами полураспада чувствительность метода уменьшается, так как в первом случае необходимо длительное облучение, а во втором сильно сказывается распад радиоизотопа за период времени от конца облучения до начала измерений.

Минимальные количества различных элементов, которые могут быть определены методом радиоактивационного анализа при облучении потоками медленных нейтронов $2 \cdot 10^{13} \text{ н/см} \cdot \text{сек}$ в течение одного месяца (для долгоживущих изотопов) или времени насыщения (для короткоживущих), лежат в пределах от 10^{-6} до 10^{-12} г .

Основные этапы проведения радиоактивационного анализа заключаются в облучении исследуемого образца, химическом выделении и очистке определяемого элемента после добавления носителя (как правило, изотопного) и измерении активности выделенного препарата интересующего радиоактивного изотопа. В некоторых случаях можно избежать проведения химических операций, используя, например, γ -сцинтилляционный спектрометр. Для количественного определения используется эталонный метод: образец, содержащий известное количество определяемого элемента, облучается, очищается и измеряется в идентичных условиях с анализируемым образцом. При этом отношение масс определяемого элемента в образце и эталоне равно отношению соответствующих активностей.

Существенными преимуществами радиоактивационного анализа являются высокая чувствительность, которая для большинства элементов превосходит чувствительность других методов анализа и позволяет, как правило, проводить анализ без предварительного обогащения; большая специфичность, основанная на характерных свойствах радиоактивных изотопов; возможность одновременного определения ряда примесей в одной навеске образца и учета потерь при химических операциях; отсутствие поправки на чистоту применяющихся реактивов, так как химические операции проводятся после облучения образца.

Хотя уран является естественно радиоактивным элементом, число α -частиц, испускаемых его долгоживущими изотопами ^{238}U ($T = 4,5 \cdot 10^9$ лет), ^{235}U ($T = 8,8 \cdot 10^8$ лет) и ^{234}U ($T = 2,52 \cdot 10^5$ лет), содержание которых в природной смеси 99,28, 0,714 и 0,0057% соответственно, недостаточно для определения микроколичеств урана.

При облучении урана нейтронами протекают следующие ядерные реакции:

А) на медленных нейтронах:

$$^{238}\text{U}(n, \gamma)^{239}\text{U}(T = 23,5 \text{ мин}) \xrightarrow{\beta} ^{239}\text{Np}(T = 2,33 \text{ дн}); \quad (1)$$

$$^{235}\text{U}(n, f) \rightarrow \text{осколки деления}; \quad (2)$$

$$^{234}\text{U}(n, \gamma)^{235}\text{U}; \quad (3)$$

Б) на быстрых нейтронах:

$$^{238}\text{U}(n, f) \rightarrow \text{осколки деления}. \quad (4)$$

При облучении в ядерном реакторе вклад реакций образования ^{235}U и деления ^{238}U очень мал. Основную роль играют реакции (1) и (2). Определение урана можно проводить, следовательно, по ^{239}U , ^{239}Np , сумме осколков деления, либо по одному из осколков - ^{140}Ba , ^{112}Te , ^{133}Xe и т. д. В последнем случае для определения σ необходимо учесть выход данного изотопа при делении. Сечения активации этих реакций составляют $\sigma(1)=2,75$ барна, $\sigma(2)=2,73$ барна; $\sigma(2)=575$ барнов, $\sigma(2)=4,11$ барна; для ^{140}Ba выход при делении $^{235}\text{U}=5,8\%$ и $\sigma(2)=0,238$ барна. Поэтому нижний предел чувствительности обнаружения урана (при следующих оптимальных условиях: $f=10^{13} \text{ н/см}^2\cdot\text{сек}$; $A_t=1$ расп/сек; время облучения равно времени насыщения; время, прошедшее от конца облучения до начала измерения, 1 час) составляет при определении по ^{140}Ba $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ г}$; по ^{239}Np $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ г}$; по ^{239}U $6 \cdot 10^{-11} \text{ г}$; по сумме осколков деления $1 \cdot 10^{-11} \text{ г}$.

Для счета продуктов деления урана могут быть использованы ионизационные камеры, сцинтилляционные счетчики с ZnS и толстослойные фотопластинки. Так, Ирэн Кюри показала, что при облучении шлифов минералов на толстослойных фотопластинках в реакторе потоком $10^{12} \text{ н/см}^2\cdot\text{сек}$ можно по числу треков определить $10^{-2}\%$ урана. Сочетание счета осколков в ионизационной камере с облучением в ядерном реакторе позволило достичь очень высокой чувствительности определения урана ($7 \cdot 10^{-10} \text{ г}$) в воде. Для определения урана по активности одного из осколков деления чаще всего используется выделение ^{140}Ba из смеси осколков. Уран в минералах определяют по ^{132}Te , выход которого при делении - $3,6\%$, а уран в каменных метеоритах - ^{133}Xe , выход $6,5\%$ (чувствительность определения 10^{-9} г U , в образцах хондритов найдено от $8 \cdot 10^{-7}$ до $1,2 \cdot 10^{-6}\%$ U. По ^{239}Np уран определяют с чувствительностью 10^{-10} г/г (детектор – сцинтилляционный счётчик) в синтетических образцах, в почвах и в фосфатных рудах. По ^{239}Np или ^{140}Ba уран можно обнаружить в металлах, рудах, почвах и воде.

Короткий период полураспада ^{239}U вызывает необходимость быстрого проведения всех операций при определении урана по этому изотопу. Применение пневматического устройства для транспортировки образца из канала реактора в лабораторию и экспрессное химическое выделение урана из образцов алюминия и циркония позволяют начать измерение активности ^{239}U спустя 1 час после конца облучения.

Значительный интерес представляет применение радиоактивационного анализа для определения изотопного состава урана. Сам радиоактивационный анализ определяет лишь количество того стабильного изотопа, из которого образуется при облучении радиоактивный изотоп. Содержание же элемента находят путем расчета на основе известного содержания данного стабильного изотопа в природной смеси. Однако, содержание ^{235}U в обогащенном или «выгоревшем» уране не соответствует природному соотношению, а тождественность изотопного состава урана метеоритного и земного происхождения нуждается в доказательстве. Всё же в ряде случаев радиоактивационный анализ не уступает по точности масс-спектральному методу, а в отдельных случаях превосходит по скорости определения.

Существует экспрессный метод определения ^{235}U в U_3O_8 без разрушения образца. Метод основан на измерении общей активности короткоживущих продуктов деления, образующихся при облучении анализируемого и стандартных образцов весом по 5 мг потоком нейтронов $10^9 \text{ н/см}^2\cdot\text{сек}$ в течение 15 сек. Образцы по пневмопочте передаются из канала реактора в комнату для счета и измеряются одновременно на двух γ -сцинтилляционных счётчиках. Точность метода $\pm 1,5\%$ для образцов, содержащих от $0,85$ до 20% ^{235}U .

8.3 Методы отделения урана от сопутствующих элементов и его очистки

Редко метод определения урана может быть применён без предварительного отделения его от мешающих элементов. Большинство методов отделения урана от мешающих элементов основано на выделении самого урана из анализируемого раствора, меньшая часть - на выделении примесей. Наиболее широкое применение для отделения урана нашли методы осаждения, экстракции и хроматографические методы, иногда применяются и дистилляция, возгонка, электролиз, электродиализ и т. д. Для отделения малых количеств урана более подходящими являются соосаждение с носителем и экстракция, а также хроматография. Выбор способа отделения зависит от принятого метода определения, от состава анализируемого раствора и прежде всего от характера мешающих элементов и их концентрации, от содержания урана в растворе и от требуемой точности определения. Поэтому невозможно указать какой из них обеспечит лучшие результаты во всех случаях.

Применение различных маскирующих комплексообразующих веществ при отделении урана от мешающих элементов расширило возможности многих методов. Из комплексообразующих веществ наибольшее значение имеет комплексон III, маскирующий в определенных условиях значительное количество других элементов и не мешающий отделению урана. В некоторых случаях для достижения большей полноты разделения отделение повторяют несколько раз. Последовательное применение двух различных способов отделения более эффективно, чем многократное повторение отделения одним и тем же методом.

Высокая избирательность при отделении урана от мешающих элементов может быть достигнута за счет использования различных валентных состояний урана. Этот прием оказался успешным в методах отделения посредством осаждения. Если реагент осаждает уран в одном его валентном состоянии и не взаимодействует с ним в другом, сначала переводят уран в то валентное состояние, в котором он не осаждается данным осадителем, и выделяют предварительно мешающие элементы. Затем, переведя его в соответствующее валентное состояние, осаждают этим же реагентом. При этом лишь немногие элементы, которые обладают несколькими валентными состояниями и в одном из них, как и уран, не осаждаются выбранным осадителем и осаждаются в другом, оказываются неотделенными от урана. Применение комплексона III позволяет достигнуть отделения и от таких элементов.

8.3.1 Осаждение урана неорганическими и органическими реагентами

Из методов отделения урана осаждением наибольшее распространение получили карбонатный метод, состоящий в осаждении большинства мешающих элементов при помощи карбоната аммония или карбонатов щелочных металлов, взаимодействующих с ураном (VI) с образованием растворимого карбонатного комплекса, а также осаждение урана фосфатами, перекисью водорода, купфероном, фторидами и 8-оксихинолином. Осаждение оксалатами, едкими щелочами, уротропином, пиридином и другими органическими основаниями имеет меньшее значение.

Когда отделяемое количество урана не обеспечивает осаждения его из раствора с образованием самостоятельной твердой фазы в связи с недостаточной его концентрацией в растворе, или если выделение имеет место, но вследствие некоторой, хотя и незначительной растворимости выделяемого соединения значительная часть его остаётся в растворе или удерживается в виде коллоидных частиц, то в таких случаях образующееся соединение урана выделяют из раствора с другим труднорастворимым соединением, являющимся носителем.

В качестве носителей чаще всего применяются такие соединения, которые в дальнейшем не мешают определению или легко удаляются. Хорошими носителями для выделения следов урана являются гидроокиси многих металлов, обладающие рыхлым строением и большой поверхностью. Гидроокиси железа, алюминия, кальция, магния, олова, тория, циркония и титана были рекомендованы для соосаждения с ними малых количеств урана. В качестве носителей для отделения следов урана могут применяться перекись тория, карбонат бария, фторид кальция. Соосаждение с органическими осадками позволяет выделить следовые количества урана.

Удобство применения гидроксидов металлов состоит в том, что они легко выпадают из растворов при подщелачивании и увлекают с собой уран, который затем можно легко отделить обработкой раствором карбоната аммония в присутствии небольшого количества аммиака и определить подходящим методом. Уран, соосажденный с гидроксидами ряда элементов или другими их соединениями, определяют рядом методов непосредственно без предварительного отделения от носителя (полярографическим и флуориметрическим методом, окислительно-восстановительным титрованием и др.). Соосаждение с органическими осадками менее удобно, поскольку возможность определения урана без предварительного удаления носителя исключается. Кроме того, единственный метод отделения носителя от урана состоит в высушивании и прокаливании полученного осадка, что более сложная операция, чем отделение урана при помощи обработки осадка раствором карбоната аммония. Роль соосаждения - выделение невесомых количеств вещества. Поэтому этот метод широко применяется при определении урана в сточных и природных водах, а также для выделения его при определении в растительных и животных тканях и в материалах.

Выделение урана соосаждением при помощи носителей тем полнее, чем меньше растворимость осадка носителя и соосаждаемого соединения урана и чем больше сходства в химическом поведении ионов урана и макрокомпонента. Распределение урана между раствором и осадком при изоморфном соосаждении находится в постоянном отношении к распределению макрокомпонента. При изоморфном соосаждении уран гомогенно входит в твердую фазу осаждающегося носителя. При адсорбционном соосаждении уран концентрируется только на поверхности образующегося осадка. Он может оказаться в этом случае также и внутри твердой фазы в результате укрупнения частиц осадка-носителя. Соосаждение урана по типу

аномальной сокристаллизации (образование неправильных смешанных кристаллов) и внутренней адсорбции (адсорбция на внутренних микротрещинах и микрокапиллярах) заметного применения не имеет.

8.3.2 Экстракционное отделение урана

Экстракция в настоящее время является одним из лучших и наиболее часто применяемых методов отделения урана. Широкое применение экстракции для отделения элементов и, в частности, для отделения урана обусловлено тем, что этот метод отличается от других малой продолжительностью, применим для выделения элементов в самом широком диапазоне их концентраций и пригоден для выделения анализируемого элемента в таких малых концентрациях, которые значительно ниже растворимости обычных осадков. Применение селективных экстрагентов и различных комплексообразующих веществ дает возможность даже при одноступенчатой экстракции достигнуть такой степени очистки, которая недостижима с применением других методов и в особенности метода осаждения. К достоинствам экстракции следует отнести также отсутствие сорбционных процессов, которые характерны для методов осаждения и являются основной причиной снижения эффективности отделения этим методом. Большая специфичность экстракции позволяет осуществить даже самые трудные разделения, в том числе такие, как отделение циркония от гафния, ниобия от тантала и т. п.

Способность к экстрагированию основных устойчивых валентных состояний урана (четырёх- и шестивалентного) заметно выделяется по сравнению с большинством других элементов, что связано со склонностью ионов UO_2^{2+} и U^{4+} сольватированию молекулами экстрагента, а также с их способностью к образованию комплексов со многими органическими реагентами. Однако для отделения урана основное значение получила экстракция урана (VI).

Экстракционное отделение урана можно вести в виде молекулярных соединений уранилнитрата с экстрагентами (экстрагирование диэтиловым эфиром, трибутилфосфатом, метилизобутилкетонем, этилацетатом и др.), в виде циклических и внутрикомплексных солей (экстракционное отделение с применением ацетилацетона, дибензоилметана, теноилтрифторацетона, в виде купфероната урана (IV), в виде 8-оксихинолината уранила или в виде диэтилдитиокарбамата уранила α -нитрозо- β -нафтолата уранила), а также в виде солей комплексных анионов урана с органическими катионами, в виде солей алкилфосфорных кислот и др.

8.3.3 Хроматографическое отделение урана

Хроматографический метод анализа ставит задачи выделения анализируемых компонентов с их идентификацией и определением количеств любыми химическими, физическими и физико-химическими методами. Основная особенность хроматографического метода состоит в многократном повторении актов адсорбции-десорбции, ионного обмена или распределения между фазами и динамическом характере этих процессов. В соответствии с характером взаимодействия между раствором и адсорбентом различают три вида хроматографического анализа:

- 1) Адсорбционная хроматография (молекулярная и ионообменная).
- 2) Распределительная хроматография.
- 3) Осадочная хроматография.

Разделение смесей в случае ионообменной хроматографии основано на различной способности ионов, содержащихся в растворе, к обмену с подвижными ионами сорбента.

В качестве сорбентов и ионообменной хроматографии применяют почти исключительно синтетические ионообменные смолы. Извлечение урана проводят методом анионного обмена. Некоторые сильноосновные анионообменные смолы проявляют высокую избирательную способность к определенным комплексным ионам, что позволяет применять аниониты при работе с концентрированными растворами электролитов, где катионный обмен не может быть осуществлен, поскольку в этих средах ионы многих металлов переходят в отрицательно заряженные комплексы и не поглощаются катионитом. Анионный обмен позволяет использовать способность элементов к комплексообразованию. Методом анионного обмена часто можно разделить металлы, которые в катионном состоянии обладают сходными свойствами. Такие металлы могут образовывать отрицательно заряженные комплексы, имеющие сильно отличающиеся константы нестойкости, что может быть положено в основу их ионообменного разделения.

Большинство методик по катионообменному отделению урана от примесей можно разделить на две основные группы. К первой относятся методы, основанные на использовании «универсальных» сорбентов, содержащих сильноокислотные группы, способные легко вступать в реакцию с любыми катионами. Выделение в большинстве случаев сводится к поглощению всех катионов обменником с последующей избирательной десорбцией урана или примесей специально подобранным элюентом. Вторую группу составляют методы селективной сорбции урана из раствора. Селективность сорбции обычно

достигается изменением степени проницаемости катионита или подбором типа и взаимного расположения ионогенных групп.

Для выделения урана может быть использована распределительная хроматография, в которой разделение веществ обусловлено различием коэффициентов распределения между двумя несмешивающимися растворителями. Сюда относятся такие методики, как хроматография на бумаге, на целлюлозных колонках, на силикагеле и т.п.

8.3.4 Электролитические методы отделения урана

К электролитическим методам отделения урана от сопутствующих примесей. относятся: 1) электролиз на ртутном катоде; 2) электроосаждение урана на платиновом катоде, а также на катоде из других металлов с внешним приложением потенциала и 3) внутренний электролиз. Примерами являются: электролитическая очистка сернокислых растворов урана на ртутном катоде, электролиз сернокислых сред, электролиз в хлорнокислой среде, электроосаждение урана на твёрдых металлических катодах с внешним приложением потенциала, внутренний электролиз и др.

8.4 Определение урана в природных и промышленных объектах

Процесс извлечения и перевода урана в раствор из урановых минералов и руд является важной ступенью при количественном определении урана. Этот процесс осложняется тем, что урановые руды включают в себя большие количества минералов других элементов.

Выбор метода разложения руды зависит от минералогического и химического состава образца, а также от характера распределения урана в породе. Необходимым условием быстрого и количественного извлечения урана в раствор является предварительное измельчение руды; обычно её растирают в тонкий порошок. Если руда содержит органические вещества, то перед разложением её следует прокалить при 500-700°; прокаливать руду при очень высокой температуре (1000-1100°) не рекомендуется, так как после такого прокаливания уран труднее извлекается в раствор. Урановые руды разлагают обработкой сильными кислотами: HNO_3 , HCl , HBr , HClO_4 , H_2SO_4 или же их смесями в присутствии окислителя; при этом уран количественно переходит в раствор. Руды с высоким содержанием силикатов разлагают плавиковой кислотой, однако при этом некоторые силикаты полностью не разлагаются, например циркон. Оставшийся после разложения руды сильными кислотами и плавиковой кислотой остаток, содержащий Zr, Th, Ti и др., может быть переведен в раствор путем сплавления со щелочами, карбонатами, перекисью натрия, бисульфатом и персульфатом, кислыми фторидами и др.

Отсутствие специфических реакций для определения урана обуславливает необходимость отделения его от сопутствующих элементов. Для отделения урана от примесей используют методы осаждения, хроматографические, ионообменные, экстракционные, электролитические и др. Выбор метода отделения урана от сопутствующих элементов зависит от ряда факторов, таких как количество урана, свойства и количества присутствующих примесей, степень отделения примесей, требуемая точность определения урана и др.

Для количественного определения урана после его отделения от примесей применяются химические методы (весовые, объёмные, физико-химические методы (фотометрические, люминесцентные, полярографические, кулонометрические, амперометрические и др.), а также физические методы (спектральные, радиометрические, рентгеноспектральные, радиоактивационные и др.). Промышленные концентраты урановых руд, получаемые методами физического обогащения (гравитационное, радиометрическое, флотационное обогащение, а также метод обогащения магнитной сепарацией и др.) по своему характеру мало отличаются от обычных руд; содержание урана в этих концентратах редко превышает 10%. Отделение и определение урана в таких концентратах можно проводить с помощью методов, используемых для руд.

Способ растворения сплавов урана обуславливается природой легирующего металла, а также тем методом, который будет применен далее для определения компонентов. Сплавы урана с различными металлами - медью, цинком, висмутом, ниобием, цирконием, молибденом и др. - легко растворяются в минеральных кислотах или их смесях, а сплавы со свинцом и висмутом реагируют даже с водой. Часто для растворения сплавов урана применяют азотную кислоту или царскую водку; при растворении сплавов с цирконием и ниобием требуется добавлять в HNO_3 небольшие количества F^- -ионов. Для растворения большого числа сплавов можно использовать соляную кислоту с добавлением окислителя, а также хлорную и серную кислоты. Сплавы урана с ниобием и молибденом разлагают раствором едкого натра и перекиси водорода (при нагревании). Хорошим растворителем урано-циркониевых сплавов, особенно в тех случаях, когда в дальнейшем нежелательно присутствие фтора, является раствор брома в этилацетате, при этом уран переходит в раствор в виде бромида четырехвалентного урана. Отделение и определение урана обычно

проводится в таких сплавах как: урана-цинковые сплавы, сплавы урана с алюминием, галлием, цирконием, бором, платиной, тройной сплав урана с плутонием и молибденом и др.

8.5 Определение примесей в чистых препаратах урана

Определение малых количеств примесей в уране осуществляют методами спектрального анализа. При этом следует учитывать, что энергии связи электронов 5f-, 6d-, 7s-оболочек, участвующих в оптических переходах атомов урана и других тяжелых элементов, имеют близкие значения, а сам атом урана обладает низким ионизационным потенциалом. Спектр урана является чрезвычайно сложным. В нём вместе с линиями нейтральных атомов присутствуют линии однократноионизированных атомов, поэтому спектр урана представляет собой сплошную сетку линий, расположенных на фоне интенсивного непрерывного спектра. Поэтому обычные методы спектрального анализа не могут применяться для определения малых количеств примесей в уране. Для достижения высокой чувствительности анализа необходимо полное устранение многочисленных линий урана в спектре и ослабление интенсивного непрерывного фона.

В основе метода испарения лежит принцип полного разделения процессов испарения элементов-примесей и процессов возбуждения их спектров. Разделение этих двух процессов даёт возможности для выбора оптимальных условий, характеризующихся высокой чувствительностью и точностью. Чувствительность определением методом испарения зависит лишь от абсолютной чувствительности спектроскопического определения при возбуждении спектра примесей в источнике света. При максимальной степени извлечения примесей концентрационная чувствительность метода испарения определяется величиной навески пробы, которая может быть увеличена. Этим метод испарения отличается от обычных методов спектрального анализа, основанных на непосредственном сжигании анализируемого вещества в источнике света. Воспроизводимость анализа повышают введением подходящего внутреннего стандарта. Этим методом можно определить содержание в уране таких элементов, как бор, медь, никель, железо, кадмий, германий, индий, калий, золото, сурьма, свинец, алюминий, платина, палладий, гадолиний, европий и самарий.

Для использования металлического урана, его сплавов, солей и окислов в качестве материала ядерных реакций необходима очистка его от многих примесей до содержания их 10^{-2} - $10^{-5}\%$. Контроль примесей при таких содержаниях химическими методами требует большой затраты труда, чистейших реактивов и расходования десятков граммов материала. Поэтому усилия аналитиков были направлены на замену большинства химических методов определения примесей на спектральные, как значительно более быстрые и дешевые. Однако ряд причин (сложность спектра самого урана, недостаточная чувствительность метода для отдельных элементов и др.) не позволяют ограничиться прямыми спектральными методами и для многих примесей требуют либо приемов комбинированного анализа, т. е. химического обогащения перед спектральным определением, либо чисто химических методов.

Из методов химического обогащения примесей заслуживают внимания методы групповые, позволяющие отделять от урана для последующего спектрального анализа сразу большую группу элементов-примесей. К ним относятся методы соосаждения — например металлов платиновой группы с сульфидом меди; методы экстракционные - например экстракция купферонатов, дитизонатов, диэтилдитиокарбаминатов, некоторых оксинатов. Экстракция самого урана эфиром применяется для определения в остатке редкоземельных элементов. Значительный интерес представляют приемы отделения примесей на ионитах (например, на сильноосновном анионите Дауэкс-1).

Содержание водорода в металлическом уране обычно порядка $10^{-3}\%$, поэтому чисто химические методы здесь невыгодны. Применяется специальная методика вакуум-плавления с «платиновой ванной» в графитовом тигле при температуре 1900° . За 10 мин. из навески 5-10 мг выделяются одновременно водород, кислород и азот. Водород в смеси газов определяют откачкой через палладиевый капилляр, нагретый до 600 - 700° . Заслуживает внимания также спектрально-изотопный метод, или метод изотопного уравнивания. Метод основан на установлении изотопного равновесия между определенным количеством дейтерия, вводимым в кварцевый сосудобменник при температуре около 1000° , и водородом, содержащимся в анализируемом образце. Равновесие устанавливается за 10-20 мин., отношение H_2/D_2 в полученной смеси определяют спектральным методом. Чувствительность 0,1 мл в 100 г.

Для определения бериллия в уране при содержании до $10^{-6}\%$ проводят обогащение на катионите. Определение бора - самое важное, так как его содержание лимитируется $10^{-5}\%$, и в то же время одно из труднейших, так как бор широко распространен в любых материалах. Высокая чувствительность методов определения бора достигается только после отделения его от урана путем отгонки. Обычно используют летучесть метилбората, который образуется при нагревании кислого раствора образца с метиловым спиртом. Для определения бора в дистиллате применяют чувствительные цветные реакции — с хинализиарином, куркумином, диамино-хризазимом. Принцип метода определения углерода — сжигание в кислороде и определение углекислоты по уменьшению электропроводности поглотителя — раствора $Ba(OH)_2$.

При снятии резцом стружки с отливки урана, возможно её нагревание а, следовательно, и частичная реакция урана с азотом воздуха. Поэтому очищают поверхность металла травлением соляной кислотой с промыванием водой и сухим ацетоном. При растворении металлического урана в кислотах нитриды разлагаются и превращаются в соли аммония. Нитриды некоторых примесей, например Ti, Nb, W, медленно реагируют с кислотами в обычных условиях; для их разложения требуется нагревание с хлорной или фосфорной кислотой. Образующийся аммиак регистрируют титрованием или колориметрически. Кислород, вернее примесь окислов, в металлическом уране определяется совместно с водородом и азотом путем вакуумной экстракции; в графитовом тигле происходит его превращение в CO; после откачивания газов сжигают CO на окиси меди и конденсируют CO₂ в ловушке при температуре жидкого азота. Для отделения фтора от урана применяют отгонку его в виде BF₃; после гидролиза его щелочью определяют F-титрованием солями тория.

Спектральный метод имеет достаточную чувствительность для определения натрия. Для определения магния применяют реакцию с эриохромчёрным Т. Состав комплекса (MgЭ₂)⁴⁺. Сотые доли процента кремния определяют выделением кремнекислоты двукратным упариванием с азотной кислотой и проверкой её чистоты обработкой HF. Определение серы производят по сероводороду, выделяющемуся при растворении металла в соляной кислоте. Для объемного определения H₂S поглощают титрованным раствором гипохлорита кальция. Для колориметрии используют реакцию метиленовой сини после поглощения H₂S раствором ацетата цинка. Метод определения хлора основан на окислении Cl⁻ до Cl₂ перманганатом, отгонке его в щёлочь, переводе в хлорид и нефелометрическим определением в виде AgCl. Титан может быть определен спектрофотометрически по реакции с тимолом в среде 85%-ной H₂SO₄ после осаждения урана перекисью водорода при pH 1,4. Ванадий отделяют от урана купферомом и определяют в виде фосфорновольфрамовованадиевой кислоты.

Хром определяют по реакции с дифенилкарбазидом, марганец – экстракцией в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом и определяют после окисления до MnO₄⁻, железо – по реакции с тиогликолятом аммония. Определение кобальта основано на измерении окраски, образуемой кобальтом с нитрозо-R-солью непосредственно в растворе азотнокислого урана в присутствии ацетата натрия. Никель отделяют от урана осаждением рубеановой кислотой вместе с медью и определяют полярографически. Содержание меди определяют по реакции с диэтилдитиокарбаматом. Мышьяк отделяют от урана перегонкой в виде бромида и определяют по молибденовой сини. Цирконий - спектрофотометрически, молибден – по реакции с толуен-3:4-дитиолом, рутений – в виде рубеаната. Редкоземельные элементы определяют спектральным анализом, или химически – осаждением их в виде фторидов из бикарбонатной среды. Метод определения ртути основан на извлечении её из солянокислого раствора дитизоном (серебро при этом связывается в AgCl) и разрушении полученного дитизоната ртути бромистым калием. В присутствии буферной смеси ртутный комплекс диссоциирует, и ион ртути титруется дитизоном. Микрограммовые количества свинца отделяют от урана экстракцией дитизоната хлороформом. Экстракцию ведут в щелочной среде в присутствии цитрата, NH₂OH-HCl и KCN. Экстракт промывают аммиачным раствором цианида и свинец определяют колориметрически.

8.6 Выделение изотопов урана, образующихся при радиоактивном распаде

Изотопы ²³²U, ²³³U и ²³⁴U образуются при радиоактивном распаде ²³²Pa, ²³³Pa и ²³⁸Pa. Таким образом, если последние получить в чистом состоянии, то их дочерние продукты распада – изотопы урана можно выделить химическими способами.

²³²U образуется при распаде ²³²Pa, который в свою очередь можно получить облучением ²³¹Pa нейтронами. Пентаоксид протактиния ²³¹Pa₂O₅ смешивают с порошком алюминия, прессуют и облучают интервальным потоком нейтронов 10¹⁹ н/см². После облучения алюминиевую матрицу растворяют в 7М HCl, а Pa₂O₅ 8М HCl+0,6М HF. Раствор протактиния, содержащий ²³²U, загружают в колонку со смолой дауэкс 4. Протактиний элюируют смесью 8М HCl+0,6М HF, а затем вымывают уран 0,5 М HCl. Для окончательной очистки ²³²U в растворе создают среду 6М HCl+0,4М HF; полученный раствор пропускают через колонку с дауэкс. Уран вымывают из колонки разбавленной соляной кислотой, раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в 6М азотной кислоте. Из полученного азотнокислого раствора ²³²U экстрагируют 20% раствором ТБФ в диэтилбензоле и рекстрагируют из органической фазы водой, получая азотнокислый раствор продукта.

²³³U получается при распаде ²³³Th, образующегося при облучении ²³²Th нейтронами. Изотоп ²³³U является одним из самых интересных и ценных изотопов, поскольку он имеет большое поперечное сечение деления на тепловых нейтронах. Торекс-процесс – технологический процесс выделения и очистки ²³³U наиболее широко используемый в настоящее время. После растворения облучённых нейтронами ториевых блоков в смеси кислот HNO₃-HF, полученный раствор вводится в первый экстрактор, в котором Th и ²³³U экстрагируется 42,4% раствором ТБФ. ²³³U и продукты деления остаются в водной фазе. Экстракт,

содержащий ^{233}U и Th, промывается подкисленным раствором $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ с небольшими добавками Fe^{2+} PO_4^{3-} . Водная фаза, полученная при первой экстракции, объединяется с этим промывным раствором и может быть сконцентрирована выпариванием или может использоваться в качестве исходного материала для выделения ^{233}Pa . Продукты деления остаются в растворе и затем направляются в сборник жидких отходов. Органическая фаза, содержащая Th и ^{233}U , вводится в середину колонны второго экстрактора, где торий реэкстрагируется разбавленной HNO_3 . Из полученного азотнокислого раствора торий может быть выделен путём выпаривания. Затем ^{233}U (из органической фазы, после извлечения тория) реэкстрагируется подкисленным водным раствором и реэкстракт пропускается через ионообменную колонку для дальнейшей очистки, концентрирования и выделения урана.

^{234}U в значительных количествах образуется при распаде ^{238}Pu . Отделение дочернего изотопа от материнского – простой способ получения изотопно чистого ^{234}U . После одного года распада в 100 г ^{238}Pu содержится 776 мг ^{234}U , а после трёх лет распада образуется 2 г ^{234}U . Для выделения ^{234}U его смесь с ^{238}Pu растворяется в концентрированной HNO_3 , загружается в колонну со смолой дауэкс и уран элюируется с помощью 7,2М HNO_3 . После выпаривания элюата ^{234}U подвергается дальнейшей очистке экстракцией гексоном. ^{234}U можно также выделять из природного урана электромагнитным методом.

9. ПРИМЕНЕНИЕ УРАНА

Применение урана обусловлено высоким удельным весом, способностью задерживать ионизирующее излучение, особыми механическими свойствами.

В развитых странах производство урана в основном направлено на генерацию делящихся нуклидов (^{235}U и ^{233}U , ^{239}Pu) - топлива промышленных реакторов, предназначенных для наработки как оружейных нуклидов, так и компонентов ядерного оружия (атомные бомбы и снаряды стратегического и тактического назначения, нейтронные бомбы, триггеры водородных бомб и т.д.). В атомной бомбе концентрация ^{235}U превышает 75%. В остальных странах мира металлический уран или его соединения используются в качестве ядерного горючего в энергетических и исследовательских ядерных реакторах. Природная или малообогащённая смесь изотопов урана применяется в стационарных реакторах атомных электростанций, продукт высокой степени обогащения – в ядерных силовых установках (источниках тепловой, электрической и механической энергии, излучения или света) или в реакторах, работающих на быстрых нейтронах. В реакторах часто используют металлический уран, легированный и нелегированный. Однако в некоторых типах реакторов применяют горючее в форме твердых соединений (например, UO_2), а также водных соединений урана или жидкого сплава урана с другим металлом.



Рис. 43. Блюдо из уранового стекла.

Основное применение урана – производство ядерного топлива для АЭС. Для ядерного реактора с водой под давлением установленной мощностью 1400 МВт требуется в год 225 тонн природного урана для изготовления 50 новых топливных элементов, которые обмениваются на соответствующее число использованных ТВЭЛов. Для загрузки данного реактора необходимо около 130 тонн

ЕРР (единица работы разделения) и уровень затрат в 40 млн долл. в год. Концентрация урана-235 в топливе для атомного реактора 2–5%.

По-прежнему определённый интерес урановые руды представляют с точки зрения извлечения из них радия (содержание которого примерно 1 г в 3 т руды) и некоторых других природных радионуклидов.

Урановые соединения применяются в стекольной промышленности, для окраски стёкол в красный или зелёный цвет, или придания им красивого зеленовато-жёлтого оттенка. Используют их и в производстве флуоресцентных стёкол: небольшая добавка урана придаёт красивую жёлто-зелёную флуоресценцию стеклу.



Рис. 44. Флуоресценция уранового стекла в ультрафиолетовом свете.

Замечание. Появление уранового стекла оценивается по крайней мере 79 г н.э., которым датируют мозаику, найденную на римской вилле на мысе Посиллипо в Неаполитанском заливе (Италия) и содержащей жёлтое стекло с 1% содержанием оксида урана.

Начиная с конца Средних веков настуран (уранит) начал добываться из серебряных рудников Яхимталле (Яхимов) в Богемии и был использован как краситель в местном стекольном производстве.

Урановые стёкла используют также для уплотнения токовводов в вакуумных конденсаторах.

Вскоре после открытия, радий стали широко применять в светосоставах (красках), придающих постоянное свечение стрелкам и цифрам часов, авиационным приборам, ёлочным игрушкам и т.п. Это потребовало переработки огромного количества урановых руд, в результате скопилось большое количество отвального урана (для наработки 1 грамма радия нужно переработать три тонны урановой руды). Дешёвый и



никому не нужный уран придал второе дыхание стекольной промышленности. Помимо зелёного бутылочного стекла промышленность стала выпускать плитки из уранового стекла для отделки кухонь и ванных комнат. По желанию заказчика плитки окрашивали ураном в зелёный, жёлтый, сиреневый, чёрный, синий, красный и другие цвета. Дёшево и красиво!



В конце XIX века английские и американские компании начинают копировать созданный в Чехии хрусталь с добавками урана, придающего изделиям бледно-желтый и зеленоватый оттенки. Во время Второй мировой войны атмосфера секретности, царящая вокруг создания атомной бомбы, породила запрет на использование соединений урана, так что власти даже конфисковали эти запасы у производителей стекла и художников. Сегодня изделия из уранового стекла не выпускают; вокруг него циркулируют разные слухи, а также имеют место смутные опасения, связанные с его возможной радиоактивностью, так что коллекционеры, заполучившие художественные раритеты из этого стекла, радуются, но на всякий случай хранят их от глаз подальше.

Рис. 45. Графин из уранового стекла

До 1980-ых, естественный уран широко применяли дантисты, включая его в состав керамики, что позволяло добиться естественного цвета и вызвать оригинальную флуоресценцию зубных протезов и коронок. (*Урановая челюсть делает вашу улыбку ярче!*) Оригинальный патент от 1942 рекомендует содержание урана 0.1%. Впоследствии естественный уран заменили обеднённым. Это дало два преимущества – дешевле и менее радиоактивно.

Уран также использовался в нитях ламп, и в кожевенной и деревообрабатывающей промышленности в составе красителей. Соли урана применяют в растворах протравы и морения шерсти и кожи. Уранилацетат и уранилформиат используются как поглощающие электроны декорирующие вещества в просвечивающей электронной микроскопии, для увеличения контраста тонких срезов биологических объектов, а также для окрашивания вирусов, клеток и макромолекул.

Уранаты типа $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ («желтый уранил») нашли применение в качестве пигментов для керамических глазурей и эмалей (окрашивают в цвета жёлтый, зелёный и чёрный, в зависимости от степени окисления). $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ используется также как жёлтая краска в живописи. Некоторые соединения урана светочувствительны. В начале XX века уранилнитрат широко применялся в качестве вирулирующего агента для усиления негативов и получения тонированных фотографических отпечатков (окрашивание позитивов в коричневый или бурый цвет). Уранилацетат $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{COOH})_2$ используется в аналитической химии – он образует нерастворимую соль с натрием. Фосфорные удобрения содержат довольно большие количества урана. Металлический уран используется в качестве мишени в рентгеновской трубке, предназначенной для генерации высокоэнергетичного рентгеновского излучения.

Некоторые соли урана используются в качестве катализаторов при химических реакциях, таких, как окисление ароматических углеводородов, обезвреживание растительных масел, и др. Карбид ^{235}U в сплаве с карбидом ниобия и карбидом циркония применяется в качестве топлива для ядерных реактивных двигателей (рабочее тело – водород + гексан). Сплавы железа и обедненного урана (^{238}U) применяются как мощные магнитострикционные материалы.

В народном хозяйстве обедненный уран используется при изготовлении самолетных противовесов и противорадиационных экранов медицинской радиотерапевтической аппаратуры. Из обедненного урана изготавливают транспортные контейнеры для перевозки радиоактивных грузов и ядерных отходов, а также изделия надежной биологической защиты (например, защитные экраны). С точки зрения поглощения γ -излучения, уран в пять раз эффективнее свинца, что позволяет существенно снизить толщину защитных экранов и уменьшить объём контейнеров, предназначенных для транспортировки радионуклидов. Бетон на

основе оксида обеднённого урана используют вместо гравия для создания сухих хранилищ радиоактивных отходов.

Рис. 46. Наконечник (вкладыш) снаряда калибра 30 мм (пушки GAU-8 самолёта А-10) диаметром около 20 мм из обеднённого урана.



Обеднённый уран в два раза менее радиоактивен, чем природный уран, в основном за счёт удаления из него ^{234}U . Его используют для легирования броневой стали, в частности, для улучшения бронебойных характеристик снарядов. При сплавлении с 2% Мо или 0,75% Ti и термической обработке (быстрая закалка разогретого до 850°C металла в воде или масле, дальнейшее

выдерживание при 450° 5 часов) металлический уран становится твёрже и прочнее стали (прочность на разрыв больше 1600 МПа, при том, что у чистого урана она равна 450 МПа). В сочетании с большой

плотностью, это делает закалённую урановую болванку чрезвычайно эффективным средством для пробивания брони, аналогичным по эффективности более дорогому вольфраму. Тяжёлый урановый наконечник также изменяет распределение масс в снаряде, улучшая его аэродинамическую устойчивость. Подобные сплавы типа «Стабилла» применяются в стреловидных оперённых снарядах танковых и противотанковых артиллерийских орудий. Урановый сердечник, попадая в лобовой броневой лист танка, прошивает его насквозь, вызывая детонацию боезапаса, и разрывая танк на куски. При ударе о броню развивается эндотермическая реакция, поэтому такие снаряды называют еще «бронепрожигающими». При попадании в броню такой снаряд (например, сплав урана с титаном) не ломается, а как бы самозатачивается, чем и достигается большая пробиваемость. Процесс разрушения брони сопровождается измельчением в пыль урановой болванки и воспламенением её на воздухе внутри танка. Обеднённый уран используется в современной танковой броне.



Рис. 47. Изделия из обедненного урана для защитной техники.

Добавление небольших количеств урана к стали увеличивает её твёрдость, не сообщая ей хрупкости и повышая её кислотоустойчивость. Особенно кислотоустойчивым, даже по отношению к царской водке, является сплав урана с никелем (66% урана и 33% никеля) с точкой плавления 1200°. Обеднённый уран используется и как балластная масса в аэрокосмических применениях, таких как рулевые поверхности

летательных аппаратов. Этот материал применяется в высокоскоростных роторах гироскопов, больших маховиках, как балласт в космических спускаемых аппаратах и гоночных яхтах, при бурении нефтяных скважин.

В настоящее время актуальным является процесс ВОУ – НОУ, т.е. перевод высокообогащённого оружейного урана в низкообогащённый, пригодный для использования в качестве ядерного топлива. С этой целью разбавление оружейного урана ведут природным и обеднённым ураном. Обеднённый уран смешивают и с оружейным ^{239}Pu , производя смешанное оксидное (МОХ) топливо, которое сжигают в энергетических реакторах. Эти процессы способствуют нераспространению ядерного оружия.

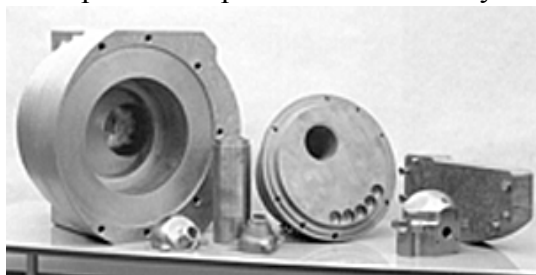


Рис. 48. Изделия из обедненного урана для народного хозяйства

Как уже упоминалось, в наше время урановые атомные бомбы не изготавливаются. Однако в современных плутониевых бомбах ^{238}U (в том числе – обеднённый уран) всё же применяется. Он составляет оболочку заряда, отражая нейтроны и добавляя инерцию в сжатие плутониевого заряда в имплозивной схеме

подрыва. Это существенно повышает эффективность оружия и уменьшает критическую массу (т.е. уменьшает количество плутония, необходимого для создания цепной реакции деления). Применяют обеднённый уран и в водородных бомбах, запаковывая им термоядерный заряд, направляя сильнейший поток сверхбыстрых нейтронов на деление ядра и увеличивая тем самым энергетический выход оружия. Такая бомба называется оружием деление-синтез-деление в честь трёх стадий взрыва.

Большая часть энергетического выхода при взрыве подобного оружия приходится как раз на деление ^{238}U , производящее значительное количество радиоактивных продуктов. Например, 77% энергии при взрыве водородной бомбы в испытании Ivy Mike (1952) мощностью 10,4 мегатонн пришлось именно на процессы деления в урановой оболочке. Поскольку обеднённый уран не имеет критической массы, его можно добавлять в бомбу в неограниченных количествах. В советской водородной бомбе (Царь Бомба – Кузькина мать), взорванной на Новой Земле в 1961 мощностью «только» 50 мегатонн 90% выхода пришлось на реакцию термоядерного синтеза, поскольку оболочку из ^{238}U на конечной стадии взрыва заменили на свинец. Если бы оболочку изготовили (как и собирались в начале) из ^{238}U , то мощность взрыва превысила 100 мегатонн и выпадения радиоактивных осадков составило 1/3 от суммы всех мировых испытаний ядерного оружия.

Природные изотопы урана нашли применение в геохронологии для измерения абсолютного возраста горных пород и минералов. Еще в 1904 Эрнест Резерфорд обратил внимание на то, что возраст Земли и древнейших минералов – величина того же порядка, что и период полураспада урана. Тогда же он предложил по количеству гелия и урана, содержащихся в плотной породе, определять её возраст. Но вскоре выяснились недостатки метода: крайне подвижные атомы гелия легко диффундируют даже в плотных породах. Они проникают в окружающие минералы, а вблизи материнских урановых ядер остается значительно меньше гелия, чем следует по законам радиоактивного распада. Поэтому возраст пород вычисляют по соотношению

урана и радиогенного свинца – конечного продукта распада урановых ядер. Возраст некоторых объектов, например, слюд, определить ещё проще: возраст материала пропорционален числу распавшихся в нём атомов урана, которое определяется числом следов – треков, оставляемых осколками в веществе. По отношению концентрации урана к концентрации треков можно вычислить возраст любого древнего сокровища (вазы, украшения и т.п.). В геологии даже изобрели специальный термин «урановые часы». Урановые часы – весьма универсальный инструмент. Изотопы урана содержатся во многих породах. Концентрация урана в земной коре в среднем равна трем частям на миллион. Этого достаточно, чтобы измерить соотношение урана и свинца, а затем по формулам радиоактивного распада рассчитать время, прошедшее с момента кристаллизации минерала. Урано-свинцовым способом удалось измерить возраст древнейших минералов, а по возрасту метеоритов определили дату рождения планеты Земля. Известен и возраст лунного грунта. Самые молодые куски лунного грунта старше древнейших земных минералов.

Величина отношения активностей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ – полезный экологический трассер источников грунтовых вод в весенних половодьях.

10. РАДИАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Уран в любом виде представляет опасность для здоровья человека. Причем химическая токсичность урана представляет большую опасность, чем его радиоактивность.

Уран - общеклеточный яд, поражает все органы и ткани; его действие обусловлено химической токсичностью и радиоактивностью. ПДК для растворимых соединений урана $0,015 \text{ мг/м}^3$, для нерастворимых - $0,075 \text{ мг/м}^3$. Основные мероприятия по борьбе с загрязнением воздушной среды пылью при добыче и переработке урана: механизация процессов, герметизация оборудования, использование мокрых способов переработки сырья. Операции на радиохимических производствах проводят дистанционно, с применением биологической защиты.

Все изотопы и составы урана являются ядовитыми, тератогенными (действуют на плод во время беременности) и радиоактивными. Уран, как известно, испускает альфа-, бета- и гамма-излучение. Альфа-излучение – наиболее опасный фактор, так как задерживается клетками ткани и приводит к изменениям на клеточном уровне. Энергетика у каждого радионуклида своя.

Основную опасность уран представляет для шахтёров урановых шахт, рудников по добыче полиметаллов, угольных шахт (особенно - с бурым углем), а также работники урановых обогатительных фабрик. Прочее население может быть подвергнуто действию урана (или дочерних продуктов его распада, например, радона) при вдыхании пыли или поглощении воды и пищи. Содержание урана в воздухе обычно очень мало, но рабочие фабрик по производству фосфорных удобрений или жители регионов вблизи предприятий по производству или испытанию ядерного оружия, жители областей, в которых в ходе военных боёв использовалось оружие с обеднённым ураном, или жители вблизи электростанций или теплоцентралей на каменном угле, урановых шахт, обогатительных фабрик и заводов по обогащению урана и производству ТВЭЛов, могут подвергаться действию урана.

Почти весь уран, попавший в организм, быстро выводится из него, но 5% поглощаются телом, если при глотании поступил растворимый уранил-ион, и лишь 0.5% - если поступила нерастворимая форма урана (его оксид). Однако растворимые соединения урана выводятся намного быстрее, чем нерастворимые. Особенно это касается поглощения лёгкими пыли. Вошедший в кровоток уран биоаккумулируется и много лет остаётся в костях (из-за склонности образовывать фосфаты). Через кожный покров уран в организм проникнуть не может.

При большом потреблении уран поражает почки, поскольку является токсичным металлом (вне связи с его радиоактивностью, довольно слабой). Уран - также репродуктивный яд. Радиологические эффекты являются локальными, из-за малого пробега α -частиц, образующихся при распаде ^{238}U . Установлено, что уранил ионы, UO_2^+ , входящих в триоксид урана, уранилнитрат или другие соединения шестивалентного урана вызывают у лабораторных животных врожденные дефекты и повреждения иммунной системы. Уран не приводит к возникновению рака у человека, но продукты его распада, особенно радон, могут вызывать онкологические заболевания. Изотопы типа стронция-90, йода-90 и других продуктов деления не возникают сами собой из урана, но они могут проникнуть в организм человека в ходе некоторых медицинских процедур, при контакте с отработанным ядерным топливом или с выпадениями после испытания атомного оружия. Известны случаи случайной ингаляции гексафторида урана высокой концентрации, приведшие к смертям, но они не связаны с ураном как таковым. Тонко размолотый металлический уран пожароопасен из-за своей пирофорности и спонтанности малых частиц урана спонтанно загораться в воздухе даже при комнатной температуре.

10.1 Токсичность урана

Уран и его соединения токсичны для человеческого организма. Токсичность основывается как на радиоактивных свойствах урана, так и на его химическом воздействии на обмен веществ. Отравления ураном и его соединениями возможны на предприятиях по добыче и переработке уранового сырья и других промышленного объектах, где он используется в технологическом процессе.

В тоже время уран совершенно необходим для нормальной жизнедеятельности животных и растений.

В человеческом организме естественным образом содержится в среднем $0,09 \text{ г}$ урана. Он распределен в организме так: примерно 66% в скелете, 16% в печени, 8% в почках и 10% в других тканях. Человек может постепенно накапливать содержание урана в организме во время незащищенного контакта с металлическим ураном, причем риск для здоровья пропорционален степени облучения.

В организм животных и человека уран поступает с пищей и водой в желудочно-кишечный тракт, с воздухом в дыхательные пути, а также через кожные покровы и слизистые оболочки. Среднее поступление урана в организм обывателя с пищей $0,07 - 1,1 \text{ микрограмм/день}$. Соединения уран всасываются в желудочно-кишечном тракте - около 1% от поступающего количества растворимых соединений и не более 0,1% труднорастворимых; в легких всасываются соответственно 50% и 20%. Распределяется уран в

организме неравномерно. Основное депо (места отложения и накопления) - селезенка, почки, скелет, печень и, при вдыхании труднорастворимых соединений, - легкие и бронхолегочные лимфатические узлы. В крови уран (в виде карбонатов и комплексов с белками) длительно не циркулирует. Содержание урана в органах и тканях животных и человека не превышает 10^{-7} г/г. Так, кровь крупного рогатого скота содержит $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл, печень $8 \cdot 10^{-8}$ г/г, мышцы $4 \cdot 10^{-11}$ г/г, селезенка $9 \cdot 10^{-8}$ г/г. Содержание урана в органах человека составляет: в печени $6 \cdot 10^{-9}$ г/г, в легких $6 \cdot 10^{-9}$ - $9 \cdot 10^{-9}$ г/г, в селезенке $4,7 \cdot 10^{-9}$ г/г, в крови $4 \cdot 10^{-9}$ г/мл, в почках $5,3 \cdot 10^{-9}$ (корковый слой) и $1,3 \cdot 10^{-9}$ г/г (мозговой слой), в костях $1 \cdot 10^{-9}$ г/г, в костном мозге $1 \cdot 10^{-9}$ г/г, в волосах $1,3 \cdot 10^{-7}$ г/г. Среднее содержание урана в организме человека $9 \cdot 10^{-5}$ г. Эта величина для различных районов может варьировать.

Уран, содержащийся в костной ткани, обуславливает её постоянное облучение (период полувыведения урана из скелета около 300 сут). Наименьшие концентрации урана – в головном мозге и сердце (10^{-10} г/г). Суточное поступление урана с пищей и жидкостями – $1,9 \cdot 10^{-6}$ г, с воздухом – $7 \cdot 10^{-9}$ г. Суточное выведение урана из организма человека составляет: с мочой $0,5 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ г, с калом – $1,4 \cdot 10^{-6}$ – $1,8 \cdot 10^{-6}$ г, с волосами – $2 \cdot 10^{-8}$ г. Независимо от путей поступления в организм выделение урана происходит в основном с калом и мочой. Большая часть урана, поступившего в организм, выделяется в первые 24 ч.

Токсическое действие урана зависит от растворимости его соединений: более токсичны уранил и других растворимые соединения урана. У взрослых людей в организме задерживается в 1,1%, у подростков - 1,8% суточного поступления. Нитрат уранила, фторид уранила, оксид урана (VI), хлорид урана (V), диуранаты аммония и натрия могут в значительных количествах всасываться через кожу. Нерастворимые соединения урана ($^{238}\text{UO}_2$, $^{238}\text{UO}_4$, $^{238}\text{U}_3\text{O}_8$) практически через кожу не всасываются. Растворимые соединения урана быстро всасываются в кровь и разносятся по органам и тканям. По удельному содержанию урана в ранние сроки (1-4 ч) почки занимают первое место по сравнению с другими органами. В скелете в ранние сроки урана откладывается не более 0,1%. До 4 сут происходит накопление урана в значительных количествах. Через 16 сут происходит медленное выведение его из организма с $T_{1/2}$, равным 150-200 сут. В отдаленные сроки кости (критический орган) содержат более 90 % всего отложившегося в организме урана.

На характер распределения урана в организме существенное влияние оказывает его валентность. При внутривенном введении шестивалентный уран накапливается в почках до 20%, в костях - от 10 до 30%; совсем незначительные количества откладываются в печени. Четырехвалентный уран, наоборот, накапливается в большем количестве в печени и селезенке - до 50%, в костях и почках - 10 - 20%. Это, по-видимому, связано с тем, что четырехвалентный уран легко присоединяется к белкам и не проникает через мембраны, а шестивалентный уран такими свойствами не обладает.

Химическая токсичность соединений урана сильно колеблется в зависимости от типа вещества. На основании экспериментов, проведенных на животных, установлены следующие закономерности: а) даже в больших дозах относительно не ядовиты: UO_2 , U_3O_8 , UF_4 (практически нерастворимые соединения), однако они могут быть опасны при вдыхании; б) в больших дозах ядовиты: UO_3 , UCU (медленно растворяются в организме); в) в умеренных количествах ядовиты: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (растворимые соединения); г) даже в малых дозах сильно ядовиты: UO_2F_2 , UF_6 (токсичность урана усиливается токсичностью аниона). Таким образом, химическая токсичность урана и его соединений близка к токсичности ртути или мышьяка и их соединений. Следует отметить, что соединения уранила (например, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) растворяются в липидах и могут проникать через неповрежденную кожу.

При попадании в организм уран действует на все органы и ткани, являясь общеклеточным ядом. Признаки отравления обусловлены преимущественным поражением почек (появление белка и сахара в моче); поражаются также печень и желудочно-кишечный тракт. Различают острые и хронические отравления; последние характеризуются постепенным развитием и меньшей выраженностью симптомов. При хронической интоксикации возможны нарушения кроветворения, нервной системы и др. Полагают, что молекулярный механизм действия урана связан с его способностью подавлять активность ферментов.

Очень подвержены влиянию радиации глаза человека. Наиболее уязвимая часть глаза – хрусталик. Под воздействием радиации происходит постепенное его помутнение (погибшие клетки становятся непрозрачными). Разрастание помутневших участков приводит сначала к катаракте, а затем и к полной слепоте. Причем, чем больше доза, тем больше потеря зрения. Кроме глаз повышенной чувствительностью к облучению обладают репродуктивные органы (дозы свыше 2 грэев могут привести к постоянной стерильности мужчин). А если подвергнуть облучению беременную женщину между восьмой и пятнадцатой неделями беременности (в этот период у плода формируется кора головного мозга), то существует большая вероятность рождения умственно отсталого ребенка.

Особенно опасны аэрозоли урана и его соединений. Для аэрозолей растворимых в воде соединений урана ПДК в воздухе $0,015 \text{ мг/м}^3$, для нерастворимых форм урана ПДК $0,075 \text{ мг/м}^3$. В легких человека, случайно вдохнувшего $^{238}\text{U}_3\text{O}_8$, через 1,5 года определяется не более 3% поступившего количества.

Острая и хроническая урановая интоксикация характеризуются политропным действием урана на различные органы и системы. Растворимые и нерастворимые соединения урана вызывают однотипный характер поражения, разница заключается лишь в скорости развития интоксикации и степени тяжести поражения. В ранние сроки воздействия преобладает химическая токсичность элемента, в поздний период оказывает действие радиационный фактор. При длительном поступлении в организм труднорастворимых соединений урана, когда наблюдается биологическое действие урана, как α -излучателя, развивается хроническая лучевая болезнь.

Табл. 28. Биологические периоды полувыведения урана при ингаляционном поступлении.

Объект исследования	Соединение	T_6 из легких, сут	T_6 из почек, сут	T_6 из скелета, сут
Крысы	$^{238}\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$	2(80%)	1,8(43%)	2,4(76%)
		30-40	16-32	250-300
		(15%)	(57%)	(24%)
		240(5%)	—	512(15%)
Собаки	$^{238}\text{UO}_2$	200	18-16	400
	$^{238}\text{U}_3\text{O}_8$	120	16	300
Человек	$^{238}\text{UO}_2 + ^{238}\text{U}_3\text{O}_8$	118-150	—	450

Механизм действия растворимых и нерастворимых соединений урана весьма разнообразен. Уран может вызывать не только функциональные, но и органические изменения, как в результате непосредственного (прямого) действия на организм, так и опосредовано через центральную нервную систему и железы внутренней секреции. Полиморфизм поражения урана обусловлен еще и тем, что воздействие его на организм происходит не в виде чистого соединения, а чаще всего большого комплекса соединений (продуктов распада). В клинике уранового отравления наряду с обширной патологией различных органов и систем ведущим является нарушение почек. При ингаляционном воздействии различных соединений урана наблюдаются выраженные симптомы легочной патологии, особенно это выявляется для фторида урана (VI).

В опытах на собаках с ингаляцией ^{235}U , обладающего значительно большей радиоактивностью, чем ^{238}U , в отдаленные сроки возникают злокачественные новообразования в легких. В этом случае биологический эффект обусловлен не только химическими свойствами урана, но в большей степени его радиационным действием за счет α -излучения.

Табл. 29. Предельно допустимые концентрации урана в воде, воздухе и человеческом организме, обусловленные радиационной токсичностью

Изотоп	E_α , МэВ	Предельно допустимая концентрация				Предельно допустимое поступление в организм	
		в воде	в воздухе	в воздухе	в воздухе	мкКи	мкг
		мкКи/мл	мкКи/мл	мкКи/мл	мкКи/мл		
Природный U в растворимом состоянии	4,43	$7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,2	$3,1 \cdot 10^5$
Природный U в нерастворимом состоянии	4,43	—	—	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,009	$1,4 \cdot 10^4$
^{235}U	4,58	—	—	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,009	$1,4 \cdot 10^4$
^{233}U в растворимом состоянии	4,9	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,04	4,2
$^{233}\text{U}^{233}\text{U}$ в нерастворимом состоянии	4,9	—	—	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	0,008	0,84

10.2 Гигиенические нормативы

В Табл. 27 помещены полученные экспериментально значения максимально допустимых концентраций важнейших изотопов урана (для α -активности). Допустимо длительное поступление в человеческий организм только 310 мг природного (или обогащенного) урана без ущерба для здоровья. Важно понимать, что навески, содержащие, например, 31 г природного урана, соответствуют уже 100-кратному предельно допустимому количеству.

Табл. 30. Гигиенические нормативы урана.

	Группа радиационной опасности	МЗА, Бк
^{230}U , ^{233}U , ^{234}U и уран обогащенный, ^{235}U , ^{235}U	Б	$3,7 \cdot 10^4$
^{232}U	А	$3,7 \cdot 10^3$
^{238}U	Г	$3,7 \cdot 10^6$ (300 г)
^{240}U	В	$3,7 \cdot 10^5$
Уран естественный	Г	$3,7 \cdot 10^6$ (300 г)

Табл. 31. Нормативы поступления урана

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДП, Бк/год	ДКА, Бк/л
^{230}U	Р	Кость	$1,1 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^4$	—
		Почки	12,5	$1,3 \cdot 10^4$	—
^{232}U	НР	Легкие	0,4	$0,5 \cdot 10^4$	$19,2 \cdot 10^{-4}$
		Кость	$1,7 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^4$	—
^{233}U	Р	Почки	21,0	$1,3 \cdot 10^4$	—
		Легкие	$0,7 \cdot 10^2$	$0,1 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
^{234}U и обо- гащенный	Р	Почки	$0,9 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^4$	—
		Кость	$8,1 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^4$	—
^{235}U	НР	Легкие	$2,9 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^4$	$20,7 \cdot 10^{-4}$
		Почки	$0,9 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^4$	—
^{236}U	Р	Кость	$8,5 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^4$	—
		Почки	$3,0 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^4$	$20,4 \cdot 10^{-4}$
^{238}U	НР	Легкие	$0,4 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^4$	—
		Почки (хим. токсичность)	$8,9 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^4$	—
^{239}Pu	Р	Кость	$3,2 \cdot 10^2$	$0,6 \cdot 10^4$	$22,2 \cdot 10^{-4}$
		Почки	$8,9 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^4$	—
^{240}Pu	НР	Легкие	$0,9 \cdot 10^2$	$5,6 \cdot 10^4$	—
		Почки	$3,1 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^4$	$20,7 \cdot 10^{-4}$
^{241}Am	Р	Кость	11,5	$0,7 \cdot 10^4$	—
		Почки (хим. токсичность)	0,9 мг	550мг/год	—
^{242}Am	НР	Кость	$9,6 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^4$	—
		Легкие	$3,4 \cdot 10^2$	$0,6 \cdot 10^4$	$23,3 \cdot 10^{-4}$
Уран естественный	Р	Почки (хим. токсичность)	22,9	$1,4 \cdot 10^4$	—
		Кость	0,9 мг	550мг/год	—
^{244}Pu	НР	Кость	$8,9 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^4$	—
		Почки	36 мг	1100мг/год	—
^{245}Pu	Р	Легкие	$3,2 \cdot 10^2$	$0,6 \cdot 10^4$	$22,0 \cdot 10^{-4}$
		Почки	13 мг	220мг/год	$8,8 \cdot 10^{-5}$ мг/мл
^{246}Pu	НР	ЖКТ(НТК)	—	$20,4 \cdot 10^6$	—
		ЖКТ(НТК)	—	$16,3 \cdot 10^6$	6,7

Гигиенические нормативы зависят от изотопа урана и различны для различных групп населения (см. **Табл. 30**, где группы с индексами А, Б – характеристика нуклида, как опасного потенциального источника внутреннего облучения в порядке убывания радиационной опасности, МЗА – минимально значимая активность, т.е. - активность открытого источника ионизирующего излучения в помещении или на рабочем месте, при превышении которой требуется разрешение органов государственной санитарно-эпидемиологической службы на использование этих источников, если при этом также превышено значение минимально значимой удельной активности, Р – растворимое соединение, НР- нерастворимое соединение, Ж – желудок, ТК – толстый кишечник, НТК – нижний отдел толстого кишечника, ДСА- допустимое содержание радионуклида в критическом органе, ПДП- предельно допустимое поступление радионуклида организм через органы дыхания, ДКА – допустимая концентрация радионуклида в воздухе рабочей зоны).

МКРЗ (Международная комиссия по радиационной защите) для изотопов урана в условиях 40- часовой рабочей недели рекомендует нормативы, представленные в **Табл. 31**, где ПДП – предел годового поступления в организм, ПКВ – предельная концентрация радионуклида в воздухе при 40-часовой рабочей недели.

10.3 Поглощённая доза

Важной проблемой является оценка дозы внутреннего α -облучения человека (например, шахтёра уранового рудника или обычного обывателя), за счёт естественных радионуклидов уранового и ториевого ряда, основная масса которых концентрируется в скелете. Трудность расчёта связана с тем, что дозу создают не только материнские нуклиды (уран и торий), но и многочисленные продукты их распада – генетически связанные радионуклиды, активность которых сложным образом изменяется во времени. Основные радионуклиды – ^{238}U , ^{226}Ra и ^{210}Pb – равномерно распределены по всему объёму минеральной кости, а ^{232}Th концентрируется в основном в костных поверхностях. Средняя концентрация ^{238}U в костной ткани составляет 150 мБк/кг с колебаниями от 20 до 200 мБк/г. Для ^{226}Ra в костной ткани средняя концентрация 170 мБк/кг, для ^{210}Pb – 84 мБк/кг. Указанные концентрации обуславливают годовую поглощённую дозу облучения костных клеток и красного костного мозга.

Оценки годовых поглощённых доз от некоторых природных радионуклидов даны в Табл. 32, где в знаменателе – пределы колебаний дозы в популяциях, связанные, по-видимому, с различиями рациона питания и биологическими особенностями индивидуумов. Видно, что основной вклад в дозу, полученную как костными клетками, так и костным мозгом, вносит ^{210}Po .

Табл. 32. Годовые дозы от природных радионуклидов, поглощённые рядовым обывателем.

Радионуклид	Доза, 10^{-7} Гр	
	Костные клетки	Костный мозг
^{238}U	18/(13-22)	2,2/(1,7-2,8)
^{234}U	21/(16-26)	2,6(1,9-3,2)
^{226}Ra	42/(22-63)	3,7(2,0-5,8)
^{210}Po - ^{210}Pb	325/(216-408)	45/(30-57)
^{232}Th	72/(50-112)	7,1(4,3-9,5)

Предельные нормы ионизирующего облучения: 1 мЗв за год для населения вообще и 20 мЗв в среднем за год на протяжении пяти лет для лиц, работающих в радиационной обстановке (НРБ–99). При больших дозах радиация вызывает повреждение ткани органов, может вызвать изменения на генетическом уровне и даже гибель организма. Повреждение генетического аппарата грозит врожденными пороками развития и другими наследственными заболеваниями в следующих и последующих поколениях.

10.4 Техника безопасности при работе с ураном

Металлический уран, особенно в тонкоизмельченном состоянии, пирофорен и может спонтанно воспламеняться. В результате сгорания получается дым оксида урана, который легко проникает в организм человека, что может привести к отравлениям. Очень тонкоизмельченный металлический уран (или гидрид урана) может воспламениться со вспышкой. Поэтому тонкоизмельченный металлический уран (порошок, опилки, вата, отходы) следует хранить в безопасном в пожарном отношении месте: нужно, если возможно, держать материалы в атмосфере защитного газа или жидкости (например, под маслом), причем в последнем случае жидкость должна покрывать уран полностью. Выступающие части легко загораются чуть выше мениска жидкости. Механическую обработку урана следует по возможности производить на станках, установленных в боксах в атмосфере аргона или гелия. При резании компактного куска или при работе с порошком урана нужно пользоваться респиратором.

Для ликвидации остатков металлического урана пригодны следующие способы:

1. Сплавление в компактный кусок в высоком вакууме или в расплаве BaCl_2 .
2. «Мокрое сжигание» под водой с помощью струи горячего пара.
3. «Сухое сжигание» на стальной пластинке под хорошо работающей тягой.
4. Растворение в HNO_3 с образованием раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Гашение горящего урана следует осуществлять по возможности без воды. Можно использовать сухой песок, поваренную соль, графитовый порошок или специальные порошковые огнетушители. Особая взрывоопасность возникает при распылении металлического урана или гидрида урана в воздухе. Нижний предел взрывоопасной концентрации 45-120 мг/л. Порошок урана может очень сильно взрываться при обработке галогеносодержащими углеводородами, например при обезжиривании тетрахлоридом углерода, поэтому следует остерегаться использования трихлорэтилена для обезжиривания металлического урана, тогда как применение дихлорэтилена безопасно. При обработке урана эфиром с примесью пероксидов может произойти взрыв. Чтобы предотвратить образование пероксидов, следует поместить в эфир медные опилки. При прессовании порошка урана в компактные куски в гидравлическом прессе может произойти взрыв внутри пресс-формы. Поэтому целесообразно такие работы производить за защитным экраном.

При восстановлении галогенидов урана до металла в закрытом сосуде, особенно если взят сырой материал, может развиваться слишком высокое давление, вследствие чего возможен взрыв реактора. Поэтому восстановление всегда следует вести за защитным экраном и предохранять заполненный веществом

закрытый реакционный сосуд от толчков, ударов и преждевременного нагревания. При растворении или травлении различных сплавов U с цирконием азотной кислотой, содержащей HF, может произойти очень сильный взрыв. Этого можно избежать, если смешивать HF с HNO₃, по крайней мере, в молярном соотношении 4:1.

Определены следующие правила работы с ураном и его соединениями:

1. Никогда не отбирать растворы ртом через пипетку.
2. Носить перчатки (хирургические резиновые).
3. Использовать защитную одежду (в особых случаях специальную обувь).
4. Если может возникнуть опасность вдыхания пыли соединений урана, надевать противопылевую маску.
5. Никогда не курить и не есть в лаборатории.
6. Рабочее место содержать в абсолютной чистоте. Допустимы следующие концентрации на поверхностях: 134 мкг/см² ²³⁸U, 21 мкг/см² ²³⁵U, 4,72 нг/см² ²³³U.
7. Рабочее помещение всегда хорошо проветривать.
8. Если возможно, работать в сухой камере.
9. Рабочие места, помещения и одежду периодически проверять на α-активность.

Следует соблюдать особую осторожность, если необходимо использовать сверхкритические количества делящихся изотопов ²³³U и ²³⁵U. Критическое состояние довольно сложным образом зависит от геометрии, концентрации урана и замедлителя и материала отражателя. На основании экспериментальных исследований установлены значения минимальной критической массы, т. е. того количества урана, которое при благоприятных условиях соответствует критическому состоянию. Для растворов ²³³U критическая масса составляет 591 г, для растворов ²³⁵U - 856 г. Если возможно, следует ограничивать количество урана при работе в лаборатории половиной этих значений и менее. В этом случае можно до некоторой степени не опасаться критического состояния, так как даже если случайно в лаборатории окажется еще такое же количество делящегося материала, то и тогда критическая масса не будет достигнута. Если невозможно избежать работы со сверхкритическими количествами, например с навесками порядка килограммов при обогащении или восстановлении металла, нужно принять специальные меры предосторожности во время эксперимента. *Безусловно, следует привлечь специалиста.* К этому нужно относиться особенно серьезно, так как речь идет о чрезвычайно коварном явлении.

10.5 Профилактика отравлений ураном

Профилактика отравлений ураном на производстве предусматривает непрерывность технологических процессов, использование герметичной аппаратуры, предупреждение загрязнения воздушной среды, очистка сточных вод перед спуском их в водоёмы, медицинский контроль за состоянием здоровья рабочих, за соблюдением гигиенических нормативов допустимого содержания урана и его соединений в окружающей среде.

Основным вредным фактором при добыче урана являются α-активные аэрозоли и радон. С целью профилактики на рудниках проводят мероприятия, обеспечивающие активное проветривание. При переработке руд, получении солей и т. д. необходимо увлажнение руды, механизация и автоматизация производственных процессов. Механическая вентиляция с 5-7-кратным воздухообменом. Работы с ураном и его соединениями проводят с соблюдением санитарных правил и норм радиационной безопасности.

10.6 Неотложная помощь

Дезактивация кожи водой с мылом или содовым раствором. Внутрь раствор двузамещенного фосфата натрия 10:200, слизистые отвары, молоко, яичный белок. Промывание желудка. После очистки желудка - повторно двузамещенный фосфат натрия. При ингаляционном поражении - вдыхание аэрозоля 5 % пентафацина или фосфицина. При болях - внутрь белладонна, атропин (1:100 - 0,5мл). При неукротимой рвоте - витамин Вх с глюкозой, аминазин в/м (0,5% - 5,0 мл). Внутрь солевые слабительные (сернокислый натрий или магний 30:210). В/в 5% раствор пентафацина 40 мл или 10% раствор фосфицина - 20 мл. Фонурит 0,25 г в первые часы после интоксикации, как специфическое средство, предупреждающее поражение почек. Капельное вливание 5% раствора натрия двууглекислого (50,0—100,0 мл). Очистительные клизмы.

При поражении фторидом урана (VI) — немедленно обильное обмывание водой пораженных участков кожи и слизистых оболочек. Обмывание 2 % раствором двууглекислого натрия. Содовые ингаляции, примочки, ванночки. При попадании в желудок внутрь жженную магнезию, глюконат кальция, слизистые отвары. Вдыхание кислорода, карбогена. При спазме голосовой щели - атропин (1:1000- 0,5 мл). При неукротимой рвоте - аминазин в/м (0,5 % - 0,5 мл). Назначение глюконата кальция, хлористого кальция (10 % - 20,0 мл с 40 % глюкозой - 20,0 мл). Очистительные клизмы, мочегонные - фонурит 0,25 г.

11. ЭКОЛОГИЯ УРАНА

11.1 Уран в различных природных средах, растениях и животных

В микроколичествах (10^{-5} - $10^{-8}\%$) обнаруживается в тканях растений, животных и человека. В золе растений (при содержании уран в почве около $10^{-4}\%$) его концентрация составляет $1,5 \cdot 10^{-5}\%$. В наибольшей степени уран накапливается некоторыми грибами и водорослями (последние активно участвуют в биогенной миграции урана по цепи вода - водные растения - рыба - человек). В организм животных и человека уран поступает с пищей и водой в желудочно-кишечный тракт, с воздухом в дыхательные пути, а также через кожные покровы и слизистые оболочки.

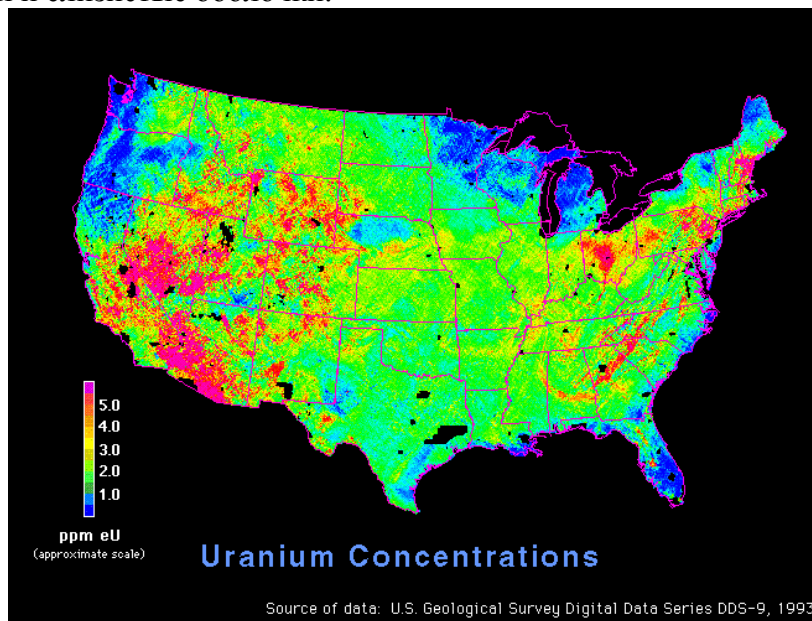


Рис. 49. Уран в почвах США.

Особое место в ряду проблем, отражающих сложное влияние современного общества на природу, занимает радиоактивное загрязнение почв. Его интенсификация в будущем предопределяется стратегией мирового промышленного развития, направленной на постоянное наращивание темпов производства. Увеличение доли атомной энергетики в энергобалансе, добычи радиоактивных и полиметаллических руд, фосфатов и органического топлива неизбежно сопровождается растущим загрязнением почв тяжелыми естественными радионуклидами, среди которых важное место занимают уран, радий и торий. Их экологическая значимость обусловлена не только собственной токсичностью и радиоактивностью, но и наличием дочерних продуктов распада, вносящих существенный вклад в повышение дозовых нагрузок на живые объекты, включая человека. Решение задачи минимизации негативных воздействий на биоту и население требует проведения в загрязненных районах мероприятий, позволяющих эффективно уменьшать содержание радионуклидов, в первую очередь, в продукции сельского хозяйства.

Уровень содержания радионуклидов в почвах определяется их содержанием в подстилающих породах, о чем говорилось в предыдущем разделе. От форм нахождения радионуклидов в почве зависит их доступность для растений. Почва - сложная полидисперсная система, в составе которой можно выделить несколько более или менее однородных подсистем: 1) обломки минералов горных пород; 2) глинистые минералы; 3) грубый гумус; 4) тонкий гумус; 5) пленки-гели, покрывающие почвенные частицы и состоящие из гидроксидов Fe, Mn, Al, кремнекислоты, органического вещества, различных солей; 6) живые корни растений; 7) почвенная фауна и микроорганизмы; 8) почвенные растворы; 9) почвенные газы. Радионуклиды находятся во всех компонентах почвы, хотя и в разных концентрациях и соотношениях. С почвенными газами связаны лишь изотопы радона.



Рис. 50. Citobacter – бактерии, накапливающие уран.

Некоторые организмы, такие как лишайники *Trapelia involuta*, или микроорганизмы, такие как бактерии *Citobacter*, могут поглощать уран в количествах в 300 раз больших, чем его содержание в окружающей среде. *Citobacter* извлекают уранил-ионы из глицерофосфата (или другого аналогичного органического фосфата). Через день усилий, грамм бактерий инкрустирует себя девятью граммами кристаллов уранилфосфата. Это позволяет считать, что подобные организмы можно будет использовать в системах биоочистки загрязнённых ураном воды.

Растения поглощают уран из почвы, на которой они произрастают. Концентрации урана в высушенных растениях варьируются в пределах 5 – 60 ppm, а зола от сожженных растений содержит до 4 ppm урана. Количество урана, поступающее в организм человека с растительной пищей обычно меньше 1-2 микрограмм/день. Наиболее доступны для растений радионуклиды, находящиеся в почве в растворенном виде. Однако растения могут извлекать химические элементы, в том числе и радионуклиды, из твердой фазы почвы. Кислые корневые выделения растений способны растворять относительно подвижные формы радионуклидов, связанные в минерально-обломочной фракции почв и растворимые в слабых кислотах (обменные, сорбционные и др.). Сорбция на гумусовом веществе с последующим переходом в необменные формы делает радионуклиды слабо доступными для растений, тем более, что гумусовые кислоты растворяются лишь в щелочах. На тех почвах, где основная масса радионуклидов прочно связана в гумусовых горизонтах, наблюдается снижение коэффициентов накопления растениями радионуклидов (КН). В качестве иллюстрации в табл. 33 приведены КН и $K_{\text{вод}}$ (коэффициенты водной миграции) для ряда районов Урала и Тимана, где подстилающими породами являются гранитоиды. На участках Полярного Урала и Тимана они затронуты метасоматическими процессами, в результате чего торий и уран в значительной степени оказались связанными в устойчивых к процессам выветривания минералах редкоземельных элементов.

Табл 33. Средние значения КН и $K_{\text{вод}}$ для ряда районов Урала и Тимана

Природно-климатическая зона	Район	^{238}U		^{226}Ra		^{232}Th	
		КН	$K_{\text{вод}}$	КН	$K_{\text{вод}}$	КН	$K_{\text{вод}}$
Тундра	Полярный Урал	0,21	0,09	8,5	-	0,5	0,02
Тайга	Северный Урал	0,08	1,7	3,4	11,2	0,03	0,2
	Тиман	0,17	0,07	4,4	0,3	0,30	0,07
Лесостепь	Южный Урал	0,005	0,9	0,7	1,2	0,46	-

Для U отчетливо наблюдается обратная зависимость между КН и $K_{\text{вод}}$. В районах Полярного Урала и Тимана, где U и Th изоморфно входят в минералы редкоземельных элементов и слабо подвижны, $K_{\text{вод}}$ имеют минимальные значения. В то же время U здесь, очевидно, доступен для растений, так как величины его КН максимальны. В аналогичном Тиману таежном районе Северного Урала преобладают рассеянные формы урана в подстилающих гранитах. Он сравнительно легко извлекается природными водами из обломков пород, а затем прочно связывается гумусом на восстановительных барьерах и становится слабо доступным для растений. Здесь КН урана низкие. Для черноземов Южного Урала, где гумус представлен слаборастворимыми гуматами Са, подобный процесс наиболее характерен.

Изотопное отношение урана $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ зависит от формы нахождения дочернего изотопа и может служить ее трассером. При гомогенном распределении всех изотопов урана в питающем субстрате (например, в воде) их изотопное отношение в растении будет таким же, как и в питающей среде. Если более подвижный ^{234}U из почвенных растворов прочно фиксирован гумусом, он является менее доступным для растений, чем ^{238}U , преимущественно находящийся в минеральной матрице почв. В этом случае $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{раст}} < (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{почв}}$.

Уран не является биогенным элементом. КН урана обычно ниже 1. При этом наблюдается довольно отчетливая зависимость КН от содержания урана в почвах. При содержаниях U, близких или равных $10^{-3}\%$, КН уменьшается. Это объясняется существованием в корнях растений определенного биологического барьера, препятствующего проникновению в надземную часть концентраций выше нескольких миллиграммов на 1 кг золы. Поэтому в корнях накапливается существенно больше U, чем в надземных органах. В одном и том же растении различные органы содержат U в неодинаковых количествах, что обусловлено его накоплением помимо корней в более старых органах (древесине, крупных ветках, коре) в отличие от сравнительно молодых листьев и хвои. Самой высокой способностью к накоплению U обладают мхи, в которых его содержание на порядок выше, чем в других видах растений того же биогеоценоза. Например, для Полярного Урала КН урана для мхов достигает 6,9 при среднем значении 2,3, в то время как для кустарников и кустарничков эта величина не превышает 1. В целом низшие растения концентрируют уран в большей степени, чем высшие. В накоплении U высшими растениями также наблюдаются видовые различия. Из древесной растительности наиболее высокие КН отмечены у березовых. Так, на Южном Урале КН для березы пушистой достигает 0,9 при среднем значении для всех видов растительности, равном 0,05. Минимальное накопление U повсеместно отмечается у травянистой растительности, прежде всего у злаковых. У культурных зерновых растений зерно содержит в 2 раза меньше U, чем солома.

Местные органические, азотные и фосфорные удобрения существенным образом влияют на содержание урана в растениях.

Источником естественных радионуклидов морей и океанов является литосфера: 1) твердый и жидкий сток с континентов; 2) береговая абразия; 3) выщелачивание из донных осадков; 4) осаждение аэрозолей из атмосферы (пыль); 5) осаждение материала вулканических извержений (сравнительно мало и не постоянно).

Состав морской воды достаточно стабилен, поэтому и концентрации природных радионуклидов в ней довольно постоянны (Табл. 34).

Табл. 34. Концентрация и активность естественных радионуклидов в морской воде

Радионуклид	Концентрация, г/л	Активность, Бк/л	Радионуклид	Концентрация, г/л	Активность, Бк/л
²³⁸ U	3,3 · 10 ⁻⁶	3,3 · 10 ⁻²	²¹⁰ Po	2 · 10 ⁻¹⁷	3,3 · 10 ⁻³
²³⁴ U	2 · 10 ⁻¹⁰	3,3 · 10 ⁻²	²³⁵ U	2 · 10 ⁻⁸	1,7 · 10 ⁻³
²³⁰ Th	1 · 10 ⁻¹²	6,7 · 10 ⁻⁴	²³¹ Pa	5 · 10 ⁻¹⁴	8,4 · 10 ⁻⁵
²²⁶ Ra	3 · 10 ⁻¹⁴	3,3 · 10 ⁻³	²³² Th	5 · 10 ⁻⁹	1,7 · 10 ⁻⁵
²²² Rn	5 · 10 ⁻¹⁹	3,3 · 10 ⁻³	²²⁸ Ra	2 · 10 ⁻¹⁷	1,7 · 10 ⁻⁴
²¹⁰ Pb	5 · 10 ⁻¹⁵	3,3 · 10 ⁻³			

В составе морской воды преобладают изотопы урана, наиболее устойчивые в этих условиях. Максимальную активность имеет ²³⁴U, а отношение активностей ²³⁴U/²³⁸U постоянно и равно 1,15.

Концентрации естественных радионуклидов в донных осадках зависят как от состава последних, так и от самих радионуклидов. В составе глинистых прибрежных осадков преобладает терригенная компонента, и они во многом отражают области сноса. Среди глубоководных осадков наиболее высокой радиоактивностью отличаются красные глины. Соотношение радионуклидов в осадках существенно отличается от их распределения в воде. По массе преобладает ²³²Tb, затем ²³⁸U, по величине активности на первом месте находятся продукты распада урана: ²³⁰Th и ²²⁰Ra (Табл.35).

Табл. 35. Активность природных радионуклидов в глубоководных океанических осадках, Бк/кг

Тип осадков	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²³⁵ U	²³² Th
Красная глина	11 - 30	11 - 30	590 - 2400	420 - 1700	0,7 - 1,5	22 - 96
Глобигериновый ил	7,4	7,4	150	85	0,4	13

По общей активности запасов природных радионуклидов, согласно данным МАГАТЭ, на первом месте находится калий (1,6 · 10¹⁰ ТБк), а на втором - ²³⁸U (5,6 · 10⁷ ТБк). Различия в распределении отдельных радионуклидов определяются их геохимическими особенностями в океанической среде.

Уран наиболее устойчив в воде океана. Его концентрация стабильна и составляет в среднем 3 · 10⁻⁶ г/л. Отклонения от этой величины наблюдаются лишь в прибрежных зонах за счет разбавления речным стоком. Так, в водах Финского залива концентрация урана снижается до 0,8 · 10⁻⁶ г/л. В замкнутых морских бассейнах она возрастает за счет испарения параллельно общей минерализации. В воде океана с рН 7,8 - 8,2 и молярной концентрацией (моль/л): U - 1,43 · 10⁻⁸, HCO₃⁻, 2,3 · 10⁻³ CO₃²⁻ - 2,2 · 10⁻⁴ наиболее вероятной формой нахождения урана является комплексный ион [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻.

Максимальное осаждение урана происходит на шельфе в процессе диагенеза на органическом веществе, фосфоритах. Так, коэффициент распределения между фосфоритами и морской водой весьма высок: 2000 - 170000. В то же время у глубоководных глинистых осадков он невелик: до 340. Наблюдается накопление урана и на гидроксидах Fe и Mn в железомарганцевых конкрециях океана. Органическое вещество выступает как сорбент-восстановитель уже после гибели организма.

Накопление урана гидробионтами связано прежде всего с образованием карбонатного скелета. Н в некоторых кораллах достигает 2800. U концентрируется на внешних частях кораллитов, и при их перекристаллизации наблюдаются потери урана. В водорослях U связан прямой корреляционной зависимостью с Са. С органическим углеродом связь отрицательная. В моллюсках U сконцентрирован преимущественно в двух внешних слоях раковин, в мягких тканях его мало. Таким образом, уран не является биогенным элементом. Накопление его морскими организмами происходит в основном при образовании биогенных карбонатов, преимущественно арагонитовой структуры, куда U попадает при разрушении карбонатных комплексов. В растениях U концентрируется производными целлюлозы. В мягких тканях животных организмов он образует уранил-белковые соединения, для костной ткани характерны уранил-фосфатные и уранил-карбонатные соединения. Известны и другие комплексы и хелаты U с органическим веществом

Табл. 36. Средние коэффициенты распределения (осадки) и накопления радиоактивных элементов в морских осадках и гидробионтах

Радио нуклид	Осадки глубоко водные	ЖМК глубоко водные	Осадки при брежные	Фито планктон	Макро фиты	Зоо планктон	Рако образные	Мол люски	Голо воногие моллюски	Рыбы
Pb	3 · 10 ⁷	2 · 10 ⁸	2 · 10 ⁵	7 · 10 ³	1 · 10 ³	1 · 10 ³	1 · 10 ³	1 · 10 ³	7 · 10 ³	2 · 10 ²
Po	2 · 10 ⁷	-	2 · 10 ⁴	7 · 10 ⁴	1 · 10 ³	3 · 10 ⁴	5 · 10 ⁴	1 · 10 ⁴	3 · 10 ⁴	2 · 10 ³
Ra	3 · 10 ⁴	3 · 10 ⁵	5 · 10 ³	2 · 10 ³	1 · 10 ²	1 · 10 ²	1 · 10 ²	1 · 10 ³	2 · 10 ³	5 · 10 ²
Ac	2 · 10 ⁶	-	2 · 10 ⁶	1 · 10 ⁴	1 · 10 ³	1 · 10 ⁴	1 · 10 ³	1 · 10 ³	1 · 10 ⁴	50
Th	5 · 10 ⁶	1 · 10 ⁸	2 · 10 ⁶	2 · 10 ⁴	2 · 10 ²	1 · 10 ⁴	1 · 10 ³	1 · 10 ³	2 · 10 ⁴	6 · 10 ²
Pa	1 · 10 ⁶	-	1 · 10 ⁶	1 · 10 ³	1 · 10 ²	1 · 10 ³	10	5 · 10 ²	1 · 10 ³	50
U	5 · 10 ²	1 · 10 ³	1 · 10 ³	20	1 · 10 ²	5	10	30	20	1

11.2 Мониторинг урана

Уран во внешней среде определяют методом радиометрического анализа путем измерения α -активности сухих и зольных остатков проб. Определение микроколичеств урана в почве проводят фотометрическим методом. Он заключается в экстракции урана трибутилфосфатом из раствора нитрата аммония и трилона Б. и реэкстракции раствором арсеназо III. Реэкстракт разбавляют концентрированной азотной кислотой, обработанной мочевиной, и измеряют на фотоколориметре с красным светофильтром.

При определении урана в почве и других минеральных пробах применяют следующий метод. Пробу разлагают плавиковой кислотой, экстрагируют урана этилацетатом и после реэкстракции определяют его колориметрически в виде комплекса с арсеназо III. Другим методом определения урана в почвах, илах, растениях и тканях животных является экстракционно-люминесцентный метод. Определение урана в природных водах основано на концентрировании урана из воды на гидроксиде железа с последующей экстракцией трибутилфосфатом и реэкстракции раствором арсеназо III с дальнейшим определением фотометрическим методом. Определение урана в растительности основано на измерении люминесценции урана в перлах NaF. Проводят полное переведение пробы в раствор и избирательное экстрагирование урана диэтиловым эфиром. Для контроля химического выхода используют ^{237}U ($T_{1/2} - 2,3$ сут) с высокой удельной активностью. Наиболее чувствительным и точным методом определения очень малых количеств урана является активационный метод. Он основан на измерении активности продуктов деления урана, получаемых при облучении урана потоком тепловых нейтронов при плотности потока 10^{12} - 10^{13} нейтр/(см²-с).

Общие методики качественного и количественного анализа урана обсуждены нами ранее в главе «Аналитическая химия урана».

11.3 Мероприятия по уменьшению вредного воздействия на окружающую среду

При решении проблемы реабилитации радиоактивно загрязненных земель используют естественные механизмы дезактивации почв и их очистке с помощью физико-химических методов, и различные способы ограничения подвижности и биологической доступности радиоактивных элементов.

Эффективность методик реабилитации загрязнённых ураном почв зависит от механизма трансформации состояния радиоактивных элементов при внесении в почву удобрений, мелиорантов и сорбентов. Их использование позволяет повысить уровень почвенного плодородия и открывает возможности для ограничения подвижности и биологической доступности радионуклидов в загрязненных средах. Многообразие химических форм естественных радиоактивных элементов и инактивацию поглотительных свойств многих материалов в природных условиях, делает поиск доступных и эффективных для целей дезактивации сорбентов сложной задачей. Применительно к реабилитации загрязненных ураном почв рядом преимуществ обладают материалы на основе растительной ткани и цеолиты. Хорошие результаты даёт применение в качестве дезактивирующих веществ альцимсодержащих пород и гидролизного лигнина древесины, представляющего собой многотоннажный отход гидролизного производства. Они обладают высокой сорбционной способностью к экологически значимым естественным радионуклидам: урану, радю и торю и их внесение в загрязнённую почву позволяют ограничить подвижность соединений урана, радия и тория посредством их поглощения из загрязненной подзолистой почвы на сорбентах.

Мероприятия, связанные с уменьшением опасности вредного воздействия на окружающую среду включают отказ от шахтного и карьерного способа добычи урановой руды и переход на скважинное подземное выщелачивание, при котором ландшафту и недрам наносится минимальный экологический ущерб. На всех месторождениях должны находиться службы охраны труда, осуществляющие производственный контроль за состоянием окружающей среды, радиационной, технической и ядерной безопасности. Эта работа проводится дозиметрическими службами, оснащенными дозиметрической и радиометрической аппаратурой для проведения квалифицированных замеров параметров в соответствии с установленной номенклатурой радиационного контроля, согласованной с органами государственного санитарного надзора.

Большое значение имеют мероприятия по рекультивации урановых шахт и карьеров, урановых захоронений и территорий хвостохранилищ (например, покрытие отвалов переработанной руды фосфогипсом).

12. ГОРНО-РУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ УРАНА



На начало 2006 мировые разведанные запасы урана в недрах по цене менее 80 дол/кг составляли 5000 тыс. т, из них 4224 тыс. т сосредоточены в 11 странах мира. Эти запасы служат основным источником для производства урана. Одиннадцать стран-производителей обеспечивают 95% мировой добычи урана, причем Канада и Австралия – более 50%. По годовому производству урана (около 3300 т) Россия занимает четвертое место после Казахстана, а по запасам урана (с учётом резервных месторождений) - третье место в мире (после Австралии и Казахстана).

12.1 Урановые руды

Руда - минеральное вещество, из которого технологически возможно и экономически целесообразно извлекать металлы или минералы для использования их в народном хозяйстве. Такая возможность устанавливается путем определения способа переработки данного минерального вещества непосредственными технологическими испытаниями, либо методом аналогий. Экономическая целесообразность определяется условиями на руду. Различают металлические и неметаллические рудные полезные ископаемые. Возможность переработки руды валовым способом обуславливается ее запасами. Понятие руды изменяется в результате прогресса техники. С течением времени круг используемых руд и минералов расширяется.

Руда вкрапленная (рассеянная) - состоящая из преобладающей пустой (вмещающей) породы, в которой более или менее равномерно распределены (вкраплены) рудные минералы в виде отдельных зерен, скоплений зерен или прожилков. Нередко такие вкрапления сопровождают по краям крупные тела сплошных руд, образуя ореолы вокруг них, а также формируют самостоятельные, часто очень крупные месторождения.

Руда комплексная - сложная по составу руда, из которой извлекаются или могут быть с экономической выгодой извлечены несколько металлов или полезных компонентов, например, медно-никелевая руда, из которой могут извлекаться, кроме никеля и меди, кобальт, металлы платиновой группы, золото, серебро, селен, теллур, сера.

Руда металлическая - руда, в которой полезной составной частью является какой-либо металл, используемый промышленностью. Металлическая руда противопоставляется неметаллическим рудам, например, фосфорным, баритовым, и т.д.

12.1.1 Типы урановых руд

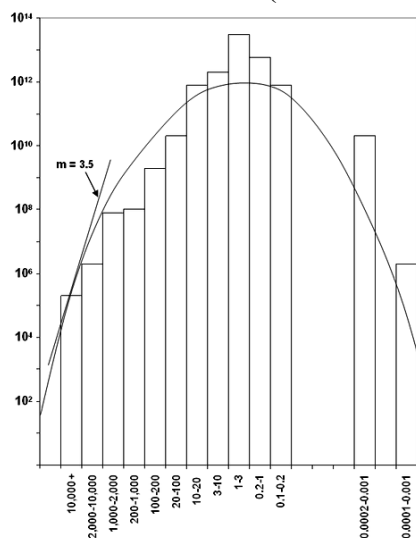
Урановые руды - природные минеральные образования, содержащие уран и его соединения в концентрациях, при которых их промышленное использование технически возможно и экономически целесообразно. Уран в рудах может входить в состав урановых минералов, но может образовывать значительные скопления в залежах фосфатов, залежах лигнитов (лигнит – каменный уголь низкого качества, промежуточная форма между торфом и бурым углём, структура сохраняет структуру дерева) или монацитовых песков.

Урановые руды были известны шахтёрам задолго до открытия самого урана в 1789. Урановую обманку (pitchblende) нашли в Рудных горах (Erzegebirge) Саксонии ещё в 1565. Другие ранние сообщения об обманке датируются 1727 (Яхимов) и 1763 (Шварцвальд). В начале 1800-ых, урановую руду получали как побочный продукт горной промышленности в Саксонии (Богемия) и Корнуолле (Англия).

Как уже упоминалось, минералов урана известно много - около 200. Однако далеко не все они имеют промышленное значение - не всякую породу, содержащую уран, считают рудой. Основным принцип классификации «руда - не руда» связан с процентным содержанием урана в породе. Хорошими считаются руды с содержанием урана выше 0,1%, но бывает выгодно извлекать уран и из бедных руд. В Южной Африке, например, извлекают уран из руд, содержащих всего 0,01% урана. Наряду с ураном эти руды содержат золото, которое и является основным объектом промышленной добычи. Кроме золота, из урановых минералов извлекают медь, титан, тантал, ванадий и ряд редкоземельных металлов. 12% мирового выпуска урана приходится на производства, где уран извлекается в качестве побочного продукта.

По содержанию урана руды сильно варьируются, причем распределение урана в руде описывается на нормальным (Гауссовским) законом, а логнормальным (**Рис. 51**), т.е. возможны очень богатые руды, но встречаются они крайне редко.

По условиям образования среди урановых руд различают: эндогенные руды, отложившиеся при повышенных температурах и давлениях из пегматитовых расплавов и водных (предположительно постмагматических) растворов, характерны для складчатых областей и активизированных платформ; экзогенные руды, сформировавшиеся в близкоповерхностных условиях и на поверхности Земли в процессе осадконакопления (сингенетические руды) или в результате циркуляции грунтовых вод (эпигенетические



руды), связаны преимущественно с молодыми платформами; метаморфогенные руды, возникшие путём перераспределения первично рассеянного урана в процессе метаморфизма осадочных толщ, характерны для древних платформ.

Рис. 51. Логнормальное распределение содержания урана в рудах.

Распределение урановых месторождений описывается логнормальным законом: 300 кратное увеличение количества извлекаемого урана соответствует десятикратному уменьшению концентрации урана в руде. Поэтому в мире мало рудников с высоким содержанием урана в руде, но существуют большие запасы бедных руд.

Урановые руды разделяются на природные типы и технологические сорта. По характеру урановой минерализации различают: первичные урановые руды – не менее 75% U^{4+} от общего количества; окисленные урановые руды, содержащие главным образом U^{6+} ; смешанные урановые руды, в которых U^{4+} и U^{6+} находятся примерно в равных соотношениях. Степень окисления урановых минералов сказывается на технологии их переработки и поведении в гидрометаллургическом переделе. По «контрастности», определяемой степенью неравномерности содержания U в кусковой фракции отбитой горной массы, среди урановых руд выделяются весьма контрастные, контрастные, слабо контрастные и неконтрастные руды; контрастность руд определяет возможность и целесообразность их радиометрического обогащения. По размерам агрегатов и зёрен урановых минералов выделяются: крупнозернистые урановые руды (свыше 25 мм в поперечнике), среднезернистые (3–25 мм), мелкозернистые (0,1–3 мм), тонкозернистые (0,015–0,1 мм) и дисперсные (менее 0,015 мм); размеры агрегатов и зёрен урановых минералов определяют возможность механического обогащения руд.

По содержанию полезных примесей выделяют: собственно урановые, уран-молибденовые, уран-ванадиевые, уран-никель-кобальт-висмут-серебряные и др. руды. По химическому составу нерудной составляющей среди урановых руд различают: силикатные (в основном из силикатных минералов); карбонатные (более 10–15% карбонатных минералов); железоокисные, представляющие собой железо-урановые руды; сульфидные, содержащие более 8–10% сульфидных минералов; каустобиолитовые, состоящие в основном из органического вещества. Химический состав руд часто имеет решающее значение при выборе способа их переработки. Так, например, из силикатных руд уран выщелачивается кислотами, из карбонатных – содовыми растворами; железо-окисные руды подвергаются доменной плавке, при которой уран концентрируется в шлаках; каустобиолитовые урановые руды иногда обогащаются путём их сжигания и т.д. По содержанию урана выделяются 5 сортов руд: очень богатые руды (свыше 1% урана); богатые (1–0,5%); средние (0,5–0,25%); рядовые (0,25–0,1%); бедные (менее 0,1%). В качестве побочного продукта уран извлекается из руд, содержащих 0,01–0,015% урана (например, из золотоносных конгломератов Витватерсранда, ЮАР) и даже 0,006–0,008% (фосфориты Флориды, США).

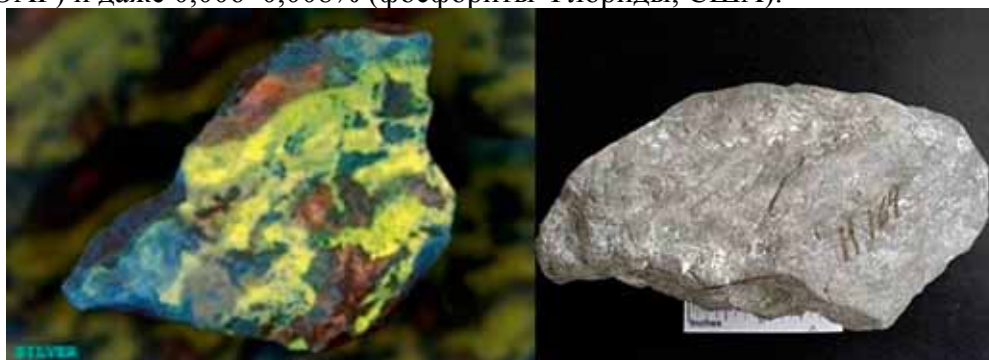




Рис. 52. Образцы урановой руды.

По характеру урановой минерализации руды урановых месторождений подразделяются на настурановые и уранинитовые; коффинит-настуран-черниевые; браннеритовые и настуран-браннеритовые (настуран-коффинит-браннеритовые); руды со сложными урансодержащими, торийсодержащими и редкоземельными минералами (монацит, лопарит, торий, эвдиалит, сфен, пироклор, гаттчетолит); настуран-апатитовые; уранослюдковые. По содержанию урана выделяют промышленные сорта руд: богатые – более 1%; рядовые – 0,1 – 1%; бедные – 0,03 – 0,1%; убогие – менее 0,03%.

По химическому составу выделяют технологические сорта руд, для которых характерна своя технология переработки и извлечения урана: силикатные; карбонатные; углеродистые (каустобиолиты); сульфидные; фосфатные; железооксидные. Их можно разделить на три группы:

1. Группа оксидов урана, к которой относятся два основных типа минералов – уранинит и урановая смоляная руда, различающиеся между собой по кристаллическому строению и химическому составу. Уранинит является диоксидом урана, но содержит также некоторое количество триоксида урана, образовавшегося в результате окисления. Уранинит изоморфен диоксиду церия и диоксиду тория, встречается только в пегматитах. В состав уранинита входят продукты радиоактивного распада урана и значительное количество тория и редкоземельных элементов, что связано с близостью их ионных радиусов. Урановая смоляная руда отличается от уранинита тем, что не имеет кристаллического строения и практически не содержит тория, а количество редкоземельных элементов составляет менее 1%. Содержание кислорода переменное, но близко к формуле U_3O_8 . Урановая смоляная руда в противоположность ураниниту образует большие скопления в гидротермальных отложениях, в ассоциации с сульфидными минералами и арсенидами железа, меди, свинца, кобальта и никеля.
2. Группа тантало-необиевых редких земель, например, иттроколумбит $(Fe, Mn)(UO_2)_2Y_4[(Nb, Ta)_2O_7]_5$, в котором уран находится в виде катиона уранила. В состав этой группы входят минералы с различным соотношением РЗЭ, урана, тантала, ниобия и титана.
3. Группа фосфатов и ванадатов, в которых ион уранила сочетается с анионами PO_4^{3-} и VO_4^{3-} $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и целый ряд минералов такого же состава, но в которых кальций замещён другими металлами, например, карнотит или урановая слюда – $K_2U_2[VO_4]_2O_4 \cdot 3H_2O$.

Содержание в руде помимо урана других полезных компонентов оказывает существенное влияние на ценность урановых руд. Комплексные урановые руды подразделяются на две группы, которые характеризуются различными технологическими схемами переработки:

- руды, в которых уран и другие полезные компоненты входят в состав одного и того же минерала;
- руды, в которых уран и другие полезные компоненты представлены разными минеральными формами.

Уран встречается в различных точках земного шара в многочисленных минералах, либо в первичных залежах, прежде всего в виде урановой смоляной руды, либо в виде вторичных отложений в песчаниках, известняках, лигнитах (бурых углях). Лигниты, торф и подобные им разложившиеся и окаменелые растительные остатки быстро адсорбируют уран из сильно разбавленных водных растворов с pH порядка 3-7. Богатые ураном отложения лигнитов обнаружены в Северной и Южной Дакоте (США) и битумных углях Испании и Чехии.



Рис. 53. Выходы старой урановой руды на поверхность.

12.1.2 Радиоактивность урановых руд

Примерный изотопный состав природного урана приведен в **Табл.33**.

Табл.37 Изотопный состав природного урана

Изотоп	Массовый %	Атомный %	Период полураспада
^{234}U	0.0054%	0.0055%	247 тыс. лет (альфа-распад)
^{235}U	0.7110%	0.7202%	710 млн. лет (альфа-распад)
^{238}U	99.2836%	99.2742%	4.51 млрд. лет (альфа-распад)

Хотя содержание изотопа ^{235}U в общем постоянно, есть некоторые колебания его количества из-за обеднения руды при реакциях деления, имевших место, когда концентрация ^{235}U была много выше, чем сегодня. Самый известный такой природный «реактор», возрастом 1.9 миллиарда лет, обнаружен в 1972 в шахте Окло в Габоне. Когда этот реактор действовал, в природном уране содержалось 3% ^{235}U , столько же, сколько и в современном топливе для атомных электростанций. Теперь ядро шахты выгорело и обеднено, содержит лишь 0.44% ^{235}U .

Содержание ^{234}U в руде незначительно. В отличие от ^{235}U и ^{238}U , из-за своей короткой жизни, этот изотоп образуется вследствие распада атомов ^{238}U : $^{238}\text{U} \rightarrow (4.51 \text{ миллиарда лет, } \alpha\text{-распад}) \rightarrow ^{234}\text{Th} \rightarrow (24.1 \text{ дней, } \beta\text{-распад}) \rightarrow ^{234}\text{Pa} \rightarrow (6.75 \text{ часов, } \beta\text{-распад}) \rightarrow ^{234}\text{U}$. Обычно ^{234}U существует в равновесии с ^{238}U , распадаясь и образуясь с одинаковой скоростью. Однако распадающиеся атомы ^{238}U существуют некоторое время в виде тория и протактиния, поэтому могут химически или физически отделиться от руды (выщелачиваться подземными водами). Поскольку ^{234}U обладает относительно коротким временем полураспада, весь этот изотоп, находящийся в руде, образовался в последние несколько миллионов лет. Примерно половину радиоактивности природного урана составляет вклад ^{234}U . ^{236}U обладает периодом полураспада 23.9 миллиона лет и не встречается в природе в значительных количествах. Он накапливается, если уран облучается нейтронами в реакторах, и потому используется как «сигнализатор» отработанного уранового ядерного топлива.

Удельная радиоактивность природного урана 0.67 микрокюри/г (разделяется практически пополам между ^{234}U и ^{238}U , ^{235}U вносит маленький вклад). Природный уран достаточно радиоактивен для засвечивания фотопластинки за время около часа.

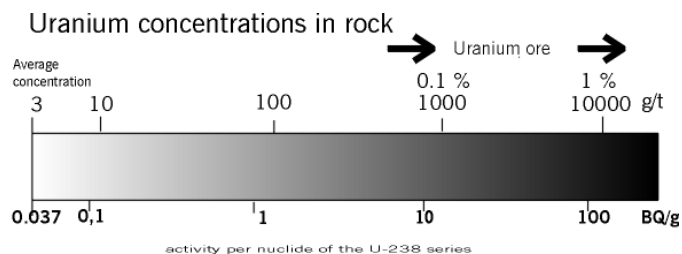


Рис. 54. Связь между содержанием урана в руде и активностью на один нуклид ряда ^{238}U .

Между содержанием урана в руде и её активностью, обусловленной распадом радионуклидов уранового ряда, имеется однозначная связь (Рис. 54).

12.1.3 Месторождения урановых руд

Содержание урана в земной коре составляет 0,003%, он встречается в поверхностном слое земли в виде четырех видов отложений. Во-первых, это жилы уранинита, или урановой смолки (диоксид урана UO_2), очень богатые ураном, но редко встречающиеся. Им сопутствуют отложения радия, так как радий является прямым продуктом изотопного распада урана. Такие жилы встречаются в Заире, Канаде (Большое Медвежье озеро), Чехии и Франции. Вторым источником урана являются конгломераты ториевой и урановой руды совместно с рудами других важных минералов. Конгломераты обычно содержат достаточные для извлечения количества золота и серебра, а сопутствующими элементами становятся уран и торий. Большие месторождения этих руд находятся в Канаде, ЮАР, России и Австралии. Третий источник урана - осадочные породы и песчаники, богатые минералом карнотитом (уранил-ванадат калия), который содержит, кроме урана, значительное количество ванадия и других элементов. Такие руды встречаются в западных штатах США. Железоурановые сланцы и фосфатные руды составляют четвертый источник отложений. Богатые отложения обнаружены в глинистых сланцах Швеции. Некоторые фосфатные руды Марокко и США содержат значительные количества урана, а фосфатные залежи в Анголе и Центральноафриканской Республике еще более богаты ураном. Большинство лигнитов и некоторые угли обычно содержат примеси урана. Богатые ураном отложения лигнитов обнаружены в Северной и Южной Дакоте (США) и битумных углях Испании и Чехии.

Так же как и месторождения других металлов, большинство важнейших урановых месторождений сконцентрировано в пределах определённых площадей земной коры или провинций. Первоначальная концентрация урана происходила во время формирования земной коры. Затем вследствие взаимодействия геохимических и орогенических процессов уран перераспределялся и отчасти концентрировался до промышленных месторождений. Урановая провинция определяется как обширная площадь обычно с расплывчатыми очертаниями, в которой урановые месторождения и обогащённые ураном породы развиты довольно широко.

Под промышленным типом понимается группа месторождений, являющихся устойчивым поставщиком уранового сырья и обеспечивающих не менее 1% мировой добычи урана.

Согласно классификации МАГАТЭ, разработанной в 1988-1989 годах, все известные месторождения урана разделены на 16 геолого-промышленных типов, три из которых на сегодняшний день доминируют в добыче урана: **песчаниковый тип**, характеризующийся связью урановой минерализации с древними континентальными и прибрежно-морскими песками и песчаниками (месторождения Казахстана, Намибии, Нигера, США, Узбекистана); тип «несогласия», характеризующийся приуроченностью оруденения к зонам структурно-стратиграфических **несогласий** между осадочными породами позднепротерозойского возраста и интенсивно изменёнными породами кристаллического фундамента архея и раннего протерозоя (Канада, Австралия); **брекчиевый тип**, где рудами являются обогащенные ураном гематитизированные брекчии вулканических и интрузивных пород (Австралия).

Замечание. Формации «несогласия» приводят к возникновению весьма богатых урановых месторождений (до 25% по оксиду урана). Рудообразование в них происходило за счёт смешения термальных растворов, фильтровавшихся по породам контрастно-различного химического состава.

Брекчия - горная порода, сложенная из угловатых обломков (размерами от 1 см и более) и сцементированная. Различают такие типы брекчий, как вулканическая, осадочная, карстовая, костяная и др. Другой распространенный тип грубообломочных пород - конгломерат, отличается от брекчии окатанной формой обломков.

Около 60% мировых подтверждённых запасов урана сосредоточено в месторождениях названных промышленных типов. Тем не менее, в сырьевой базе некоторых стран существенную роль играют и другие промышленные типы, в ЮАР – конгломератовый, в России – вулканитовый, в Намибии – интрузивный.

Классификация промышленных типов, предложенная МАГАТЭ, удобна в практических целях, но не отвечает принципу системности. В России выделяют эндогенные и экзогенные месторождения урана, в основу классификации которых положен принцип принадлежности месторождений к определенным типам

континентальных структур земной коры. Выделяют следующие основные геолого-промышленные типы месторождений: урановые месторождения в областях тектоно-магматической активации докембрийских щитов (Украина, Намибия, Россия); золото-никель-урановые месторождения в зонах карбонатно-магнезиального метасоматоза вблизи поверхностей несогласия различных структурных этажей (Канада, Австралия); месторождения в структурах тектоно-магматической активизации складчатых областей (Казахстан, Германия, Чехия); месторождения в вулкано-тектонических структурах позднеорогенного или активизированного этапов развития складчатых областей (Россия); месторождения в морских глинах платформенного чехла (Казахстан); месторождения в водопроницаемых толщах платформенного чехла (Узбекистан, Казахстан, Россия, Украина, США); комплексные урансодержащие месторождения (ЮАР, Бразилия, Австралия).

Месторождения урана связаны с протоплатформенными отложениями и структурами активизации докембрийских кристаллических щитов (Витватерсранд и Палабора в ЮАР; Эллиот-Лейк и Атабаска в Канаде; Аллигейтер-Ривер в Австралии, Франсвилль в Габоне и др.), палеозойскими и мезозойскими структурами (Нигер, США и др.). Практически неограниченные ресурсы заключены в фосфоритах Средиземноморской провинции, где содержания урана очень невелики (0,003%), но, учитывая гигантские объемы фосфоритов (100 млрд.т), ресурсы урана могут составить несколько млн.т.

Среди месторождений урана и тория в осадочных породах известны диагенетические, эпигенетические и полистадийные, формирование которых происходило в течение длительного времени под влиянием разнообразных процессов. Месторождения урана в обломочных породах широко распространены на всех континентах, занимают обширные территории и по запасам в настоящее время являются основной сырьевой базой атомной промышленности. Для всех месторождений этого типа характерна приуроченность уранового оруденения к зонам пластового окисления проницаемых пород, расположенного на границе красноцветных (окисленных) и сероцветных (восстановленных) пород на участках, обогащенных органическим веществом и сульфидами железа. Урановые минералы представлены чернями, гидронастураном, иногда коффинитом. Классическим пример - плато Колорадо (88% урана США).

Уран-битумные месторождения наблюдаются в пределах нефтегазоносных территорий и связаны с твердыми битумами в зонах древних водонефтяных контактов. Иногда урановые месторождения встречаются в красноцветах над нефтяными залежами и связаны с сероцветной зоной, восстановленной газами месторождений. Месторождения урана в угленосных формациях приурочены к мезозойским или третичным бурым углям либо лигнитам в краевых зонах бассейнов, максимально приближенных к источнику питания подземных вод. Уран здесь связан с органическим веществом и часто сопровождается повышенными концентрациями Ge, Be, As, V, Mo и др. Месторождения урана в карбонатных породах довольно редки. Рудные залежи вытянуты вдоль береговой линии и приурочены к понижениям дна мелководных палеобассейнов, обогащенных органикой. Уран-фосфатные месторождения могут быть пластового или желвакового типа в коренном залегании либо представляют собой перемытые галечники фосфоритов. Обычно содержание урана в фосфорите не превышает сотых долей процента и коррелирует с содержанием P_2O_5 .

Россыпные месторождения урана и тория - основной источник сырья для тория. Особенно важны в промышленном отношении монацитовые россыпи прибрежно-морского генезиса. Они, как правило, бывают полиминеральными и помимо монацита содержат циркон, ильменит, рутил, колумбит, сфен, гранат и др. Наиболее крупными являются месторождения Индии и Бразилии. Россыпные месторождения Бразилии протягиваются на расстояние 1600 км вдоль Атлантического побережья, оцениваются в 150 тыс. т и содержат 5 - 6% ThO_2 в монаците. Месторождения Индии расположены на побережье Индийского океана и имеют запасы около 2 млн т монацита с содержанием ThO_2 - 8,5%, U_3O_8 - от 0,2 до 0,46%.

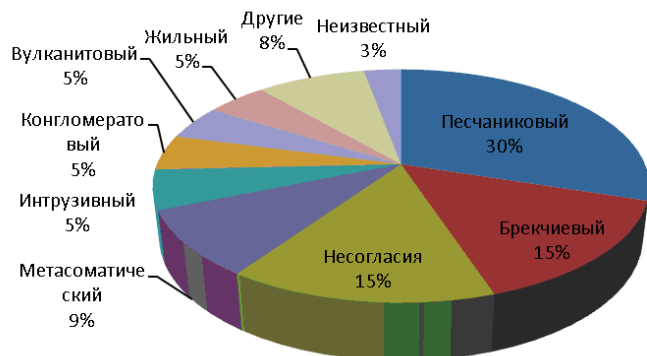


Рис. 55. Распределение мировых подтвержденных запасов урана по промышленным типам месторождений (согласно классификации МАГАТЭ)

Полигенные месторождения урана и тория представляют собой первично-осадочные, обогащенные ураном породы, в которых под влиянием более поздних метаморфических и гидротермальных процессов произошли перераспределение и концентрирование радиоактивных элементов. Наибольшее значение имеют месторождения в древних (протерозойских) метаморфизованных конгломератах, на которые приходится

около 25% запасов урана западных стран. Другой тип - месторождения урана в углистых и кремнистых сланцах, претерпевших метаморфизм невысоких ступеней.

12.1.4 Виды запасов урановых руд

Урановые руды имеются по всему миру. Запасы и коммерческие сделки обычно выражаются в эквивалентных массах U_3O_8 (но иногда и в единицах урана).

Урановые месторождения классифицируются по стоимости извлечения урана, которая определяется затратами на добычу, переработку и получение единицы продукта. Принято оценивать запасы урана по двум стоимостным категориям; до 80 и от 80 до 130 дол. за 1 кг урана. Урановые запасы классифицируются также по категориям, характеризующим степень их технологической разведанности. Применяются две категории: разведанные или достоверные запасы и вероятные или возможные запасы. Вероятные или возможные запасы составляют около 1,6 млн. т по цене до 80 дол./кг U и около 1,1 млн. т по цене 80 - 130 дол./кг U. Достоверные запасы равны 2,3 млн. т, а вероятные 2,72 млн. т урана. Наиболее крупные месторождения урана находятся в США, Канаде, Африке и Австралии. Запасы урана в Европе и Японии незначительны. Кроме известных в настоящее время месторождений урана при оценке урановых запасов необходимо принимать во внимание и «предполагаемые» (теоретические) запасы урана. В отличие от известных, предполагаемые запасы либо находятся в новых районах, либо в таких месторождениях, где добыча урана еще не проводилась. Наличие предполагаемых запасов основано на том, что известные в настоящее время запасы урана, по всей вероятности, не являются единственными в природе. Проблеме предполагаемых запасов урана в настоящее время уделяется серьезное внимание. МАГАТЭ и Агентство по ядерной энергии провели геологические изыскания и оценку таких запасов. Большая степень неопределенности оценок сказывается на разнице между верхним и нижним пределами. Разработка месторождений с низким содержанием урана (менее 0,005%) при стоимости извлечения урана более 130 дол./кг для получения энергии является мероприятием весьма сомнительным. Уран содержится и в морской воде, где средняя концентрация его равна 3,4 мкг/л, но получение урана из морской воды в настоящее время не представляется целесообразным.

Для характеристики запасов месторождений урана в России используется ряд терминов.

Запасы распределенного фонда недр – запасы месторождений, на которые имеется лицензия на их разведку и разработку. **Запасы нераспределенного фонда недр** – запасы месторождений, на которые нет лицензий на их разведку и разработку. Запасы урана в недрах определяются на основании геологических данных, полученных в результате разведки месторождения. **Запасы урана в недрах** определяются на основании геологических данных, полученных в результате разведки месторождения. **Извлекаемые запасы** – запасы, рассчитанные исходя из запасов в недрах с учетом коэффициента извлечения урана при его добыче в зависимости от метода добычи.

При характеристике запасов часто употребляются обозначения, которые характеризуют степень геологической изученности недр, по данным которой был проведен подсчет запасов урана в недрах: **B+C1 – подтвержденные запасы**, которые характеризуют высокую степень изученности недр и, следовательно, высокую достоверность их определения. **C2 – предварительно оцененные запасы**, которые характеризуют достаточную геологическую изученность, чтобы провести определение запасов в недрах. **Забалансовые запасы** – категория запасов либо B+C1, либо C2, которые в настоящий момент по каким-либо причинам не могут быть отработаны. Это может быть связано с горнотехническими условиями, ценовой политикой и пр. По международной классификации, достоверно оцененные запасы урана относят к категории RAR. Важно понимать, что извлекаемые запасы составляют 60% от достоверно оцененных.

При классификации запасов и ресурсов урана, принятой МАГАТЭ, помимо степени геологической изученности, используется показатель рентабельности их отработки при существующих способах добычи. Он учитывает прямые затраты на добычу, транспортировку и получение уранового концентрата (U_3O_8), а также затраты, связанные с проведением геологоразведочных работ для продления деятельности добывающего предприятия, с обеспечением экологической безопасности в период отработки месторождения и после её завершения, капитальные затраты на строительство новых производственных мощностей, неамортизационные и другие расходы. Выделяется три стоимостных категории урановых руд в зависимости от себестоимости добычи 1 кг урана: < 40 дол/кг; < 80 дол/кг; < 130 дол/кг. В 2005 рентабельной являлась отработка руд с себестоимостью добычи урана < 80 дол./кг.

По величине запасов урановых руд месторождения делятся на: мелкие – запасы месторождений от 0,5 до 5 тыс.т; средние – от 5 до 20 тыс.т; крупные – от 20 до 100 тыс.т; уникальные – более 100 тыс.т. С экономической точки зрения месторождения урана делят по себестоимости получения триоксида урана: <40 дол/кг; <80 дол/кг и <130 дол/кг. При этом вероятность того, что оценка себестоимости достаточно надежна, определяется категорией достоверности ресурсов: установленные (reasonable – RAR – надёжно установлена себестоимость), дополнительные (inferred - IFR) или неоткрытые (undiscovered - UDR). Запасы бывают также доказанными (proven), вероятными (probable), измеренными (measured) и обозначенными (indicated).

Категории залежей урана по классификации МАГАТЭ: RAR (Reasonably Assured Resources) - запасы урана оцениваются по характеристикам образцов и по параметрам пластов залегания урана. Высокая степень надежности оценок; EAR-I (Estimated Additional Resources - Category I) - дополнительные запасы урана, оцениваемые по имеющимся или по похожим образцам. Менее надежная степень, чем RAR; EAR-II (Estimated Additional Resources - Category II) - дополнительные предполагаемые запасы, оцениваемые главным образом по тенденциям и характеристикам подобных хорошо известных залежений. Степень надежности оценок еще меньше, чем EAR-I; SR (Speculative Resources) - в дополнение к предыдущей категории EAR-II предполагается, что эти запасы урана определены на основе косвенных свидетельств и геологических экстраполяции.

12.2 Урановые месторождения и рудники в разных странах

Первая целенаправленная добыча радиоактивных руд начала свою историю на базе серебряных рудников в Яхимове (тогда – австрийский город Joachimsthal, теперь - чешский). Мария Кюри именно из этой руды выделила радий. В начале 1800-ых, руда урана извлекалась как побочный продукт горной промышленности в Саксонии, Богемии, и Корнуолле. До 2-ой мировой войны урано-добывающая промышленность была направлена на получение радия, который использовали для создания светящихся в темноте часов и приборов (оружейных прицелов и т.п.), а также в медицинских целях. Сам же уран использовался как желтый краситель. Лишь в 40-х годах прошлого века урановую руду стали добывать ради самого урана, причём не в качестве сырья для стекла и керамики, а для производства топлива АЭС и компонентов атомного оружия.

В начале 20-го века в Европе урановая горная промышленность развивалась на месторождении Autunois, Центральный массив Франции, в Oberpfalz (Бавария), и Billingen (Швеция). В США, первая руда радия/урана была обнаружена в 1871 на золотых рудниках около г. Central City, Колорадо. В период 1871-95 там получено 50 тонн руды. Но перед 2-ой Мировой войной уран добывали в основном на ванадиевых месторождениях плато Колорадо в штатах Юта и Колорадо. В Корнуолле шахта South Terras St. Stephen начала выдавать в 1873 и к 1900 добыла 175 тонн руды. Месторождение Shinkolobwe в Катанге, бельгийское Конго теперь область Shaba, Заир открыто в 1913 и эксплуатировалось компанией Union Miniere du Haut Katanga. Другие важные месторождения в мире: Порт Радий, у Большого Медвежьего озера (Канада), открытое 1931, и провинция Beira (Португалия); Тюя-Муюн (Киргизия), и Radium Hill (Австралия).

В период Манхэттенского проекта по созданию атомной бомбы, урановая руда сначала закупалась в бельгийском Конго, а затем поступала с ванадиевых рудников американского Юго-запада и из Канады (через компанию Eldorado Mining and Refining Limited company). Эта компания имела большие запасы урана, как отходы производства радия. Руды Эльдорадо были намного беднее ураном, чем африканские.

В 20-м веке наблюдались три бума добычи урана: 1956-60, 1967-71 и 1976-82. Затем был длительный и глубокий спад, и очередной подъём добычи начался где-то в 2006.

В 20-ом столетии Соединенные Штаты были самым большим в мире производителем урана. *(Это – по данным западных авторов, на самом деле добыча урана в СССР в разы превышала американскую!).* Grants Uranium District на северо-западе штата Нью-Мексико был наибольшим производителем урана США. Gas Hills Uranium District второй по значению производитель урана. Известный рудник Lucky Mc Mine находится в Gas Hills рядом с Riverton, Вайоминг. Потом Канада по добыче урана вышла на первое место в мире.

12.2.1 Американский континент

Канада

В последние годы **Канада** является основным производителем урана в мире. Это страна обладает уникальными месторождениями типа «несогласий», отличающимися богатыми и компактными рудами. Общие запасы страны оцениваются в 389 тыс. т природного урана. Основные запасы расположены на Канадском щите, точнее – в бассейне Athabasca на севере Saskatchewan. Они связаны с докембрийскими кварцевыми конгломератами, содержащими браннерит, уранинит и богатый ураном монацит, с жилами, содержащими урановую смолку и с пегматоидными фациями сиенитов и гранитов с уранинитом и ураноторитом (Th, U)SiO₄ · nH₂O.

Первооткрывателем месторождения урана в Канаде в провинции Alona Bay южнее озера Superior Provincial Park в Онтарио стал Dr. John Le Conte в 1847. Но реально урановая горно-добывающая промышленность стала работать в Канаде в 1932 после открытия залежей урановой обманки в Порте Радий. Рудник с 1933 по 1940 добывал радий, серебро, медь и кобальт. Его закрыли в 1940, но в 1942 вновь открыли под управлением компании Eldorado Mining and Refining для удовлетворения потребностей Манхэттенского проекта. В это время урановая промышленность полностью перешла под контроль государства.

Порт-Радий (Port Radium) - промышленный посёлок в Канаде, близ Сев. Полярного круга; порт на восточном берегу Б. Медвежьего оз. (Сев.-Зап. территории). В 1933— 1960 — добыча урановых и радиево-серебряных руд).

Важнейший урановый регион Канады – Северные территории.

Онтарио. Обогащённый ураном пегматит начали добывать в Банкрофте в 1952. В 1949 уран был найден в Blind River Elliot Lake в районе Alona Bay добыча началась в 1955. Месторождение представляет собой предкембрианские кварц-галька конгломераты подобно месторождениям урана в Бразилии и Южной Африке Saskatchewan. Жилы урановой обманки обнаружили рядом с озером Beaverlodge, Saskatchewan в 1935, а добычу урана начали в 1953.

Сегодня Бассейн Атабаски на севере Saskatchewan – месторождение и рудник с самыми богатыми урановыми рудами в мире.

В 1947 правительство сняло запрещение на частную горную промышленность, и добыча урана росла в 1950-ых, поощряемая высокими ценами из-за программ по созданию ядерного оружия. Производство достигло максимума в 1959, когда 23 шахты в пяти различных районах сделали Канаду основным экспортёром урана. Но в 1959 Великобритания и США прервали закупки урана. К 1963 работало только семь шахт, в 1972 – три. Позднее урановые бумы случались в 1975 и 2005. Добыча урана в Канаде в 2007 составила 11158 т U_3O_8 и Канада остаётся самым большим производителем урана в мире (23%). Добычу ведёт компания Cameco, которой в основном принадлежит рудник McArthur River/Key Lake JV, выдавший в 2007 8482 т U_3O_8 . Другая 100% собственность Cameco – рудник Rabbit Lake выдал в 2007 1814 т U_3O_8 .

Можно проследить хронологию роста потребности в уране по истории отложений в Большом Медвежьем озере (Канада). В 1930 там была обнаружена смоляная обманка - смесь оксидов урана, и на руднике Порт-радий началась добыча урановой руды с целью извлечения из неё радия. В 1932 налажена технология очистки радия. Из каждой тонны урановой обманки получали 1 г радия и полтонны побочного продукта - уранового концентрата. До 1940 добычу и обогащение урановых руд вела частная компания «Эльдорадо Голд Майнз», находившаяся под контролем американского капитала. Однако радия было мало, и его добыча была прекращена. С 1940 по 1942 разработку возобновили уже с целью получения урана (руды отправляли в США). В 1943 Канада приняла закон, объявляющий государственную монополию на разведку и добычу урана и в связи с этим все акции действующей компании «Эльдорадо Голд Майнз» были приобретены правительством и образована государственная компания «Эльдорадо Майнинг энд Рифай-нинг Компани». В 1949 начато производство чистого UO_2 . В 1951 обогатительная фабрика в Порт Радиуме сгорела, но на её месте была выстроена новая фабрика, а также сооружен гидрометаллургический завод для выщелачивания урана из «хвостов» гравитационного обогащения прошлых лет и текущего производства. В 1958 на гидрометаллургическом заводе химическое осаждение было заменено экстракцией урана из раствора аммиака. К 1959 добыча урановых руд достигла 12,3 тысяч тонн (в пересчёте на оксид), после чего произошёл резкий спад, продолжавшегося до 1965 года (2,8 тысяч тонн). До 1975 года добыча урановых руд держалась на уровне 2,5-3,5 тысяч тонн. Затем начался медленный подъём (в 1982 г. - 8 тысяч тонн, в 1997 - 12 тыс. т в год).

Крупное месторождение урана расположено на северном побережье озера Атабаска, в районе области Бевельрлodge (провинции Саскачеван и Альберта). Добыча урана и золота привела к возникновению посёлка Ураниум Сити. Месторождение урана здесь относится к типу «несогласия», оно считается уникальным по запасам и качеству руд, что обусловлено особой интенсивностью процессов прерудной подготовки, длительным рудообразованием и весьма благоприятными литолого-структурными условиями рудоотложения. В генетическом отношении это низкотемпературное гидротермальное месторождение. Добыча урана здесь прекратилась в 80-х годах 20-го века.



Рис. 56. Урановые подземные шахты Канады: Rabbit Lake mine in Saskatchewan (слева), McArthur River (справа).



Рис. 57. Новые месторождения урана в канадской провинции Юкон.

Канадские месторождения урана связаны с докембрийскими кварцевыми конгломератами, содержащими браннерит, уранинит и богатый ураном монацит, с жилами, содержащими урановую смолку и с пегматоидными фациями сиенитов и гранитов с уранинитом и ураноторитом. Основные запасы урана сосредоточены в месторождениях

первого типа, развиты в основании нижнепротерозойских отложений в структурной провинции Южная на северном побережье озера Гурон (Онтарио); главные месторождения известны в районе Эллиот-Лейк (Блайнд-Ривер). Месторождения второго типа, первоначально разрабатывающиеся на радий, известны в структурных провинции Бэр (восточное побережье озера Большое Медвежье и к юго-востоку от него) и Чёрчилл (северное побережье озера Атабаска и районы к юго-востоку от озера Невольничье); главные месторождения – в районах Порт-Радий (озеро Большое Медвежье) и Ураниум-Сити (озеро Атабаска). Третий тип представлен в юго-западной части провинции Гренвилл, где связан с интрузиями гренвиллского возраста, и на юге структурной провинции Чёрчилл (район Саскачевана), где ассоциирует с гудзонскими кранитоидами.

Уранодобывающая промышленность Канады базируется на месторождениях, локализованных в докембрийских образованиях Канадского щита. Сюда относится урановорудный район Блайнд-Ривер (севернее озера Гурон). Основные рудные тела локализованы в толще нижнепротерозойских конгломератов, где средняя концентрация урана составляет 0,08%. Месторождения разрабатываются подземным способом, частично - способом подземного выщелачивания.

Известны месторождения и в районе Канадских Кордильер: Близард (запасы 4 тыс.т, содержание урана 0,18%), Тиел (650 т, 0,03%), Рекспар (700 т, 0,066%). Крупные месторождения с высоким содержанием урана обнаружены в северном Саскачеване, где функционируют рудники Мак-Клан-Лейк с годовой добычей 2,7 тыс.т и Сигар-Лейк с уровнем добычи 10,9 тыс.т в год, с высоким содержанием U_3O_8 в рудах (до 20%).



Рис. 58. Аэрофотосъёмка ураноносного региона в провинции Юкон (слева) и месторождение Igor (справа).

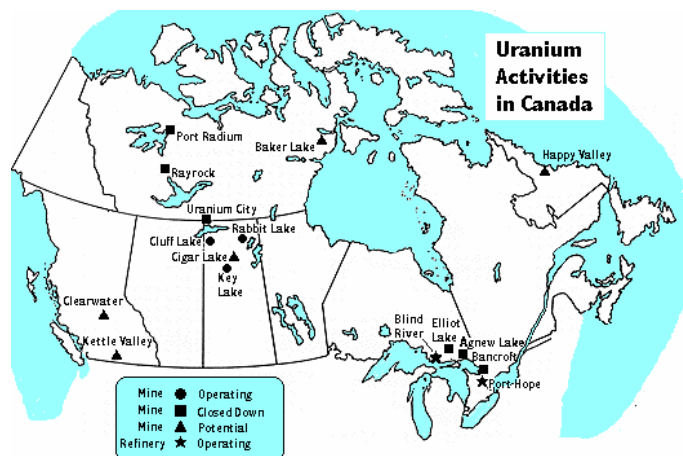


Рис. 59. Карта урановых месторождений Канады.

Небольшой экскурс в развитие урановой промышленности Канады во второй половине 20-го века. В 1953 на базе вновь открытого гидротермального месторождения Биверлодж (провинция Саскачеван) была организована добыча руд и построен гидрометаллургический завод по производству концентратов. Через два года в том же районе стали работать еще два завода в Гуннаре и Лорадо. Особенно быстро развивалась урановая промышленность Канады с открытием месторождения Блайнд-Ривер (провинция Онтарио). В освоении месторождения Блайнд-Ривер принял активное участие американский банкир Джозеф Гиршгорн, который для этих целей совместно с английской компанией «Рио 56 Тинто» создал в 1955 специальную компанию «Рио Тинто Майнинг Компани оф Канада». На базе месторождения Блайнд-Ривер выстроены наиболее крупные в стране урановые рудники. Так, например, рудники, принадлежавшие «Рио-Алгом Ураниум Майнз, Лтд» выпустили в 1960 5151 т концентратов (в пересчете на окись урана). В 1961 из-за неблагоприятной конъюнктуры те же рудники выдали 3170 т оксида урана, в 1963 - 2265 т. Летом 1964 рудники этой компании были закрыты из-за отсутствия контракта на поставку уранового сырья. Самый крупный район урановой промышленности находится в провинции Онтарио. Несмотря на неблагоприятную конъюнктуру рынка в 1962 здесь производилось 75% концентратов страны. В провинции Онтарио на базе месторождения Блайнд-Ривер добыча велась на 11 рудниках, принадлежащих восьми горнопромышленным компаниям. На этих рудниках ежедневно добывалось 32 тыс. г руды, содержащей 0,09-0,11% окиси урана. В 1963 на этом месторождении действовало всего 4 рудника. Число промышленных конгломератных пластов колеблется от 1 до 4. Встречаются также непромышленные пласты -

менее мощные и менее выдержанные. Для переработки урановых руд в течение 1955-1958 выстроено несколько гидрометаллургических заводов общей производительностью 32,6 тыс. т руды в сутки. В этом крупнейшем горнопромышленном районе сосредоточены самые большие заводы страны, принадлежавшие «Консолидэйтед Денисон Майнз» (производительность 5400 т руды в сутки), завод (мощностью 4320 т руды в Лакноре), эксплуатировавшийся «Норспэн Ураниум Майнз», завод в Норднке - собственность «Рио-Алгом Ураниум Майнз» - 3060 т и др. В той же провинции на базе месторождений района Банкрофт в 1956-1958 вошли в строй три гидрометаллургических завода общей производительностью 3870 т руды в сутки. Завод, принадлежавший компании «Бикрофт Ураниум Майнз», перерабатывал пегматиты, содержащие 0,095% окиси урана. Завод в Дайно, выстроенный компанией «Канэдиэн Дайно Майнз», и завод компании «Фарадей Ураниум Майнз» базировались на однородном сырье, содержащем 0,08-0,09% окиси урана, из которого извлекали в концентрат 93% урана. В провинции Саскачеван в районе озер Биверлодж - Атабаска с 1953 г. был введен в строй ряд рудников, принадлежавших различным горнопромышленным компаниям. Для переработки урановых руд в 1953-1957 гг. вошли в строй действующих предприятий три гидрометаллургических завода, самые крупные из них завод в Эльдorado мощностью 1800 т руды в сутки и завод такой же мощности в Гуннаре. Урановая промышленность Канады, созданная для обеспечения сырьем атомной промышленности США, находится в полной зависимости от американских закупок. Если за четыре года (1956-59) производство концентратов увеличилось в 7 раз (с 2,1 до 14,4 тыс. г), то за 1959-66 оно сократилось в 4 раза. В 1967 из-за отсутствия сбыта уранового сырья функционировало лишь четыре рудника, тогда как в 1958 их было 25. Резкое сокращение объема добычи и переработки урановой руды, закрытие рудников и гидрометаллургических заводов повлекло за собой значительное сокращение численности работающих. Только в течение 1960 было уволено почти 50% горняков (из 11,8 тыс. человек осталось 6 тыс.).

К 1959 добыча урановых руд в Канаде достигла 12,3 тысяч тонн (в пересчёте на оксид), после чего произошёл резкий спад, продолжавшегося до 1965 (2,8 тысяч тонн). До 1975 добыча урановых руд держалась на уровне 2,5-3,5 тысяч тонн (в пересчёте на оксид). Затем начался медленный подъём (в 1982 - 8 тысяч тонн).

В конце 20-го века наиболее крупный комплекс урановой промышленности Канады находится в районе Эллиот-Лейк (Блайнд-Ривер), где в конце 50-х годов на площади 48 км² действовало 11 крупных рудников и столько же перерабатывающих заводов. В 1983 году с разработкой урановых месторождений и производством урана связаны четыре компании, добывающим руду подземным и открытым способами. Основные районы разработки – в пров. Онтарио (60%) и Саскачеван (40%). Компания “Denison Mines” разрабатывает урановые месторождения в районе Эллиот-Лейк на трёх подземных рудниках («Денисон», «Стернок», «Кен-Мет») производственной мощностью каждого по руде до 19 тысяч тонн в сутки. Компания “Rio Algom” эксплуатирует в районе Эллиот-Лейк три подземных рудника: «Нью-Каирки», «Панел» и «Стенли». Производственная мощность каждого из них по руде 1 - 3 миллионов тон в год. Компания “Eldorado Mines” в 1982 закрыла рудник «Биверлодж» в районе Ураниум-Сити (провинция Саскачеван), и приобрела акции на карьер «Раббит-Лейк», мощностью по руде 0,5 - 1 миллиона тонн в год. Компания “Key Lake Mining Corp.” Эксплуатирует карьер «Ки-Лейк - Гартнер» (район Ки-Лейк в Саскачеван) мощностью по руде 300 тысяч тонн в год.

В начале 21-го века прошла серьёзная перестройка общей структуры добычи. В 2000 прекращена эксплуатация месторождения Ки-Лейк (карьер), которое долгие годы являлось основой канадского уранового производства. В 2001 закончились проекты на месторождениях Клафф-Лейк и Раббит-Лейк. Общая добыча урана упала до 8 тыс. т в 1999. К 2001 г. за 18 лет подготовлено новое уникальное месторождение МакАртур-Ривер с шахтной добычей очень богатых руд со средним содержанием 21% и запасами около 208 тыс. тонн. Также на стабильную добычу с 2000 вышел проект МакКлейн-Лейк с годовой добычей в 2300 т урана. В 2001 два этих объекта произвели 8,5 тыс. т, при низкой категории стоимости - до 34 дол. США за 1 кг. В 2005 начата эксплуатация шахтным способом ещё одного уникального объекта Сигар-Лейк с запасами порядка 135 тыс. т, с богатыми рудами - среднее содержание 18 %.

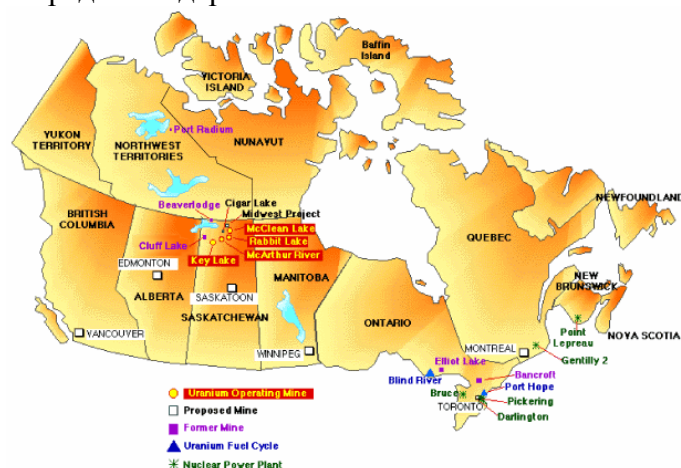


Рис. 60. Урановые месторождения в Канаде.

Резкая интенсификация геологоразведочных работ на уран и золото в начале 21-го века привела к открытию перспективных месторождений, с высоким содержанием урана. Были обнаружены новые месторождения типа «несогласий» и золото-медно-урановых месторождения не выходящие на поверхность (месторождения Ламина (Lumina), Bond, Steel и Игор (Igor)) - все в районе Wernecke, относящейся к территории Юкон. Месторождение Ламина приурочено к зоне разлома, относится к месторождениям типа «несогласия» подобным некоторым месторождениям бассейна Атабаска в северном Саскатчеване.



Месторождение Игор содержит урансодержащий медно-золотой тип минерализации типичный для месторождений Олимпик Дам и Эрнест Генри в Австралии.

Рис. 61. Вид рудника МакАртур-Ривер зимой.

Отметим, что самое крупное в мире добывающее предприятие МакАртур-Ривер (70% – Cameco, 30% – AREVA) отрабатывает одноименное месторождение, являющееся одним из крупнейших в мире месторождений типа «несогласия». Уникальность его состоит в чрезвычайно высоком содержании урана в рудах - в среднем 24%.

Это примерно в 100 раз больше, чем на известных урановых месторождениях, отрабатываемых горным способом. В 2007 на предприятии было произведено 7201 т урана, столько же и в 2006.

Компания Cameco - самый большой в мире производитель дешевого урана, поставляющий 18% мирового производства урана - управляет тремя шахтами и одной обогатительной фабрикой в этом регионе. Основные шахты: флагман – рудник McArthur River развивающиеся Cigar Lake, Rabbit Lake, обогатительная фабрика и самый большой в мире урановый завод урана в Key Lake. Французский урановый синдикат урана Areva также управляет заводом Mc Clean Lake. Большинство этих шахт - совместные предприятия между Cameco, Areva, и других акционеров. Будущие шахты, находящиеся сейчас в начале строительства, включают Среднезападный Проект Аревы (рядом с озером McClean), и проект тысячелетия Коменко (около Ключевого Озера).

Соединённые штаты Америки

Большинство урановых руд в США представляют собой отложения в песчаниках, они беднее руд Австралии и Канады, добыча не рентабельна, поэтому в 1980-х многие рудники были закрыты.

В США первая уран/радиевая руда была обнаружена в 1871 в золотоносной шахте недалеко от Central City. В период 1871-1895 этот район выдал 50 тонн высококлассной руды. Регулярная добыча урановой руды в США началось в 1898 на месторождениях карнотита -bearing песчаников на плато Колорадо (штаты Колорадо и Юта), сначала ради извлечения ванадия, а после открытий Кюри, в том же в 1898, и радия. Уран же был побочным продуктом. К 1913 Плато Колорадо, кроме ванадия урана поставляло половину мировой добычи радия. Производство резко уменьшалось 1923, проиграв в рентабельности по урану - бельгийскому Конго, а по ванадию - Перу. Темнее менее, основная американская урановая руда перед Второй мировой войной добывалась именно на ванадиевых рудниках на плато Колорадо. В Корнуолле шахта Южные Земли (South Terras mine) близ города Св.Стефана (St. Stephen) начала добычу урана 1873 и до 1900 выдала 175 тонн руды.

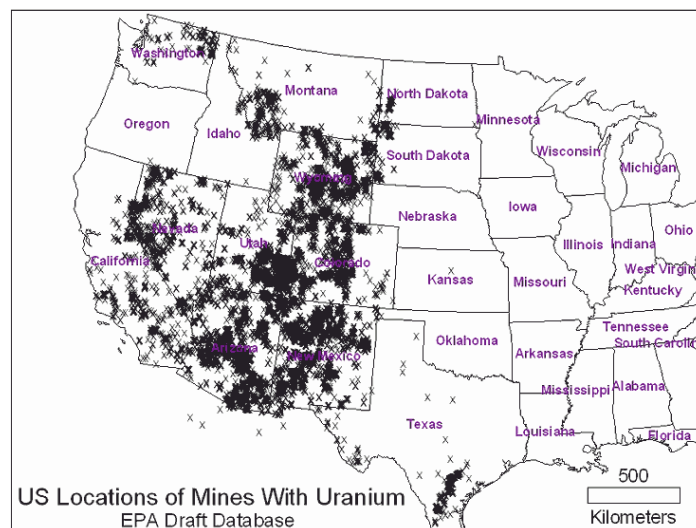


Рис. 62. Уран-содержащие шахты США.

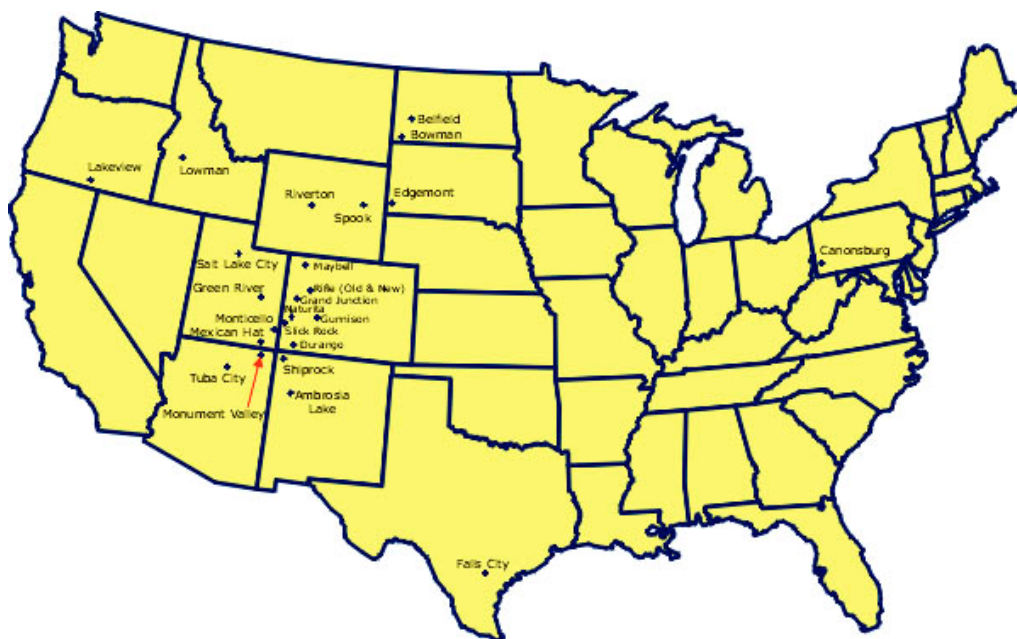
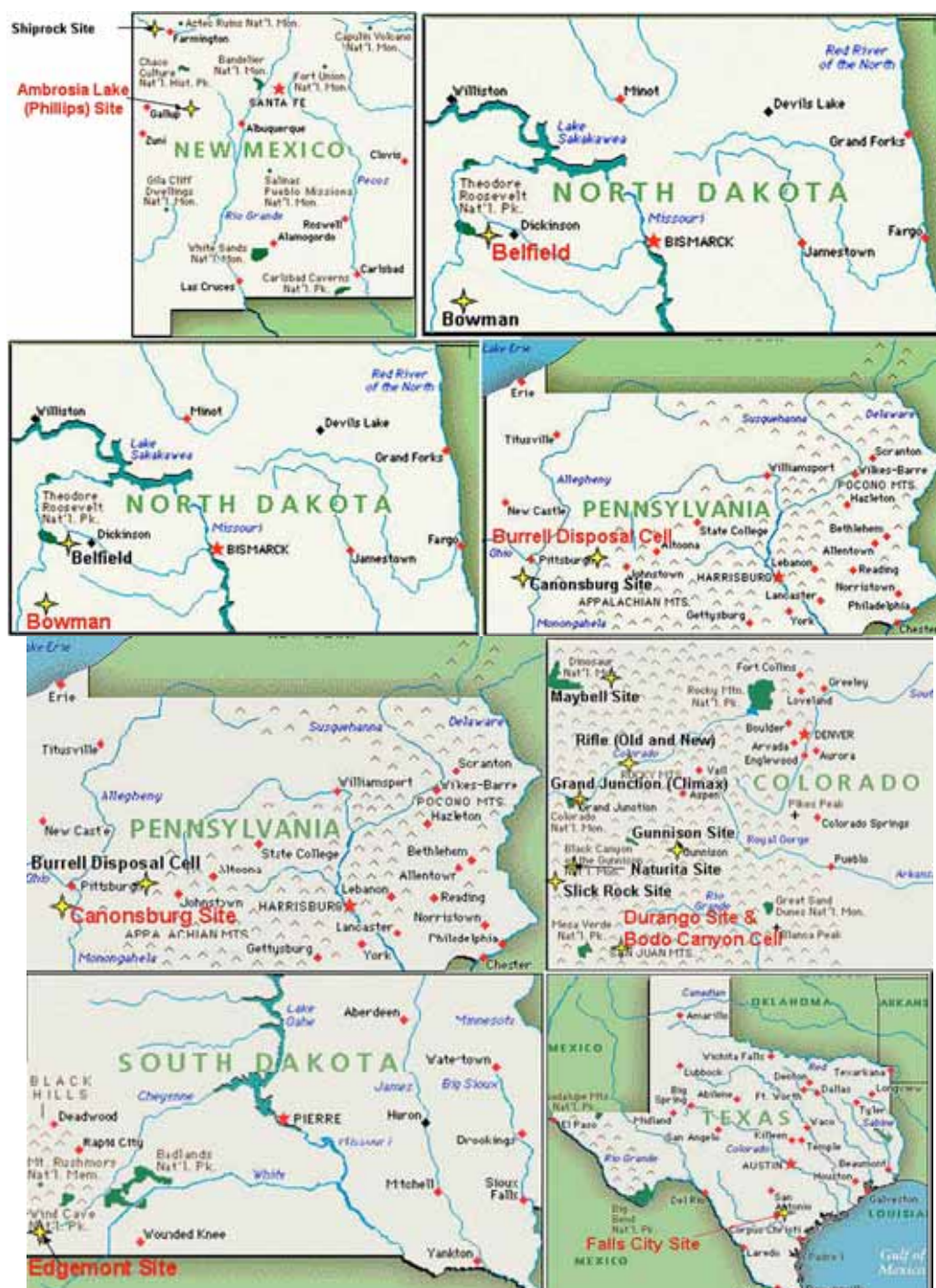


Рис. 63. Наиболее известные урановые рудники США.





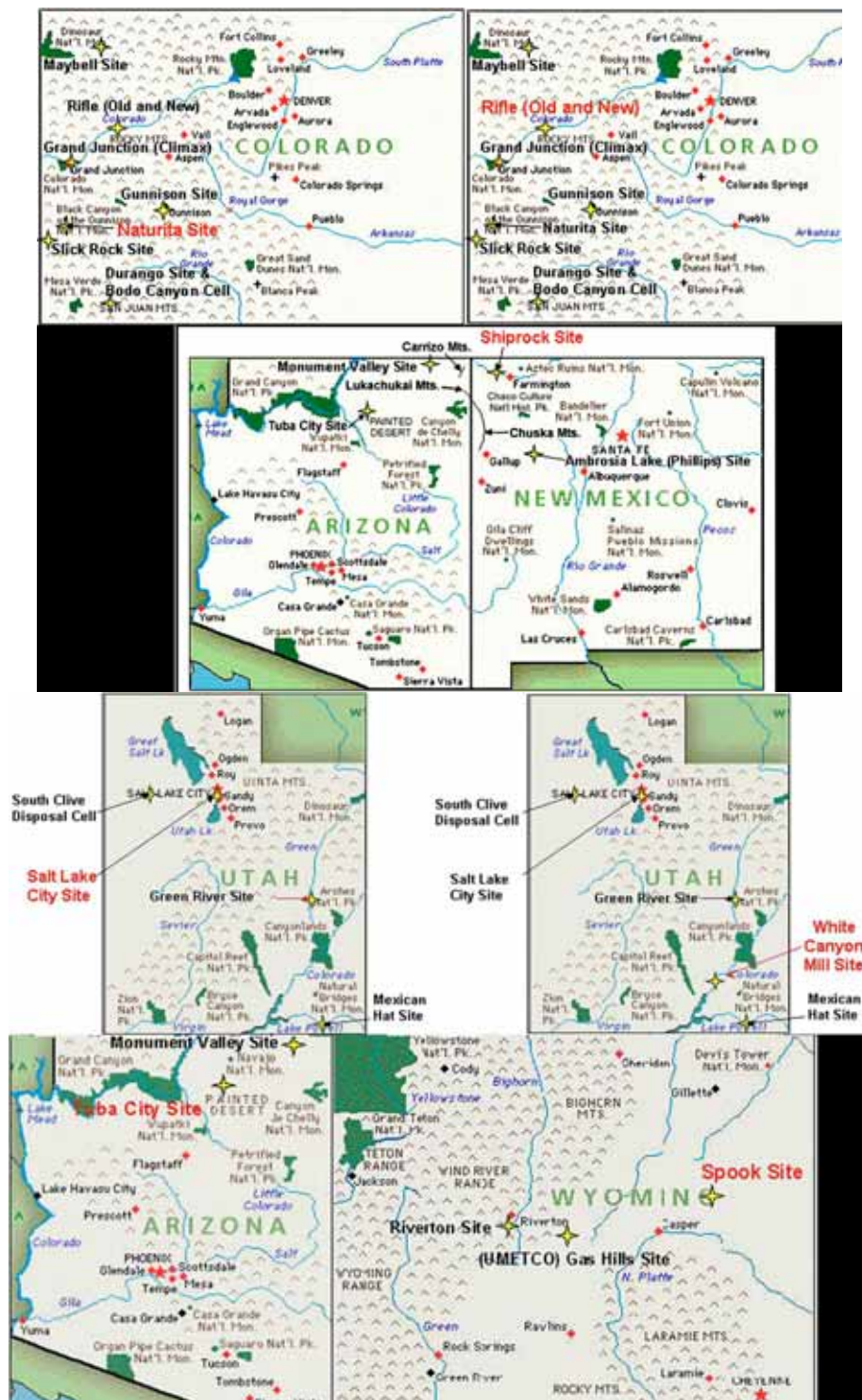


Рис. 67. Месторождения урана в различных регионах США.

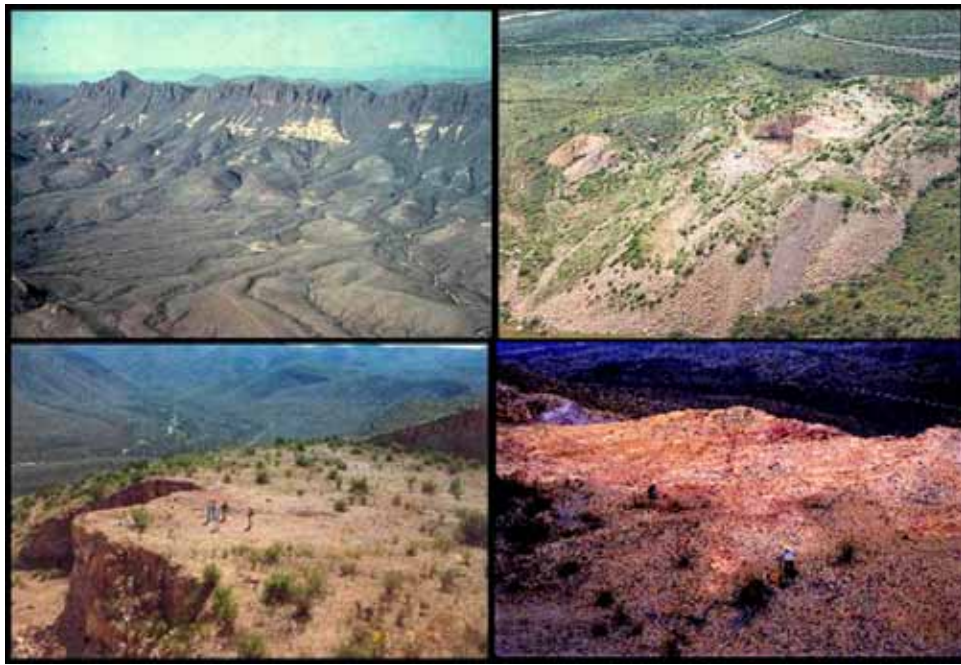


Рис. 68. Внешний вид месторождения урана в Нопале на севере Мексики.

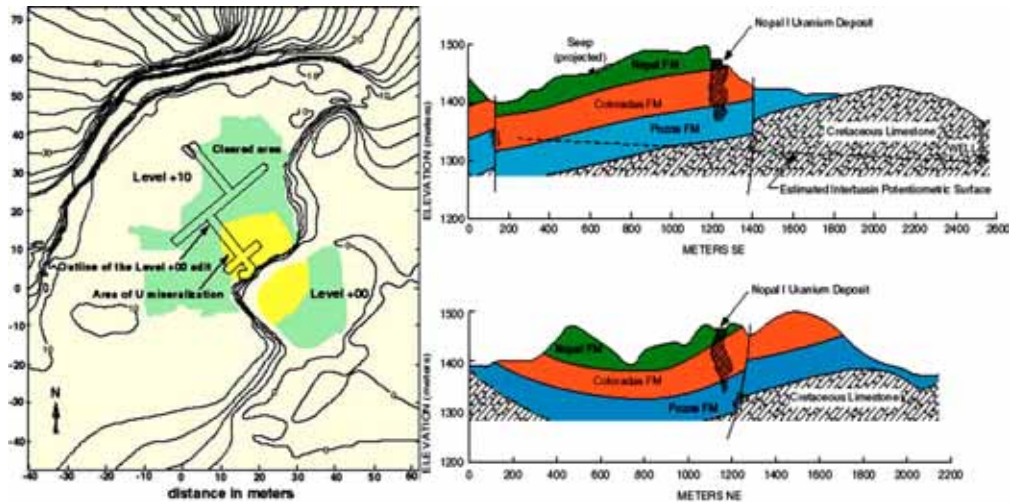


Рис. 66. Схемы месторождения урана в Нопале.

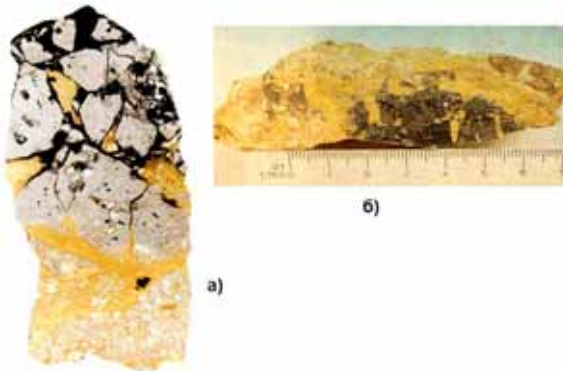


Рис. 67. Образцы из месторождения в Нопале: проникновение осадков уранита по трещинам в породе (слева), образец руды – по мере развития окисления, чёрный цвет превращается в жёлтый.



Общие запасы природного урана на территории США оцениваются в 110 тыс. тонн (первое место в Америке). Главные месторождения урана находятся на плато Колорадо, в межгорных впадинах штата Вайоминг и в западной части прибрежной равнины Мексиканского залива. Основным источником добычи урана являются осадочные месторождения плато Колорадо. Здесь имеются относительно бедные руды, карнотит, содержащий в среднем 0,25% оксида урана и 2% ванадия. Карнотит встречается в обширных районах плоскогорья Колорадо, особенно в штатах Юта, Колорадо, Аризона и Нью-Мехико. Крупными месторождениями являются Амбросия-Лейк, Ред-Каньон, Ми-Вида, Хеппи-Джек и Моньюмент. Месторождения богатых урановых руд в первичных отложениях, главным образом урановой смоляной руды, встречаются в США в ограниченном масштабах (штат Айдахо и на верхнем полуострове озера Мичиган). На острове принца Уэльского (Аляска) обнаружено месторождение урана Росс-Адамс, имеющее ураново-ториевую минерализацию.

Рис. 68. Добыча урановой руды в современной шахте (McArthur Rive, США).

В настоящее время известно 60 мелких урановых месторождений песчаникового типа, пригодных под способ подземного выщелачивания. Сейчас добыча урана в США ведется на месторождениях: Рено Крик, Кроу-Бьютт, Алта-Меса, Смит-Ранч/Хайленд, Кингсвилл-Дом и Васкес, а также на предприятии Уайт Меса, где производство уранового концентрата осуществляется из различных источников. Месторождения Кроу-Бьютт и Смит-Ранч/Хайленд отрабатывают методом подземного выщелачивания. Во Флориде и Калифорнии уран получают в качестве побочного продукта при добыче фосфатов. Полагают, что вплоть до 2010 сохранится годовой уровень 1200 т. Урановая горно-добывающая промышленность резко уменьшилась после закрытия в 1992 карьеров Шерли Базин, Вайоминг, а затем и полностью прекратилась. Добыча продолжилась исключительно методом выщелачивания в Вайоминге и смежном Штате Небраска, а также в Техасе.

Мексика

В Мексике урановое оруднение находится в Пласер-де-Гваделупа, в восточной части Чиуауа. Рудные минералы представлены уранинитом, пиритом, самородным золотом и магнетитом. В настоящее время Мексика уран не добывает. Однако, в последнее время одно из месторождений – Nopal в районе Sierra Peña Blanca на севере Мексики (50 км от города Chihuahua City) – привлекло внимание учёных. Месторождение очень компактно (вертикальный столб) с высоким удержанием урановой руды. Существовавшая здесь некоторое время шахта извлекла основную часть урана, но то что осталось, оказалось очень полезным для научных исследований.

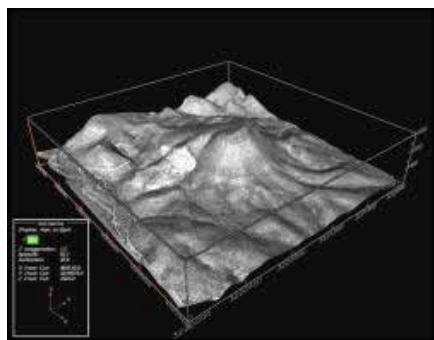


Рис. 69. Математическая модель распространения радионуклидов вокруг залежей урановой руды в месторождении в Нопале (Мексика).

Дело в том, что геологическое строение месторождения и вмещающих пород аналогично породам, залегающим в горах Юкка (Yucca Mountain), штат Невада, США, где строится самое большое в мире хранилище высокорadioактивных отходов ядерной индустрии. Поэтому Nopal является хорошей моделью возможного распространения радионуклидов за сотни тысяч и миллионы лет. Тем более, что уран в залежах находится в том же химическом состоянии, что и захораниваемые отходы. Они залегают на 200 м выше водного горизонта и отделены от него слоем породы, характерной и для Юкки. Поэтому, измерения в Нопале проникновения радионуклидов из рудного тела в грунтовые воды и в среду обитания позволяет экспериментально проверить эффективность геологических барьеров имеющихся и в районе захоронения радиоактивных отходов в Неваде. Другое направление исследований – ветровая эрозия и перенос радионуклидами воздушными массами.

Бразилия

В Бразилии уран обнаружен в золотоносных конгломератах в Сера-де-Джакобина в виде уранинита, совместно с золото-пиритовой минерализацией. Джалматиновые россыпи (танталаты урана и кальция) найдены в штате Минас-Жейрайс. Содержание закиси-окиси урана в джалмаите 0,15-0,25%, но запасы велики. Месторождение Лагол-Риал даёт годовую добычу 0,3 тыс.т. По запасам урана Бразилия находится на шестом месте в мире. На 1.01.2005. они, по данным МАГАТЭ, составляли 278,7 тыс.т, из которых 50,2% относятся к стоимостной категории менее 40 дол./кг. Прогнозные ресурсы категории P1 оцениваются в 300 тыс.т. К тому же недавно в бассейне реки Амазонки было обнаружено крупное месторождение урана площадью 600 квадратных километров. Компания Galvani Mineração, добывающая уран в бразильском штате Сеарá (шахта Itataia) собирается увеличить производство руды в четыре раза: с 380 т в настоящий момент до 1,5 тыс. т/г. к 2014.

С 1960-х по начало 1990-х годов в Бразилии осуществлялась масштабная программа в области ядерной энергетики и технологического развития. С этой целью проводились активные поисковые работы на уран, благодаря которым на четверти территории страны были выявлены урановорудные месторождения и проявления. Основные месторождения урана находятся в штатах Баия, Сеара, Парана и Минас-Жерайс. Все они принадлежат компании Industrias Nucleares do Brasil (IND), осуществляющей добычу и производство урана в Бразилии. По данным компании IND в перечисленных штатах суммарные запасы урана стоимостной категории менее 80 дол./кг составляют 262,6 тыс.т. Ещё примерно 127 тыс.т урана сосредоточено в месторождениях других штатов. В сумме запасы Бразилии оцениваются в 389,6 тыс.т урана. Оработка 65% запасов урановых руд может осуществляться открытым, 21% – подземным способом, 14% – скважинным подземным выщелачиванием; 60% урана можно получать попутно с добычей апатита и производством фосфорной кислоты.



Рис. 70. Месторождения полезных ископаемых в Бразилии.

Табл. 38. Запасы и ресурсы урана Бразилии по данным МАГАТЭ на 1.01.2005, тонн

	Стоимостная категория		
	<40 дол./кг	<80 дол./кг	<130 дол./кг
Запасы В+С1	139900	157700	157700
Запасы С2	0	73600	121000
Итого	139900	212300	278700
Ресурсы Р1			300000
Ресурсы Р2			500000

Табл. 39. Основные месторождения урана Бразилии

Место-рождения, группы место-рождений	Масштаб	Среднее содержание урана, %	Запасы В+С1	Промыш-ленный тип	Степень освоённости
Группа место-рождений Лагоа-Реал (Lagoa Real)	крупное	0,25	79712	Мета-соматический	Разраба-тывается
Группа место-рождений Санта-Китерия (Santa Quiteria)	крупное	0,085	67246	Мета-соматический	Не освоено
Группа место-рождений Посус-ди-Калдас (Pocos de Caldas)	крупное	0,29	22700	Вулканический	С 1997 не разраба-тывается
Место-рождение Фигейра (Figueira)	среднее	0,15	6800	Песчаниковый	Не освоено
Место-рождение Эспиньярас (Espinharas)	среднее	0,085	8500	Мета-соматический	Не освоено
Место-рождение Аморинополис (Amorinopolis)	мелкое	н/д	20000	Песчаниковый	Не освоено
Итого			186958		



Рис. 71. Центр урановой промышленности Бразилии (недалеко от городов Caetité и Lagoa Real, на юге штата Bahia).

В пределах крупнейшего урановорудного района Лагоа-Реал (Lagoa Real), штат Баия, выявлено 33 урановых месторождения. Запасы района составляют около 80 тыс.т урана. В настоящее время ведётся карьерная отработка месторождения Кашуэйра (Cachoeira) из этой группы; его запасы составляют 12,7 тыс.т, среднее содержание урана в рудах – 0,3%. Ещё один крупнейший урановорудный район – Итатайя (Itataia), штат Сеара (Ceara), геологические запасы которого оцениваются в 142,5 тыс.т урана.

К отработке месторождения Санта-Китерия (Santa Quitéria), расположенного в этом районе, планировалось приступить в 2007. Его эксплуатационные запасы составляют 79,5 млн т руды, содержащей 67,2 тыс.т урана и несколько миллионов тонн фосфатного сырья (P_2O_5). Добыча урана в Бразилии ведётся с 1981. В 2007 в стране добыто 1693 т урана.



Рис. 72. От шахты к реактору – карта ядерной индустрии Бразилии.



Рис. 73. Uranocircite $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – урановый минерал, найденный в Бразилии.

В стране имеется два уранодобывающих предприятия компании IND: Посус-ди-Калдас (Pocos de Caldas) и Лагоа-Реал (Lagoa Real). Первое до 1997 занималось отработкой месторождения Осаму-Уцуми (Osamu Utsumi), второе – разрабатывает месторождение Кашуэйра (Cachoeira) из группы Лагоа-Реал. За период с 1981 их суммарная добыча составила 2200 т урана. В настоящее время ожидается ввод в действие нового предприятия по добыче урана из фосфатов Itataia производительностью в 325 т урана в год.



Рис. 74. Карьер Elkedra – открытая добыча урана в Бразилии.

Бразилия обладает собственной оригинальной высокоэффективной техникой обогащения урана по ^{235}U (центрифужная методика), что позволит ей изготавливать топливо для собственных и аргентинских реакторов АЭС из собственного урана. Рудник Poços de Caldas (Minas Gerais) закрыт в 1997, разрабатываются месторождения Lagoa Real / Caetité (Bahia) с запасами 79712 тU, при 0.25% U, Itataia project, Santa Quitéria (Ceará) с 67246 тU (в фосфатах), при 0.085% U и N.N. (Pará).

Аргентина

В Аргентине обнаружено несколько небольших месторождений урана, в основном гидротермального происхождения, в провинции Мендоса, в районе Маларгуэ. Одно время в Аргентине добывали руду из 12 месторождений, расположенных в восьми штатах страны. Добытая руда поступала для переработки на опытную установку гидрометаллургического производства. Добыча была небольшой – 34 т в 1964.



Рис. 75. Карта Аргентины

Разрабатывались месторождения Сьерра-Пинтада (запасы 12 тыс.т, содержание 0,12%) Mendoza's San Rafael районе, Дон-Отто, Родольфо на западе провинции Catamarca; разработка Серро-Соло планируется в ближайшем будущем. Запасы месторождения Cerro Solo, в провинции Chubut составляют 4600 тонн U_3O_8 (3900 тU). Среднее содержание урана в руде 0.35% U_3O_8 . Запасы месторождения «Гельвеция» площадью 148 кв. км оценивают в 806 тыс. тонн с уровнем содержания 0,076% по

U_3O_8 . Оруднение имеет место в разрозненных насыщенных формациях в известняковых брекчиях, а также на нескольких участках на протяжении 20-км пояса речных песчаников. Запасов урана на рудниках "Сьерра-Пинтада" и "Серро-Соло" (2620 тыс. тонн и 5020 тыс. тонн, соответственно) достаточно для удовлетворения потребностей аргентинских АЭС в топливе в течение более сотни лет. Сейчас ведётся интенсивная разведка перспективных месторождений урана в провинции Ла Рьоха. Недавно (2008) обнаружено новое месторождение урана в департаменте Jáchal (провинция San Juan). В настоящее время единственным горнодобывающим предприятием является San Rafael производительностью в 120 т в год (в пересчете на уран), открытое в 1979. В различные периоды времени в Аргентине действовали еще шесть предприятий по добыче урановой руды. Предприятие по переработке и обогащению урановой руды находится в Кордове.

Табл. 40. Производительность рудников Аргентины.

Предприятие	Период работы	Производительность (тонн урана в год)
Malargue	1954-1988	85
Don Otto	1964-1981	40
Los Adobes	1977-1985	55
Los Gigates	1982-1989	45
La Estela	1985-1990	20
Los Colarados	1993-1995	30

В 1995 Аргентина полностью прекратила добычу собственного урана, однако после 2007 (после увеличения цены на килограмм урана с 25 до 312 долларов) добыча урана была начата на новом руднике Дон Отто в провинции Сальта (объём добычи 30 тонн в год), началось и размораживание некоторых старых и подготовка к добыче некоторых новых рудников (месторождение Лагуна-Сирвен на севере провинции Санта-Крус и Мина-Франка в провинции Катамарка). Разрешение на эксплуатацию рудника «Сьерра-Пинтада», остановленную в 1998 году из-за высоких затрат до сих пор (2008) не получено по экологическим причинам. В Аргентине работы на некоторых рудниках Don Otto (Salta province), Los Colorados (La Rioja province) и Helvecia property (La Rioja province, запасы 519 тU, при 0,064%U) сейчас остановлены. Разрабатываются месторождения: Helvecia property (La Rioja province) с запасами 519 тU при 0.064% U, Sierra Pintada/San Rafael mine (Mendoza province) с запасами 2440 тU, при 0.19% U, Huemul (Mendoza) и Cerro Solo deposit (Chubut) с 2200 тU, при 0.35% U.

Чили

В Чили геологическая разведка урана и тория и проведена только на севере страны. Запасы урана составляют 5 тысяч тонн. По оценкам геологов, запасы урана в Чили равны 50-200 тыс. тонн. Недавно Национальное управление по авиации и исследованию космического пространства США, заявило о том, что в департаментах **Боливии** Potosi и Oruro существуют огромные залежи минеральных ресурсов, в том числе золота, серебра, урана и меди. В Перу существуют два месторождения: Macusani project (Puno Dept.) с запасами 1790 тU, содержания 0.1% U и Corachapi deposit 2800 т U, при 0.27% U. В **Парагвае** рудник Yuty Property (на северо-востоке страны) содержит 1962 тU, при 0,025% U, в **Колумбии** месторождение Berlin deposit - 14,615 тU, при 0.11% U.

12.2.2 Африка

В Африке общие запасы урана составляют 430 тыс. т., из них половина находится в качестве попутного компонента на месторождениях золота. Добыча урана активно ведётся в Нигере, Намибии и Южно- Африканской Республике (ЮАР). В 2000 добыто 6,5 тыс. т. Годные для разработки месторождения урана есть в Габоне, Алжире, Конго, Малави, Сенегале, Сомали, Танзании, Мозамбике, Замбии, Зимбабве,

Центрально-Африканской республике, Камеруне и Ботсване. Эти месторождения легче разрабатывать, чем месторождения во многих других странах мира. Так, если в Канаде урановые рудники находятся на глубине 800 метров, то африканские урановые месторождения расположены неглубоко в песчаниках, что позволяет добывать уран открытым способом. Около 20% мирового уранового сырья добывается в Африке, где в 1996 было добыто 8376 т. Самым старым в Африке является рудник Shinkolobwe в Катанге (Katanga, бельгийское Конго, теперь Область Shaba, Заир) открытый в 1913 (эксплуатировался Union Miniere du Haut Katanga). Старой является и шахта Beira(ранее Португальская провинция, теперь Мозамбик).



Рис. 76. Урановая шахта Шинколобве в Конго, из урана которой была изготовлена атомная бомба Малыш, сброшенная на Херосиму: открытые разработки урана в 1920 (слева), современный вид шахты (справа).



Рис. 77. Карты Конго: Бельгийское Конго в 1930 (слева) и современное Конго (справа).

Конго

Демократическая республика Конго (бывший Заир, не путать с Республикой Конго!) – до 2-ой мировой войны была важнейшим районом добычи урана в Африке. Центром добычи являлся рудник Шинколобве в провинции Катанга в юго-восточном углу Конго, открытый в 1915, когда Конго была бельгийской колонией. Здесь добывалась богатая урановая смоляная руда, содержащая до 50-60% оксида урана. Всего на руднике Shinkolobwe добыто 25600 тU. В 2000 шахта была закрыта указом президента, и официальная добыча урана здесь прекращена. Однако нелегально работы на месторождении продолжают «чёрными» старателями.

ЮАР

Добыча урана в Южно-Африканской республике получила быстрое развитие в условиях повышенного спроса на него в ситуации «холодной войны» и усиленной гонки вооружений. К концу 50-х годов в стране действовало 17 урановых заводов, перерабатывающих руду с двух десятков рудников в урановые концентраты. Запасы урановых руд оцениваются свыше 1 млрд т, что в пересчёте на оксид урана составляет 400 тыс т. (2% мировых запасов). В ЮАР уран встречается во всех золотых месторождениях Витватерсранда и в Оранжевой республике и добывается в качестве побочного продукта при промывке золота. К крупнейшим рудникам, сосредоточенным преимущественно в пределах докембрийской группы Витватерсранд, относятся Вестерн-Ариез, а также ЕРКО Дивизион, Палабора, Рандфонтейн и Вааль-Ривер, где в основном отрабатываются "хвосты" золотодобывающего производства.

Содержание урана в конгломератах, которые разрабатываются для добычи урана и золота небольшое, 0,025% (в пересчёте на закись-окись урана). В 80-х годах добыча золота попутно давала 700 т урана в год. Иногда побочное производство урана становится важным условием продления сроков эксплуатации золотодобывающих рудников. Другой источник урана – ураново-молибденовые отложения. Разведка урановых руд, проведенная 1970-1980, в бассейне Kappoo (Karoo Basin) – обширном поясе, охватывающем районы Aberdeen, Beaufort, и Sutherland и Waterval Farm - показала, что доказанные запасы составляют 39000-50590 ураново-молибденого концентрата с содержанием 1690-1820 ppm оксида урана, что соответствует 10-

21 миллионну фунтов оксида урана. Перспективные запасы – 1152115 урано-молибденовой руды при содержании оксида урана 1788 ppm. Были заложены пять шахт, но решения о разработке этих месторождений были приняты только в 2006. Канадская компания SXR Uranium One в 2007 начала добывать уран в руднике «Доминион Рифс» (Dominion Reefs). В 2000 из-за значительного снижения цен на золото добыча урана снизилась ниже 1 тыс. т. Себестоимость 1 кг урана из шахт глубиной до 3 км средняя 1-й группы 34-52 дол. США.

В настоящее время разрабатываются месторождения: Hartebeestfontein/Buffelsfontein, Randfontein, Gauteng, Beaufort West deposit - Karoo Basin, Springbok Flats deposit, Vaal River area mines, Bonanza South deposit (Klerksdorp area), Dominion deposit (Klerksdorp area), Rietkuil deposit (Klerksdorp area), Ryst Kuil Uranium Project, Denny Dalton uranium/gold project, Cooke Section / Old Randfontein Section, Western Rand Joint Venture projects, Mintails West Rand tailings project, East Rand tailings project, Blyvooruitzicht tailings project, Southern Free State Goldfield, Waterval project и Henkries deposit. На рудниках Palabora и Western Area добыча урана сейчас не ведётся.

Месторождение Beaufort West deposit - Karoo Basin имеет запасы 23000 тU при содержании 0.08% U, месторождение Springbok Flats deposit - 18000 тU при содержании 0.06%-0.1% U, месторождение Bonanza South deposit (Klerksdorp area) 270 тU, при содержании 0.0076% U, месторождение Ryst Kuil Uranium Project - 30385 т U, месторождение Denny Dalton uranium/gold project 9350 тU, при содержании 0.03% U, месторождение Southern Free State Goldfield - 20,885 тU, при содержании 0.011% U, месторождение Henkries deposit - 1,431 тU, при содержании 0.034% U, месторождение Доминион (канадская Uranium One) имеет установленные ресурсы 18270 тU, при среднем содержании 0,083%, а предполагаемые ресурсы 76620 тU при содержании 0,053% (установленные здесь ресурсы золота 28,5 т).

Нигер

Нигер располагает 9% мировых запасов урана (60 тыс. т, добыча ведётся с 1971). Разрабатываются месторождения палеозойско-мезозойского платформенного прогиба на юго-западных склонах массива Аир (Имурарен, Мадауэла, Арлит, Акута, Афасто, Азелик). Известны месторождения: Arlit, Akouta, Imouraren project, Azelik deposit (Teguidda deposit), Agadez region, In Gall property, Madaouéla deposit и Arlit region.

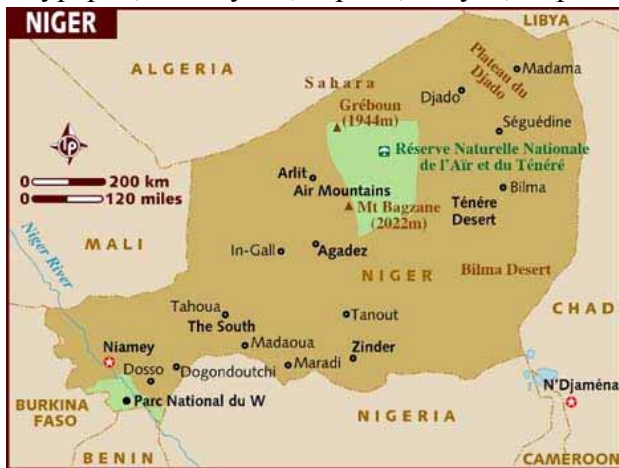


Рис. 78. Месторождения урана в Нигере.

Два первых из них дают 7,5% мировой добычи урана. Типичное содержание урана в рудах 0,1 – 0,42% U_3O_8 , есть и более богатые руды, но они расположены на больших глубинах (Считается, что самые богатые урановые руды Африки залегают именно в Нигере). На этих месторождениях к 2007 добыто 100000 тU. Из них 56000 – в подземных шахтах и 44000 – в открытых карьерах. Залежи урана в Нигере открыты французскими геологами при поиске меди в Tim Mersoi Бассейне вокруг Azelik, методами радиометрии и аэрофотосъёмки. При обследовании западных склонов Air Mountains (южная оконечность пустыни Сахара) в 1957 были открыты урановые месторождения Azélik и Abakorum. Затем в песчаниках были открыты месторождения Abokorum (1959), Madaouela (1963), Arlette, Ariege, Artois & Tassa/Taza (1965), Imouraren (1966) и Akouta (1967). В 1960 Нигер получил от Франции независимость, но добыча урана продолжалась. Урановые перспективы этой страны очень хорошие – прекрасная геология, наличие больших геологически не исследованных территорий и активная поддержка правительством урановой промышленности.

Начиная с 1971 французская компания Société des Mines de l'Air (SOMAIR) отрабатывает в основном месторождение 'песчаникового' типа Таза (Taza) в рудной провинции Арлит (карьер 60 м глубиной). Средние по содержанию руды (0,30-0,35%) даже при карьерном способе отработки делают себестоимость получения средней - 34-52 дол. США за кг. Добыча: 2100 (1981), 1565 (2006) тU/год – всего 44000 тU. Карьер Artois глубже (90 м), а руды беднее (0.20 - 0.25%).

Урановые месторождения находятся в провинциях Arlit и Akouta, расположенных на севере Нигера. Разрабатывает их Французская компания Cogema. Запасы - более 53000 т урана, в 2002 выдано 3076 т урана. Вся продукция переправляется в г. Котон (Бенин). Запасы шахты Arlit mine на Air Massif, которой владеет Société des Mines de l'Air (SOMAIR), оцениваются в 34500 т урана, при производительности 1400 т/год. Шахта Akouta в 6 км южнее Arlit (вблизи Akokan) принадлежит Cie. Minière D'Akouta (COMINAK), эксплуатируется с 1974, добыча ведётся на глубине 250 м, содержание урана 0,45-0,55%. Здесь запасы урана 52000 т, производство 1870 тU/год (2006). На 2005 доказанные ресурсы категории RAR оценивались как

173000 тU по цене менее 40\$/кг, плюс 7000 т по цене 80\$/кг и геологические ресурсы 45000 тU по себестоимости 80\$/кг. Все – в песчаниках. В 2005 Нигер добыл 3434 тU.

В 2006 Areva NC начала предварительные работы на большом месторождении Imouraren, 80 км южнее Arlit. Его размеры 8х2,5 км, рудное тело залегает на глубине 110 м, его максимальная толщина 60 м, содержание урана в руде 0,11%U, запасы – 146000 т. К 2011 производство методом подземного выщелачивания должно достигнуть 4000 тU/год – самое большое производство урана в Нигере. В 2006 Китай (China National Nuclear Corporation, CNNC) получил лицензию на добычу 12790 тU на месторождении Abokorum в регионе Agadez и 6190 тU на месторождении Madaouela в регионе Arlit и месторождении Azelik югозападнее of Imouraren, где создаваемые шахты Teguida собираются в 2010 добывать 700 тU/год. Teguida располагает ресурсами 13000 тU при содержании 0.2%. Запасы месторождения Azelik deposit (Teguida deposit), область Agadez region 12,764 тU, месторождения In Gall property - 1,688 тU при содержании 0.012% U, месторождения Madaouéla deposit, Arlit region - 6,191 тU.

Сейчас (2008) добыча урана в Нигере осуществляется на трех месторождениях: Арлит и Таму, оператором которых является компания Société des Mines de l'Air (SOMAIR), и Акута, разрабатываемое компанией Compagnie Minière d'Akouta (COMINAK). Обе компании контролируются французской AREVA. В 2007 году добыча урана в Нигере составила 3155 т, понизившись по сравнению с 2006 годом на 8%. Это снижение обусловлено падением добычи урана на месторождении Акута почти на четверть, до 1404 т. Для подъема уровня добычи урана компания COMINAK планирует подключить к эксплуатации новое месторождение Афасто. Рост добычи урана компанией SOMAIR связан с её увеличением на месторождении Таму. В ближайшее время Нигер планирует довести добычу урана в стране до 10,5 тыс.т в год. Рост добычи урана более чем в 2,5 раза связывают с разработкой месторождения Имурарен совместно с компанией AREVA и месторождения Тегвида совместно с China Nuclear International Uranium Corp. (Sino-U). Первое планируется ввести в строй в 2011, мощность – 4000 т урана в год; второе - в 2010, ежегодное производство составит 700 т в год.

Намибия

По запасам урана, Намибия находится на третьем месте в Африке и входит в первую пятёрку производителей урана в мире (10% мирового производства урана). Разрабатывается ряд месторождений рудного района Россинг в протерозойских отложениях Дамарского складчатого пояса. Восемь месторождений урана, сосредоточены в пустыне Намиб, в прибрежных районах региона Эронго, а именно "Трекопье", "Кляйн-Трекопье", "Энго-Велли", "Кляйн-Шпитцкопп", "Россинг" и "Лангер-Хайнрих". В настоящее время в Намибии разрабатываются месторождения: Rössing, Langer Heinrich mine, Trekkopje Uranium Project, Klein Trekkopje deposit, Valencia deposit, Klein Spitzkoppe deposit, Engo Valley Uranium Deposit, Tubas and Tumas tenements, Etango project, Husab property, Marenica.

Россинг - один из самых больших открытых карьеров в мире с хорошо определёнными запасами. Добыча ведётся открытым способом, причём карьер роется в необычайно твёрдых породах. Месторождение даёт 7.7% мировой добычи урана. Россинг расположен близ города Arandis в пустыне Намиб (область Erongo) в 70 км от прибрежного города Swakopmund (Единственный глубоководный порт Намибии - Walvis Bay - находится в 30 км к югу от Swakopmund). Отложения урана здесь – интрузивный депозит, с интрузивными породами, включающими аляскит, гранит, пегматит и монзонит. Отложения подобного типа есть в Palabora (ЮАР), Ilimausaq (Гренландия) и Холм Радия (Южная Австралия). Добыча ведётся с 1976 (Компания **Rossing**

Uranium Ltd создана в 1970). Запасы урана в бедных (0,03%) рудах порядка 50000 тыс. т. Возможная производительность 4000 т/год. Годовая добыча 3147 (2005), 3067 (2006), 2582 (2007) тU/год. Себестоимость добычи средняя - 34-52 дол. США за 1 кг.

Рис. 79. Месторождения урана в Намибии.



В 2006 начались разработки месторождения Трекопье в Арандисе. Месторождение простирается на 35 км вдоль геологического объекта, сопрягающегося с урановым рудником Россинг и находится в 40 км от уранового месторождения "Лангер-Хайнрих". Подтвержденные запасы составляют 20 млн фунтов оксида урана. Возможно, этот рудник станет крупнейшим производителем урана в Африке (планируется добывать 3300 тU/г). Однако добыча урана может оказаться экономически невыгодной в пустынях, не имеющих собственной системы водоснабжения, поскольку для функционирования рудника необходимо сооружение трубопровода. Производство урана на месторождении Langer Heinrich австралийской компанией Paladin Energy в 2008 составило 1112 тонн.



Рис. 80. Интрузия урановых минералов в гранит (Намибия).

Месторождение Valencia находится на расстоянии от рудника Россел 35 км вдоль геологического пласта и на расстоянии 40 км к северу от месторождения Langer Heinrich. Залежи руды представляют собой урановую минерализацию гранита (интрузия в аляскит), как это имеет место и в Росселе. Рудное тело размером 720x520x 200 м, залегает на глубине 360 м.

Подтверждённые ресурсы 18800 т U_3O_8 (16000 тU) при содержании U_3O_8 0,22 кг/т. Канадская компания разрабатывает Валению открытым способом. Месторождение Klein Spitzkoppe deposit, Karibib District содержит 1217 тU, при содержании 0.024% U, месторождение Engo Valley - 1638 тU при содержании 0.029% U, месторождение Tubas and Tumas tenements - 14923 тU, при содержании 0.019% U, месторождение Etango A anomaly – 25731 тU, при содержании 0,018%U, месторождение Husab property (Ida Dome prospect) – 119 тU, при содержании U 0,021%, месторождение Marenica - 13,192 тU, при содержании 0.012% U.

Сейчас (2008) добыча урана в Намибии осуществляется на двух месторождениях: Россинг и Лангер-Хейнрих. В 2007 году суммарная добыча урана в Намибии составила 2878 т, что на 6,2% ниже, чем 2006 году, когда она составила 3067 тонн. Падение добычи обусловлено уменьшением производства на руднике Россинг. На месторождении Россинг добычу ведет намибийская компания Rössing Uranium Ltd, владельцем которой является британская компания Rio Tinto. В 2007 уровень добычи снизился по сравнению с 2006 на 29% и составил 2582 т. Это связано с техническим перевооружением рудника в плане роста его производительности. Компания планирует увеличить добычу до 3800 т путём внедрения технических ноу-хау, открытию новых карьеров и введению новых средств переработки руды. На месторождении Лангер-Хейнрих, принадлежащем австралийской компании Paladin Energy, в 2007 было получено 269 т урана. Компания ведет работы по расширению проектной мощности предприятия с 1000 т/год до 1423 т/год.



Рис. 81. Уранодобывающий карьер на месторождении Росинг (Намибия).

Габон

В прошлом, в Габоне добыча урана велась активно. В 1956 французские геологи открыли урановое месторождение Moupana на юго-востоке Габона, близ г.Франсвиль. В 1961-99 французская фирма COGEMA на месторождении Moupana добыла 28000 тонн урана (12147 т – в открытом карьере, 15525 т – в подземные шахты). Доказанные ресурсы (RAR) 4830 тU при себестоимости ниже 130 \$/кг. Эксплуатация Moupana прекращена в 1999. Добыча осуществлялась также на рудниках Oklo и Boyindzi. Месторождение Окло открыто в 1968, среднее содержание 0.37% U, на нём добыто 14000тU. Оно знаменито природным атомным реактором, функционирующим во влажном уран-содержащем песчанике 2 миллиарда лет назад. Рудник Окло сейчас закрыт, добыча урана ведётся на месторождении Mikouloungou project, запасы 4270 тU, содержание 0,311% U. В 1999 Габон добыл 294 тU.

Замбия

В **Замбии** находятся месторождения урана: Lumwana copper project, Njame, Mutanga, and Bungua deposits, Njame deposit (Chirundu JV), Gwabe deposit и Kariba project. Здесь залегает часть бассейна Капу, где «African Energy» видит хорошие перспективы по добыче урана силами совместного предприятия с компанией «Albidon Ltd.». Наиболее разработанным проектом компании считается «Северный Ньяме» с запасами в 5,5 млн. т урана по категории «Inferred» с содержанием 400 ppm U_3O_8 . Запасы месторождений Njame, Mutanga и Bungua составляют 5414 тU, а месторождения Kariba project - 5269 тU, при содержании 0.032% U.

Алжир

Данные по запасам урана в Алжире противоречивы. Согласно Международному институту мировых научных исследований (Стокгольм) Алжир располагает 56 тыс. тонн урана. Подтверждённые запасы урана Алжира оцениваются МАГАТЭ в 19,5 тыс.т, общие запасы – в 26 тыс.т (речь идёт о запасах ценовой категории до 80 дол./кг).

Запасы урана подсчитаны в месторождениях верхнепротерозойского возраста двух геолого-промышленных типов: «несогласия» и жильного типа. Первый включает месторождения, связанные с каналами приповерхностной дренажной системы (реголитами), и месторождения в базальных конгломератах и песчаниках осадочного чехла, локализующихся преимущественно в районе Tin-Seririne в южной части нагорья Хоггар (массив Ахагарр). Месторождения второго типа включают жилы в трещинах, оперяющих разломы, которые пересекают гранитные батолиты. К этому типу относятся месторождения Timgaouine, Abankor, El-Bema и Ait-Oklan на юго-западе Хоггара. Известные на сегодняшний день месторождения мелкие и средние по запасам. Наиболее крупные из них – это объекты жильно-штокверкового типа Абанкор и Тимгауин. Общие запасы урана месторождения Абанкор составляют 6 тыс.т, Тимгауин – 15,7 тыс.т. На основе радиометрических исследований в пределах выходов докембрийских пород фундамента и перекрывающего их чехла выявлено несколько перспективных участков: Eglav, Ongarta, Tamart-N-Iblis, Timouzeline, а также South Tassili рядом с алжиро-нигерийской границей, где позднее было обнаружено месторождение Tahaggart.

В 2001 в Алжире действовал единственный рудник по добыче урановой руды в регионе Хоггар на юго-востоке страны. Алжир располагает технологией извлечения урана из фосфорной кислоты, получаемой в ходе переработки фосфоритов. Первичная переработка урана производится на комбинате в Хоггаре. В 2000 на этом предприятии получено 1359 т урана в концентрате U_3O_8 . В отличие от большинства африканских стран Алжир в состоянии производить обогащённый уран для собственных энергетических и исследовательских программ. Алжир располагает двумя исследовательскими ядерными реакторами в Daria и Ain Oussera, предприятием по производству ядерного топлива в Дария, а также предприятием по переработке отработанного ядерного топлива и хранению ядерных отходов в Айн-Усера. В ближайшие годы Алжир намерен построить атомную электростанцию.

Ботсвана

В Ботсване существует месторождение урана Mokobaesi/Kraken, Letlhakane Project, мощность которого 37692 тU, содержание 0,013% U. В 2008 Австралийская компания «А-Сар Resources» вела разведку уранового месторождения Мокобаеси в бассейне реки Лимпопо, Ботсвана. Компания планирует создать совместные предприятия по добыче урана и алмазов, она также ведет разведку месторождений никеля и золота в Ботсване.

Камерун

Месторождение Kitongo, Poli area, имеет запасы 11130 тU, при содержании 0,085% U.

В Центрально-Африканской Республике находятся два урановых месторождения: Bakouma Uranium Project, запасы 15769 тU, содержание 0,23%U, и Patricia deposit, запасы 10176 тU, содержание 0,17%U. В Малави месторождение урана Kayelekera содержит 2157 тU при содержании 0,12% и порядка 9230 тU при содержании 0,07%U, а запасы месторождения Kanyika составляют 3392 тU при содержании 0,006%U. В Мали запасы месторождения Faléa property составляют 4240 тU. В Сенегале месторождение Saraya East deposit содержит 1462 тU, при содержании 0.20% U. В Сомали одно месторождение - Alio Ghelle deposit, Bur Area содержит 1950 тU,, другое - Mudug Province deposits - 4200 тU, при содержании 0.068% U. В Танзании – рудник Bahi project содержит 2,577 тU в руде 0.018% U (Существует ещё месторождение Mkuju River project). Запасы уранованадиевого месторождения Kanyemba в Зимбабве 1800 тU, при содержании 0.6% U.

12. ГОРНО-РУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ УРАНА

12.2 Урановые месторождения и рудники в разных странах

12.2.3 Австралия

Австралия по запасам урана занимает одно из ведущих мест в мире (по разным оценкам запасы составляют 24-30% от мировых – 1-е место в мире). Доказанные запасы урана в Австралии составляют 689000 т при себестоимости менее 40\$/кг U – самые большие запасы в мире - 40% мировых ресурсов в этой стоимостной категории (2003). 97% урановых ресурсов Австралии приходятся на шесть месторождений: 1) Olympic Dam в Южной Австралии – самое большое месторождение урана в мире; 2) Ranger, 3) Jabiluka и 4) Koongarra в долине Крокодильей реки (Alligator River) в Северной территории и 5) Kintyre и 6) Yeelirrie в Западной Австралии.

Существование урана в Австралии известно с 1890-ых. В 1930-ых в небольших количествах руду добыли в Radium Hill в Южной Австралии, с целью использования радия в медицинских целях, а урана - для окраски стекла и керамики. Первым серьезным производителем урана в Австралии стал государственный Rum Jungle project в Северной территории, функционировавший в 1954-1971. Работы велись сначала на Radium Hill Южной Австралии, затем Mary Kathleen в Квинсленде (Queensland). В начале 1970-ых были сделаны важные открытия, особенно на Северной территории. Ranger, Jabiluka, Koongarra and Nabarlek- все на Северной территории; Yeelirrie на западе Австралии, и Olympic Dam (Roxby Downs) южной Австралии. Ranger сначала 1980 управляется Energy Resources of Australia Ltd, Nabarlek открылся в 1979 и работал до 1988, после чего был успешно рекультивирован. Olympic Dam начал работу в 1988 и принадлежит WMC Ltd.

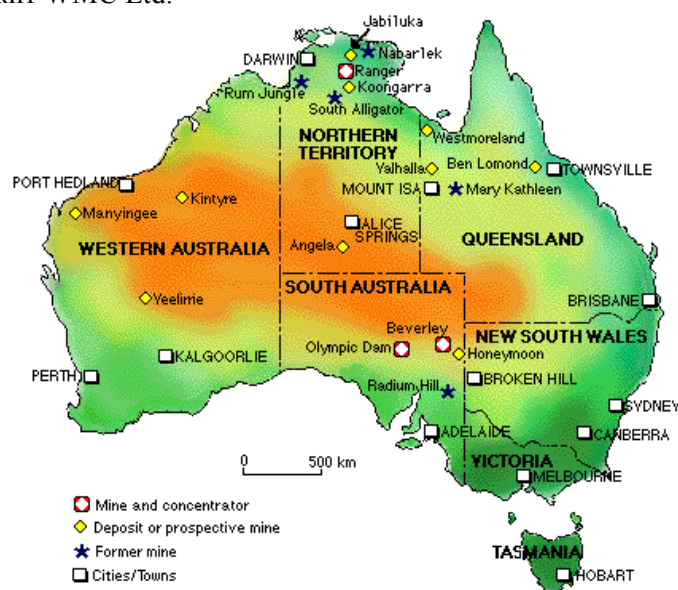


Рис. 82. Урановые месторождения в Австралии

Известно 50 крупных месторождений, сконцентрированных в основном на Северной Территории (Рейнджер, Кунгарра, Джабилука, Набарлен). Они представлены стратиформными залежами настурановых руд в нижнепротерозойских сланцах. Известны руды и другого генетического типа (Олимпик-Дэм, Мери-Кетлин, Йилирри, Радиум-Хилл и др.). В южной Австралии месторождения урана расположены в рудном районе Аделаиды. К северу-востоку от Аделаиды (460 км) находится крупное месторождение Радиум-Хилл. В том же районе расположено месторождение Маунт-Пейтер. Основным рудником в штате Квинсленд является Маунт-Айза. В штате Северная территория важным месторождением является Рам-Джангл, находящееся в 90 км на юго-восток от порта Дарвин. Запасы урановых руд в Австралии составляют (1960) 2,8 млн. т с содержанием окиси-заиси урана 0,20%.

На собственно урановых месторождениях сосредоточено 350 тыс т запасов и более 300 тыс. т урана находится в качестве попутного компонента на медно-золотом месторождении Олимпик Дам. В начале 21-го века Австралия добывала порядка 8 тыс. тонн U/год и занимала второе место в мире. В 2001 начата добыча методом подземного выщелачивания на месторождениях Биверли и Хонемун. Стоимостная категория урана с этих объектов низкая: 34 дол. США за 1 кг. На месторождении Олимпик Дам уран добывается в объеме 3 тыс. т, попутно с золотом и медью.



Рис. 83. Вид рудника Олимпик Дэм

С 1983 правительство Австралии практикует политику ограничения добычи урана, получившую неофициальное название «политики трех шахт»: в стране разрешена разработка только трех урановых месторождений. В настоящее время (2008) добыча урана в Австралии разрешена в штатах Южная Австралия и Северная Территория, но запрещена в штатах Западная Австралия и Квинсленд. Запасы урана в Австралии позволяют удовлетворить до 36% мировых потребностей в нем, но законы, существующие в ряде штатов, запрещает добычу урана на новых рудниках, что снижает возможности

Австралии до 22%. В начале 21-го века в связи с ростом цен на уран в стране усилилось давление на лейбористские правительства восьми штатов с тем,

чтобы они отменили запрет на строительство новых урановых рудников. В результате рудник «Ханимун» (Honeymoon) в штате Южная Австралия стал четвертым урановым рудником (компания Uranium One).

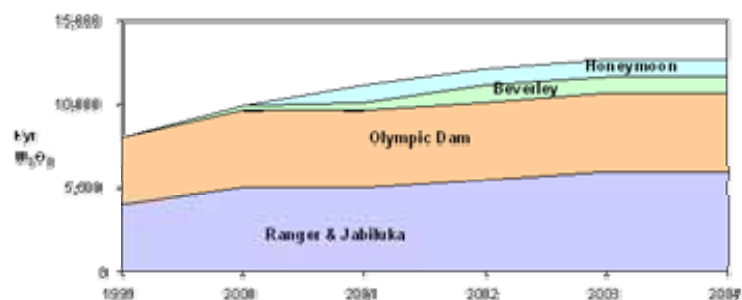


Рис. 84. Добыча урана на рудниках Австралии в начале века.

Табл. 41. Производство U_3O_8 (тонны) на рудниках Австралии в конце 20-го – начале 21-го века (начало года – 30 июня).

			1995-6	1999-00	2000-01	2001-02	2002-03	2003-04	2004-05	2005-06	2006-07	2007-08
Ranger	4237	4162	4375	4144	4612	3815	5312	4667	5544	5183	5256	5273
Olympic Dam	1758	1635	2021	4055	4814	3253	3075	3993	4356	3912	3474	4115
Beverley	-	-	-	-	219	649	762	873	1064	854	847	707
Всего	5995	5797	6396	8199	9645	7717	9149	9533	10964	9949	9577	10095

В 2007 три рудника: Ranger (Rio Tinto) – открытый карьер, Olympic Dam (BHP Billiton) – подземная шахта и Beverley (Heathgate Resources) – скважинное выщелачивание выдали продукции: Ranger (5412 т U_3O_8); Olympic Dam (3985 т U_3O_8); Beverley (748 т U_3O_8). Всего в Австралии в 2007 добыто 8611 тонн урана (в Канаде - 9476 т).

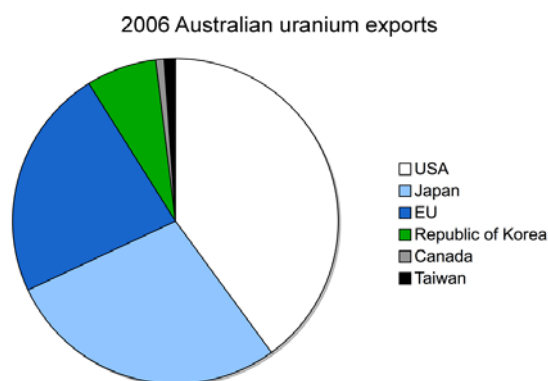


Рис. 85. Экспорт Австралией урана в разные страны в 2007.

Коротко охарактеризуем действующие урановые рудники Австралии.

Месторождение Олимпик-Дэм (Олимпийская дамба – привет от Олимпийских игр 1956) близ города Roxby Downs - крупнейшее в мире по запасам урана (достоверные запасы 356000 т U_3O_8 (302000 тU), разведанные в 5 раз больше) - комплексное медно-золотоурановое. Месторождение расположено на скалистом фундаменте геологической провинции Stuart Shelf в северной части Южной Австралии. Рудное тело залегает в магнитной гидротермальной гематитовой комплексной брекчии на глубина 350 м и разделено на отдельные зоны. Главным компонентом является медь (входит в пятерку крупных месторождений меди), а уран, золото и серебро добываются попутно. Руда состоит из средне-зернистого халькопирита ($CuFeS_2$), борнита (Cu_5FeS_4) и халькозина (Cu_2S), мелкозернистой урановой обманки и бранерита (урановые минералы), золота, серебра и редко-земельных минералов. Состав: медь 1,7%, U_3O_8 0,05%, золото 0,05 г/т. Встречаются руды с содержанием U_3O_8 выше 0,2%. Добыча ведётся взрывным способом, руда дробится под землёй и поднимается наверх. На обогатительной фабрике руда размалывается и обогащается сульфидом меди флотацией. Около 80% минералов урана остаются в хвостах флотационных ячеек, откуда они выделяются

кислотным выщелачиванием. Медный концентрат также подвергается кислотному выщелачиванию, извлекая оставшиеся 20% урана. Обогащённый раствор затем отделяется от отходов, и уран экстрагируется керосином с амином. Растворитель отгоняют, используя раствор сульфата аммония и газообразный аммиак. Желтый диуранатаммония осаждают, поднимая pH и удаляя целевой продукт центрифугированием. В печи диуранат преобразуют в U_3O_8 . Рудник принадлежит англо-австралийской компании BHP Billiton. Эта шахта, функционирующая с 1988, – самая большая подземная шахта Австралии. Добыча ведётся на глубине 500 м, под неминерализованными осадочными породами. Здесь используются самые передовые методы добычи руды и её переработки. Ожидается, что рудник проработает более 100 лет. В 2007 добыча урана на месторождении составила 3354 т, увеличившись на 18% по сравнению с 2006.

Рудник Биверли (Beverley) расположен на равнине в 600 км к северу от Аделаиды, между северным Flinders Ranges и озером Frome, месторождение открыто в 1969, рудник начал работать в 1983. Это - второе по величине месторождение урана в Южной Австралии: запасы 21000 т U_3O_8 (17800 тU), при среднем содержании 0.18% (U). Это – среднее по запасам месторождение урана, представляет собой старый,



Beverley ISL Pilot Plant

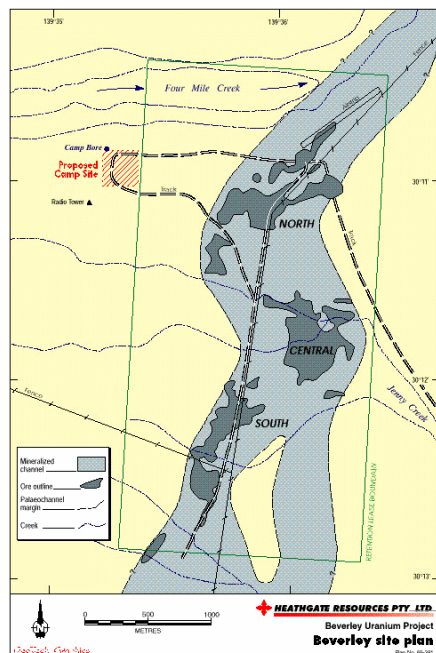
заполненный песком палеоканал на глубине 110 м - водоносный слой Биверли в третичных отложениях бассейна Frome. Рудное тело разделено на три части - Северную, Центральную и Южную. Урансодержащие линзы находятся в песках несогласия на глубине 100-130 м и простираются вдоль палеоканала на 4 км.

Рис. 86. Урановое месторождение Биверли.

Соленость воды, пропитывающей рудное тело, изменяется от 3000 мг/л на севере до 12000 мг/л на юге. Считается, что этот водоносный слой изолирован от других слоёв грунтовой воды:

Большого Артезианского Бассейна, расположенного на 150 м ниже рудного слоя и небольших водоносных слоёв в Willawortina формациях находящихся выше рудного слоя, воды которых используются для полива пастбищ. Добыча ведётся методом сернокислотного скважинного выщелачивания. Рудник представляет собой набор скважин, последовательно перемещаемых над рудным телом, по мере того, как уран извлекается из его нижней части. Зона добычи представляет собой сеть чередующихся скважин для накачки и откачки растворов. Интервал между скважинами инъекции – 30 м, причём каждая скважина подачи выщелачивающего раствора, окружена четырьмя скважинами извлечения уранового раствора. Имеется также набор скважин мониторинга, расположенных вокруг каждой минерализованной зоны и предназначенных для обнаружения выхода выщелачивающего раствора за пределы зоны добычи.

Рис. 87. Рудное поле на месторождении Биверли.



На месторождении Биверли, которое отрабатывает австралийская компания Heathgate Resources, принадлежащая General Atomic (США), в 2007 получено 660 т урана. Планируется ввод в эксплуатацию соседнего месторождения Four Mile, находящегося в 10 км к северо-западу от Биверли, запасы которого 12,7 тыс.т урана. Электрические гидронасосы сначала извлекают природную грунтовую воду из рудного водоносного слоя, а затем накачивают уран-комплексующие реактивы (кислоту) и окислитель (перекись водорода или кислород).

Рис. 88. Скважина на месторождении Биверли.



Скважины находятся в коухах для гарантии течения щёлоча только к или из рудной зоны и предотвращения попадания его в другие водоносные слои.

Растворы проходят через руду, in situ окисляя и растворяя минералы урана. Обогащённый раствор со скважин поступает на обогатительную фабрику, где уран извлекается методом ионно-обменной хроматографии. Затем уран удаляют с ионно-обменной смолы и осаждают перекисью водорода. Урановый шлам обезвоживают и сушат, получая гидратированный пероксид урана, $UO_4 \cdot 2H_2O$. Перед повторным введением отработанный раствор окисляется и подкисляется серной кислотой для поддержания pH 2.0-3.0. Основное количество

раствора возвращают к скважинам подачи, но небольшую часть (0.5%) сбрасывают в отходы с целью поддержания градиента давления в рудном теле. Сбросной раствор содержит различные растворённые элементы: радий, мышьяк и железо, его повторно вводят в отработанный пласт для поддержания в нём давления, что предотвращает проникновение радионуклидов в водоносные слои за пределами зоны добычи.

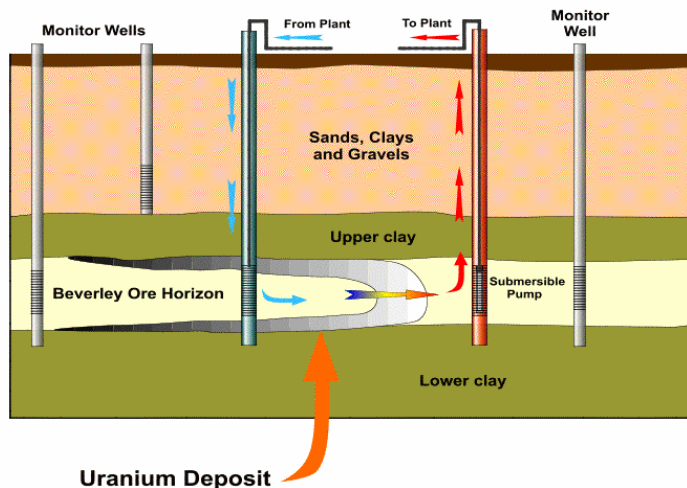


Рис. 98. Схема выщелачивания на месторождении Биверли



Рис. 90. Рудник (карьер) и обогатительная фабрика Рейнджер со всех сторон окружены национальным парком КАКАДУ.

Рудник Рейнджер расположен у маленького города Jabiru в долине Крокодильей реки в 230 км к востоку от г.Дарвин, на территории мирового наследия – Национального парка Kakadu (формально территория под карьером Парку не принадлежит). Австралийская компания Energy Resources of Australia, основным акционером которой является компания Rio-Tinto, эксплуатирует рудник с 1981 открытым карьерным способом. В процессе переработки урановая руда измельчается, обрабатывается сначала серной кислотой, с целью отделения от пустой породы, затем - экстрагентом (керосин с аминами) с последующей отгонкой растворителя при добавке сульфата аммония и пропускания газообразного аммиака. Жёлтый диуранат аммония затем осаждается из раствора, путём увеличения pH (увеличения щёлочности) и выделяется центрифугированием. Прокаливанием в печи диуранат превращают в смешанный оксид урана, U_3O_8 . Ranger начинал в 1995 с 17 мил. т руды (при содержании 0,12% U_3O_8 , к 2008 запасы стали близки к исчерпанию, поэтому его обогатительная фабрика перерабатывает руду с соседней шахты Jabiluka (Северный Ренджер), подземная добыча в которой ведётся на глубине 1870 м. Запасы в Jabiluka большие - 90400 т U_3O_8 (77000 тU). Добыча урана в 2007 составила 4589 т и стала вторым рекордным показателем в истории рудника. Рост был связан с увеличением содержания урана в руде и улучшением процесса эксплуатации месторождения.



Рис. 91. Рудник Ханимум.

Месторождение Ханимум (Honeymoon, т.е. Медовый месяц), расположено к западу от Брокен-Хилла (Broken Hill), в 600 км к северо-востоку от Аделаиды. Открыто в 1972 в местности, известной как «хижина медового месяца». Согласно легенде пастух и его невеста провели свой медовый месяц в старой лачуге верхового охранника экипажей со станции Kalkaroo. Месторождение представляет собой несколько отдельных мелких уран-содержащих линз: Honeymoon, East Kalkaroo, Yarramba и Gould's Dam – все разных размеров. Канадская компания Southern Cross Resources объединила все месторождения в один проект. Рудное тело расположено на выпуклом краю главного изгиба в Yarramba Palaeochannel и расположено в пределах грубо гранулированного базальтового песка, будучи зажатым между слоями глины на глубине 110 м. Yarramba Palaeochannel состоит из трех суб-горизонтальных водоносных слоев песка: верхнего, среднего и базальтового, отделенных друг от друга слоями глины. Урановая минерализация имеет место в базальтовом слое песка. Слои содержат воду разного состава. Верхний водоносный слой представляет некоторый интерес для питья и полива, но средний и базальтовый для этого не годятся из-за высокого содержания сульфатов, хлора и радия. Месторождение разрабатывается канадской компанией Uranium One методом скважинного подземного выщелачивания (аналогично описанному выше на руднике Биверли). На 2006 установленные ресурсы месторождения 29000 т U, при среднем содержании урана в рудах 0,2%U, производительность 400 т U_3O_8 в год, продолжительность эксплуатации 7 лет. Honeymoon – четвертый работающий рудник в Австралии.

Ресурсы некоторых других урановых рудников Австралии: Manyingee 8000 т U_3O_8 (6800 т U), Kintyre 36000 т U_3O_8 (30500 т U), Koongarra 14500 т U_3O_8 (12300 т U), Ben Lomond – небольшое урановое месторождение (молибденовая руда), Westmoreland 21000 т U_3O_8 (17800 т U), Valhalla около Mount Isa 26000 т U_3O_8 (22000 т U), Yeelirrie 52000 т U_3O_8 (44000 т U).

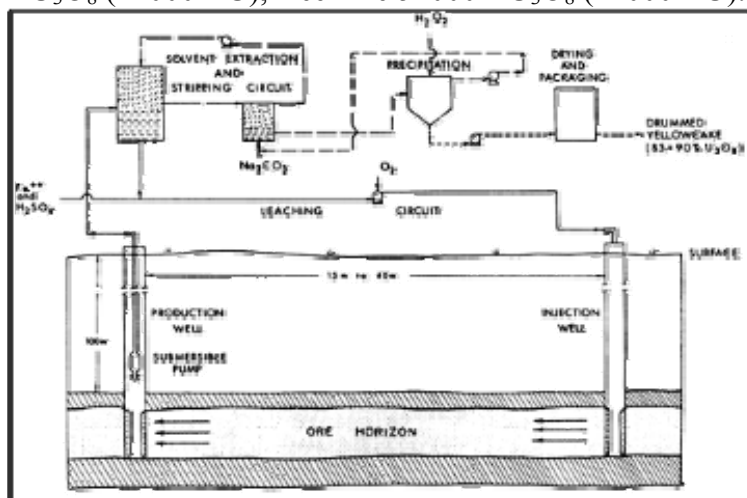


Рис. 92. Схема скважинного выщелачивания и выделения урана на руднике Медовый месяц.

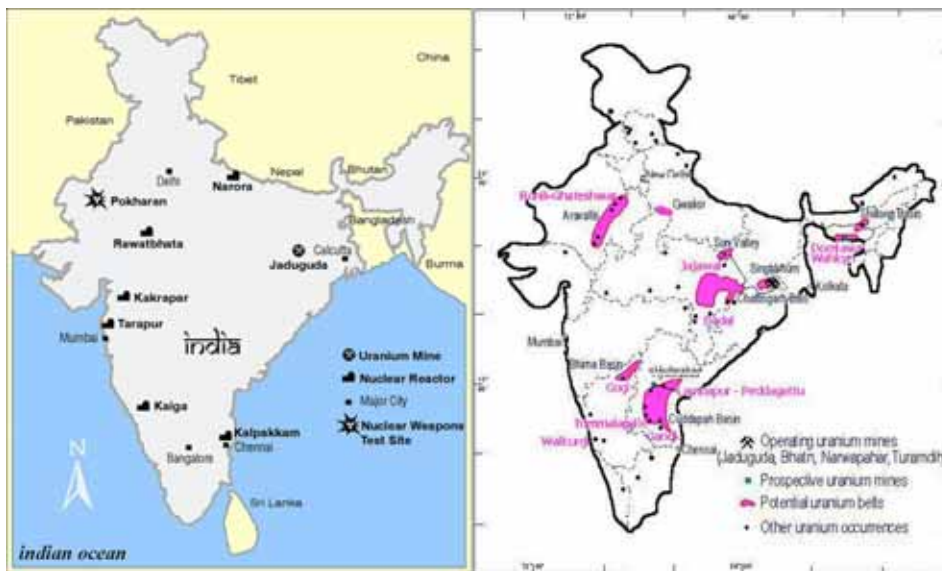


Рис. 93. Индия: компоненты ядерной индустрии (слева) и урановые месторождения (справа).

12.2.4 Азия

Индия

Общие запасы урана Индии оцениваются в 94200 т U_3O_8 (обоснованных запасов, RAR 64429 т U_3O_8 , предполагаемые ресурсы, EAR-I, 29770 т U_3O_8). Систематическая георазведка урана в этой стране не проводилась, поэтому ожидается, что в Индии урана намного больше, чем указывается в современных официальных сводках. В настоящее время разрабатывается только 45% этих известных месторождений, остальные 55% еще предстоит промышленно освоить.

Основные ресурсы урана сосредоточены в следующих провинциях Индии.

(1) Singhbhum урановая провинция в Восточном регионе. Месторождения: Jaduguda, Narwapahar, Turamdih и Bagjata разрабатываются. Другие - Mohuldih, Nandup, Rajgaon, и Garadih ещё нет. Все они относятся к жилистому (vein) типу. (2) Mahadek урановая провинция в Северо-восточном регионе. Меловое формирование Mahadek формация в Meghalaya - самое большое месторождение урана в песчаниках Индии – находится у Domiasiat (KPM deposit) в районе западных West Khasi Hills. Аналогичное месторождение есть в Wahkyn. (3) Cuddapah урановая провинция в Южном и Юго-Центральном регионах. Месторождение типа несогласия протерозоя находится у Lambapur-Peddagattu в области Nalgonda district, штат Андхра-Прадеш. Cuddapah бассейн – уникальное стратифицированное месторождение, связанное с кремниевым dolostone у Tummalapalle в Cuddapah области, штат Андхра-Прадеш.

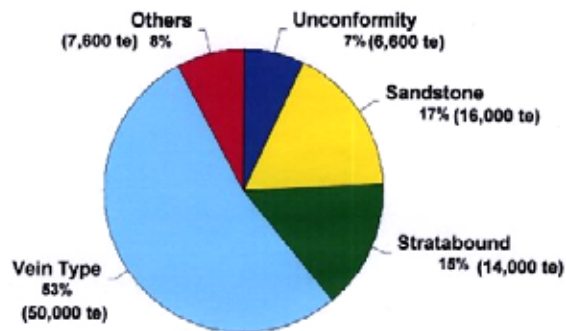


Рис. 94. Распространённость различных типов урановых руд Индии.

В настоящее время известны следующие месторождения урана в Индии: Jaduguda (Jharkhand) (0.04% U), Bhatin (Jharkhand), Narwapahar (Jharkhand) (0.05% U), Turamdih (Jharkhand), Turamdih (0.034% U), Bandugurang (Jharkhand), Baghjanta (Jharkhand), Mohuldih (Jharkhand), Rakha, Surda и Mosaboni Uranium Recovery Plants (Jharkhand) (запасы 6615 т U, 0.0085% U (уран – побочный продукт добычи меди), Kylleng-Pyndemsohiong-Mawthabah (область West Khasi Hills, Meghalaya), запасы 7819 т U, 0.085% U, Lambapur-Peddagattu (область Nalgonda, штат Andhra Pradesh), запасы 5900 т U, 0.044% U, Pulivendula (область Cuddappah, Andhra Pradesh), 0.039% U, Gogi (область Gulbarga, Karnataka), Rohil - Ghateswar (область Sikar, Rajasthan), Bodal (область Rajnandagaon, Chhattisgarh).



Рис. 95. Рудник и обогатительная фабрика Jaduguda (Индия).

Есть четыре перспективных месторождения урана в Индии: район Singhbhum (Бихар), Западные холмы Khasi West Khasi hills (Meghalaya) (Мегхалая), область Бассейна Bhima (район Gulbarga Karnataka Карнатаки), и района Nalgonda (Андхра-Прадеш). Рудник Jaduguda, районе Singhbhum, Бихар, эксплуатируется с 1962. Работают и рудники Bhatin и Nagwarahar. Руду с этих трех месторождений перерабатывают на обогатительной фабрике в Jaduguda в области Singhbhum, выход примерно 300 тU/г



Рис. 96. Производство диураната магния на обогатительной фабрике Jaduguda (восточный Jharkhand, северо-восток Индии).

Рудник Jaduguda (в переводе – роща деревьев касторового масла) – самая старая урановая шахта Индии - эксплуатируется UCIL с 1968 (месторождение обнаружено в 1951). Шахты Bhatin находятся от него в нескольких километрах. Рудное тело в Jaduguda простирается до глубин 800 м, а может быть и глубже. Шахта имеет два горизонта: один на 315 м, второй - на 640 м. Планируется организовать третий – ещё более глубокий горизонт (на глубине порядка 900 м). На обогатительной фабрике Jaduguda уран извлекается из руды гидрометаллургическим способом. После трех стадий дробления, сокрушенная руда подвергается двум стадиям влажного помола. Пульпу подают на выщелачивание. Обогащённый щёлок фильтруют, очищают и концентрируют с методом ионно-обменной хроматографии. Затем уран осаждают в виде диураната магния. Продукт отжимают, фильтруют, сушат, упаковывают в контейнеры. Это утолщено, вымыто, фильтровано, высушено и упаковано в барабаны и перевезено на Комплекс Ядерного топлива (НФК) в Хайдарабаде для дальнейшей переработки в ядерное топливо (для тяжёловодных атомных реакторов).

Крупнейшие месторождения урана в Индии находятся в штате Андхра-Прадеш на юге страны, Чхаттисгархе и Джаркханде - на востоке и Раджастане - на западе и в северо-восточных штатах. Добычу урана в Индии спорадически ведёт «Урановая корпорация» на трёх месторождениях, ежегодная добыча 1 тыс 680 тU. Четвертое месторождение Турамди в штате Джаркханд на востоке страны подготовлено к эксплуатации, возможная производительность 750 тU/г. Месторождение урана в окрестностях Хайдарабада в штате Андхра Прадеш в районе Налгонда в 160 километрах от столицы штата пока не функционирует - оно расположено в центре природного заказника имени Раджива Ганди, одного из немногих мест естественного обитания тигра. Индия является единственной страной, производящей ядерное топливо из руды низкого качества: содержание U_3O_8 на месторождении «Джагуда» составляет 0,06%, на «Турамдих» - 0,04%, на «Нарвапахар» - 0,05%, КРМ в штате Мегхалая - 0,08 – 0,01%, в то время как на недавно открытом месторождении в Раджастане оно доходит до 1,65%. В 2007 руда с высокой концентрацией урана и тория обнаружена высоко в Гималаях в штате Джамму и Кашмир, содержание U_3O_8 в некоторых пробах 5,36% (в среднем по Индии 0,1%).

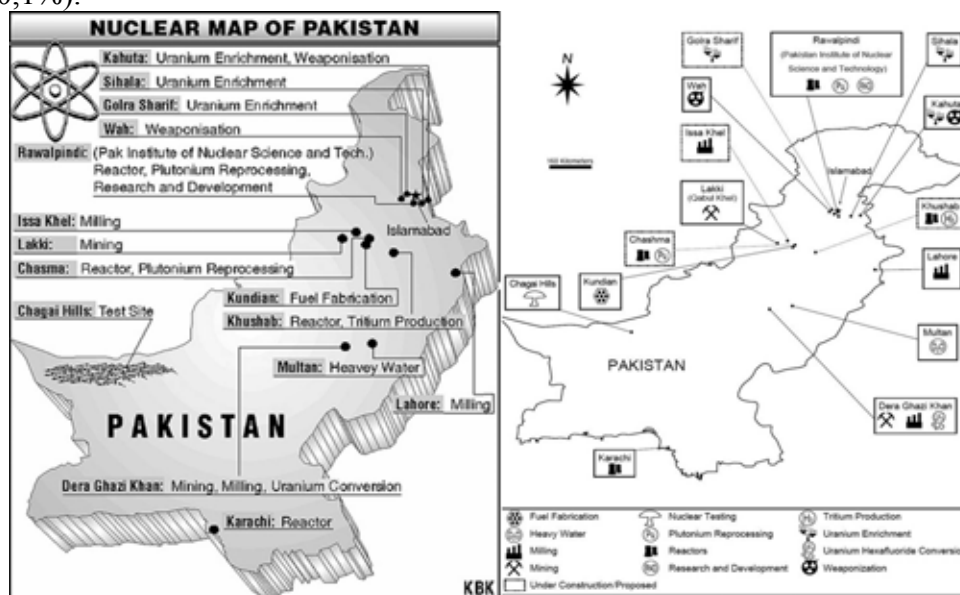


Рис. 97. Компоненты ядерной индустрии на карте Пакистана.

Пакистан

Месторождений урана в Пакистане мало, запасы в них небольшие, а руды бедные. Правда всеобщая разведка на уран здесь не проводилась и открытие новых месторождений не исключено, особенно в провинции Пенджаб. Комиссия по атомной энергии Пакистана (РАЕС) насчитала 1000 участков с геологическими характеристиками, благоприятными с точки зрения наличия урана. На четырех из них уже ведется добыча. Из

144 потенциальных месторождений урана 9 признаны высокоперспективными. Перспективными месторождениями являются: Tumman Leghari, South Punjab, Baghalchur, Dera Ghazi Khan, Issa Khel/Kubul Kel (рудник и обогатительная фабрика), Miniawali District, Shanawah Deposit, Karak, NWFP (0.04% U), Wahi Pandi, Karunuk (Sehwan), Rehman Dhora (Aamri) и Kirthar Range, Sindh. Урановый рудник и обогатительная фабрика Baghalchar способны производить до 30 т жёлтого кека в год. Хотя шахта Baghalchar сейчас выдаёт до 23 тU в год, запасы её близки к исчерпанию. Рудник Qabul Khel около Lakki на северо-западе провинции Frontier призван снабжать Пакистан ураном после закрытия Baghalchar. Проектируемая обогатительная фабрика Issa Khel недалеко от Mianwali области Punjab будет располагаться недалеко от железной дороги, связывающей её с рудником Qabul Khel. В настоящее время проводится георазведка месторождений Nangar Ani, Khura-Murghan Zai и Pitok-Sori Gorakh, все в провинции Dera Ghazi Khan.

Ирак

В Ираке урановая руда добывается на руднике Akashat mine и перерабатывается на обогатительной фабрике Al Qaim uranium.

Иран



Рис. 98. Карта минеральных ресурсов и индустрии Ирана.

На территории Ирана находится 1400 месторождений урановой руды (данные радиационной аэроразведки). Месторождения располагаются в районе Саганд (около г. Йезд в центре Иран), а также г. Бендер-Аббас на юге страны. Иран обладает достаточными запасами урана, чтобы в ближайшие годы не беспокоиться об обеспечении своих АЭС ядерным топливом.



(до степеней порядка 5% по ^{235}U) обогащается на заводе РФЕР в Натанзе, при этом используется гексафторид урана (довольно низкого качества) производимый на заводе UCF в Исфахане.

Афганистан

Недавно на территории Афганистана в районе Kohistan на севере провинции Faryab обнаружена урановая руда хорошего качества. Подробности не известны.

Саудовская Аравия

В Саудовской Аравии уран добывается в качестве побочного продукта на тантал-ниобиевом руднике Ghurayyah (запасы 45,700 т U (inferred), содержание 0.012 % U).

Турция



Рис. 99 Карта минеральных ресурсов Турции (включая месторождения урана и тория).

В Турции есть достаточно крупные месторождения урана: район Manisa-Salihli-Köprübasi, запасы 2852 т U (4 месторождения), содержание 0.04% U, Usak-Esme-Fakili, запасы 490 т U, содержание 0.042% U, Aydin-Soke-Koçarli (Küçükçavdar), запасы 480 т U, содержание 0.042% U, Demirtepe, запасы 1729 т U, содержание 0.68% U, anakale-Ayvaik-Ruukkuyu, pfgcs 250 т U, содержание 0,08%U, Giresum-Sebinkarahsar, запасы 300 тU, содержание 0,04%U, Yozgat-Sorgun, запасы 3850 тU, содержание 0.085% U – всего порядка 8400 т U₃O₈. Для сравнения – запасы диоксида тория 380000 т, при содержании ThO₂ 0,21%.

Мьянма (Бирма)

На территории этой страны имеется как минимум пять месторождений урана – Магуэ (Magway) и Таунвингуи (Taungwingui) в административной области Магуэ (содержания U₃O₈ в рудах – 0,001-0,560% и 0,001-0,110% соответственно), Кьяукпхигон (Kyaukphygon) и Паонпьян (Paongpyin) в округе Могок (Mogok) административной области Мандалай (0,0015-0,055% и 0,0061-0,0068%) и Кьяуксин (Kyauksin) в национальной области Ракхайн (0,0020-0,0052%). Руды бедные и их переработка сейчас не рентабельна.

В 2001 российские геологи совместно с бирманскими военными проводили поиски урана в Кая, однако работы запретила Национальная политическая партия. В 2007 открыто месторождение в районе г.Моенпуйн в национальной области Качин, к юго-западу от г. Taunggyi в области Шан, а также недалеко от г. Moulmein в области Мон. В Мьянме разрабатывают два урановых месторождения. Пробная добыча ведётся на четырёх участках в Качин и Шан. Урановые руды, добытые на месторождении Моэньин в области Качин и на одном из месторождений в округе Могок административной области Мандалай, отправляются на предприятие Thabeikkyin в области Иравади, расположенное в 100 км севернее г.Мандалай, где производится «желтый кек». Продукция экспортируется в Иран и используется в бартерных сделках с Северной Кореей. Урановая лаборатория расположена в городке Алер, в окрестностях города Найпидо (новая столица Бирмы/Мьянмы). В 2007 подписано соглашение с Россией о строительстве исследовательского реактора мощностью 10 МВт (Эл) в Центральной Мьянме, у г.Магуэ. За последние годы более трёхсот граждан Мьянмы стажировались в области атомной энергетики в России.

Вьетнам

Вьетнам располагает небольшими запасами урана. Месторождения мелкие, с низким содержанием урана. Вероятность обнаружения крупных и средних месторождений невелика. Добыча урана во Вьетнаме не ведётся и не велась. Начиная с 1978 во Вьетнаме ведутся систематические поиски урановых объектов, включающие радиометрическое картирование и горно-буровые работы на выявленных аномалиях и рудопроявлениях урана.

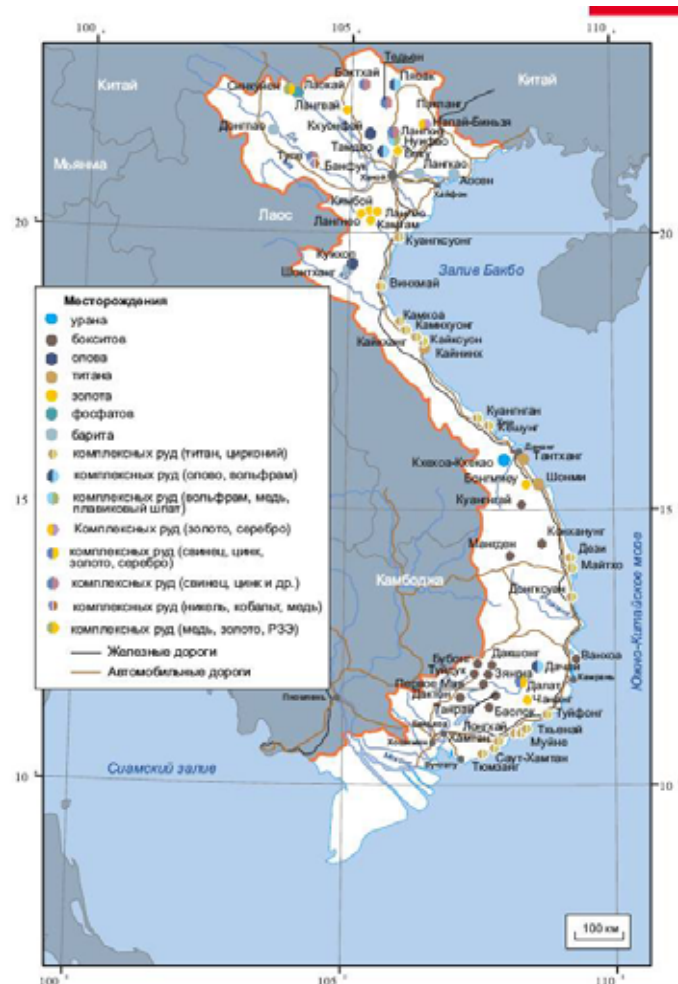


Рис. 100. Природные ископаемые Вьетнама.

По официальным данным на 1.01.2005 запасы урана Вьетнама стоимостной категории менее 130 дол./кг оцениваются в 8581 т, из них подтверждённые запасы категорий В+С1 составляют 1337 т, предварительно оцененные запасы категории С2 – 7244 т. Запасы урана рассредоточены по мелким месторождениям, расположенным в центральной части Вьетнама, на площади Нонгшонг (Nong Song) (уран приурочен к песчаникам) и на севере Вьетнама, на площади Намсе (Nam Xe), где уран находится в ассоциации с редкоземельными элементами в мраморах. Содержания урана на месторождениях низкие (0,05-0,003%). Наиболее крупное месторождение – Кхехоа-Кхекао (Khe Hoa-Khe Cao), его запасы оцениваются в 6744 т при среднем содержании урана в руде 0,05%. Запасы остальных месторождений не превышают нескольких сотен тонн. Прогнозные ресурсы урана категории Р1 оцениваются в 7,86 тыс.т; они приурочены в основном к урановому проявлению Табхинг (Tabhing) в пределах площади Нонгшонг. Во Вьетнаме есть месторождения урана в северо-западном и центральном регионах страны: Khe Hoa-Khe Cao, Nong Son бассейн, провинция Quang Nam 6744 тU (Inferred), An Diem отложение, бассейн Нонг Сон (Nong Son), центральная провинция Куанг Нам (Quang Nam), запасы 500 т U (Inferred)), содержание 0.034% U.

Китай

Запасы урана в Китае оцениваются как 1.7% мировых. В период 1962-65 в Китае вели добычу урана на восьми урановых месторождениях. Старейший урановый рудник Hunan Chenxian в провинции Hunan Province открыт в 1958. Известен в мире оригинальностью конструкций подземных выработок – это самая большая подземная шахта Китая.

Китай традиционно сосредотачивает урановую промышленность вблизи урановых рудников. Раньше базы горной промышленности урана и металлургии располагались в провинциях Гуандуне, Цзянси и Хунани. Сейчас они развиваются в северо-западном и северном Китае. Существуют большие возможности по увеличению добычи урана в бассейне Yili, Xinjiang, где производительность рудника, использующего метод скважинного выщелачивания может достигнуть 400 тU/г. Новые центры производства были открыты в Yining (in-situ выщелачивание), Lantian, кучное выщелачивание, и рудник Бэньси (Benxi).

Согласно Китайской Национальной Ядерной Корпорации, с 1954 Китай нашёл месторождения урана, на которых можно разместить более 200 рудников. Запасы составляют 57000 тонн ресурсов урана на юге страны, тогда как на северо-западе разведка продолжается. Новые месторождения урана были недавно обнаружены во Внутренней Монголии и в Области Xinjiang. МАГАТЭ оценивает ресурсы урана в 64000 т.

В Китае к объектам урановой индустрии относятся: обогатительная фабрика Hengyang провинция Hunan, рудник Chenxian, провинция Hunan Province, запасы 5000 тU, 712 урановый рудник, провинция

Hangjian, Fuzhou Hangjian, провинция Fujian, Tengchong (ISL), провинция Yunnan, запасы 6000 тU, месторождение Yili, автономная область Xinjiang, запасы 13000 т U, месторождение Shihongtan, автономная область Xinjiang, запасы 3000 т U, рудник Yining (ISL), автономная область Xinjiang, Chongyi, Shaanxi провинция, рудник Lantian, провинция Shaanxi, запасы 2000 тU, поле Qinglong field, провинция Liaoning, запасы 8000 тU, содержание 0.34% U, меторождение Zaohuohao, автономная область Внутренняя Монголия, запасы 5000 тU, месторождение Chanziping, автономная область Guangxi, запасы 5000 тU, поле Xiangshan, провинция Jiangxi, запасы 26000 тU, поле Xiazhuang, провинция Guangdong, запасы 12000 тU, Guyuan, провинция Hebei, Benxi, Fuzhou, Hangjian, Lantian, Tengchong, и др.

Табл. 42. Урановые рудники Китая.

Название	Местонахождение	Комментарий
Anshun	Guizhou Province	
Baimadong	Guizhou Province	Closed uranium mining and ore processing facility; 40 tons per year capacity; start up: 1965; closed: 1989
Benxi		Plans to use "trackless mining" and heap leaching following acid curing.
Chanziping	Guangxi Province	
Chenxian	Hunan Province	China's first uranium mine; Soviet-designed; partially operational in September 1960; began full production in September 1962; uses shrinkage stopping mining technique; Soviet-designed and equipped magnetic separator facility was built near the mine
Chenzhou	Hunan Province	
Chongyi		
Daladi	Xinjiang Province	
Dapu	Hengshan County, Hunan Province	One of China's first uranium mines; Soviet-designed
Dianxi	Yunnan Province	
Dongkeng	Hunan/Jiangxi Provinces	
Fuzhou	Fuzhou (Hengjian), Jiangxi Province	One of China's two significant mining and metallurgical sites; also the site of the Hengjian uranium ore processing facility; used radiometric sorting starting in the 1980s
Guidong	Guangdong Province	
Hengshan	Hunan Province	
Hengyang	Hunan Province	Uranium mining and ore processing facility
Jianchang	Liaoning Province	
Kaiyang	Guizhou Province	
Kashi	Xinjiang Province	
Lanhe	Hunan/Jiangxi Provinces	
Lantian	Shaanxi Province	One of China's main uranium production centers; estimated capacity of 100 tons of U per year, but currently operating at about 30 tons per year; uses heap leaching

Lianxian	Lianxian, Guangdong Province	Opened in 1963
Linxian	Linxian, Hunan Province	Began trial extraction in April 1962
Menqikuer	Xinjiang Province	
Quzhou	Zhejiang Province	Has used "trackless mining" since the 1980s
Renhua		Plans to use "trackless mining"
Shangrao	Shangrao, Jiangxi Province	Soviet-designed; also location of hydrometallurgical plant for uranium extraction similar to the plant at Hengyang
Tenchong		
Xiangshan	Zhejiang Province	
Xunwu	Jiangxi Province	
Yili Basin	Xinjiang	Uranium reserve base
Yining	Xinjiang Province	In-situ leaching facility; closed uranium mining and ore processing facility
Zolge	Sichuan Province	

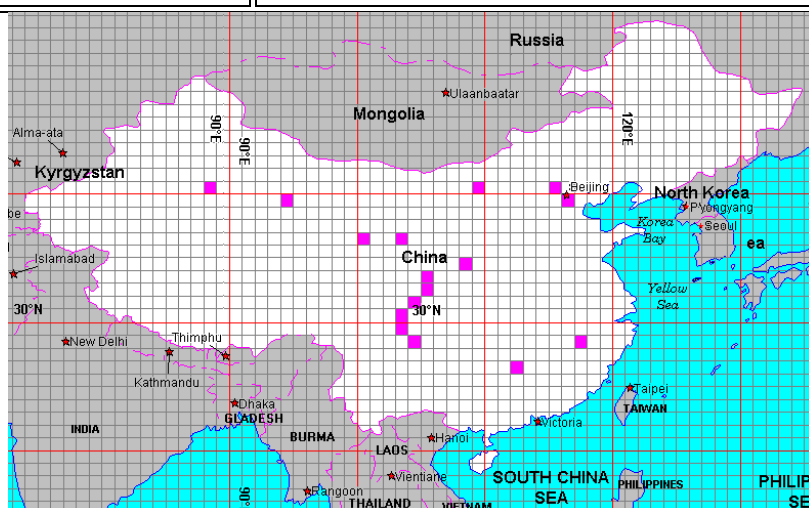


Рис. 101. Ядерные объекты в Китае.

В 2007 в списке урановых рудников числились (9 работали): Fuzhou- 300 т/г, Chongyi- 120 т/г, Yining- 200 т/г, Lantian- 100 т/г, Benxi- 120 т/г, Quinglong field- 8000 за срок работы, Tengchong (ISL)- 6,000 за срок работы, Chenxian mine- 5000 за срок работы, 712 Uranium Mine, Hengyang (в резерве) 500-100 т/г – разведка заканчивается: месторождения Yili, Shihongtan, Zaohuohao, Chanziping, Xiangshan field в провинции Jiangxi, Xiazhuang field в провинции. В 2008 в бассейне реки Или в северо-западном Синьцзян-Уйгурском автономном районе. Китайские геологи обнаружили первое по настоящему большое месторождение (запасы 10000 т) урановой руды в песчаниках, пригодное для добычи методом выщелачивания. В целом запасы урана, угля и связанных с ними полезных ископаемых в этом районе превышают 4 миллиарда тонн.

В Китае отрабатывается технология извлечения урана из выбросов угольных тепловых электростанций и отходов предприятий, производящих фосфорные удобрения. В Китае угольных тепловых и электрических станций больше, чем какой-либо другой стране мира. Горение концентрирует уран в 10-15 раз, так что его содержание в пепле выше, чем на некоторых месторождениях. При современных ценах выщелачивание урана из пепла или фосфатов, и превращение его в оксид урана становится экономически обоснованным. Возможно и получение урана из фосфорных удобрений.

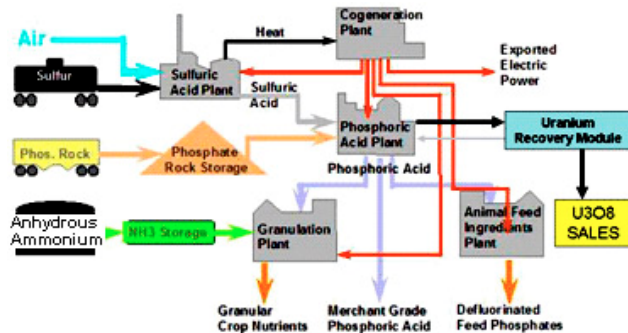


Рис. 102. Выделение урана на заводе по производству фосфорных удобрений (Китай).

Корея

В настоящее время запасы урансодержащих руд на территории Корейской народно-демократической республики (КНДР, Северная Корея) оцениваются в 26 миллионов тонн (более 15 тысяч тонн урана), из них 4 миллиона тонн - руды, пригодные для промышленной разработки. КНДР имеет несколько шахт по добыче урана, а также четыре производства по обогащению урановой руды. В Центре ядерных исследований в Ненбене находится завод по производству топливных элементов для газографитовых ядерных реакторов. На заводе осуществляется конверсия уранового концентрата (U_3O_8) в оксид урана (UO_2) и последующее изготовление металлического уранового топлива. Урановые рудники начали работу в начале 1960-х, и за 40 лет добыто 4 млн. тонн высококачественного уранового сырья.

Copyright © Center for Nonproliferation Studies
Monterey Institute of International Studies



Рис. 103. Некоторые предприятия урановой промышленности Северной Кореи.

Разрабатываются следующие месторождения: рудник Sunchon-Wolbingson, рудник Kusong, провинция Северный Pyongan, рудник Pyongsan, провинция Северный Hwanghae, рудник Sunchon, Южный Pyongan, рудник Unggi, месторождения Yongchun, Songhak-ri, Hoiryeong, месторождение (с 2007 – работающий рудник) Yongchun, Songhak-ri, Hoiryeong.

К урановой промышленности Северной Кореи относят следующие объекты: обогатительная фабрика Pakchon с шахтой неподалеку, обогатительная фабрика Pyongsan рядом с шахтой, Pyongyang Институт Ядерной Физики с лабораторией экстракции плутония, площадка Simpo Prospective для трёх проектируемых 635-МВт реакторов, Taechon A 200-МВт – строящийся реактор, Yongbyon A 5-МВт экспериментальный ядерный реактор, 50-МВт реактор до сих пор не укомплектованный ядерным топливом. В 2007-08 гг велась активная георазведка месторождения Сонханни, Йончхон. Были открыты не только урановые, но и молибденовые запасы. Сейчас 3-е Инженерное Подразделение Народной Армии занимается добычей урана в Синчхоне, Хванхэ-Намдо и Канвондо.

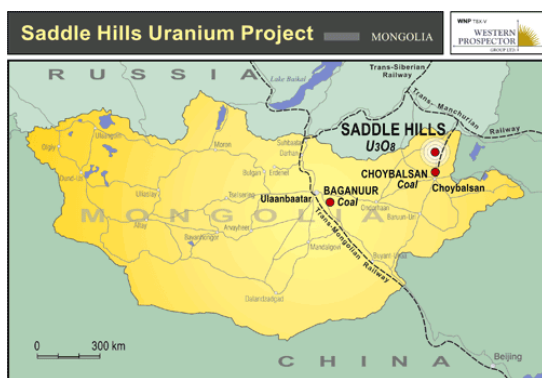
Собственные запасы урана **Южной Кореи** (Республика Корея) составляют 11800 т. Исходя из перспективных потребностей ведется разведка урановых месторождений как на своей территории, так и за рубежом (США, Канада, Габон). Одно время шахта в Квесан-гуне активно функционировала, то она сейчас закрыта по экономическим соображениям.

Япония

В настоящее время в Японии нет действующих урановых рудников. Ранее уран добывали на месторождении Ningyo-toge (добыто 87 т U). Сейчас в Японии действуют 55 энергетических атомных реакторов (третье место в мире). Проблемой атомной энергетики Японии является отсутствие собственных месторождений урана, что порождает зависимость экономики страны от импорта сырья. А это немалые объемы. Например, в 2007 Япония импортировала 8872 тонн природного урана. В 2004 96% этого импорта приходилось на 5 стран: Австралию, Канаду, Намибию, Нигер и США. Однако сегодня на одну из основных позиций среди стран-поставщиков природного урана в Японию выходит Казахстан.

Монголия

По запасам урана Монголия занимает одно из лидирующих мест в мире: вероятные запасы атомного топлива в стране составляют 1,4 млн т.



В Монголии разведка на уран началась сразу после окончания 2-ой мировой войны. Советскими геологами были открыты несколько месторождений урана, в основном легнитового типа. В 1960-х были обнаружены четыре ураноносных провинции: в Mongol-Priargun, Gobi-Tamsag, Hentei-Daur и в Северной Монголии. В том числе 6 месторождений урана, 100 урановых выявлений и 1400 аномалий с активным излучением и минералами. Позднее были открыты месторождения Dornod, Gurvanbulag и Mardai область в восточной Монголии, и Kharaat область в южной Монголии. Достоверные урановые ресурсы этих месторождений 62000 тон.

На сегодня в Монголии есть три месторождения с установленными запасами урановой руды: Мардай, Восточное и Гурван Булаг. Из них крупнейшее – Восточное месторождение с запасами в 56800 тонн. Ресурсы двух остальных месторождений вместе составляют 26 тысяч тонн. В 2007 обнаружено крупное месторождение урана в Южно-Восточном аймаке.

С точки зрения добычи урановой руды перспективными считаются два месторождения урана - Дорнодское и Гурванбулганское, на которых выполнены экономические расчеты и проведены исследования. Запасы урана составляют более 40 тысяч тонн. К концу 1998 на рудниках Дорнод и Гурван добыто 535 тU. В 2007 разрабатывалась группа месторождений Gurvan-Hairhan (Saihan), включающая: месторождение Hairhan - indicated resources 3036 tU, 0.064% U, inferred 1341 t U, 0.073% U, месторождение Haraat, inferred 2461 tU, 0,023%U, и группа месторождений Gurvanbulag, Saddle Hills Uranium Project: месторождение Gurvanbulag Центральный indicated resources 5231 tU, 0.19% U, inferred 3307 t U, 0.13% U, рудник Dornod вероятные ресурсы 18885 tU при содержании 0,1%U (indicated resources 24731 tU, 0.10% U, inferred 923 t U, 0.042% U). Кроме того, существуют такие месторождения, как Mardain Gol, запасы 1005 т, содержание 0.187% U, Nemer, запасы 2528 т, содержание 0.146% U, Ulaan Nuur, предполагаемые запасы 8462 т U, содержание 0.042% U. Перспективная урановая минерализация (0.03%-0.25%) найдена и в двух регионах: Gurvan Saikhan депрессия, Urt Tsav район и Восточное Гоби. Отметим, что добывать уран на месторождении Гурванбулаг гораздо сложнее, чем на месторождении Мардай, который также находится в аймаке Дорнод. Ажиотаж вокруг Оюу Толгой и Таван Толгой приводит к тому, что другие стратегические месторождения как Гурван Толгой отошли на второй план. В 1988-1992 в Дорнод аймаке в местности реки Мардай в экспериментальном порядке проводили добычу урана россияне, но затем эта работа была оставлена, т.к. цены на уран не покрывали расходов на его добычу. Рудник Мардай выдавал 195 т ежегодно. Месторождение Gurvanbulag имеет ресурс 22679160 фунтов при содержании 0.245% и дополнительные 19183616 фунтов при содержании 0.135%

Реально функционирующим рудником Монголии является Дорнод, расположенный в 120 км к северу от Чойбалсана (область Дорнод, северо-восточная Монголия). Его запасы 40128000 фунтов при содержании 0.118%, 31664000 фунтов, при содержании 0.177% и 26349000 фунтов при содержании 0.236%. Добыча здесь началась в 1989 и ведётся карьерным способом. В области площадью в 20 км² находится 13 рудных тел, имеющих коммерческое значение. Разрабатывались они структурами Минатома. Карьер рудника № 2 пущен в эксплуатацию 1988. Первоначальная мощность 460 тU/г. В 1988 - 1995, урановая руда отправлялась в Краснокаменск на обогатительную фабрику. В марте 1995 отгрузку руды прекратили, хотя добыча продолжалась до конца 1996. Производство урана в это время составляло 860 тU₃O₈ в год. Кроме открытого карьера, на том же месторождении был построен подземный рудник №7. Основной пласт руды представляет собой единый блок толщиной 30 м. Для его разработки были прорыты три шахтных ствола и штреки общей длиной 33 км. С 1995 добычу ведёт Центрально-азиатская урановая компания, Central Asian Uranium Co. Ltd, собственниками которой являются Khan Resources Inc., Канада (58%), приаргунская горнодобывающая и химическая компания. Priargunskiy Mining and Chemical Enterprise, Россия - 21% и Mongol Erdene Holding Company (государственная собственность Монголии) - 21%.

С 1997 на руднике №1 было добыто 230000 тон руды. Расширение карьера с запасами на 380 тU позволит добывать ежегодно 6 миллионов тонн руды. Эксплуатация карьера рассчитана на 7 лет. Первые 2 года будет перерабатываться руда с 0.15% U₃O₈, а в заключительные 5 лет руда с 0.1% U₃O₈. Планируется постройка завода по выщелачиванию, который будет поставлять на очистку в Приангурск жёлтый кек. На подземной шахте планируется за 10 лет добыть 770 тU, при среднем содержании U₃O₈ 0,359%. Сортировка руды осуществляется радиометрическим методом. В 1988 карьер выдал 97, а в 1994 - 144 тU, при содержании руды 0,1%U₃O₈.

Казахстан

Казахстан обладает большими запасами урана. Запасы урановых месторождений этой страны составляют 1,5 млн. тонн, из которых 1,3 тонны урана пригодны для извлечения методом скважинно-подземного выщелачивания. По добыче урана Казахстан находится на 3-ем месте в мире.

Республика в 80-х годах в составе бывшего СССР добывала 4,5-5,0 тыс. тонн урана в год (годовая добыча урана в СССР составляла 13 тыс. тонн). Добыча велась всеми способами - шахтным, карьерным и скважинного выщелачивания - 12 рудоуправлений в составе 4-х комбинатов. Запасы урана на территории республики составляют 900 тыс. тонн и, что важно, из них 600 тыс. тонн пригодны под подземное выщелачивание. По стоимостной категории ресурсы подземного выщелачивания относятся к низкой группе - менее 34 дол. США за 1 кг. Отдельные объекты Казахстана являются уникальными, т.к. в них сосредоточены сотни тыс. тонн урана в компактных и богатых для способа скважинного выщелачивания рудах, например, месторождения Инкай, Мынкудук, Харасан. С середины 90-х годов вся добыча в республике осуществляется только методом подземного выщелачивания. В настоящее время эксплуатируется 5 месторождений: Уванас, Восточный Мынкудук, Канжуган, Северный и Южный Карамурун с годовым объёмом добычи порядка 2 тыс. т., оставшиеся в недрах суммарные запасы этих месторождений составляют 80 тыс. т.

Всего на территории Казахстана известно 129 месторождений и рудопроявлений урана. Месторождения урана объединены в шесть урановых провинций (Прибалхашская, Прикаспийская, Илийская, Северо-Казахстанская, Сырдарьинская, Шу-Сарысузская). Запасы и ресурсы шести провинций составляют 1690 тыс. тонн урана. Из них около 1,2 млн. тонн пригодно для добычи способом подземного выщелачивания, то есть способом наиболее дешевым и щадящим по отношению к окружающей природной среде.

Добычу ведёт НАК 'Казатомпром' (но есть и совместные предприятия с фирмами с фирмами Камеко и Кожема, разрабатывающие отдельные части месторождений Инкай и Моинкум, на которые приходится около 200 тыс. т разведанных запасов урана). Стоимостная категория урана с этих объектов Казахстана низкая – до 34 дол. США за 1 кг. В 2005 в стране добыто 4,3 тыс т урана (третье место в мире). Руководство «Казатомпрома», входящего в тройку крупнейших компании мира по добыче урана, ставит задачу довести добычу к 2010 до 15 т тонн в год и выйти на первое место в мире по объемам добычи урана. *(Этим планам, естественно, не суждено сбыться, но мечтать не вредно!)*



Рис. 104. Урановые месторождения Казахстана.

Таким образом, вклад Казахстана в мировую добычу достигнет порядка 27 тысяч тонн в год в 2015 году и сохранится на этом уровне до 2050 года. В процессе реализации Программы до 2050 планируется добыть примерно 1200 тысяч тонн урана. На ближайшее время намечен пуск 8 новых урановых рудников. Самый крупный из них Инкай, его проектная мощность – 4 тысячи тонн урана в год. Кайнарский участок сравнительно небольшой - 300 тонн урана в год. На 2009 на базе Ульбинского металлургического завода намечено строительство завода по производству тепловыделяющих сборок. В настоящее время промышленная добыча ведется на 9 месторождениях, расположенных в Шу-Сарысузской, Сырдарьинской урановых провинциях (по технологии подземного выщелачивания) и Северо-Казахстанской (традиционным шахтным способом). В 2006 начал функционировать рудник «Восточный Мынкудук» в Южно-Казахстанской области, подземное выщелачивание, производительность 1000 тонн в год. Общие запасы месторождения 22000 тонн урана.

Согласно международным источникам в Казахстане имеются следующие месторождения урана и урановые рудники:

Akdal mine, область Chu-Sarysu

	Reserves		Resources		
	proven	probable	measured	indicated	inferred
Запасы:	2,458 t U	8,242 t U		11,690 t U	6,020 t U
Руда:	0.057% U	0.057% U		0.057% U	0.062% U

Inkay project (ISL), Chu-Sarysu district

2006	Reserves		Resources		
	proven	probable	measured	indicated	inferred
Запасы:	13,615 t U	30,385 t U		5,462 t U	103,077 t U
Руда:	0.059% U	0.051% U		0.051% U	0.042% U

Северо-Казахстанский проект, Сыр-Дарьинская область

	Reserves		Resources		
	proven	probable	measured	indicated	inferred
Запасы				5,301 t U	29,051 t U
Руда				0.2% U	0.095% U

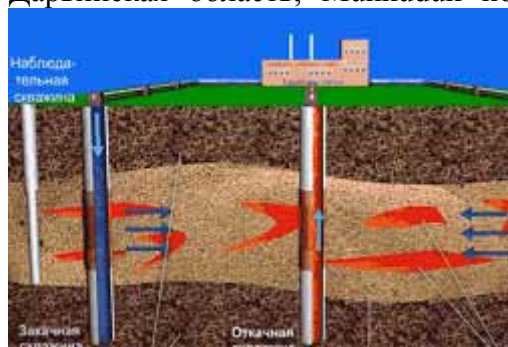
Muyunkum (Moynkum, Moinkum) mine (ISL), Chu-Sarysu district

2005	Reserves		Resources		
	proven	probable	measured	indicated	inferred
Запасы	3,140 t U	11,319 t U			1,210 t U
Содержание	0.06% U	0.06% U			0.06% U

Tortkuduk project

2005	Reserves		Resources		
	proven	probable	measured	indicated	inferred
Запасы		14,202 t U			10,937 t U
Содержание		0.06% U			0.06% U

Перспективными месторождениями урана являются также: Южно Inkay проект, область Chu-Sarysu, запасы 16720 тU (inferred), содержание 0.043% U, месторождение Будёновское, Chu-Sarysu область, рудник Kandjungan, Chu-Sarysu область, месторождение Казахстан 1, запасы 49000 тU, содержание 0.035% U, месторождение Западный Мынкудук, запасы 18000 тU, Целинный проект, Степногорск, Кокчетавская область, рудник Uvanas, Chu-Sarysu область, Заречное проект, Сыр-Дарьинская область, запасы 14500 т U (доказанные), 4,500 т U (вероятные), содержание 0.10% - 0.11%, Irkol проект, Сыр-Дарьинская область, Korsan проект, Кузыл-Орда, запасы 60000 т U, Месторождение Kharasan 2, Рудник Karamurun mine, Сыр-Дарьинская область, Munkuduk пороект, Chu-Sarysu область. Запасы урана на месторождении Корсан составляют 60 тыс. тонн. Начато строительство уранового конверсионного предприятия на базе Ульбинского металлургического завода, которое будет производить газообразный гексафторид урана из закиси-окиси добываемого в Казахстане природного урана для последующей отправки его на обогащение в Россию. Самостоятельно обогащать уран по международным обязательствам Казахстану нельзя. Стоятся рудники подземного выщелачивания с производительностью 1000 и 2000 тонн: Центральный Мынкудук (2000 тонн), Южный Инкай (2000 тонн), Ирколь (750 тонн), Харасан (2000 тонн); в 2008 году: Западный Мынкудук (1000 тонн), Буденовское (1000 тонн).



1-ая очередь российско-казахстанско-киргизского СП по добыче природного урана "Заречное" (юг Казахстана), левобережье реки Сыр-Дарья в 50 км к западу от райцентра Шаульдер, открыта в конце 2006. Месторождение "Заречное" осваивается высокотехнологичным методом скважинного подземного выщелачивания, который наиболее эффективен с точки зрения экологии, поскольку исключает накопление отвалов. Планируется, что в 2009 предприятие выйдет на мощность - на 1 тыс т урана. В СП "Заречное" 49,33% акций принадлежат российскому ОАО "Техснабэкспорт", такая же доля у казахстанского АО "Казатомпром", по 0,67% акций принадлежит также российскому ОАО "Атомредметзолото" и киргизскому Карабалтинскому горнорудному комбинату. Помимо Заречного, запасы которого вместе с участком Южное Заречное составляют более 50 тыс. тонн урана, к 2010 намечен ввод самого крупного месторождения,

Буденовского, с запасами в 280 тыс. тонн. Ежегодно на Заречном ожидается добыча 2 тыс. тонн урана, на Буденовском – 3 тыс. Уран с месторождений планируется поставлять в Россию.

Узбекистан



По данным МАГАТЭ, Узбекистан стоит на седьмом месте в мире по запасам урана и на пятом по его добыче. В стране разведано 40 месторождений с запасами урана, основу которых составляют 27 месторождений. По данным информационного центра Государственного комитета по геологии и минеральным ресурсам страны, разведанные и оцененные запасы урана, составляют 185,8 тыс. тонн, из которых 114 тыс. т могут быть отработаны способом подземного выщелачивания. Такие запасы обеспечивают устойчивую добычу урана в течение 50-60 лет. Есть и недоразведанные ресурсы порядка 240 тыс. т, из которых 190 тыс. т относится к 'песчаниковому' типу. С 1995 г. на территории

Узбекистана была прекращена добыча открытым и шахтным способами и в настоящее время эксплуатирует способом подземного выщелачивания месторождения Учкудук, Сугралы, Северный и Южный Букинай, Айленды, Бешкак, Кетменчи и Сабырсай. Запасы их составляют 30% от общих запасов месторождений 'песчаникового' типа. Объём добычи 2000 г. составил 2200 т, весь уран экспортируется. В течение ближайших 5-10 лет производство будет обеспечиваться за счёт находящихся в эксплуатации месторождений. Степень отработки их довольно значительна, и добыча не превысит 2300 т в год. Стоимостная категория урана с этих объектов низкая – до 34 дол. США за 1 кг. Увеличение производства возможно путем вовлечения в эксплуатацию новых месторождений: Бахалы, Мейлисай, Актау, Лявлякан, Терекузек, Вараджан, Северный Майзак, Агрон и Шарк. Но для их освоения необходимо создание также новых центров с законченным циклом переработки, что потребует значительных инвестиций. Всего по Узбекистану годовые объёмы к 2010 году по категориям стоимости могут достичь следующих значений

Категория Стоимости	US\$/кг U	Объём производства в 2010 году, тонн
Низкая	≤34	2300
Средняя 1-й группы	34 - 52	
Средняя 2-й группы	52 - 78	
Высокая	78 - 130	

Навоийский горно-металлургический комбинат ГП «НГМК» (г. Навои) - монопольный оператор по добыче, обогащению и экспорту урана в Узбекистане - имеет Северное рудоуправление, г. Учкудук, созданное в 1958 для добычи урановой руды открытым и подземным способами на базе Учкудукского месторождения золота и урана, Южное рудоуправление, г. Нурабад, Самаркандской области, созданное для освоения золото-уранового месторождения Сабирсай, рудоуправление-5, г. Зафаробад, Бухарская обл., созданное в 1971 для освоения Букинайской группы урановых месторождений методом подземного выщелачивания, рудоуправление-2, п. Красногорск, Паркетского района Ташкентской области, созданное в 1954 для освоения уранового месторождения Чаули (в настоящее время уран не добывается). Уран добывается на 27 месторождениях, находящихся в Кызылкумском регионе. Совокупные запасы в них оцениваются примерно в 55 тыс. тонн. В 2007 году добыча урана в Узбекистане составила 2,27 тыс. тонн. Республика весь произведенный малообогащенный уран поставляет на экспорт. К 2012 «Навоийский ГМК» планирует увеличить добычу урана в 1,5 раза, запустив семь новых месторождений и расширив производственные мощности.

Месторождение Джантуар обладает запасами 15000 т. U (50% - Корейская фирма, 50% Госкомгеология), месторождение Букинай (Ускудак) – 51016 т U (достоверные RAR) и 32386 т U (предполагаемые), месторождение Ауминза-Белтауское - 49778 т U (достоверные) и 90404 (предполагаемые), месторождение Зиаетдинское (Зафаробад) – 12595 т U (RAR) и 50141 (предполагаемые), Западно-Нуратинское – 51552 т U (RAR) и 46773 (предполагаемые). В пределах Западно-Кокпатасской рудной площади в Центральных Кызылкумах разведанные запасы урана составляют 185,8 тыс. т, из которых 138,8 тыс. т. – уран месторождений песчаникового типа, 47 тыс. т чёрносланцевого. Прогнозные ресурсы составляют 242,7 тыс. т., из которых 188,8 тыс. относятся к песчаниковому типу (возможна добыча методом подземного выщелачивания) и 53,9 тыс. т. – к чёрносланцевому (не отрабатываются, т.к. требуют существенных инвестиций). Совместно с Кореей и/или Японией планируется разработка месторождения Джантуар. В 2008 введён в эксплуатацию пусковой комплекс по добыче урана на месторождении «Северный Канмех».

Узбекистан готов допустить к разработке уранового месторождения Джантуар в Центральных Кызылкумах южнокорейского инвестора Korea Resources Corporation. Южнокорейский рынок способен

поглотить до 300 тонн урана ежегодно. Интерес проявила и Россия. ОАО «Техснабэкспорт» и ЗАО «Русбурмаш» планируют создать с узбекскими партнерами СП по разработке уранового месторождения Актау. Проектная мощность - 300 тонн урана ежегодно.

Киргизия

Впервые радиоактивные урановые минералы на территории Кыргызстана были обнаружены в горном обрамлении Ферганской долины в Тюя-Муюнском руднике, расположенном в северных предгорьях Алайского хребта, в 35 км к юго-западу от г. Ош. С давних времен этот рудник был известен местному населению и использовался для добычи медной руды. В средние века он активно разрабатывался китайцами. В период завоевания Туркестана царской Россией здесь были начаты поисково-разведочные работы. Именно в этот период предприниматель В.А. Спечев собрал в Тюя-Мууне образцы местных руд, среди которых оказались и урановые минералы. Эти образцы были завезены в Ташкент, а затем химиком из Геолкома Б.Г. Карповым переданы в 1900 в Горный институт Петрограда, где проф. И.А. Антипов нашел хальколит или медный уранит. В 1904 на этом месторождении и в его окрестностях горный инженер Х.И. Антунович начал разведочные работы, в том числе с применением алмазного бурения. С 1907 по 1913 Тюя-Муюнское уранованадиевое месторождение эксплуатировалось «Ферганским акционерным обществом для добычи редких металлов», имевшем в Петербурге завод для переработки этой руды. За время существования Ферганского общества было добыто 820 т руды, из них около 655 т вывезено в Петербург и переработано на препараты урана и ванадия, которые экспортировались в Германию. В период с 1908 по 1917 на Тюя-Муюнском руднике побывали академик В.И. Вернадский, геологи Д.И. Мушкетов, Д.В. Наливкин, В.Н. Вебер и Д.И. Щербаков. В 1914 была снаряжена Московская радиевая экспедиция, финансируемая промышленником П.П. Рябушинским. С началом первой мировой войны изучение радиоактивных минералов и руд на юге Кыргызстана почти прекратилось, хотя в 1915-1916 продолжались экспедиционные исследования под руководством В.И. Вернадского.

Лишь в 1923 эксплуатация Тюя-Муюнского месторождения, как единственного промышленного источника радия в России была продолжена. Запасы руды, подготовленные к добыче существующими выработками, были оценены экспедицией Государственного радиевого института в 5 тыс. тонн при содержании 1 г радия-металла в 250 - 300 т добытой руды. В 1923 рудник был передан для промышленной эксплуатации Объединению Бондюжских химических заводов, в составе которого под руководством И.Я. Башилова, разработавшего технологию извлечения радия из сложных тюямуюнских руд, был создан радиевый завод. Так была обеспечена сырьем зарождавшаяся советская радиевая промышленность. К 1924 - 1925 общее количество радия, полученного в СССР, уже было достаточным для практического применения. Одновременно разрабатывались способы выделения и добычи ванадия, урана и других элементов и методы их химического анализа. Анализы позволили выявить ценную особенность тюямуюнской руды - отсутствие в ней тория, что оказалось весьма важным для установления отечественного эталона радия. В 1928 организовано получение соединений урана и ванадия из тюямуюнской руды на московском заводе «Редэлем».



Отработка Тюямуюнского месторождения осуществлялась подземным способом и к моменту закрытия рудника глубина разработки превысила 220 м.



реки, были созданы первые в Кыргызстане предприятия по переработке добываемых в этом регионе урановых руд. Начало крупномасштабных поисково-разведочных работ на Майлуу-Суйской площади относится к 1945. Разведочными скважинами и глубокими штольнями, пройденными по всей площадке, был выявлен переход карнотитового оруденения в первичные богатые настуранчерниевые руды, непрерывной полосой протягивающиеся через Центральную синклинали. Масштабы Майлуу-Суйского месторождения многократно возросли, и оно определилось как крупный промышленно значимый объект с запасами урана свыше 10 тыс. т. В 1946 начинается промышленная эксплуатация Майлуу-Суйского месторождения и организован рудник № 1, действовавший до конца 1965. В 1947 - 1957 велась добыча руд в районе Центральной синклинали на базе рудника № 2. В 1949 на юго-востоке рудного поля буровыми скважинами было выявлено промышленное месторождение на участке Кульмен-Сай. Эксплуатационные работы осуществлялись здесь рудником № 6 вплоть до 1962. Урановое оруденение северного крыла Северной синклинали на участке Карагач, эксплуатировалось в 1946-1953 гг. рудником № 3. После консервации этого рудника юго-западнее отработанной площади был выявлен буровыми скважинами и разведан в 1958 - 1961 участок Бедре-Сай, на базе которого возобновил свою работу рудник № 3, действовавший вплоть до 1968. Наряду с Майлуу-Суйским месторождением в 1946 была начата эксплуатационная добыча урановых руд в пос. Шекафтар, расположенном на южных отрогах Чаткальского хребта, в 6 км южнее поселка Сумсар. Здесь вплоть до 1958 функционировал рудник № 1 - филиал предприятия п/я № 200, расположенного в г. Майлуу-Суу. Добыча руды осуществлялась подземным способом на шести шахтах, самая глубокая из которых (шахта № 6) достигла глубины 260 м. Кроме того, эксплуатационная добыча в небольших объемах велась на участках Кызыл-Джар, Шайдансай, Булганлык, Казанмазар, Чарвак, приуроченных, как и Майлуу-Суйское месторождение, к выходам известняков «морского палеогена», окаймляющего северный борт Ферганской долины.



Рис. 105. Тюя-Муюн, Ю. Киргизия. 1928 А.Е. Ферсман (в центре) и др.

Переработка урановых руд, добываемых в Майлуу-Суу, Шекафтаре и Кызыл-Джаре, осуществлялась в г. Майлуу-Суу, где были сооружены два гидрометаллургических предприятия, которые вместе с рудниками входили в состав Западного горно-химического комбината. На этих же предприятиях перерабатывались привозные урановые руды из Таджикистана (Табошар), Восточной Германии ("Висмут") и Чехословакии. В конце 60-х годов в связи с открытием и освоением новых крупных урановых месторождений на близлежащих территориях Таджикистана (Табошар) и Узбекистана (Янгиабат), а также в связи с достижением предельной по экономическим соображениям глубины отработки (500 м от поверхности) добыча руды на Майлуу-Суйском месторождении была свернута, рудники законсервированы, а объекты комбината перепрофилированы на выпуск промышленной продукции электротехнического назначения.



Таким образом, месторождения радиоактивных руд и минералов Кыргызстана около 100 лет служили сначала в качестве единственных источников радиевого и уранового сырья в дореволюционной России, а затем из руд этих месторождений был получен первый советский радий. Начиная с середины 50-х годов, Кыргызстан был крупнейшим производителем урана в бывшем Советском Союзе. Месторождение Майлуу-Суу и горно-химическое производство, размещенное здесь же, играли при этом важнейшую роль. Ежегодно в республике добывалось порядка 3000 тонн U_3O_8 .

В 1970-х разработки урана переместились в Узбекистан и Казахстан, где были обнаружены более дешёвые месторождения. Сейчас промышленной добычи урана в Киргизии не ведётся.

Между тем, в Киргизии существует несколько перспективных месторождений урана. Кызыл-Омпульская группа ураноториантовых россыпей расположена между городом Балыкчи и Кочкорским районом, в 12-16 км от железной дороги на абсолютных отметках от 1730-2000 метров в районе Орто-Токойского водохранилища. Рядом же находится урановое месторождение Кок-Мойнок. Разведанные и прогнозные запасы урана и тория составляют: урана - 20 тыс. т. и тория свыше - 50 тыс. т. Существует проект разработки месторождения Камушановское с установленными запасами 297 т U (0,031% U) и предполагаемыми 362 тU. Уран имеется на южном берегу озера Иссык-Куль, но более перспективны северные районы этого озера. Австралийская компания «Monitor Energy» получила лицензию на разведку урановых месторождений в северно-восточной части Республики Киргизия, под действие которой подпадает участок площадью 272 кв. км, расположенный к северу от озера Иссык-Куль. Перспективы развития урановой промышленности связаны с освоением разведанных рудных месторождений бассейна реки Сарыджаз и Кызыл-Омпульских уран-торианитовых россыпей. Запасы Сарыджазского месторождения составляют 8222 т (при среднем содержании урана-0.022%), Кызыл-Омпульских россыпей-3125 т урана с содержанием 0.032%. Перспективы на изучение уранового сырья инфильтрационного типа имеет Серафимовское месторождение в известковых глинах неогена.



Рис. 106. Общий вид рудничного поселка Тюя-Муюн и снежных цепей Алая (Ю. Киргизия). 1926.

В начале 50-х годов XX столетия геологи открыли в Кыргызстане Мин-Кушское, Каджи-Сайское, Майли-Сайское, Сумсаро-Шакафтарское урановые месторождения. На их базе был построен Кара-Балтинский горнорудный комбинат, который положил начало развитию атомной промышленности СССР, с 1955 по 1991 перерабатывал радиоактивное урановое сырьё.

Самым крупным в Кыргызстане промышленным предприятием по переработке урановых руд (одновременно с молибден- и золото-содержащими рудами) является Кара-Балтинский горнорудный комбинат (КГРК), включающий, гидрометаллургический завод (ГМЗ) по переработке урановых руд с хранилищем радиоактивных отходов производства. Этот производственный комплекс расположен в западной части Чуйской долины в г. Кара - Балта. С 1951 года комбинатом отработаны лигнитовые уран-угольные месторождения Джильское, Туракавак, Агулак и другие на севере республики. В советские времена комбинат также перерабатывал урановые руды некоторых месторождений Казахстана. Основными этапами переработки урановых руд на гидрометаллургическом заводе КГРК являются: радиометрическое обогащение, процессы химического разложения, последующего извлечения урана и очистки его от других радиоактивных и стабильных элементов. Для наиболее полного извлечения урана используется сернокислотное выщелачивание при повышенной температуре и давлении, с применением в качестве окислителя кислорода воздуха. В соответствии с используемой технологией твердые отходы производства в виде песков и илов, так же, как и жидкие, доставляются гидротранспортом на хвостохранилище (объём 37 млн. куб. метров) – говорят, самое большое в мире – возможный источник урана для комбината (Всего в Киргизии в хвостохранилищах заскладировано свыше 145 миллионов тонн радиоактивных отходов уранового производства).

Кара-Балтинский горнорудный комбинат около 40-лет (1955-1991г.г.) перерабатывал радиоактивное сырьё для нужд обороны и энергетики Советского Союза, за эти годы выпустил свыше 60 тыс. тонн урана и 15 тыс. тонн молибдена.

В 1991 комбинат был остановлен, но в 1994 начал работать, производя из казахстанской руды (месторождения Степное и Центральное) концентрат U_3O_8 . В 1999 производство составило 450 т U_3O_8 , т.е. 30-35% полной мощности комбината. С 2000 в рамках трёхсторонней кооперации (Кыргызстан, Казахстан и Россия) комбинат начал перерабатывать урановую руду с казахстанского месторождения Заречное (Южно-

Казахстанская обл.) и поставлять урановый концентрат в Россию. В 2007 российская компания «Ренова» (Виктор Вексельберг) выкупила 72,3% акций КГРК с целью перехода на российское сырье.

Таджикистан

В Советские времена Таджикистан был важным поставщиком урана. И сейчас по различным данным здесь сосредоточены 14-40% от общего количества мировых запасов. Геологоразведка выявила в Таджикистане, несколько уранорудных месторождений на севере, востоке и центре Таджикистана – это районы Моголтау-Карамазара, Гиссаро-Каратегина и Памира. Есть хорошие перспективы выявления новых промышленных месторождений, и особенно перспективной считают центральную зону, в которой советскими геологами открыто более 60 рудных полей и пять месторождений, которые необходимо дополнительно обследовать. Уникальным также является озеро Сасык-куль на Памире, где большое количество урана содержится в воде, что представляет огромное преимущество по сравнению со скальными залежами. Рудники Таджикистана сконцентрированы в Ферганской долине - это месторождения радиоактивных руд Тюямуюн (Киргизия), Табошар, Адрасман, Майлису и др. На их основе был заложен Ленинабадский комбинат - один из первенцев добычи урана в СССР (с 1990-го производственное объединение «Востокредмет» по добыче и переработке урановых руд Центральной Азии).



Рис. 107. Урановый рудник.

Постановлением ГКО от 15 мая 1945 г. № 8582сс/ов создан Горнохимический комбинат № 6 по добыче и переработке урановых руд на базе месторождений Средней Азии. Это был первый отечественный комбинат по добыче атомного сырья, его организация явилась началом создания сырьевой отрасли атомной промышленности. Первым директором Комбината был назначен полковник НКВД Б. Н. Чирков. В состав Комбината при его создании вошли рудник на базе месторождения Табошар, несколько геологических партий и Завод «В», переданные из Наркомцветмета СССР. Первоначально управление Комбината базировалось в г. Ленинабаде Таджикской ССР, а затем в г. Чкаловске, построенном на окраине г. Ленинабада для трудящихся Комбината. К середине 1946 г. на базе месторождений Табошар, Адрасман, Майлису, Уйгурсай, Тюямуюн было создано пять горнодобывающих предприятий, а в пос. Табошар и г. Ленинабаде построены два перерабатывающих завода. В 1947 г. непосредственно на горнодобывающих предприятиях были введены в эксплуатацию ещё четыре завода по переработке урановых руд: №1 в Табошарах, №2 в Адрасмане, №3 в Майлису, №5 на предприятии №14. С открытием в 1948-1949 гг. Краснохолмской экспедицией Первого главного геологоразведочного управления Министерства геологии СССР месторождений Алатаңыа и Каттасай в Приташкенском районе Уз. ССР сырьевая база Комбината расширилась. На базе Месторождений в 1951 г. было создано горнодобывающее предприятие №22. В 1952-1954 гг. геологами были выявлены урановые месторождения Чаули, Чаркасар-1, Чаркасар-2, Майликатин, Ризак, и Джекиндек, на базе которых Комбинат создал горнодобывающее предприятие № 24 (Рудоуправление №3), № 23 (Рудоуправление №1) и новые рудники в составе предприятия №22. В 1954 из состава Комбината были выведены предприятия: №13 (Майлису), №18 (Шакоптар) и №21 (Майлисай), расположенные в Северной Фергане, на базе которых был создан Комбинат №5, просуществовавший до 1968 и ликвидированный в связи с отработкой запасов урана. В 1959 завершилась первая очередь расширения и реконструкции Ленинабадского гидрометаллургического завода с вводом в эксплуатацию цеха экстракции. Мощность гидрометаллургического завода по переработке руды стала более 1 млн. т. в год. В процессе деятельности Комбината по мере обработки запасов несколько горнодобывающих предприятий было закрыто и уже с 1968 добычу урановых руд традиционным способом вели только два рудоуправления (№2 и №3). Рудоуправления № 1 и 4 добывали уран из забалансированных руд подземным и кучным выщелачиванием. В связи с тем, что собственная сырьевая база Комбината постоянно сокращалась, а мощности гидрометаллургического завода были недозагружены, приказом Минсредмаша СССР от 3.11.1967 Комбинату совместно с Краснохолмской экспедицией и институтом ПромНИИпроект было поручено провести опытно-промышленные работы по подземному выщелачиванию урана из руд месторождения Букинай, находящегося в Узбекистане, в целях получения исходных данных для проектирования и строительства горнодобывающего предприятия на базе этого и ещё двух других (Лявлякан и Бешкак), расположенных в 25 и 45 км на северо-восток от месторождения Северный Букинай. ЛГХК провёл комплекс опытно-промышленных работ и создал на базе этих месторождений крупное предприятие (Рудоуправление №5) по добыче урана способом подземного выщелачивания. Уже в 1975 этим способом на Комбинате было добыто 60% урана, а в 1988 (год самой высокой добычи по Комбинату) – 90%.

В настоящее время предприятие выпускает чистую пятиокись ванадия из нетрадиционных видов сырья, облицовочные плиты и другие изделия из природного камня, аффинирует золото и серебро,

добываемые в Таджикистане, создало технологические линии по производству высокочистого марганцевого концентрата и по очистке вольфрамосодержащего концентрата от вредных примесей. Хотя и сегодня периодически перерабатываются партии урансодержащего сырья, поступающего из Казахстана, мощности все же простаивают. Запасы месторождения Табошар составляют 500, Андрасман – 103, Чаули – 4500, Алатанга – 4500, всего 20000 т U. Наиболее реальным делом в Таджикистане является переработка 30 мил. т. отвалов урановой руды, образовавшейся за 50 лет добычи урана в Таджикистане.

Армения

По предварительным оценкам, запасы урана в Армении составляют 50 тыс. тонн, однако реальные показатели могут колебаться в пределах 25-100 тыс. тонн. В Армении небольшие урановые местонахождения находятся в районе реки Гетик, городов Сисиан и Каджаран. В 2008 создано армяно-российское предприятие для осуществления геолого-разведывательных работ урановых месторождений на территории республики. На сегодняшний день оценочные работы проводятся в одном районе Сюникской области, но предполагается, что в Армении есть 8-9 месторождений урана, в частности, в Гегаркуникской области. В настоящее время уран в Армении не добывается.

Азербайджан

Информация по месторождениям урана засекречена, но поскольку геологическое строение страны во много аналогично Армении, то уран в Азербайджане есть.

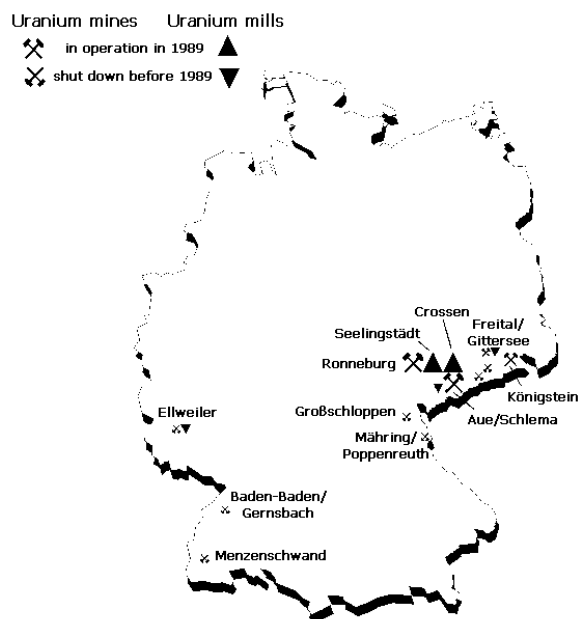
Грузия

Информация по урановым месторождениям Грузии отсутствует. Известно, что урана довольно много в Южной Осетии, но пока писалась эта лекция, Осетия сбежала из Грузии.

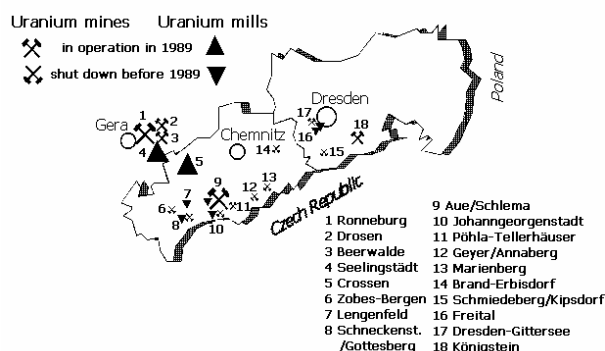
12.2.5 Европа

В Европе добыча урановой руды велась ещё в 19-том веке, но наиболее активно – в 1945-1992 годы. В это время страны Европы обеспечивали треть мирового производства урана, причём в этой сфере главенствовала Франция. За эти годы Восточная Германия, Чехословакия и Франция вместе произвели урана больше, чем любая другая страна в мире (86% урана, произведённого в Европе без учёта СССР), причём Варшавский блок обеспечил 83% европейского производства. В западном блоке 17% дала Франция. После 1992 изменившаяся политическая ситуация и резкое падение цен на уран (выброс на рынок обогащённого и оружейного урана) привели к закрытию европейских урановых рудников. В начале 21-го века уран продолжали добывать Франция, Чехия и Испания, причём общее производство составляло 350-400 т./год. Чехия выдаёт 300 т. урана/год, Румыния - несколько десятков тонн урана, Франция и Германия добывают по несколько тонн урана в год из шахтных вод в ходе рекультивации добывающих предприятий.

Uranium mines and mills in Germany



Uranium Mines and Mills in Thuringia and Saxony



Германия

Германия в больших масштабах добывала уран в 1947-90 в основном в шахтах Саксонии. В настоящее время компания Wismut GmbH планирует извлечь 770 тонн U_3O_8 из шахтных вод.

После войны ГДР добывала урана в три раза больше, чем ФРГ. Начиная с 1945 по инициативе СССР расцвела урановая горно-добывающая промышленность в Рудных горах. Работы обеспечивала корпорация, известная под названием «Висмут». (С 1946 по 1953 это была советская корпорация "SAG Wismut", где SAG означал Sowjetische Aktiengesellschaft, с 1954 – 1991 – это была Советско-Германская кампания (50%/50%) с названием "SDAG Wismut", где SDAG - Sowjetisch-Deutsche Aktiengesellschaft. В 1991 компания перешла в собственность правительства тогда объединенной Германии и была преобразована в ООО "Wismut GmbH", где GmbH аналогично Ltd.). В 1946 – 1990 «Висмут» добыл 220000 тонн урана. В лучшие времена производство составляло 7000 т./год. Весь уран отправляли в СССР. Сначала этот уран использовали для оружейных целей, затем – для производства топлива АЭС. В декабре 1990, после объединения Германий, горная добыча урана была прекращена.



Рис. 108. Старый урановый карьер около Роннебурга

«Висмут» эксплуатировал рудник Johanngeorgenstadt/Aue/Schlema в Саксонской части Рудных гор, рудник Ronneburg в Восточной Тюрингии, и месторождения Freital/Dresden-Gittersee и Königstein

около Дрездена, а также несколько более мелких месторождений. При этом Висмут извлёк 251000 тонн руды, количество концентрата было естественно ниже.

Табл. 43. Добыча урана корпорацией «Висмут»

Руда	Рудник	Производство, т
Hydrothermal	Ore Mnts./Vogtland	103000
Sedimentary metamorphose Paleozoic	Ronneburg	113000
Carbonate Zechstein	Culmitzsch	12000
Lower Permian coal	Dresden/Freital	4000
Cretaceous sedimentary	Königstein	19000



Рис. 109. Заброшенный карьер в Саксонии

Уран добывали как в открытых карьерах, так и подземных шахтах. Самый большой карьер Лихтенберг находится недалеко от Роннебурга. Его глубина раньше была 240 м, но потом его слегка засыпали, так что в 1990 глубина была 160 м, а открытый объём составлял 80 миллионов m^3 . После истощения приповерхностной руды добычу продолжали подземным способом до глубин 500 метров. В Рудных горах были достигнуты глубины в 2000 м. В начале извлеченную руду обогащали на небольших фабриках при шахтах. С 1950-ых переработку вели на двух больших заводах: Кросен около Цвиккау и Seelingstädt рядом Gera/Ronneburg. До 1962 им помогали два

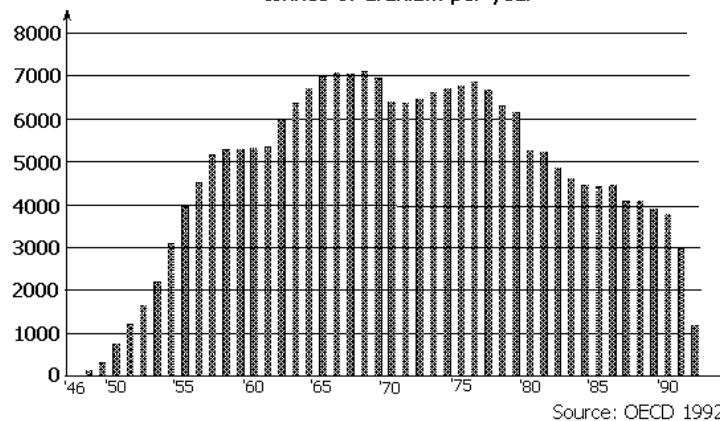
небольших завода в Freital и Дрездене-Gittersee до 1962. Особый случай - рудник Königstein. Эта шахта в начале 80-х перешла на способ шахтного выщелачивания. Руды, перерабатываемые «Висмутом» были довольно бедными (0,007U%). В 1990 стоимость производства Висмутом была 90 \$ за фунт U_3O_8 , в то время как цена на мировом рынке - 10 \$/фунт.



Рис. 110. Отвалы горной породы при урановой шахте в Тюрингии (Германия).

В горах Западной Германии существует несколько месторождений урана при отсутствии коммерческой горно-добывающей промышленности. Небольшие шахты существовали в Ellweiler, Baden-Baden/Gernsbach в северной части Шварцвальда, Menzenschwand в южной части Шварцвальда, Mähring и Poppenreuth в Северной Баварии, и Großschloppen в Fichtel Gebirge. Единственный завод по обогащению урановой руды работал в 1961-1989 в Ellweiler. После закрытия шахт в 1989 некоторое время проводилось выщелачивание отвалов рудника Mähring. В конце 180-х добыча была полностью прекращена из-за нерентабельности.

Wismut uranium production 1946-1991
tonnes of uranium per year



Location	Type	No. of Shafts	Total Production [t U]	Status
Saxony				
Aue / Schlema	UG	9	80,414	decommissioning
Pöhl / Tellerhäuser	UG		1,216	decommissioning
Königstein	UG, HL	7	13,431	decommissioning
Freital / Dresden-Gittersee	UG		3,691	decommissioning
Johanngeorgenstadt	UG		3,585	
Annaberg	UG		450	
Marienberg	UG		121	
Zobes	UG		4,673	
Bergen	UG		162	
Schneckenstein	UG		953	
Gottesberg	UG		56	
Bärenstein / Niederschlag	UG		127	
Schwarzenberg / Johanngeorgenstadt	UG		1,364	
Thuringia				
Ronneburg	OP, UG, HL	15	113,000**	commissioning
Culmitzsch / Sorge / Gauern	OP		11,956**	
Dittrichshütte	UG		112	

Steinach	OP		44	
Baden-Württemberg				
Menzenschwand	UG	1	583	reclaimed
Müllenbach	UG			
Bavaria				
Mähring, Poppenreuth	UG, HL		10.3	
Großschloppen	UG	1	30.3	reclaimed
Rhineland-Palatinate				
Ellweiler	UG		13	
TOTAL			212,608	

Type: UG = underground, OP = open pit, HL = heap leaching ** U in ore

Франция

Долгое время Франция была основным производителем урана в Западной Европе. В 1988 ежегодное производство достигло максимума 3394 тонн, что позволило Франции удовлетворять половину своих потребностей. С 1989 шахты стали закрывать из-за истощения руды и низкой рентабельности, так что в 1992 оно составляло 2149 т. Если в 1986 работало 34 шахты и 5 перерабатывающих заводов, то в 1995, только 4 шахты и 2 завода выдавая 1000 тонн урана ежегодно. А в 1999 производство упало до 400 т/г. Производство осуществлялось государственной кампанией COGEMA (Compagnie Générale des Matières Nucléaires).

Урановые рудники: Pontivy, Pennaran, Le Chardon, L'Écarpière, Beaurepaire, La Chapelle Largeau, La Commanderie, La Dorgissière, Le Brugeaud, Montmassacrot, Bellezane, Fanay, La Fraisse, Margnac, Vénachat, Henriette, Hyverneresse, St-Pierre-du-Cantal, La Ribière, La Besse, Cerilly, Grury, Les Bois Noirs (Forez, 5427 тU), Le Cellier (2283 тU), Les Pierres Plantées, Les Bondons, Bertholène, Mas Laveyre (Lodève, 8683 тU), Rophin (25 тU), St- Hippolyte. Большинство из них закрыто. Всего к 1990 французские рудники выдали 73982 тU.

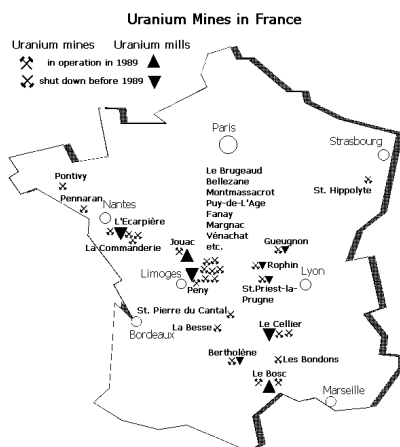


Рис. 111. Карьер Le Bosc вблизи Lode (Herault, Франция)

Рис. 112. Отвалы урановой руды на открытом карьере Bessines-sur-Gartempe (Франция, 1992).



Англия

Существуют небольшие месторождения урана на Юго-западе Англии (Корнуолл, Девон) и на Севере Шотландии. В шахте South Terras в Корнуолле добыча урана шла с 1873 по 1903. В 1970-х открыто хорошее месторождение урана в Orkney, но оно не разрабатывается из экологических соображений.

(Lampinsaari) (в фосфоритах), запасы 700 тU, содержание 0.03% U, Nuottijärvi deposit (в фосфоритах), запасы 108 т U, содержание 0.037% U.

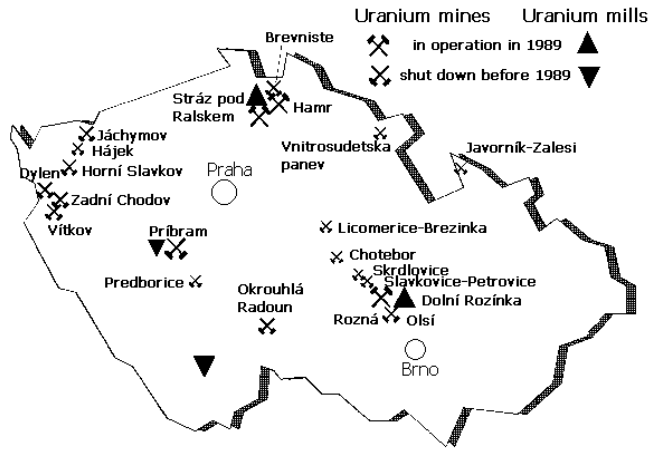
Дания/Гренландия

На юго-западе Гренландии находится месторождение Kvanefjeld с запасами 43000 тU (inferred), содержание 0.034%.

Словения:

Подземная шахта Zirovski Vrh к западу от Ljubljana на которой с 1982 добыто 382 тонны урана закрыта в 1992.

Uranium mines and mills in Czech Republic



Чехия

Крупномасштабная урановая горно-добывающая промышленность была развита сразу после окончания Второй мировой войны на базе старого рудника на чешских склонах Рудных гор в г. Яхимов (с 1948 до 1964). Добыча шла на других месторождениях в разных областях Богемии и Моравии (например, Horní Slavkov и Příbram – «чешский ГУЛАГ»). Ежегодное производство составляло 2500 - 3000 тонн урана в период 1955 - 1988. За время 1946-1992 добыто 102245 тонн, которые были переправлены в СССР. Добыча осуществлялась государственной корпорацией CSUP (Ceskoslovensky Uranovy Prumysl), которая поменяла в 1992 своё название на DIAMO. Самой мощной провинцией была Příbram: 38.9% урана добывали там, при ежегодном производстве до 2000 тонн. После развала соцлагеря, добыча здесь была прекращена. То же произошло на Западно-Богемской провинции Zadní Chodov и на Южно-Богемской провинции Okrouhlá Radouň. Шахта в Северно-Богемском Hamr na Jezerе с шахтой Stráž pod Ralskem теперь тоже закрыты.



Рис. 114. Урановая шахта в Яхимове (2000). Автор лекций представлен исключительно для масштаба.

В Южно-Богемской провинции Mydlovary около Budweis фабрика перерабатывает урановую руду, поставляемую из других регионов. Горная промышленность урана функционирует в незначительной степени в Западно-Моравской шахте Rozná, которая связана с обогатительной фабрикой Dolní Rozínka. На месторождении Stráž pod Ralskem использовался метод подземного выщелачивания: месторождение представляет собой меловые песчаники и содержанием урана 0,08-0,15%. На площади 5.6 км² пробурено 9340 скважин, агентом выщелачивания служила

серная кислота. Чехия старается поддержать производство урана на уровне, достаточном для удовлетворения своих реакторных потребностей (В Чехии есть две атомные электростанции с реакторами российской конструкции). В 2007 Чехия добыла 300 т урана при реакторной нужде 400 т/г.

Рис. 115. Разрушенное здание шахтоуправления в Яхимове (чешский ГУЛАГ). Фото автора.

Основные месторождения урана в Чехии: Hamr рудник/Stráž pod Ralskem обогатительная фабрика (Северная Богемия Bohemia) (закрыты в



1995), Stráž pod Ralskem (ISL) (Северная Богемия) закрытие начато в 1996), Osečná-Kotel месторождение, Liberecko, Северная Богемия, запасы на 1993: 5,600 тU (себестоимость \$80-130/кгU) и 8,800 тU (себестоимость> \$130/кгU), Rožná рудник /Dolní Rožinka фабрика (Западная Моравия), Brzkov месторождение Запанная Моравия, запасы 1260 т.

Урановые рудники Чехии

Location	Type	Size	Total Production[t U]	Status
Příbram	UG	L	48432.2	
Rožná	UG, OP	L	15978**	operating
Hamr	UG	L	13205.9	decommissioning
Jáchymov	UG, OP	M		no restoration work done
Vitkov	UG, OP	M	3972.6	remediation in progress
Zadní Chodov	UG, OP	M	4150.7	remediation in progress
Olší	UG, OP	M	2922.2	remediation complete
Horní Slavkov	UG	M	2668.3	remediation complete
Okrouhlá Radouň	UG	M	1339.5	remediation complete
Křižany	UG	M	1108	remediation in progress
Dyleň	UG, OP	M	1100.5	remediation in progress
Břevniště	UG	M		
Licoměřice-Březinka	UG	S	383.3	remediation complete
Vnitrosudetská pánev	UG	S		
Jasenice	UG	S		recultivation completed
Předbořice	UG	S		
Javorník-Zálesí	UG	S		
Pucov	UG, OP		311.2	remediation complete
Hájek	UG	S	202.7	
Slavkovice-Petrovice	UG, OP	S		
Chotěboř	UG, OP	S		
Svatá Anna	UG	S		
Brzkov	UG, OP		65.3	
TOTAL			90,948*	

Type: UG = underground, OP = open pit Size: L: > 10,000 т U, M: > 1000 < 10,000 т U, S: < 1000 т U* as of end 1998, ** as of end 1999



Рис. 116. Серебряно-урановый рудник на окраине Яхимова. На переднем плане – храм святого Якова – покровителя шахтёров (именно здесь, в Яхимталле, возникло понятие «талер», трансформировавшееся потом в понятие «доллар»). Фото автора.

Словакия

Во времена вхождения в Чехословакию в Словакии имела место небольшая горно-добывающая промышленность на месторождениях Novoveská Huta - Murán - Hnilcík и Kalnica - Selec в Западных Карпатах. После обретения независимости добыча урана была

прекращена.

Месторождения: Kurišková (Jahodná), запасы 2527 тU (indicated), содержание 0,37% U, и 11589 тU (inferred), содержание 0,25%), Novoveská Huta, запасы 6527 тU, содержание 0,064%, Kozie Chrbty Область, Švábovce,

запасы 2396 т U (indicated), содержание 0.19% U, Spišský Štiavnik, запасы 433 тU (indicated), содержание 0.17% U, Kálnica – Selec, запасы 2112 тU, содержание 0.053% U.

Венгрия

В Венгрии добыча урана началась в 1950-х в районе Pécs с целью обеспечения топливом АЭС в Paks. Единственное месторождение урановых руд находится на юге страны у подножия горы Mecsek на Западной окраине города Pécs. До 1989 производство составляло 500 - 550 тонн урана ежегодно от руд с содержанием 0.1% урана. Всего к 1992 добыто 16718 т урана. К 1994 производство уменьшалось до 413 т. С 1956 до 31 марта 1992 добычу вела государственная корпорация Mecseki Ércbányászati Vállalat (MEV), а потом Mecsekurán LLC. В 1994 из-за низкой рентабельности. рудник был закрыт, что привело к массовой безработице в Pécs.

Проект Pécs (Wildhorse), запасы 11533 тU (inferred), содержание 0.070% U.

Румыния

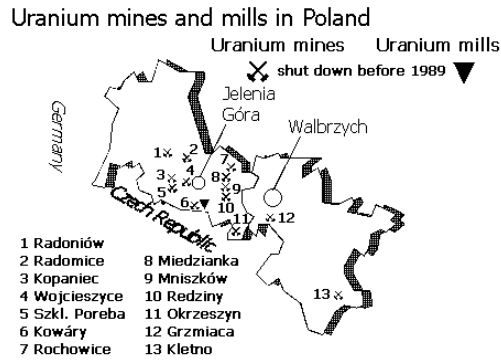
Урановая горно-добывающая промышленность в Румынии возникла в 1950 на базе советско-румынского предприятия SOVROM-CUARTT в Baita-Bihor на Западных Карпатах. Руду отправляли на обогатительную фабрику в Эстонию. Предприятие ликвидировано в 1961. Добыча возобновилась в 1978 после пуска обогатительной фабрики в Feldioara около Бразова. Вся руда, добытая на месторождениях в Западных и Восточных Карпатах и Гор Баната перерабатывалась на этом заводе. Максимальное производство достигнуто в 1986 и составило 290 тU/год. Потом производство уменьшилось и в 1992 составляло 120 т. Всего в период 1950-92 в Румынии произведено 16850 т урана, 2350 из которых - на заводе Feldioara. В настоящее время, шахты Avram Iancu (Запад Карпаты), Юг Dobrei (Горы Баната), Botusana и Crucea (Восток Карпаты) ещё работают. Произведенный уран предназначен для снабжения атомную электростанцию Cernavoda (5 реакторов Канду, работающих на природном топливе). Обогатительная фабрика Feldioara находится вблизи г. Brasov. Рудники Avram Iancu (Bihor, Apuseni Горы), Dobrei Южный (Banat Горы) и Crucea (Восточные Карпаты) сейчас закрыты.



Болгария

Урановая горная промышленность началась в Болгарии в 1946 в Bukhovo около Софии. Она осуществлялась советско-болгарским предприятием. С 1956 добыча урана осуществлялась болгарской фирмой Redki Metali, с участием советских консультантов. Произведенный уран поставляли в СССР, сначала в виде руды, а, после пуска обогатительных фабрик в Bukhovo и Eleshnitsa, как концентрат урана. Взамен поставок урана, Болгария получала топливо для АЭС Kozloduj (4x440 MBT, 2x1000 MBT). Первые рудники урана в Болгарии были подземными шахтами. С 1979 применяли и скважинное выщелачивание серной кислотой. С 1981 выщелачивание применяли и в отработанных шахтах. В 1981 23 рудниках добычу вели подземные шахты, 17 – скважинным выщелачиванием, и 11 – выщелачиванием в комбинации с традиционными методами. В 1990 70% урана добыто методом подземного выщелачивания руды с низким (0.02 - 0.07%) содержанием урана. В период 1991 – 1992 эксплуатировалось 14000 скважин на 15 месторождениях. В период 1946-1992 добыто 21000 т урана; ежегодное производство к 1989 уменьшилось с 850 т до 90 т. Затем добыча урана была прекращена.

Основные месторождения урана в Болгарии: Dobroselets, запасы 577 тU, содержание 0.014% U и Izgrev, запасы 46 т U.



Польша

Урановая горно-добывающая промышленность функционировала в Польше в Судетах около чешской границы (в Jelenia Góra и районах Валбжиха) с 1948 до 1963. С 1963 по 1972 работала обогатительная фабрика Kowary, перерабатывающая отвалы закрытых шахт. Полное производство урана Польшей равно 1000 тонн

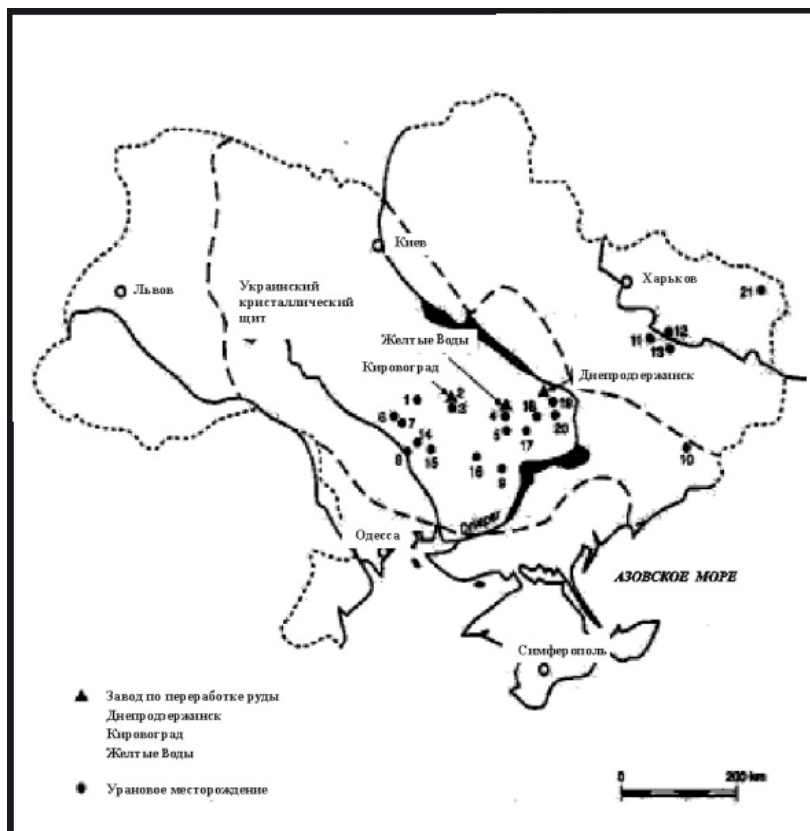
Урановые рудники Польши:

Location	Status
Kowary	abandoned
Radoniów	abandoned
Kopaniec	abandoned
Kletno	abandoned
Rudki	abandoned
Radomice	abandoned
Szklarska Poręba	abandoned
Wojcieszce	abandoned
Okrzeszyn	abandoned
Mniszków	abandoned
Miedzianka	abandoned
Radzimowice	abandoned
Rochowice	abandoned
Grzmiąca	abandoned
Rędziny	abandoned
TOTAL	

Всего 1000 т, Type: UG = underground, OP = open pit, HL = heap leaching

Эстония

В Sillamäe (185 км к востоку от Таллинна) урановая обогатительная фабрика работала в 1946-52. Первоначально она перерабатывала эстонские руды с низким содержанием урана (300 г/т) – диктионимный аргиллит (сланец). Позже, она переработала 4 миллиона тонн руды урана с содержанием до 1% U из различных восточноевропейских стран: 2.2 миллиона тонн из Чехословакии, 1.2 миллиона тонн из Венгрии, и значительно меньшие количества из Польши, Румынии, Болгарии и ГДР. С 1977 завод перерабатывает обычные руды.



Украина

На Украине разведка урана началась в 1944 и привела к открытию 21 месторождения. Многие из месторождений находятся внутри водораздела бассейна Днепра, в то время как отдельные находятся в бассейнах рек Южного Буга и Северского Донца. Первым заводом по переработке урановой руды был Приднепровский химический завод (ПХЗ), запущенный в 1948 на базе руд, поставляемых из стран Восточной Европы. ПХЗ расположен в нескольких километрах от реки Днепр в городе Днепродзержинске. Он прекратил работу в 1991. Гидрометаллургический завод в Желтых Водах запущен в 1959 для переработки руды из региона. В настоящее время выпуск продукции составляет 800 т U/г. Руда поступает из Ингульской шахты, расположенной на Мичуринском месторождении и Ватутинской шахты около Кировограда. Намечается увеличение добычи.

Украина имеет значительные ресурсы урановых руд (1,9% мировых запасов урановой руды). По объемам запасов урана Украина занимает десятое место в мире, первое в Европе и входит в первую десятку ведущих уранодобывающих стран мира. В стране имеется 12 детально разведанных урановых эндогенных месторождений, 4 крупнейших – в Кировоградской области.



Рис. 117. Смолинская урановая шахта (поселок Смолино Кировоградской области, Ватутинское месторождение, глубина 640 м) выдаёт 60% урана Украины.

На начало 2005 года разведанные запасы урана в Украине составляют 131 тыс. тонн. Основные запасы сосредоточены в Кировоградском рудном районе, где они связаны с докембрийскими структурами Украинского кристаллического щита: месторождения Севериновское, Мичуринское, Компанеевское. В Центральноукраинском урановорудном районе известно месторождение Ватутинское, а в Побужском районе - Южное, Лозоватское и Калиновское. Все они локализованы в докембрийских гнейсах и мигматитах, прорванных гранитоидными интрузиями. Кроме этого, в железистых породах докембрия известны Желтореченское и Первомайское месторождения, а также проявления урана в древних докембрийских конгломератах, подобных формации Витватерсранд в Южной Африке. Добычей урана в стране занимается Восточный горно-обогатительный комбинат (ВостГОК), активы которого расположены в Днепропетровской и Кировоградской областях. Это государственный холдинг, который включает две единственные действующие урановые шахты (Смолинская - 60% всей добычи урана в стране, Ингульская - 40%) и группу предприятий по подготовке урана для последующего обогащения. Кроме того, добычу урана планируется осуществлять ГП «Дирекция предприятия, строящегося на базе Новоконалинтинского месторождения урановых руд».



Рис. 118. "Восточный горно-обогатительный комбинат", г. Желтые Воды

С начала 90-х Украина медленно наращивает темпы добычи. Поэтому ВостГОК, обладающий большими запасами, пока производит всего 3,3% урана общемирового производства, обеспечивая собственные реакторные потребности на 30%. 28.08. 2008 на самом крупном в Европе Новокопачинском месторождении урановых руд в Кировоградской области получена первая вагонетка урановой руды (запасы этого месторождения 100 тыс т). Имеются планы по разработке Северинского месторождения, которое имеет резервы в 64000 т урана со средним содержанием 0.1% U. Предусматривается также удвоение мощности по переработке руды до 2000 т урана в год. Три рудных месторождения – Братское, Девладовское и Сафоновское – эксплуатировались методом выщелачивания непосредственно в шахтах. Это включает впрыскивание серной кислоты в массу руды и исключает проблему хранения хвостов, но при неблагоприятных условиях может вызвать загрязнение подземных вод.

Украина ежегодно добывает 800 тонн урана. Страна намерена за несколько лет увеличить его добычу до 1,4 тыс. тонн, а до 2015 полностью обеспечить себя этим металлом. (Напомним, что «Энергоатом», оператор АЭС Украины, эксплуатирует на четырех станциях 15 энергоблоков с водо-водяными энергетическими реакторами общей мощностью 13835 МВт. Для обеспечения их работы ежегодно необходимо 2,5 тыс. тонн урана и 150 тонн комплектующих из сплавов циркония и нержавеющей сталей.)

Рудники: Ингульский, запасы 27000 тU, содержание 0,1% U и Ватутинский, запасы 25500 тU. Месторождения: Северинское, запасы 5000 тU, содержание 0,1% U, Новокопачинское, Кировоградская область, запасы 27000 тU, содержание 0,1% U. Обогаительная фабрика Жёлтые Воды.

Украинские месторождения урана:

- | | | |
|-------------------|----------------------------|--------------------|
| 1. Ватутинское | 8. Южное | 15. Братское |
| 2. Северинское | 9. Николокозельское | 16. Сафоновское |
| 3. Мичуринское | 10. Николаевское | 17. Девладовское |
| 4. Желтореченское | 11. Берекское | 18. Новогурьевское |
| 5. Первомайское | 12. Краснооскольское | 19. Сурское |
| 6. Лозовацкое | 13. Адамовское | 20. Червоноярское |
| 7. Калиновское | 14. Садовоконстантиновское | 21. Марковское |

Урановые рудники Украины:

Location	Type	No. of Shafts	Total Production [t U]	Status
Olkhovskaya				reclaimed
Novaya				closed
Ingul'skii	UG	3		operating
Vatutinskii (Smolino)	UG	4		operating

Type: UG = underground, OP = open pit, HL = heap leaching

В Желтых Водах (Днепропетровская область) украинское государственное предприятие "Восточный горно-обогатительный комбинат" (Восточный ГОК), пока единственное предприятие добывающее украинский уран, который после обогащения на предприятиях российской корпорации «ТВЭЛ» возвращается на украинские АЭС. В комбинат входят три шахты, которые сегодня дают около 800 тонн/год. При увеличении инвестиций объемы добычи могут быть повышены до 3000 тонн - этого достаточно для изготовления топливных кассет на 150 млрд. кВт-ч (90% годового производства электричества в стране). Другая открытая шахта, на Новокопачинских рудниках, не только покрывает потребности всех украинских АЭС, но и позволит Украине выйти на экспортный рынок урановой руды.

12. ГОРНО-РУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ УРАНА

12.2 Урановые месторождения и рудники в разных странах

12.2.6 Россия

В 1900 на заседании Петербургского минералогического общества профессор И.А.Антипов сообщил, что в двух кусках минерала кальцита, присланных из Ферганы, он обнаружил медный уранит. В 1904 горный инженер Х.И.Антунович начал разветку в Туркеснани и обнаружил урановые руды в Туя-Муюне (теперь – Киргизия) – гнездовое месторождение ванадиевых соединений уранила, кальция и меди (0,5% U_3O_8). В 1908 началась добыча урана, которая продолжалась до начала первой мировой войны. К.А.Ненадкевич нашёл (1912), что основным носителем урана является неизвестный ранее водный уранилванадат кальция ($Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot nH_2O$) и предложил назвать его тюямунитом. За время существования Ферганского общества для добычи редких металлов было добыто 820 т руды, из которых 655 т вывезено в Петербург и переработано на препараты урана и ванадия на заводе, построенном в 1980. Продукция отправлялась в Германию.

В 1903 началось изучение радиоактивности природных объектов России – профессор Московского университета А.П.Соколов становил, что углекислый газ минерального источника «Нарзан» радиоактивен и обнаружил повышенную ионизацию воздуха у Пятигорского городского фонтана. Он приобрёл 12 мг радия, читал курс «Радиоактивность» и организовал практикум. В 1904 И.И.Бергман занялся измерениями радиоактивности русских целебных грязей. Профессор П.П.Орлов в 1908 организовал в Томском университете Радиологическую лабораторию, которая много лет была центром изучения радиоактивных веществ Сибири. 24.10.1907 Академия наук по представлению А.П.Карпинского, Ф.Н.Чернышёва и В.И.Вернадского приняла решение приступить к изучению радиоактивных минералов. Летом 1908, а также в 1909-10 на Тюя-Муюнское месторождение был командирован К.А.Ненадкевич, который привёз оттуда много образцов; в их числе оказались три новых минеральных вида: туранит, алаит и тюямунит. В 1910 профессор минералогии Московского университета В.И.Вернадский выступил на заседании Академии наук с речью «Задачи дня в области радия». Осенью 1910 Академия наук образовала комиссию, которая должна была заняться радиевой проблемой. Летом 1911 начались первые экспедиции в Среднюю Азию и на Урал.

К началу 1914 в России существовало четыре небольшие радиологические лаборатории, которые занимались измерениями радиоактивности отечественных природных объектов воздуха, минеральных вод, минералов, горных пород, руд, целебных грязей. К ним относится томская лаборатория Орлова, Одесская радиологическая лаборатория (Е.С.Бурксер, 1910), радиологическая лаборатория при Физическом институте Московского университета (А.П.Соколов, 1913), и радиологическое отделение (Л.С.Коловрат-Червинский, 1914) Минералогической лаборатории (В.И.Вернадский) при Геологическом и минералогическом музее АН.

Проблема поиска урановых руд в России возникла после того, как в 1913 правительство Австро-Венгрии наложило запрет на продажу радия в другие страны. Весной 1914 была снаряжена Московская радиевая экспедиция, состоящая из двух отрядов: Туркестанского (А.А.Чернов) и Забайкальского, а летом 1914 – экспедиция АН в Фергану (Д.И.Мушкетов). В 1915-16 продолжались экспедиционные исследования радиоактивных руд в Средней Азии, на Урале, в Сибири под руководством В.И.Вернадского, а в 1917 – В.И.Крыжановского.

Упомянем некоторые первые шаги Советской власти в сфере радиоактивности и уран-радиевой проблемы.

18.03.1918 Президиум ВСНХ принял постановление о наложении секвестра на радиоактивные остатки ураново-ванадиевой руды, хранившиеся в Петрограде, что передало в распоряжение государства 2,4 г радия-металла. (Для сравнения: в 1913 году в Западной Европе было добыто 2,126 грамм радия-металла). В первом полугодии 1918 по инициативе А.Е. Ферсмана в Комиссии Академии наук по изучению естественных и производительных сил России (КЕПС) создан Первый отдел, основной задачей которого является организация исследования редких и радиоактивных материалов. Председатель Первого отдела – В.И. Вернадский, его заместитель – А.Е. Ферсман, ученый секретарь – В.Г. Хлопин. 1.06.1918 при Первом отделе КЕПС образован Технический совет по организации и эксплуатации пробного радиевого завода. Председатель – В.Г. Хлопин. 16 августа 1918 года СНК РСФСР учредил Научно-технический отдел (НТО) ВСНХ председатель Н.П. Горбунов. В этом же году в Отдел химической промышленности ВСНХ введён подотдел по исследованию радиоактивных веществ, а в январе 1919 – Секция радиоактивных веществ и редких элементов. 24.09.1918 в Петрограде М.И. Неменовым организован Государственный рентгенологический и радиологический институт с физико-техническим отделением во главе с профессором А.Ф. Иоффе. В октябре в институте создано Радиевое отделение во главе с Л.С. Коловрат-Червинским. 26-28.10.1918 в Москве прошло Всероссийское совещание по радиологии, пирометрии, фотохимии, фотометрии и фотобиологии, которое приняло решение об объединении деятельности всех учреждений, занимающихся радиевой проблемой, и организации кафедр радиологии в Москве и Петрограде. 20.11.1918. Академией наук и Государственным рентгенологическим и радиологическим институтом выработано «Соглашение о Радиевой ассоциации. 15.12.1918 в Петрограде на базе Подкомиссии по микроскопии Оптического отдела КЕПС АН

создан Государственный оптический институт (директор Д.С. Рождественский). В конце 1918 в Москве Центральная химическая лаборатория ВСНХ, в 1931 преобразованная в Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова (директор А.Н. Бах).

В 1918 технической секцией Горного совета ВСНХ совместно с представителями Геологического комитета разработаны мероприятия по «организации правильной добычи редких металлов». В Петрограде в серии «Естественные производительные силы России» вышли краткие монографии по редким металлам: «Ванадий» (Б.А. Линдер), «Редкие земли и торий» (А.Е. Ферсман и В.С. Сырокомский), «Тантал» (А.Е. Ферсман), «Уран и радий» (Л.С. Коловрат-Червинский), «Цирконий» (В.Г. Хлопин).

В 1921 Центральным управлением промышленных разведок ВСНХ «с целью установления постоянного питания радиевого завода минеральным сырьем» была организована экспедиция на Тюя-Муюн под руководством горного инженера С.П. Александрова. Сообщение о работе экспедиции было сделано С.П. Александровым на состоявшемся 8-15 ноября в Москве Первом Всероссийском съезде по горной промышленности. По его оценке, начальная производительность рудника должна составить 500 т руды в год, что соответствовало 2 г радия.

Дальнейшая история развития урановой горно-добывающей промышленности СССР хорошо известна, и мы на ней останавливаться не будем.



Рис. 119. Урановые рудники СССР.



Рис. 120. Заброшенный урановый рудник на Чукотке (ГУЛАГ).

СССР был крупнейшим в мире производителем урана. В 1991 запасы уранового концентрата оценивались в 13,5 тыс.т. На территории СССР девять из 15 рудоносных районов с крупными месторождениями урановых руд подверглись освоению и разработке: Стрельцовский (Читинская обл) и Ставропольский в России, Кировоградский и Криворожский вблизи г. Желтые воды на Украине, Закаспийский (Актау) и Кокчетавский (Степногорск) в Казахстане, Прибалхашский в Казахстане, Кызылкумский и Карамазовский в Узбекистане. Месторождения в Узбекистане и Таджикистане иссякли к 90-м годам XX века.

Ресурсы СССР с учетом разведанных традиционных месторождений составляли более 15% мировых запасов (около 685 тыс. т). Для добычи и переработки урана вблизи разведанных месторождений были построены горнодобывающие и перерабатывающие предприятия: Приаргунское производственное горно-химическое объединение (г. Краснокаменск, Читинская обл., Россия), Восточный горно-перерабатывающий комбинат (г. Желтые воды, Украина), Прикаспийский горно-плавильный комбинат (Актау, Казахстан), Целинный горно-перерабатывающий комбинат (Степногорск, Казахстан), производственное объединение «Южнолиметалл» (Бишкек, Киргизия) Навоийский горно-плавильный комбинат (Навои, Узбекистан) и Восточный промкомбинат редких металлов (Чкаловск, Таджикистан). Кроме Приаргунского ПГХО на территории России добыча и переработка урановых и ториевых руд ранее велась Лермонтовским ПО «Алмаз» (Ставропольский край) и Новотроицким рудоуправлением.

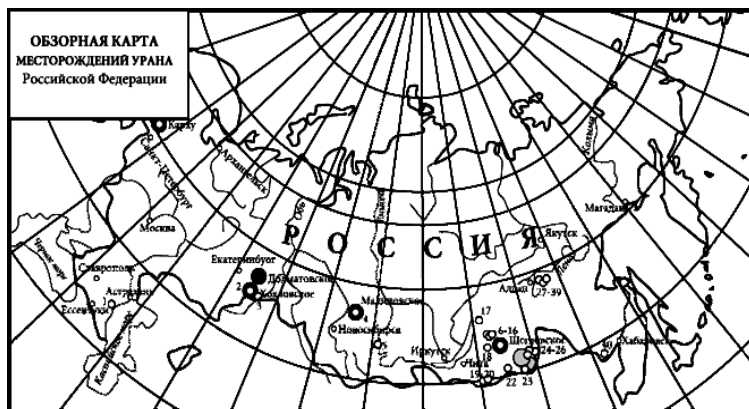
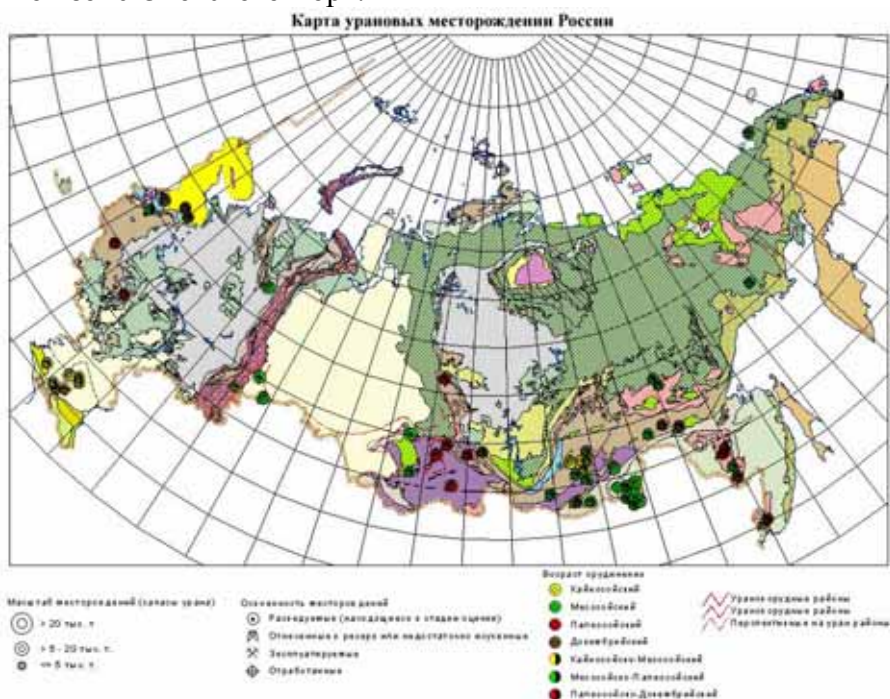


Рис. 121 Расположение урановых месторождений на территории России

Балансовые месторождения. Стрельцовский урановорудный район: Стрельцовское, Лучистое, Широудкуевское, Тулукуевское, Октябрьское, Дальнее, Новогоднее, Юбилейное, Пятилетнее, Весеннее, «Антей», Аргунское, Мартовское, Малотулукуевское, Жерловое. Зауральский урановорудный район: Далматовское. Забалансовые месторождения. Еренинский урановорудный район: 1 – Степное. Зауральский урановорудный район: 3 – Добровольное. Республика Хакасия; 5 – Приморское. Республика Бурятия, Витимский урановорудный район: 6 – Хиагдинское; 7 – Радионовское; 8 – Витлауское; 9 – Количикан; 10 – Джилдинское; 11 – Тетрахское; 12 – Вершинное; 13 – Неточное; 14 – Кореткондинское; 15 – Намару; 16 – Дыбрын. За пределами Витимского района: 17 – Имское; 18 – Буяновское. Читинская область: 19 – Горное; 20 – Березовое; 22 – Дурулгуевское. Стрельцовский урановорудный район: 23 – Цаган-Торон; 24 – Юго-Западное; 25 – Широудкуевское; 26 – Безречное. Республика Саха-Якутия, Эльконский урановорудный район: 27 – Южное; 28 – Северное; 29 – Центральная зона; 30 – Весенняя зона; 31 – Агдинская зона; 32 – Пологая зона; 33 – Невская зона; 34

В России государственным балансом учтены запасы 38 урановых месторождений, относимых к забалансовым (т.е. разведанным, но не разрабатываемым). Среди последних выделяются запасы Эльконского и Ергенинского урановорудных районов, рассматриваемые как резервные. Так, в Эльконском районе в Республике Саха-Якутия запасы урана (более 200 тыс. т) количественно превосходят все балансовые запасы в стране, но из-за рядового качества руд они могут стать рентабельными только при высокой цене на уран (и на золото, содержащееся в этих рудах). К перспективным регионам относится Онежский район (Карелия), где обнаружены запасы ванадиевой руды с содержанием урана, золота и платины; Витимский район (Сибирь) с разведанными запасами в 60 тыс. т при концентрации урана 0,054% в руде с сопутствующими скандием, редкоземельными элементами и лантаноидами;); Западно-Сибирский район (Малиновское месторождение с запасами 200 тыс. т урана), а также Енисейско-Забайкальский район и Дальневосточный рудоносный район, расположенный в прибрежной зоне Охотского моря.



Формально минерально-сырьевая база урана в России оценивается достаточно внушительной величиной – более 600 тыс. т запасов и 830 тыс. т прогнозных ресурсов. Однако сюда включены запасы с себестоимостью до 80 дол/кг и более, а рентабельных в настоящее время (2009) существенно меньше. Считается, что при соответствующих инвестициях к 2020 на базе известных запасов можно будет обеспечить добычу порядка 16 тыс. т урана в год.

По суммарному сырьевому потенциалу на территории России резко выделяются регионы Восточной Сибири и Дальнего Востока, на долю которых приходится 93% разведанных запасов и 56% общих прогнозных ресурсов урана. В пределах этих регионов располагается ряд районов, где сконцентрированы основные запасы урана. На территории Восточной Сибири и Южной Якутии в пределах ураново-рудных провинций (Северо-Прибайкальской, Алданской и Забайкальской) оконтурены 4 основных ураново-рудных района – Стрельцовский, Витимский, Эльконский и Восточно-Забайкальский.

Стрельцовский район

Стрельцовский ураново-рудный район, располагающийся в Читинской области в 600 км к юго-востоку от Читы, с которой связан железной дорогой и автострадой, и в 60 км от границы с Китаем, был открыт в начале 60-х прошлого столетия. В него входят 15 месторождений молибден-уранового типа в наложенных палеовулканических депрессиях. Эти жильно-штокверковые месторождения образуют компактную структурно связанную группу площадью 40 км². Месторождения приурочены к позднеюрско-раннемеловой вулканотектонической структуре, заложенной на гранитогнейсовом основании и представляющей собой изометрическую в плане кальдеру, ограниченную системой кольцевых сбросов.

Месторождения Стрельцовского рудного района отрабатываются ОАО "Приаргунским производственным горно-химическим объединением" (ППГХО), входящим в состав корпорации «ТВЭЛ», являющимся градообразующим для г. Краснокаменска с населением 60 тыс. чел. Это уранодобывающее предприятие России обеспечивает 30% потребностей в сырье для производства ядерного топлива для российских АЭС и экспортные поставки. Кроме урана, оно добывает марганцевую руду, цеолит, известняк и известь, бурый уголь, производит электрическую и тепловую энергию, серную кислоту, машиностроительную продукцию. Годовое производство урана все последние годы находится на уровне 3000 т и обеспечивается в основном традиционной подземной добычей с переработкой руд на гидрометаллургическом заводе.



Рис. 122. Краснокаменск.

Предприятие действует с конца 1960-х. Суммарное производство урана за 35-летний период (110000 т) выделяет его как уникальное предприятие, практически не имеющее мировых аналогов. Урановые месторождения, составляющие сырьевую базу предприятия, обладают остаточными запасами в объеме 144 тыс. т (22% общих запасов урана России). К настоящему времени 2 месторождения отработаны, 5 эксплуатируются, а остальные или законсервированы, или являются резервными. Месторождения отрабатываются

шахтным способом: богатые руды непосредственно поступают на гидрометаллургическую переработку, рядовые руды – на кучное выщелачивание, бедные подвергаются блочному выщелачиванию в горных выработках.

Сейчас добыча урана осуществляется на месторождениях Стрельцовского рудного поля на четырех рудниках: №1, 2, 4 и «Глубокий», с последующей переработкой руды на гидрометаллургическом заводе. До 2013 планируется поддерживать производство урана на уровне 3000 тонн в год с последующим развитием до 4000 тонн к 2015. По мере ввода в эксплуатацию рудников № 6, 7 и 8 добыча урана к 2018 увеличится до 5000 тонн в год благодаря комбинированной горно-химической технологии добычи руды с отработкой богатых руд горным способом, а рядовых и бедных руд блочным и кучным выщелачиванием



Рис. 123. Рудник Глубокий (Читинская обл.)

В 1970-х ППГХО являлось одним из крупнейших в мире. Однако уже к 1990-м его производительность снизилась в связи с исчерпанием запасов, пригодных для открытой добычи. Одно из лучших месторождений (Тулукуевское) с запасами богатых руд для открытой добычи практически отработано. В последние годы тенденция к погашению лучших запасов месторождений резко усилилась. Так, в 1998 погашались запасы со средним

содержанием 0,419%. Остающиеся в недрах запасы с таким содержанием составляют всего 54% от числящихся по балансу в качестве «активных»

На Стрельцовское рудное поле приходится 28,4% разведанных и 94% балансовых запасов урана в стране (общие резервы 128 тыс. т, 2005, 0,2%U).



Рис. 124. Урановая шахта.

Сырьевой базой предприятия является группа сближенных месторождений так называемого Стрельцовского ураново-рудного района. Эти месторождения относятся к жильному типу и заключены в крупной палеовулканической структуре – Стрельцовской кальдере. Всего в группе 15 различных по масштабу месторождений. Содержание урана в руде - 0,38 %, годовая производительность Краснокаменского рудника - 2,5 тыс. т урана. При современном уровне добычи, запасы руды на этом месторождении создают 20-летнюю

обеспеченность сырьем уранодобывающего предприятия. Запасы Аргунского месторождения составляют 4,8 тыс. т урана, Жерлового - 3 тыс. т, Пятилетнего - 1,3 тыс. т, Горного – 8,7 тыс. т, Оловского – 12,8 тыс. т.

Запасы большинства крупных месторождений района в той или иной степени затронуты отработкой. Из крупных в резерве пока сохраняется только месторождение Аргунское, где заключено 15% общих начальных запасов всего района. Ввод его в эксплуатацию намечен на 2010. Практически полностью отработаны месторождения Тулукуевское и Лучистое. На месторождениях Стрельцовское, Антей, Октябрьское и Юбилейное отработано 25-45% начальных запасов. Практически не затронуты отработкой, кроме Аргунского, месторождения Мало-Тулукуевское, Дальнее, Жерловое и Пятилетнее. Однако все эти последние объекты относительно мелкие, характеризуются более бедными рудами и расположены (за исключением Жерлового) обособленно, за пределами шахтных полей действующих рудников. Общее количество остаточных запасов в недрах Стрельцовского района на 2005 составляло 150 тыс. т. Однако возможности развития добычи определяются не только количеством остаточных запасов, сколько их качеством. Среднее содержание в остаточных запасах в настоящее время снизилось до 0,16 против 0,25% на момент начала отработки, т.е. на 36%. Некоторая часть остаточных запасов является неизвлекаемой по техническим и экономическим причинам.

В 2004 на предприятии было добыто 3100 т урана. Перспективы увеличения добычи связываются прежде всего с вводом в эксплуатацию месторождения Аргунское. Мощные (десятки метров) залежи этого месторождения при достаточно высоком качестве руд, вероятно, позволят создать на нем рудник с производительностью около 1 тыс. т урана в год, что позволит поднять общий уровень добычи по предприятию до 4-5 тыс. т в год. Однако за 2015 запасы лучших по качеству и условиям залегания руд ныне эксплуатируемых месторождений (и уникального месторождения Антей) окажутся погашенными на 50-70%, что может обусловить снижение производительности. Поэтому следует активно проводить разведку на уран, которая по некоторым признакам может привести к открытию крупных месторождений.

Полученный урановый концентрат и ураносодержащие руды перерабатываются на Чепецком механическом заводе



Рис. 125. Скважина на Долматовском месторождении урана.

Долматовское месторождение (Курган)

Предприятие ЗАО «Далур» осуществляет добычу урана скважинным подземным выщелачиванием на месторождении Долматовское (рудноносные отложения находятся на глубине 360-510 м) и проводит опытные работы на месторождении Хохловское. Добыча в 2000 составила 410 тонн. Основной технологический корпус по переработке продуктивных растворов производительностью до 1000 тонн урана в год был сдан в эксплуатацию в 2006 году. На нём перерабатываются растворы с Далматовского месторождения, а также сорбент с локальных сорбционных установок Далматовского, Хохловского и Добровольного месторождений. С 2015 года

при условии вовлечения в работу Хохловского месторождения ЗАО «Далур» сможет выйти на объем добычи в 800 тонн урана в год. С 2016 планируется начать добычу на месторождении Добровольное.

Сырьевой базой предприятия является месторождение Далматовское (Курганская область), запасы которого составляют 11 тыс. т., содержание 0,04%U. Оно открыто в 1979, промышленное освоение начато в 1995. За это время пробурено 2500 скважин объёмом 1212 тыс. м. Проектная мощность предприятия определена в 500 т/год. В районе известны еще два подобных месторождения – Хохловское и Добровольное, масштабы которых идентичны Далматовскому. В перспективе предполагается, что на их базе будут созданы еще два добычных участка и общая мощность предприятия достигнет 1000 т в год. Однако составляющие его участки практически будут вводиться последовательно и к моменту ввода последнего первый окажется уже в

стадии ликвидации. Таким образом, максимальную производительность в 1000 т/год предприятие сможет поддерживать лишь очень ограниченное время, а в среднем за период до 2020 его производительность не превысит 500-700 т. При этом возможность выхода на максимальный уровень ранее 2015 маловероятна.



Условия для создания предприятий в данном районе благоприятные: равнинный лесостепной ландшафт, наличие дорог и свободной рабочей силы. Экология района также благоприятна: заключающие месторождения слои надежно изолированы от поверхности мощной толщей водоупорных глинистых отложений. Подземные воды рудоносных горизонтов не представляют хозяйственной ценности. Однако уровень добычи по этому предприятию не очень большой.

Витим (Бурятия)

Витимский ураново-рудный район находится в Центральном Забайкалье на территории Республики Бурятия. С Читой его связывает автодорога протяженностью 230 км с паромной переправой через р. Витим. Здесь расположено 8 месторождений, относимых к типу уранового оруденения в эрозионных палеодолинах на выклиниваниях зон пластового и грунтового окисления. Оруденение приурочено к врезанным в древний фундамент палеоруслам, заполненным делювиально-пролювиальными сероцветными отложениями миоцена, располагается обычно в базальных горизонтах чехла и залегает на глубинах 60-240 м от поверхности. Длина палеорусел, содержащих рудные залежи, 5-7 км при ширине 0,5-1,5 км. Разведка на месторождениях проводилась в 1985-1992. Общие запасы урана 43 тыс. т.

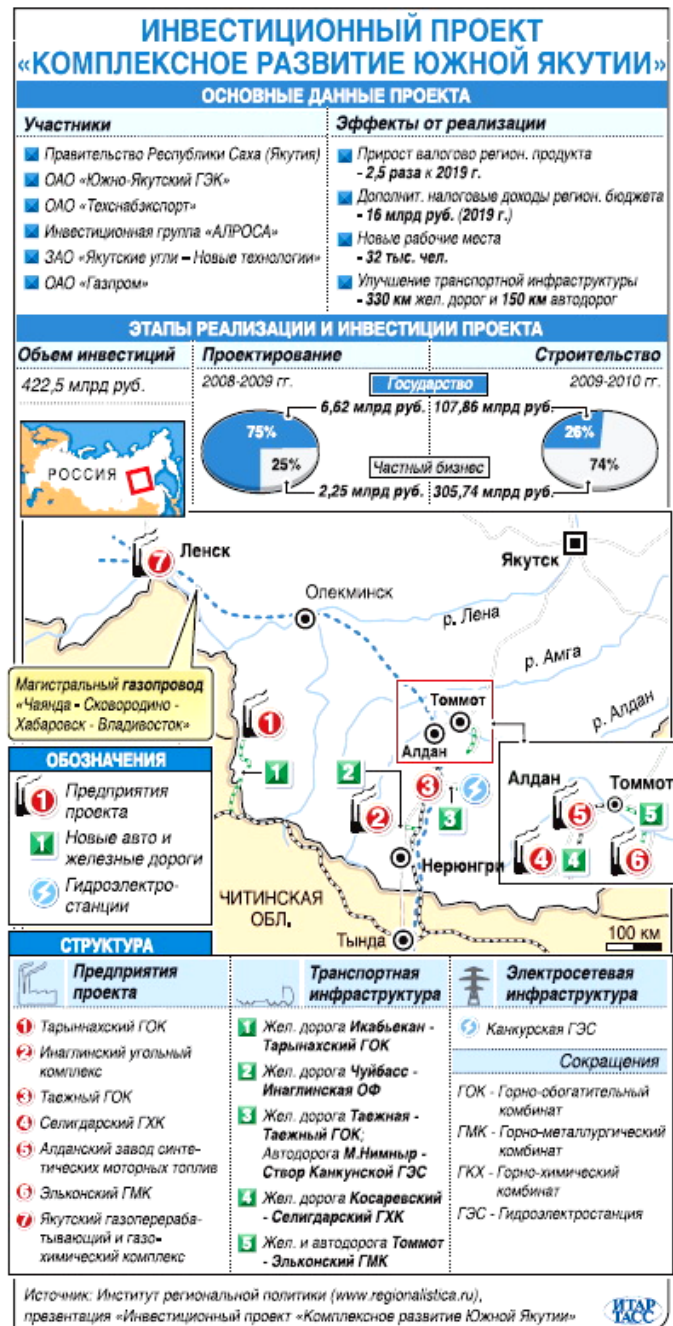
Наиболее изученным и подготовленным к отработке является Хиагдинское месторождение, объединяющее 7 рудоносных палеодолин, развитых на площади 70 км². Проведенные на Хиагдинском месторождении двухскважинные опыты подземного выщелачивания показали, что выщелачивание урана из недр характеризуется хорошими технологическими показателями.

Предприятие ОАО «Хиагра» (республики Бурятия) осуществляет опытно-промышленную добычу урана методом скважинного подземного выщелачивания на месторождении Хиагда и переходит к стадии промышленной эксплуатации. В ходе опытно-промышленных работ в 2007 году добыто 26 тонн урана, в 2008 год – 120 тU. Разработано ТЭО строительства предприятия производительностью 1000 тонн урана в год. Программа развития предприятия предполагает постепенный ввод в эксплуатацию новых блоков для увеличения годового производства урана на опытной установке до 300 тонн к 2011. Параллельно с этим строится основное добывающее предприятие. Промышленное производство урана на ОАО «Хиагда» начнется в 2012 и достигнет к 2015 году уровня в 1000 тонн в год. Положительные результаты опытных работ и достаточная сырьевая база позволяют в дальнейшем планировать развитие производства урана на ОАО «Хиагда» до 2000 тонн в год после 2015. Разведанные запасы месторождения рассчитаны на 50 лет. Содержание урана в 1 куб. м. обогащенной руды достигает 100 мг. А себестоимость 1 кг обогащенной руды колеблется в пределах 20\$. Это в 2 раза ниже, чем на основном урановом руднике России в Краснокаменске.

Сырьевой базой предприятия является группа месторождений Витимского ураново-рудного района. Общие запасы бедных (0,05%U) руд урана достаточно велики (более 44 тыс. т) и еще не полностью оценены. Однако эти запасы рассредоточены по большому числу месторождений, приуроченных к погребенным палеодолинам древней речной сети. Каждая такая палеодолина содержит одну лентообразную рудную залежь шириной в первые сотни метров и длиной до первых километров. Расстояние между рудоносными палеодолинами составляет от 3-5 до 10 км и более. Запасы же единичной палеодолины не превышают 1-3 тыс. т урана. В настоящее время залицензированным объектом недропользования является Хиагдинское месторождение, к которому отнесены 4 сближенные палеодолины, но эксплуатационные работы ведутся только на одной из них. Запасы месторождения оцениваются в 10 тыс. т. Положительными чертами месторождений Витимского района являются относительно небольшая глубина залегания руд (150-200 м) и

более высокая продуктивность, чем на Далматовском месторождении. Однако природные условия района существенно сложнее. Район характеризуется сплошной затаёженностью, частичной заболоченностью, суровым климатом с продолжительным периодом сильных морозов и наличием многолетней мерзлоты. Расстояние до ближайшей ж.д. станции (Чита) составляет более 300 км. Месторождения располагаются на противоположном берегу крупной р.Витим, через которую существует только паромная переправа. Предполагается, что ОАО "Хиагда" сможет обеспечивать получение 1000-2000 т урана в год. Однако характер сырьевой базы таков, что подобный уровень добычи может быть достигнут только за счет параллельной работы не менее 4-6 добычных участков на нескольких объектах (палеодолинах). Обеспечение устойчивой работы таких разобщенных участков в суровых природных условиях района будет сложным. Кроме того, ввод добывающих мощностей неизбежно будет происходить постепенно, а выбытие вследствие весьма ограниченных запасов отдельных палеодолин относительно быстро. Поэтому число параллельно работающих участков в среднем вряд ли составит более 3-4, что позволит здесь достичь суммарной производительности не более 1,0-1,5 тыс. т.

Элькон (Якутия)



Среди объектов нераспределенного фонда недр наиболее крупным является Эльконский золото-урано-серебро-молибденово-рудный район в Республике Саха (Юг Якутии, Алданский район, Эльконский горст). Здесь находятся восемь месторождений: Зона Интересная, Эльконское плато, Элькон, Курунг, Дружное, Непроходимое, Северное и Лунное. Запасы 600 тыс. т – одно из крупнейших месторождений в мире - 6% мировых урановых залежей. Его запасы превышают запасы Стрельцовского района почти в 4 раза. Однако руды здесь относительно бедные: среднее содержание урана в них 0,145%, что на 13% ниже, чем в остаточных запасах Стрельцовского района. Здесь, в частности, находится месторождение золото-уран-серебряных руд «Лунное» (запасы золота 3 т.). Месторождение зоны «Южное» имеет запасы 250 тыс. т.

Негативными сторонами месторождений Эльконского района является необходимость исключительно подземной их разработки (глубины 300-1000 м) и относительно малые мощности рудных тел (2-5 м). Предполагается, что к 2020 здесь может добываться 6 тыс. т урана в год.

ЗАО «Эльконский ГМК» - предприятие создается в настоящее время на базе крупнейшего по запасам Эльконского урановорудного района. Суммарные запасы урана предприятия составляют 319 тыс. т или 6% от мировых. Здесь планируется создать крупномасштабное урановое производство с годовой производительностью 5000 т, которое будет осуществлять разработку месторождений зоны Южная (Элькон, Эльконское плато, Курунг, Дружное, Непроходимое), а также месторождений Северное и Зона Интересная. Проектируемый промышленный комплекс будет осуществлять всю совокупность работ, связанных с добычей, переработкой урановой руды и выпуском концентрата природного урана в форме закиси-оксида. Реализацию проекта планируется осуществить в пять этапов, с 2007 по 2024. С целью приобретения практического опыта работы в регионе и апробации технических, проектных и организационных решений «Урановым холдингом АРМЗ» совместно с золотодобывающей компанией «Золото Селигдара» создано ЗАО «Лунное», которое будет заниматься добычей урана, золота и серебра на одноименном месторождении.

Анализ материалов по действующим в мире подземным урановым рудникам показывает, что их производительность характеризуется логарифмической зависимостью от содержания урана в рудах. При этом все рудники, действующие на рудах с содержанием менее 0,2 %, имеют производительность не более 500-700 т/год. Для обеспечения добычи 6 тыс. т урана в Эльконском районе придется создать и обеспечить параллельную работу 8-12 крупных рудников, что технически вряд ли осуществимо.

В 2008 начато строительство на территории Усть-Алданского улуса Якутии завода по переработке урановой и золотоносной руды. Планируется, что в год завод будет перерабатывать 400 тыс. т руды. Проектная мощность добычи золота составит около полутора тонн в год, а максимальный объем добычи урана - 120 т в год. В 2009 будут проведены опытно-промышленные работы, а первую тонну золота руководители завода планируют произвести в конце 2009 - начале 2010. Проектной мощности завод достигнет в течение трех лет - в 2011 году. На это же время запланировано получить первую в Республике Саха тонну урана.

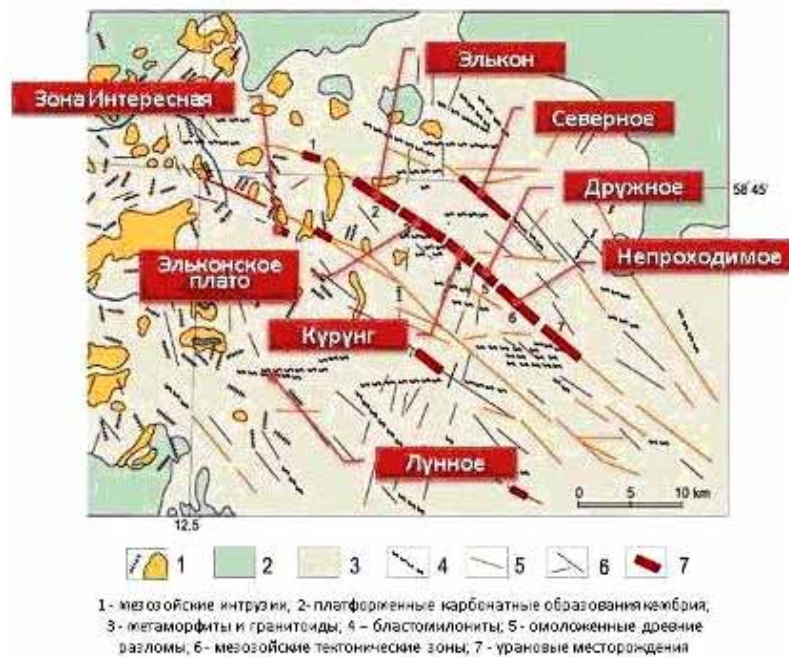


Рис. 126. Запасы урана и схема размещения месторождений Эльконского урановорудного района.

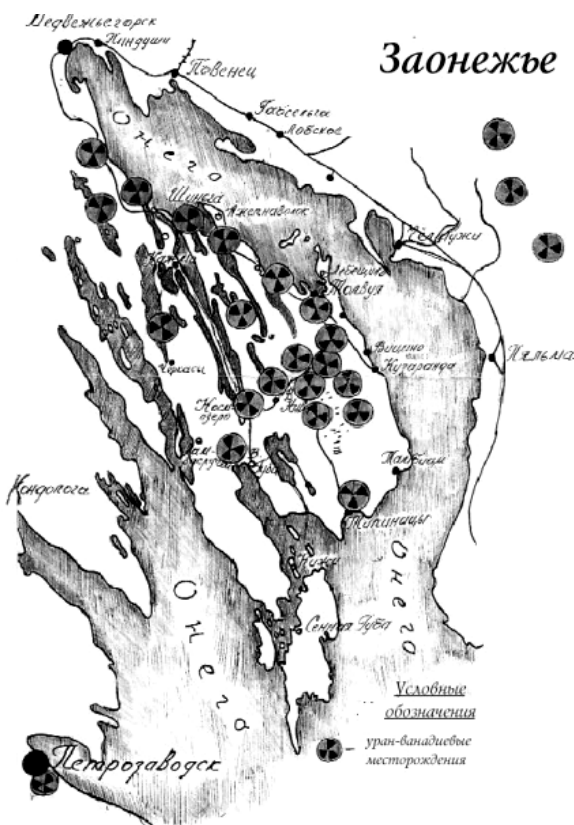


Рис.127. Характеристика Эльконского урановорудного района и основные параметры создаваемого Эльконского горно-металлургического комбината.

Малиновское (Кузбасс)

Месторождение Малиновское (Чебулинский район Кемеровской области, Кузбасс) представляет собой ураноносные аллювиальные отложения Малиновской палеодолины Чулымо-Енисейской впадины, общий запас 10 тыс т. U. На нём сейчас проводится двухскважинный опыт по подземному выщелачиванию урана. Район месторождения несколько легче для освоения, чем Витимский, но до 2010 реальной добычи здесь не будет, возможна лишь серия опытных работ с максимальной производительностью 100-150 т/г в год. Стоимостная категория урана - 13-20 дол. США за фунт U_3O_8 .

Перспективные месторождения



В Карелии находятся месторождения: Каху Питкяранский район (Северная часть Ладожского озера), запасы 400 т U, содержание 0.1% U и Средняя Падма Радма. Всего в Карелии открыто 8 крупных месторождений и более 200 рудопроявлений урана. Основная их часть находится в окрестностях Онежского и Ладожского озер, планируется добыча 300 тысяч тонн уранованадиевой руды в год.

Среди прочих резервных месторождений как потенциальных источников урана рассматриваются Оловское, Имское, Горное, Витлаусское и другие. Считается, что на их базе к 2020 могут быть созданы еще несколько предприятий с суммарной годовой производительностью 1,0-1,5 тыс. т. Известно, что наибольший интерес для быстрого развертывания добывающих производств могут представлять месторождения, полностью или хотя бы частично пригодные для открытой добычи. Среди упомянутых выше к ним относятся только Витлаусское и, возможно, частично Оловское. Витлаусское месторождение представлено субгоризонтальными залежами рыхлых песчаных руд с небольшой вскрышей. Однако запасы этого объекта невелики и базой крупного предприятия с длительным сроком существования он послужить не сможет. Оловское месторождение может быть отработано карьером только частично, а качество руд здесь низкое (содержание 0,09%).

Создание здесь крупного предприятия также вряд ли возможно. Наибольшими запасами (около 50 тыс. т) в этой группе отличается Имское месторождение. Однако эти запасы рассредоточены по огромному числу мелких тел, побитых пострудной тектоникой, а содержание урана в рудах очень низкое (0,05-0,07%). На месторождении в свое время был успешно реализован опыт подземного выщелачивания руд с дренажом растворов в подземные выработки. Однако даже при этой технологии его запасы еще в 1970-е были отнесены к забалансовым. Несмотря на рост цен на уран, эта квалификация вряд ли может в ближайшем будущем измениться. Месторождение Горное также пригодно для отработки подземным выщелачиванием с горным вскрытием. Руды здесь существенно богаче, но залегают в виде мелких жил и гнезд, что ограничивает

производственные возможности. Запасы месторождения невелики (10 тыс. т), и их доразведку придется совмещать с эксплуатацией, что повышает инвестиционный риск.

В 1945-1947 Ленинградским Геологическим Управлением в Ленинградской области и Эстонии разведано 12 месторождений убогих урановых руд в дикионемовых сланцах ордовика, а на Южном Тимане открыто Бадельское месторождение ураноносных твердых битумов. В 1948-1953 выявлены два мелких месторождения урана: Мраморная Гора в Приладожье и Вуориярвинское железо-апатит-уран-тантал-ниобиевых руд в Мурманской области. В 1954-1963 оценены месторождения бедных урановых руд в песчано-глинистых отложениях венда (Славянское) и карбона (Бельское), а также многочисленные проявления урана на Балтийском щите, Тимане и Пай-Хое. В 1959 выявлен ореол радиоактивных валунов Рудная Горка в Онежском прогибе. В 1968-1978 в Карело-Кольском регионе выявлено около 50 рудопоявлений и около 200 проявлений урана в зонах кремнещелочных метасоматитов. В 1978-1980 вскрыты коренные источники рудных валунов Шуныгский Наволок (рудопоявление Святуха) и Рудная Горка (рудопоявление Великая Губа), открыто месторождение комплексных уран-благородно-металльно-ванадиевых руд Космозеро, а в 1985-1986 - подобные месторождения: Средняя Падма, Весеннее, Верхняя Падма и Царевское, представляющие собой новый (космозерский) формационный тип промышленных месторождений, связанных с альбит-карбонатно-слюдистыми метасоматитами, формирующимися в зонах складчато-разрывных дислокаций в осадочно-вулканогенных образованиях нижнего протерозоя. В 1994 завершена предварительная разведка месторождения Средняя Падма. Установлено, что оно относится к разряду крупных по запасам месторождениям ванадиевых руд высокого качества, не имеющим аналога в мире. Онежский прогиб определился как крупный рудный район, перспективный на выявление новых промышленных месторождений комплексных руд. В 1983-1985 на южном склоне Балтийского щита выявлены средние по запасам месторождения убогих урановых руд в базальных отложениях венда - Рябиновское и Ратницкое. В 1989 в северо-восточной части Ладожского прогиба в базальном горизонте рифейских песчаников выявлено месторождение Карху, представляющее собой первое на территории СНГ месторождение урана типа «несогласия».

За период до 2020 при достаточно интенсивном развитии добывающих мощностей действующих предприятий в России на собственной сырьевой базе может быть добыто 100 тыс. т урана, причем годовая добыча в 2020 может составить 9-10 тыс. т, так что отечественная сырьевая база в принципе способна обеспечить получение урана в количествах, необходимых для намечаемого развития энергетики. Однако потребности России в уране не исчерпываются нуждами атомной энергетики, так как Россия является одним из крупнейших экспортеров атомного топлива, занимая около 40%(!) этого мирового рынка. При этом экспортируется в основном высокотехнологичная продукция – топливные сборки и НОУ, что является чрезвычайно выгодным. С учетом экспорта потребность России в уране уже в 2005 составляла 17 тыс. т при собственном первичном производстве 3,2 тыс. т. Покрытие дефицита осуществлялось за счет импорта (давальческий уран, поставки "хвостов" для дообогащения и закупки природного урана), а также из вторичных источников, в том числе складских резервов.

В 2007 в России добыто 3413 тонн урана, а с учетом начавшейся добычи российско-казахстанского СП на территории Казахстана, общая ежегодная добыча составила 3527 тонн. Россия сегодня поднялась с 5 на 4 место в мире по добыче урана, а по суммарным разведанным запасам занимает третье место в мире после Австралии и Казахстана (870 тыс. т в недрах + довольно значительные складские запасы, включая высокообогащенный уран, всего – порядка 1 млн тонн).

Совместные предприятия:

Предприятие АО «СП Заречное» (республика Казахстан) запущено в промышленную эксплуатацию в 2006. В 2007 году СП «Заречное» добыло 114 т урана, а в 2008 – 300 тонн урана. Планируется, что на проектную мощность в 1000 тонн урана в год предприятие выйдет к 2011. К 2018 за счет освоения месторождения Южное Заречное СП «Заречное» планирует нарастить производительность предприятия до 2000 тонн в год. Совместное предприятие АО «СП «Акбастау» (республика Казахстан) учреждено в 2006 для освоения участков 1, 3 и 4 уранового месторождения Буденовское. Его проектная мощность 3000 тонн урана в год (в 2018).

Перспективные направления ОАО «Атомредметзолото»:

Сотрудничество с Арменией. В рамках комплексной российско-армянской программы сотрудничества в области мирного использования атомной энергии создано совместное предприятие по геологоразведке урана СП «Армяно-российская горнорудная компания».

Сотрудничество с Канадой: В 2007 году ОАО «Атомредметзолото» и канадская корпорация Сатесо – мировой лидер в области добычи урана – подписали соглашение о сотрудничестве в области геологоразведки и добычи урана. В 2008 созданы два совместных предприятия для проведения геологоразведочных работ в России и Канаде с целью открытия крупных месторождений урана с высоким содержанием урана в руде и их

последующей разработки. Ориентировочно геологоразведочные работы займут 5-7 лет, еще 5-10 лет понадобится для строительства добывающих предприятий и вывода их на проектную мощность.

Сотрудничество с Монголией: В планы «Уранового холдинга АРМЗ» входит участие в проектах по освоению месторождений урана Дорнодского и Восточно-Гобийского ураново-рудных районов. Сотрудничество осуществляется в рамках Протокола о намерениях между Федеральным агентством по атомной энергии и Министерством промышленности и торговли Монголии от 13.04.2007 и Плана совместных действий в области геологоразведки и добычи урановых руд и сопутствующих полезных ископаемых.

Сотрудничество с Намибией: В 2008 «Урановый холдинг АРМЗ» одобрил создание совместного с дочерней компанией банка ВТБ – «ВТБ – Капитал Намибия» и инвестиционной компанией (ИК) «Арлан» проекта по геологоразведке и добыче урана в Намибии.

Сотрудничество с Украиной: Развитие российско-украинского сотрудничества в области добычи урана направлено на совместное освоение месторождений урана на территории Украины. Сотрудничество осуществляется на уровне совместной российско-украинской рабочей группы по развитию уранового производства в Украине, созданной в рамках Подкомиссии по вопросам атомной энергетики и ядерных материалов.

Location	Type	No. of Shafts	Total Production [t U]	Status
Streltsovsky district				
Streltsovskoye	UG, HL, SL	6	101097*	operating
Tulukuevskoye	OP			closed
Krasny Kamen	OP			closed
Zauralsky district				
Sanarskoye	UG		440	closed
Stavropolsky district				
Beshtau	UG		3930	closed
Shargadyk	UG			closed
Stepnoe	UG			closed
Bykogorskoye	UG			closed
TOTAL			105467*	

Type: UG = underground, OP = open pit, HL = heap leaching, SL = stope leaching * as of end 1998

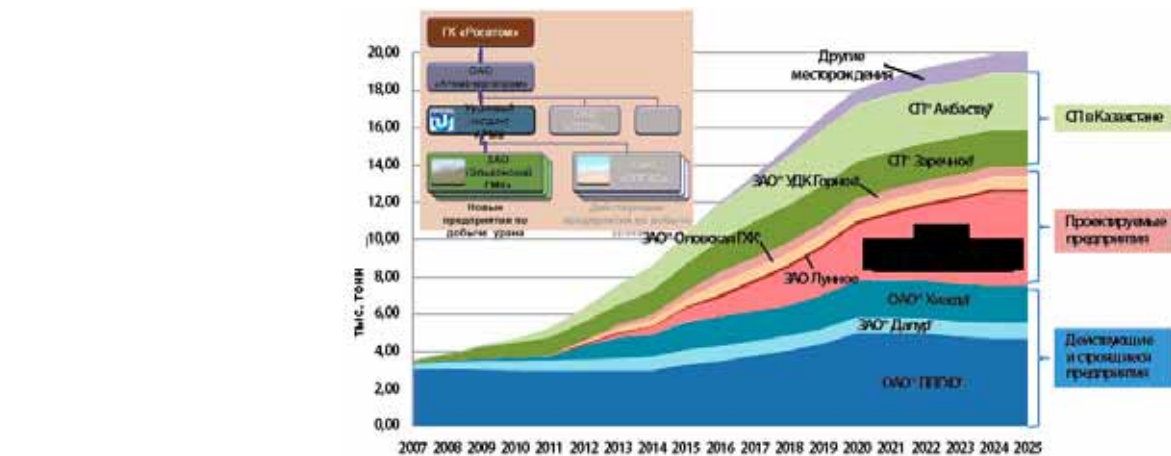


Рис. 128. Перспективы развития урановой горно-рудной промышленности России.

12.3 Уранодобывающие компании

В группу крупнейших уранодобывающих компаний входят компании с годовой добычей урана более 1 тыс.т. Традиционно к ним относятся: канадская компания Cameco Corp., британская Rio Tinto, казахстанская НАК Казатомпром, французская AREVA, англо-австралийская BHP Billiton, российская «Урановый холдинг АРМЗ» (ОАО «Атомредметзолото») и узбекская компания Навоийский горно-металлургический комбинат (НГМК). Их вклад в мировую добычу урана составляет 80%.

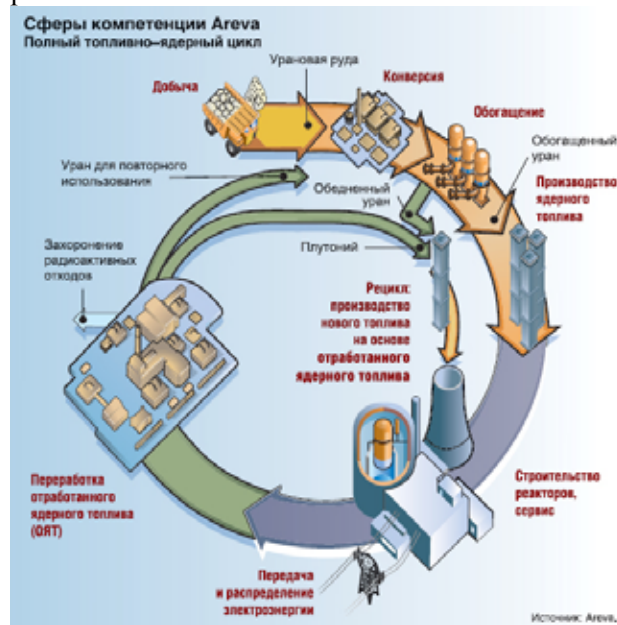
Компания Cameco (Канада)

Канадская горнорудная компания Cameco Corp. (Canadian Mining and Energy Corporation) - крупнейший производитель урана в мире, добывающий 19% мирового оборота урана – образовалась в 1988 путем слияния двух компаний, одна из которых была государственной. Контора находится в г.Саскатун, Канада, президент Gerald Grandey. На данный момент компания добывает уран на 4 шахтах (2 в Канаде и 2 в США), а также разрабатывает шахту в Казахстане (начало промышленной эксплуатации 2009). Следует, однако, помнить, что в 2007 шахту Cigar Lake затопило, и она будет введена в строй в 2011. Запасы урана, контролируемые Cameco, превышают 500 миллионов фунтов, имеются также крупные запасы руд других металлов. В месторождениях северной части Saskatchewan (Канада) содержание урана в породе – самое высокое в мире, а добыча – самая дешёвая. Cameco – основной производитель урана в США (месторождения Wyoming и Nebraska). Компания старается расширить географию добычи и разрабатывать новые методики горных работ. В 2008 учреждено совместное предприятие ТОО «Ульба Конверсия» (Казахстан) с Cameco. Конверсионное производство создаётся на базе АО «Ульбинский металлургический завод». Производственная мощность 12 тыс. тонн гексафторида урана в год, т.е. 17% от мировых мощностей по конверсии. Доля Казатомпрома в новом СП 51%, Cameco - 49%.

Компания AREVA (Франция)

Международная группа AREVA появилась на свет 3.09.2001 путём слияния крупнейших французских атомных компаний, в том числе, «Framatome ANP» и топливной корпорации «COGEMA». Считается государственной компанией, основной капитал принадлежит Франции (правительству Франции принадлежит 5,19%), а немецкая компания Siemens имеет 34%. Группа AREVA - мировой лидер в атомной энергетике (AREVA присутствует в каждом аспекте ядерного топливного цикла, от добычи урана и обогащения до вывода объектов из эксплуатации, включая и реакторы, и производство топлива). AREVA разрабатывает и строит АЭС и реакторы для атомных подводных лодок. Группа так же разрабатывает различные виды альтернативной энергетики, исключая выброс CO₂. Глава Совета Ралф Гюлднер – вице-председатель Всемирной Ядерной Ассоциации. Группа располагает 58 тысячами сотрудников, имеет промышленное присутствие в 40 странах, коммерческая сеть охватывает 100 стран, объём продаж 10 миллиардов евро.

Замечание. Вряд ли AREVA – мировой лидер, российский «Атомтроекспорт» имеет заказов на строительство АЭС в 5 раз больше.



AREVA свой основной уран добывает в Африке – на двух открытых карьерах в Arlit, Нигер, обеспечивая тем самым 30% французских потребностей в уране. AREVA собирается приобрести горно-добывающую компанию UraMin и довести производство жёлтого кека к 2012 до 9 миллионов килограмм. Группа так же владеет 30% шахты McArthur River (Канада), которая обеспечивает 20% мировой добычи урана. Есть некоторые резервные месторождения в Австралии и Казахстане. Последняя французская шахта La Société des Mines de Jouas закрыта в 2001 и её запасы так же находятся в резерве. 11.06.2008 Areva подписала с Казахстаном в области ядерно-топливного цикла. Совместное уранодобывающее предприятие «Катко» (Казатомпром – 49%, Areva - 51%), будет производить 4000 тонн урана в год в период до 2039, реализацией которого будет заниматься компания Areva. Кроме того, Areva обеспечит техническую поддержку Казатомпрому в создании производства по изготовлению топливных сборок мощностью

1200 тонн в год на АО «Ульбинский металлургический завод». Производство включает линию производительностью 400 тонн для реакторов французского дизайна (Казатомпром - 51%, АРЕВА - 49%), при этом топливные таблетки для данных сборок будут поставляться компанией Казатомпром. Сбытом данной продукции будет заниматься совместное предприятие, учрежденное компаниями Areva - 51% и Казатомпром - 49%.

Компания BHP Billiton (Англия-Австралия)

BHP Billiton - крупнейшая в мире горнодобывающая компания. Основная штаб-квартира - в Мельбурне, Австралия, дополнительная - в Лондоне. Основана в 2001 путём объединения австралийской Broken Hill Proprietary Company (BHP), и британской Billiton. Австралийская компания владеет 60%; британская - 40%. Главный управляющий - Чарльз Гудбир (Charles Goodyear). BHP Billiton добывает бокситы, уголь, медь, марганец, железную руду, уран, никель, алмазы, серебро и титан, а также нефть и природный газ. Добывающие мощности компании сосредоточены в 25 странах, среди которых Австралия, Канада, Чили, Мозамбик, ЮАР, Колумбия, Пакистан, США и др. Общая численность персонала - 38 тыс. человек. Выручка

компании в 2005 составила \$31,8 млрд, чистая прибыль - \$6,5 млрд. В 2006 концерн «Норильский никель» заявил о заключении соглашения с BHP Billiton, в соответствии с которым компании будут совместно работать с целью «идентификации» на территории России привлекательных для разведки и освоения месторождений. Для каждого проекта будут создаваться совместные компании, в которых 50% плюс 1 акция будут принадлежать «Норильскому никелю», а оставшаяся доля - BHP Billiton. BHP Billiton входит в пятёрку основных мировых производителей урана. Его шахта Olympic Dam (Австралия), произвела 60 миллионов тонн радиоактивных хвостов, причём отходы растут на 10 миллионов тонн ежегодно.

Компания Rio Tinto (Британия)

Rio Tinto Group (Rio Tinto – красная река, название древней шахты на юге Испании) - австралийско-британский концерн, вторая по величине в мире транснациональная горнорудная группа. Состоит из двух операционных компаний — Rio Tinto Limited и Rio Tinto plc. Основан в 1873. Управление группой осуществляется из Мельбурна и Лондон. Капитализация концерна на середину июля 2007 года составляла \$79,6 млрд. Президент - Tom Albanese, председатель совета директоров - Paul Skinner. Rio Tinto производит золото (5-е место в мире), медь (4-е место), алюминий (7-е место), добывает железную руду (2-е место), уголь (4-е место), а также алмазы и уран. Разрабатывает новые технологии, например, получения железа. Выручка компании в 2006 составила \$22,5 млрд, чистая прибыль — \$7,87 млрд. Rio Tinto контролирует компанию Energy Resources of Australia, которая производит 10% мирового урана, а также проект Rossing в Намибии. Сейчас Rio намерена перезапустить производство Sweetwater в США, и планирует вдвое увеличить добычу урана на своих месторождениях в Намибии и Австралии. По итогам шести месяцев 2007 Rio произвела 6 млн т фунтов урана, что на 9% превысило аналогичный показатель прошлого года. В 2006 Rio Tinto объявило о создании СП в России с «Норильским Никелем», цель которого — геологические исследования на лицензионных участках месторождений «Норникеля» на территории России.

Компания НАК (Казатомпром, Казахстан)

ЗАО Национальная атомная компания «Казатомпром» – закрытое акционерное общество, 100% акций принадлежит государству – национальный оператор Казахстана по экспорту урана и других материалов двойного назначения. Образована 14.07.1997 путём объединения геологоразведочной компания «Волковгеология», трёх рудоуправлений (Степное, Центральное, Шестое) и Ульбинского металлургического завода. Глава НАК Мухтар Джакишев. «Казатомпром» представляет собой холдинг по управлению основными направлениями деятельности: геологоразведка, добыча урана, металлургия и производство конструкционных материалов, энергетика, научное обеспечение производства и переподготовка кадров, а также социальное обеспечение. НАК занимается экспортом и импортом урана и его соединений, редких металлов (бериллий, тантал), ядерного топлива для АЭС, специального оборудования и технологий, материалов двойного применения. В компании работает 25000 человек, она входит в «тройку» ведущих уранодобывающих компаний мира.

В настоящее время завершается создание на базе НАК «Казатомпром» вертикально-интегрированной компании-лидера мирового рынка топлива для атомных энергетических реакторов. Казатомпром сегодня является собственником целого ряда рудников в Южном Казахстане и успешно реализует программу увеличения добычи урана (до 19500 тонн к 2010 году). Первичная переработка добытого уранового концентрата проводится на собственных аффинажных мощностях рудников, а также в АО «УМЗ», расположенном в Усть-Каменогорске. На площадке УМЗ создаётся производство гексафторида урана. Наиболее чувствительная с точки зрения нераспространения ядерных материалов стадия – изотопное обогащение урана - будет осуществляться на совместном предприятии НАК «Казатомпром» с российскими партнерами, размещенном на территории РФ. В рамках подписанных межгосударственных соглашений о сотрудничестве в области атомной энергии Казатомпром получит возможность обеспечить примерную ежегодную потребность 20 атомных реакторов. Изготовление топливных таблеток в АО «УМЗ» идёт уже 30 лет. Завершающая стадия изготовления топлива – производство ТВЭЛов, на которой таблетки помещают в герметичные циркониевые трубки. Сборка загружается в атомный реактор в качестве топлива. Предполагается создание в АО «УМЗ» топливных сборок для реакторов различного дизайна. В 2008 объем добычи урана в Казахстане составил 9600 тонн урана. Программной задачей компании является доведение добычи природного урана до уровня 15000 тонн в год к 2010.

Навоийский горно-металлургический комбинат (НГМК, Узбекистан)

ГП Навоийский горно-металлургический комбинат (НГМК, г.Навои), создан в 1958 в, монопольный оператор по добыче, обогащению и экспорту урана в Узбекистане. Генеральный директор Санакулов Кувандик Санакулович. Предназначенный первоначально для добычи и переработки урановых руд месторождения Учкудук (три колодца), комбинат вырос в мощный, многопрофильный, промышленный

комплекс по освоению богатств Центральных Кызылкумов. Входит в десятку крупнейших мировых производителей урана и золота: в бюджете НГМК золото занимает 80%, уран - 15%.



По данным МАГАТЭ, Узбекистан стоит на седьмом месте в мире по запасам урана и на пятом по его добыче. В стране разведано 40 месторождений с запасами урана, основу которых составляют 27 месторождений, находящихся в Кызылкумском регионе. Разведанные и оцененные запасы урана составляют 185,8 тыс. тонн. (Достоверные запасы 55 тыс. тонн). В 2007 добыча урана составила 2,27 тыс. тонн. Республика не обладает собственной атомной промышленностью, и весь произведенный малообогащенный уран поставляет на экспорт (Американская компания RWE Nukem Inc. до 2013 обладает эксклюзивным правом на поставку на международный рынок урана,

добываемого НГМК).

Ввод в эксплуатацию в 2008 месторождения Северный Канимех расширил урановую ресурсную базу комбината и увеличил его добычу на 30% по сравнению с 2007. Обеспеченность рентабельными запасами месторождения, на которое в перспективе возложен основной объем добычи урана, составляет 18 лет. Начато строительство участка по добыче урана методом подземного выщелачивания на месторождении Аланды, планируется строительство рудников на месторождениях Кетменчи, Мейлысай и Тутлинская площадь.

ОАО Атомэнергопром

ОАО «Атомный энергопромышленный комплекс» (**Атомэнергопром**) – созданный в 2007 российский государственный холдинг, объединивший 89 предприятий атомной отрасли. Глава Совета директоров С. Кириенко, директор - В. Травин. Стоимость активов «Атомэнергопрома» \$40-50 млрд с перспективой роста до \$100 млрд. Компания обеспечивает полный цикл в сфере ядерной энергетики, от добычи урана до строительства АЭС и выработки электроэнергии в России и за рубежом. В состав «Атомэнергопрома» вошли такие крупные компании, как ОАО ТВЭЛ (17% мирового рынка ядерного топлива), ОАО «Техснабэкспорт» (40% мирового рынка услуг по обогащению урана), ОАО «Атомэнергомаш», ФГУП "Росэнергоатом", объединившее все атомные электростанции, ОАО «Атомредметзолото». 100% акций ОАО «Атомэнергопром» принадлежит Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», в которую входят ещё оборонные предприятия. Холдинг занимается проектированием, размещением, сооружением, эксплуатацией, гарантийным и сервисным обслуживанием, модернизацией и ремонтом ядерных установок, радиационных источников и пунктов хранения ядерных материалов и радиоактивных веществ. Кроме того, он проводит научные исследования в области использования атомной энергии, внедряет новые технологии и разработки в данной области. В 2008 «Атомэнергопром» вышел на первое в мире место по количеству одновременно строящихся энергоблоков, которых только в России семь.

Государственная компания ОАО «Техснабэкспорт», действующая на мировом рынке под брендом TENEX, создана более 40 лет назад и является мировым лидером в предоставлении товаров и услуг ядерно-топливного цикла (в том числе, обогащение урана, производство радиоактивных изотопов). Генеральный директор Алексей Антонович Григорьев. Оборот компании в 2005 составил 2 млрд. долларов. Компания имеет дочерние предприятия в Японии, Федеративной Республике Германии и Южной Кореи, а также долю в 49,33% в совместном предприятии «Заречное» по добыче урановой руды в Казахстане. «Техснабэкспорт» получил лицензию на разработку одного из крупнейших в мире урановых месторождений «Лунное» в Якутии. В 2005 Техснабэкспорту поручено исполнение программы «Российская газовая центрифуга». «Техснабэкспорт» владеет предприятиями: ООО «Аргон», ООО «Завод углеродных композитных материалов», а также ОАО «Ковровский механический завод». В 2007 году ОАО «Техснабэкспорт» осуществляло передачу путем продажи акций в ОАО «Атомредметзолото» своих дочерних и зависимых предприятий, осуществляющих деятельность в области разведки и добычи природного урана. у пятое место в мире по объему добычи урана и второе - по объему запасов урана в недрах.

ОАО Атомредметзолото - государственный концерн, который образован в 1992 из 1-го главного управления Министерства среднего машиностроения СССР. АРМЗ консолидирует все уранодобывающие предприятия в России и ряд уранодобывающих компаний с российским участием за рубежом. Генеральный директор Живов Вадим Львович. Концерн осуществляет разведку, добычу и переработку урановых, золотосодержащих руд, а также руд редких и рассеянных элементов. В задачи концерна входит проектирование горнодобывающих предприятий, перерабатывающих и машиностроительных заводов. В 2008 он занимал второе место в мире по запасам и пятое место в мире по добыче урана. Перед Концерном стоят задачи увеличения объемов добычи до 15 тысяч тонн к 2020. В 2008 добыча урана на российских уранодобывающих предприятиях составила 3541 т, а с учетом урана, произведенного СП «Заречное» в Казахстане - 3841 т. В 2008 году разработаны проекты геологоразведочных работ на новых месторождениях

урана «Элькон», «Оловское», «Горное» в России, учреждены совместные предприятия по добыче урана в Армении, Намибии и Канаде. Увеличению добычи урана будет способствовать техническое перевооружение горно-шахтного оборудования на ОАО «ППГХО», расширение производства природного урана методом скважинного подземного выщелачивания на ОАО «Далур» и ОАО «Хиагда».

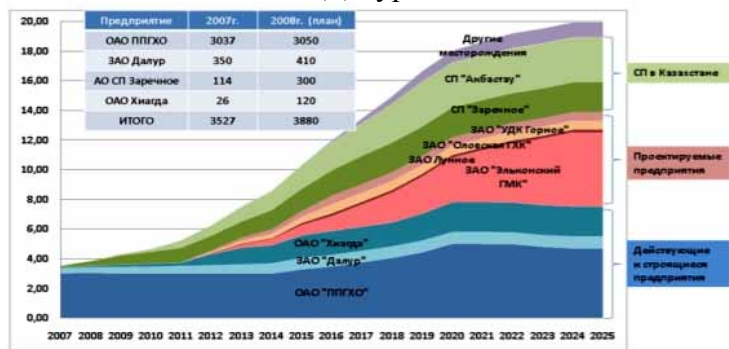


Рис. .129 Динамика добычи урана на месторождениях ОАО "Атомредметзолото"

«Атомредметзолото» ставит задачу к 2015 утроить суммарный объем добычи в России и Казахстане, преодолев уровень в 10 тыс. тонн. Суммарные запасы урана уже созданных уранодобывающих предприятий в России и Казахстане составляют 583,5 тыс. тонн, что ставит компанию на второе место в мире. В инвестиционной программе холдинга предусмотрены затраты на создание перспективных предприятий с канадской «Самесо». В 2008 запланировано создание по одному СП на территории Канады и России для проведения геологоразведочных работ с целью открытия месторождений урана с высоким качеством руд и их последующего освоения. В целом “Атомредметзолото” ставит задачу к 2015 утроить суммарный объем добычи в России и Казахстане, преодолев уровень в 10 тыс. тонн.

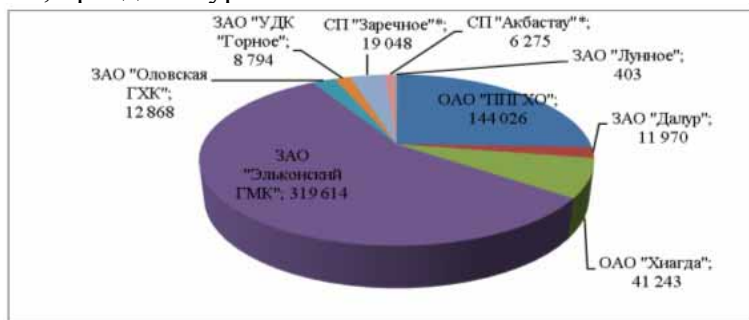


Рис. 130. Запасы урана предприятий ОАО "Атомредметзолото"

12.4 Ресурсы урана, производство и потребности

В докладе, подготовленном МАГАТЭ и Организацией экономического сотрудничества и развития «Уран 2005: Ресурсы, производство и потребности» утверждается, что общий объем обнаруженных запасов урана, расходы на добычу которого не превышают 130 долларов за 1 кг (концентрация металла в рудах более 0,1%), составляет 4,7 млн тонн (из них 4,2 млн т. сосредоточены в 11 странах мира) - этих запасов хватит на 85 лет работы атомных электростанций мира, использующих тепловые реакторы. Общий объем запасов урана в мире значительно больше (35 млн т.). В случае перехода энергетики на быстрые реакторы запасов урана хватит на 2500 лет. Залежи урана есть как минимум в 43 странах мира. Крупнейшими запасами обладают Австралия (27% мировых запасов, при этом в Австралии нет ни одной АЭС), Казахстан (17%), Канада (15%), ЮАР (11%), Намибия (8%), Бразилия (7%), Россия (5%), США и Узбекистан (по 4%).

Замечание. В настоящее время Россия по запасам урана, с учетом резервных месторождений, занимает третье место в мире (после Австралии и Казахстана), но палает, что скоро выйдет на второе место. Считать надо уметь!

Табл. 44. Добыча урана в мире, тыс. т.

Страна	2001 г.	2002 г.	2003 г.
Всего, в т.ч.	36,366	36,063	35,813
Канада	12,520	11,604	10,457
Австралия	7,756	6,854	7,572
Казахстан	2,050	2,800	3,300
Нигер	2,920	3,075	3,143
Россия (оценочно)	2,500	2,900	3,150
Намибия	2,239	2,333	2,036
Узбекистан	1,962	1,860	1,770
США	1,011	0,919	0,857
Украина (оценочно)	0,750	0,800	0,800
ЮАР	0,873	0,824	0,758

В настоящее время общие разведанные запасы урана России по категориям В+С1+С2 составляют 656 тыс. т с преобладанием (67,7 %) наиболее низкой категории С2. Однако качество запасов оставляет желать лучшего из-за низких содержаний урана в рудах и недостаточной развитости инфраструктур рудных районов. Реальными для освоения в ближайшем будущем можно считать запасы порядка 600 тыс. т. Кроме того, выявлены прогнозные ресурсы урана, которые также значительны и оцениваются по наиболее достоверным категориям Р1+Р2 в 830 тыс. т. По суммарному сырьевому потенциалу на территории России резко выделяются регионы Восточной Сибири и Дальнего Востока, на долю которых приходится 93% разведанных запасов и 56% общих прогнозных ресурсов урана. На территории Восточной Сибири и Дальнего Востока сосредоточены общие запасы урана в количестве 610 тыс. т. и прогнозные ресурсы категорий Р1+Р2 – 465 тыс. т. Месторождения будут осваиваться ОАО «Атомредметзолото» – головной организацией по добыче

урана корпорации «Атомэнергопром». Суммарное производство урана за период 2006-2020 планируется в объеме 120 тыс. т.

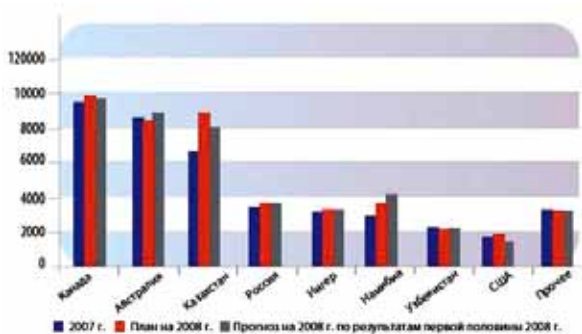


Рис. 131. Прогнозируемые показатели добычи урана по странам в 2008, первоначальные планы и сравнение с итогами добычи 2007.

Одиннадцать ведущих стран-производителей обеспечивают 95% мировой добычи урана, причем Канада и Австралия – более 50%. Первое место занимает Канада, где в 2007 добыто 9,5 тыс. тонн урана, за ней следуют Австралия (8,6 тыс. т), Казахстан (6,6 тыс. т), Россия (3,4 тыс. т), Нигер (3,2 тыс. т), Намибия (2,9 тыс. т), Узбекистан (2,27 тыс. т) и США (1,8 тыс. т).

В настоящее время добыча урана из медно-урановой руды в Австралии идет на двух крупнейших в мире рудниках: рудник «Olympic Dam» (шт. Южная Австралия), компания «WMC Resources Ltd» — 4404 тонн U3O8 в год и рудник в Беверли, компания «Heathgate Resources Rty Ltd». Здесь же в Южной Австралии, недалеко от города Броккен-Хилл разрабатываются еще три новых месторождения (East Kalkaroo, Goulds Dam и Billeroo) с прогнозируемыми суммарными запасами 10310 т U3O8. Австралия обеспечивает треть мирового экспорта урана и обладает возможностями значительно увеличить его добычу при необходимости. В Намибии не так давно обнаружены новые месторождения урана площадью 68 квадратных километров в непосредственной близости к урановому руднику Рио-Тинто. Австралия ведёт переговоры с Намибией по геологоразведочным работам на обнаруженных там радиометрических аномалиях. Однако, по оценкам международных аналитиков на мировом рынке наблюдаются признаки нехватки урана. Например, российского складского запаса урана хватит только до 2012–2015. Именно этими складскими запасами Россия покрывает в настоящее время дефицит урана.

Годовое потребление урана в России сейчас составляет 16 тыс. т. и складывается из расходов на собственные АЭС в объеме 5,2 тыс. т, а также на экспорт тепловыделяющих средств (5,5 тыс. т) и низкообогащенного урана (6 тыс. т). Потребности в уране на 2010 прогнозируются на уровне 28 тыс. т. При нынешнем уровне добычи уже с 2011 возможен дефицит урана на уровне 8 тыс. т в год. Для его устранения необходимо резко увеличить добычу урана. На период 2006- 2020 годов планируется производство урана в объеме 210,9 тыс. т (в том числе 66 тыс. т на базе стран СНГ) и воспроизводство запасов урана в недрах в результате прогнозно-поисковых, поисково-оценочных и разведочных работ с приростом запасов по категориям С1+С2 – 210 тыс. т и прогнозных ресурсов по категориям Р1 – 540, Р2 – 1120, Р3 – 900 тыс. т.

В 2007 в 30 странах мира действовали 442 АЭС реакторы, которых потребляли в год 67 тыс. тонн урана, мире было добыто 41,12 тыс. т урана, т.е. производство урана обеспечивало лишь 60% объёма его потребления. Всемирная ядерная ассоциация предполагала, что будет добыто не менее 43,3 тыс. т. Снижение показателей произошло из-за основных игроков, обеспечивающих половину мирового производства урана, - Канады и Австралии. При этом ряд стран, наоборот, нарастил добычу: Узбекистан - на 0,5%, Россия - на 6%, США - на 14%, а также Казахстан, которому удалось увеличить производство на 26%. Но их усилия не смогли компенсировать дефицит радиоактивной руды: в 2007 было потреблено примерно в 1,5 раза больше урана, чем добыто. Дефицит урана наметился давно.

Последние 15 лет потребление урана устойчиво превосходит его производство, а недостаток компенсируется из запасов, благодаря переработке высокообогащенного оружейного урана (концентрация радиоактивного изотопа ^{235}U - 90%) в низкообогащенный энергетический (3,5-4,5%), а также за счет повторного обогащения и использования части отработанного ядерного топлива.

ДОБЫЧА УРАНОВЫХ РУД на крупнейших рудниках мира

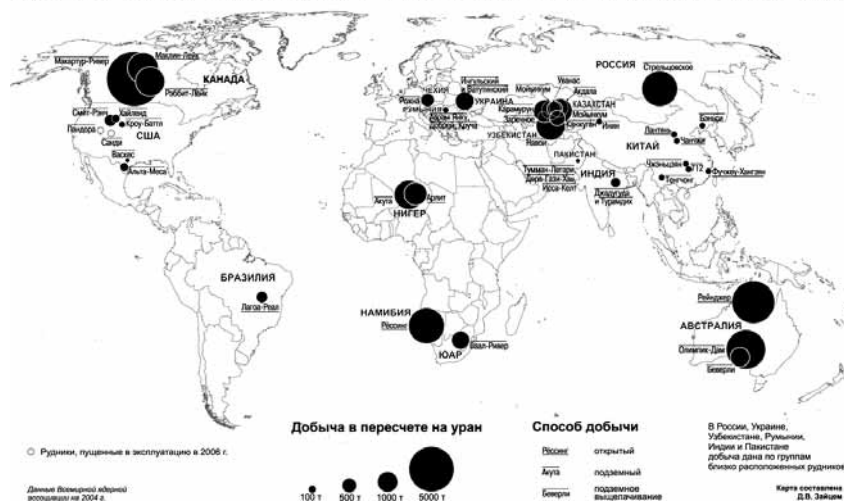


Рис. 132. Распределение по странам добычи урана в 2005.

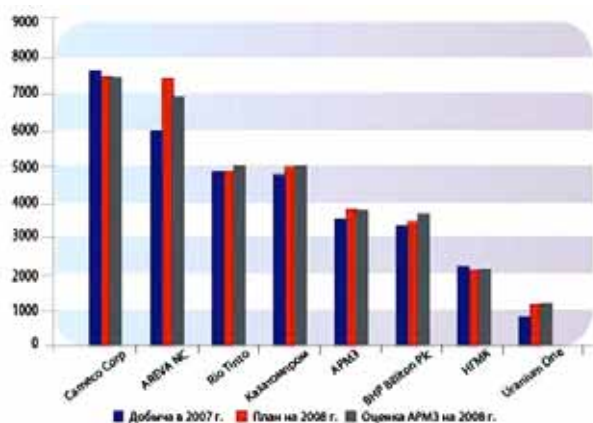


Рис. 133. Прогнозируемые показатели добычи урана по компаниям в 2008, первоначальные планы и сравнение с итогами добычи 2007.

Предпосылки сегодняшнего дефицита урана следует искать двадцатью годами ранее. После черновильской аварии привлекательность атомной энергетики несколько упала. Кроме этого в начале 90-х Россия выбросила на рынок большие объемы урана из советских запасов, в результате чего цена упала до уровня \$5-10 за фунт. После этого интерес к добыче резко пошел на спад, что, в свою очередь, привело к

недоинвестированию отрасли в течение последующих десятилетий. За последние 20 лет в мире не было реализовано ни одного крупного проекта по созданию урановых мощностей, а текущий уровень мировой добычи составляет лишь 60% от пикового уровня середины 80-х.

Эксперты предполагают, что ситуация должна кардинально измениться, поскольку мировые запасы добытого урана стремительно истощаются. Своеобразной переломной точкой может стать 2013, когда истекает срок соглашения между мировыми гигантами Техснабэкспортом и американской USEC о поставке российского переработанного высокообогащенного урана на американский рынок. Соглашение продлено не будет и с этого момента мировая отрасль перейдет на рыночные механизмы работы, поскольку контролируемая государством оборонная промышленность перестанет оказывать влияние на рынок урана как со стороны спроса, так и со стороны предложения.

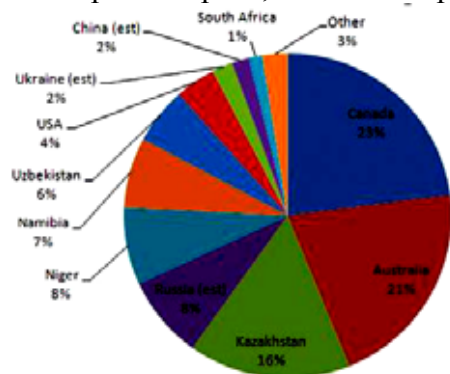


Рис. 134. Добыча урана в разных странах (2007)

По прогнозам к 2025 мощность ядерной энергетики будет находиться в интервале 450(+22%) – 530 (+44%) ГВт (в 2005 = 370 ГВт), что приведёт к ежегодным потребностям в уране 80-100 тыс. т. Эксперты ООН считают, что уже разведанных запасов вполне хватит для обеспечения роста потребностей. За время жизни (около 50 лет) тепловой реактор мощностью 1 ГВт (эл.) потребляет примерно 10^4 т. природного U, поэтому 10^7 т. U позволяют ввести 1000 энергоблоков АЭС с такими реакторами. Тем не менее, добыча урана должна резко возрасти. В

долгосрочной перспективе, если использовать только тепловые реакторы и урановый цикл, дефицит урана возникнет в середине века. Необходимо переходить на уран-плутониевый или торий-уран-плутониевый циклы, реакторы-бридеры на быстрых нейтронах и т.п. Увеличение энергетического выхода от ядерного топлива (в 200 раз) по сравнению с тепловым реактором позволяет обеспечить 4000 ГВт (эл.) на быстрых реакторах дешевым ураном в течение 2,5 тыс. лет при малой топливной (сырьевой) составляющей затрат, а энергетику в 10000 ГВт (эл.) примерно на 1 тыс. лет. Для быстрых реакторов возможно использование урана из бедных месторождений, ресурсы которого в сотни или даже тысячи раз больше ресурсов дешевого урана.

Переход на новые ядерные топливные циклы позволит существенно упростить проблему обращения с радиоактивными отходами.

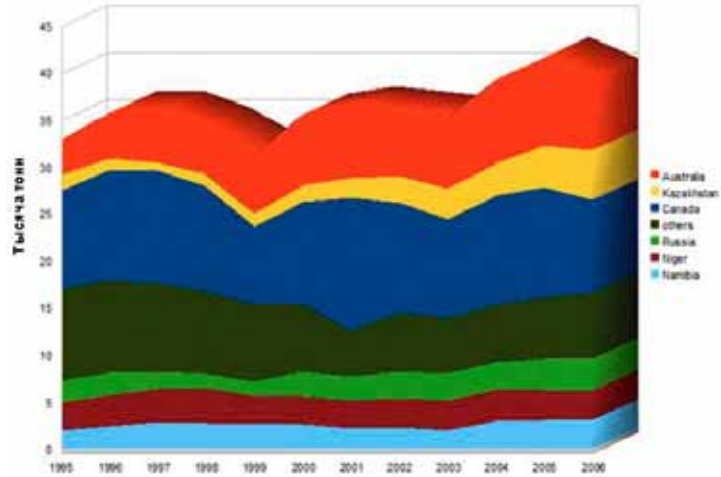


Рис. 135. Динамика добычи урана в разных странах.

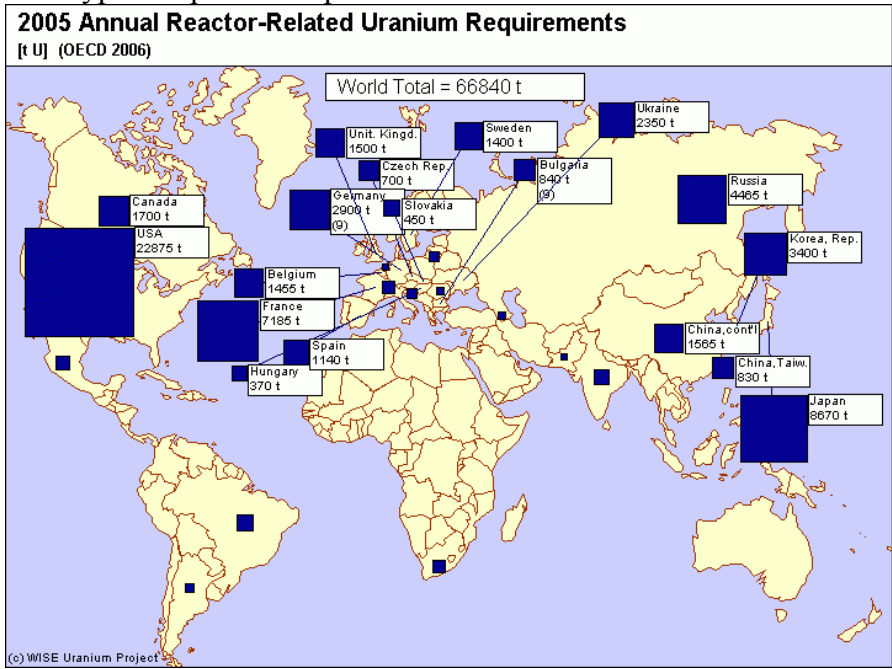


Рис. 136. Ежегодные потребности в уране разных стран (2005).

Сравнение потребности в уране с запасами урана показывает, что в случае применения легководных реакторов с относительно большим потреблением урана достоверные запасы урана будут исчерпаны к 2000-2025. Затем будут разрабатываться предполагаемые ресурсы урана. Для разработки этих ресурсов и производства урана потребуются определенные усилия. При использовании тепловых реакторов без переработки топлива мощности по производству и обогащению урана должны быть сильно увеличены. При переработке и повторном использовании отработавшего топлива положение несколько улучшится. Однако коренное изменение сложившейся ситуации может произойти только с внедрением быстрых реакторов-размножителей. В этом случае годовая потребность в природном уране достигнет максимального значения 100000 т и с течением времени будет сведена к нулю.

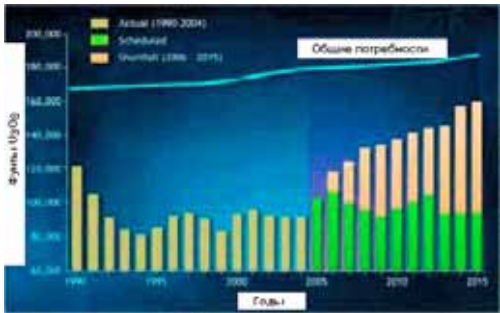


Рис. 137. Динамика добычи урана и потребностей в нём.

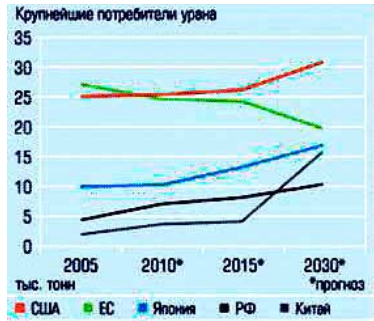
Согласно «Красной книге» суммарные запасы природного урана в России при стоимости добычи до 80 долл/кг оцениваются на уровне 240 тыс. т (RAR + EAR-I, II), причем запасы, оцененные с высокой степенью достоверности, составляют 150 тыс. т (RAR). Есть ещё одна категория (SR) с общим количеством урановых ресурсов, равным 1 млн. т, включая 550 тыс. т со стоимостью добычи до 130 долл/кг – примерно 15% мировых запасов. При этом в 2007 потребности страны удовлетворялись за счет добычи сырья лишь на 20%. Основная же часть необходимого урана берётся из складированных запасов.

Табл. 39. Запасы Российской Федерации по урановым ресурсам в залежах, т.

Категория залежей урана	Стоимость добычи 1 кг урана, долл.		
	<40	<80	<130
RAR	66100	145000	Нет данных
EAR-I	17200	36500	Нет данных
EAR-II	0	56300	104500
SR	Нет данных	Нет данных	550000

Ежегодная потребность современной атомной энергетики России в природном уране составляет 2800...3300 т, а с учетом экспортных поставок ядерного топлива 6000...7700 т. При имеющихся ресурсах урана (залежи в недрах, складские запасы на горнодобывающих предприятиях, запасы высокообогащенного урана) прогнозируемый срок функционирования отечественной атомной энергетики на тепловых реакторах при уровне мощности около 20 ГВт (эл.) составляет 80...90 лет.

Рис. 138. Рост потребностей разных стран в уране (к 2030 потребности России возрастут более, чем в 2 раза, в Китая – в 10 раз).



Россия планирует увеличить добычу урана с 3,2 тыс. тонн в 2006 до 4,6 тыс. тонн в 2010 и до 8 тыс. тонн к 2015.

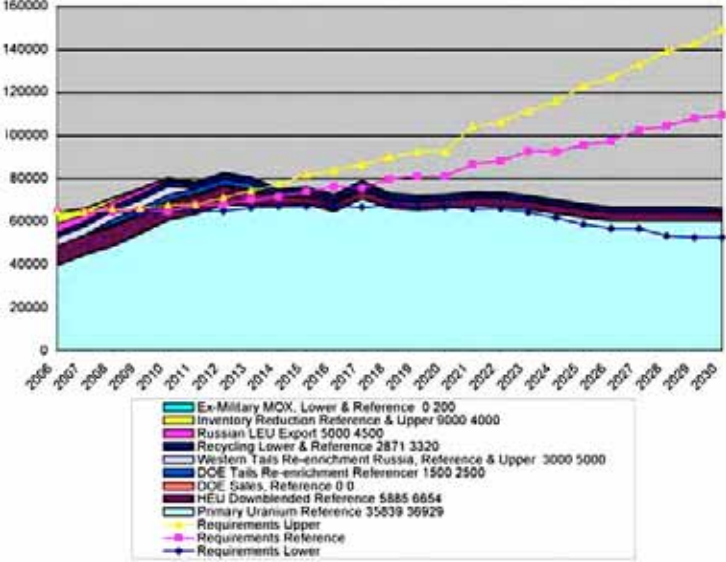
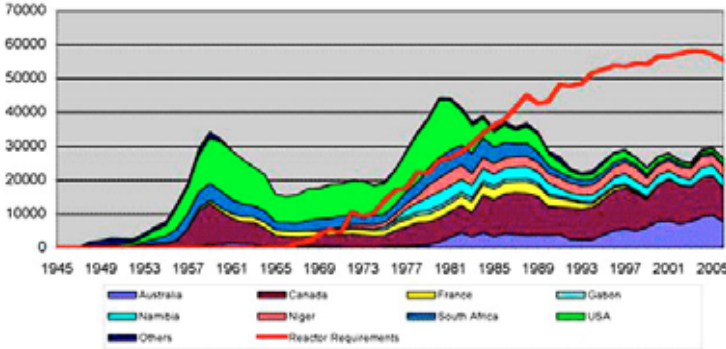


Рис. 139. Прогноз добычи и потребности в уране.

Замыкание топливного цикла тепловых реакторов с вовлечением энергетического плутония и регенерированного урана увеличит его на 10...20 лет в зависимости от способа изготовления регенерированного топлива. Стратегическим направлением развития атомной энергетики России является замыкание ядерного топливного цикла, в результате которого должны обеспечиваться: более полное использование природного ядерного топлива и искусственных делящихся материалов, образующихся при работе ядерных реакторов (плутоний и др.); минимизация образования РАО от переработки ядерного топлива; приближение к радиационной эквивалентности захораниваемых отходов и извлеченного природного топлива. Реальным способом

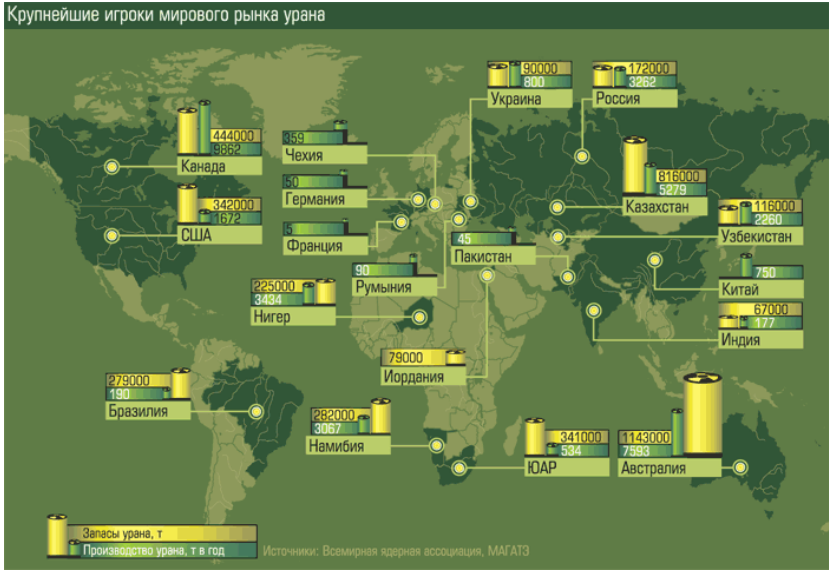


увеличения ресурсной базы атомной энергетики является повторное использование ядерного горючего. Замыкание топливного цикла по урану позволит увеличить мощность атомной энергетики на 13%, а замыкание по урану и плутонию вместе - на 17%. С сокращением ядерных вооружений появилась проблема использования оружейного плутония. Россия и США взяли на себя обязательства “поэтапно изъять из своих ядерных оружейных программ около 50 метрических тонн плутония и переработать его так, чтобы никогда нельзя было использовать этот плутоний в ядерном оружии”. Принципиальных проблем по использованию смешанного уран-плутониевого топлива в ядерных реакторах различных типов на сегодняшний день не существует. Утилизация избыточного оружейного плутония в быстрых реакторах технически возможна и наиболее экономически эффективна. Ее следует рассматривать в качестве первого этапа создания технологии будущего замкнутого ядерного топливного цикла.

Рис. 140. Добыча урана в западном мире и потребности в уране.

12.5 Урановый рынок

Рынок урана по сравнению с рынками других металлов имеет ряд особенностей. Начать надо с того, что это не один рынок, а несколько.



Первый рынок - это рынок природного урана, активный, хотя и вполне сформировавшийся. В России сейчас добывается сравнительно мало урана, который идёт на удовлетворение собственных нужд. На мировом Россия присутствует, по сути, только за счет природной компоненты BOU-NOU (высокообогащённый - низкообогащённый уран). Дело в том, что по контракту BOU-NOU взамен поставляемого из России в США низкообогащенного энергетического урана, выработанного из нашего высокообогащенного оружейного урана (BOU), Россия получает от американцев не только деньги, но и природный уран. Именно его и выставляет Россия на первый рынок. Основные игроки рынка добычи и реализации природного урана - Канада, Австралия, Южная Африка, Казахстан. Россия играет не слишком заметную роль, но даже после 2013, когда закончится контракт BOU-NOU, она собирается остаться на этом рынке и даже усилить своё присутствие.

Второй рынок - это рынок услуг по обогащению природного урана, где содержание изотопа ²³⁵U 0,7%, до уровня энергетического (4,5%U). На этом рынке всего четыре основных игрока - Россия, американская компания USEC, французская AREVA и англо-немецкая URNCO. Россия контролирует четверть второго рынка (экспорт низкообогащённого топлива).

Третий рынок - фабрикация топлива, точнее, производство твэлов (тепловыделяющих элементов для реакторов), здесь много национальных игроков, но Россия контролирует пятую часть мирового рынка. Россия к 2030 собирается занять 45% мирового рынка услуг по обогащению урана для реакторов атомных электростанций.

Рынок дизайна реакторов. Есть российский дизайн, есть дизайн американских компаний General Electric, Westinghouse и немецкой-французской Siemens-Framatom. Это системообразующий рынок, потому что с дизайном реакторов связаны колоссальный объем машиностроения, развитие сопутствующих технологий, фабрикация топлива. Во всех странах, выбравших тот или иной дизайн реактора, сразу же возникает масса компаний, обслуживающих основной кластер.

Табл. 45. Цены на природный уран в закиси-окиси и услуги ядерного топливного цикла на мировом урановом рынке.

Показатель	Единица измерения	2005	2006	2007	2008	Измерение показателя		
		г	г	г	г	2007/2006	2008/2007	2009/2008
Природный уран в U ₃ O ₈ на мировом рынке (<i>U x U₃O₈ Price</i>)	\$/U	86,45	156	221,0	117,0	80,5%	41,7%	-47,1%
Услуги по конверсии на рынке Европы (<i>EU Conv Price</i>)	\$/U	11,50	12,50	11,0	9,75	8,7%	-12,0%	-11,4%
Услуги по обогащению на рынке России (<i>RU SWU Price</i>)	\$/EPP	92,00	98,00	143,0	159,0	6,5%	45,9%	11,2%
с апреля 2006г. не публикуется на мировом рынке (<i>SWU Price</i>) в таблице с 2007г.								

Следует иметь в виду, что поступающий на рынок ядерное топливо имеет как первичные (добыча на рудниках), так и вторичные источники.

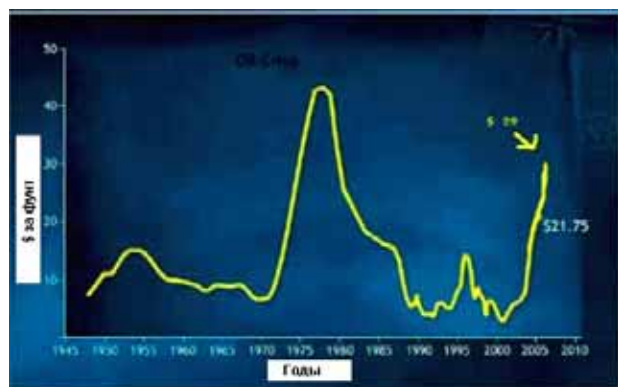


Рис. 141. Динамика цен на уран за 60 лет.

К вторичным источникам относятся: рецикл урана и плутония из отработанного топлива и изготовление смешанного оксидного (МОХ) топлива, обогащение обеднённых урановых хвостов, разбавление оружейного урана, запасы, ранее принадлежавшие военно-промышленному комплексу, запасов энергокомпаний, остатки от переработки руд других металлов (молибдена, висмута, золота, серебра и др.), оружейный плутоний. Сейчас 60% мировой потребности в уране удовлетворяется за счет добычи, остальное покрывается из

вторичных источников, однако эти поступления постепенно сокращаются. Вследствие того, что ввод в эксплуатацию новых мощностей по выпуску первичного урана сильно ограничен, доступность и объем урана, произведенного из вторичного сырья, определяют состояние мирового рынка урана. Рост цены на уран в будущем должен способствовать расширению производства первичного урана, так как поставки вторичного материала на рынок нестабильны, их объем постепенно сокращается и нет четкой информации о них даже на следующий год.

Спрос на урановое топливо более предсказуем, чем на другие сырьевые товары, т.к. он зависит от установленных и действующих мощностей АЭС и почти не привязан к колебаниям экономического цикла. В основном уран продается по долгосрочным контрактам между производителями и энергетическими компаниями, на спот-рынок (по краткосрочным контрактам) приходится лишь 12% мировой торговли. Электроэнергетические компании обычно закупают уран по контрактам со сроком исполнения от пяти до десяти лет, с тем чтобы гарантировать будущие поставки и уровень издержек. Спотовые цены превышают контрактные (в 1978 была зафиксирована двукратная разница), что естественно - чтобы не останавливать реакторы покупатели готовы платить повышенную цену.

Цены на уран также подвержены циклическим колебаниям, причём, цикл продолжается примерно 8 лет. Так, если в начале 70-х годов прошлого столетия в связи с перспективами строительства новых АЭС спрос на уран был высок, то в начале 80-х после аварий на АЭС (1979 – США, 1986 – СССР), темпы строительства АЭС резко снизились, что привело к затовариванию рынка урана и существенное отставание спроса от предложения (в 1980 производство урана на Западе 44 тыс. т, а потребности 22 тыс.т.) и привело к падению цен на уран. В 1996 цены выросли до уровня рентабельности, затем снова упали и начали повышаться только с конца 2003, активный рост достиг пика в 2007, после чего цены начали снижаться.

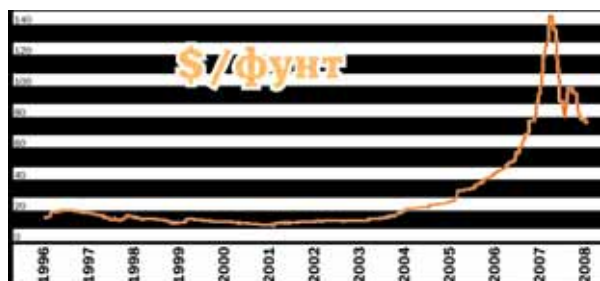


Рис. 142. Цены на урановый концентрат (U_3O_8) в последнее десятилетие.

На кривой динамики цен на уран в различные годы заметны максимумы при 1954 (рост атомной энергетики, создание атомного флота), 1976 (нефтяной кризис), 1995 (реакция рынка на предыдущее резкое падение, вызванное резким выбросом на рынок оружейного урана и, как следствие, закрытие шахт и уменьшение добычи) и 2007. В начале 21-го века в связи с исчерпанием складских запасов и активизации развития атомной энергетики цены на уран начали расти: если в 2003 они составляли 26,5 дол/кг, то в феврале 2006 превысили 102 дол/кг, а к началу 2007 достигли 300 дол/кг по спотовым контрактам. После шестикратного роста цен в 2005-2007 в середине 2008 они упали вдвое. Высокая степень неопределенности на рынке урана связана с влиянием двух разнонаправленных факторов - ожидаемым сокращением поставок сырья со стороны оборонной промышленности, с одной стороны, и большим количеством проектов по увеличению добычи урана – с другой. Падение цен во второй половине 2007 связано с землетрясением, повредившем одну из японских атомных станций и приостановкой реакторов в Великобритании и Германии, в 2008 цены падали уже из-за мирового финансового кризиса.

Замечание 1. Уровень спотовых цен не является показателем общерыночной стоимости урана, поскольку большая его часть (около 90%) реализуется путем закрытых сделок между поставщиками и конечным потребителем в рамках долгосрочных контрактов.

Замечание 2. Внутророссийские цены никак не реагируют на мировые: российские компании (например, ППГХО поставляет весь добываемый уран своей материнской структуре по строго фиксированным ценам). Рынка урана в России нет.

Несмотря на начало падения цен, большинство компаний наращивает добычу урана, рассчитывая на активное развитие атомной энергетики. В ближайшем будущем в мире будет построен 251 новый ядерный реактор для АЭС, в основном в Китае и странах Азии. МАГАТЭ и Всемирная ядерная ассоциация

прогнозируют неуклонный рост мировых потребностей в уране с 62 тыс. т в 2000 г. до 75 тыс. т и выше. Поэтому крупнейшие мировые производители приступили к реализации целого ряда проектов по увеличению добычи – преимущественно в Казахстане, Канаде и африканских странах. Продукция этих проектов должна заместить поставки оружейного урана в десятилетней перспективе, и от успеха их реализации во многом будет зависеть динамика цен на уран в ближайшем будущем. Ожидаемое бурное развитие атомной энергетики может привести к 2020 к увеличению цены на уран в 4 раза. При этом в 2010 дефицит поставок урана прогнозируется на уровне 5,7 тыс. т.

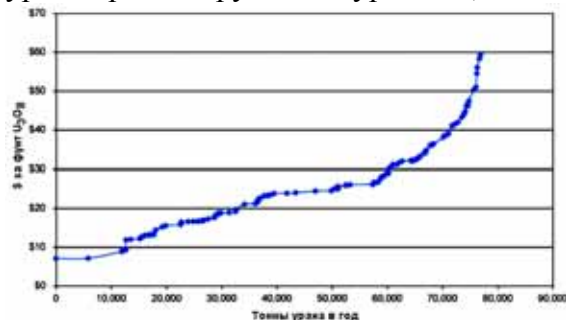


Рис. 143. Зависимость цены на уран от интенсивности его добычи (оценки на период 2007-30).

Замечание 1. Следует понимать, что увеличение добычи урана, т.е. вовлечение в производство бедных и труднодоступных руд, неминуемо приведёт к росту цен на уран (**Рис.**).

Замечание 2. В структуре ценообразования ядерного топлива на долю последнего этапа (фабрикации) приходится не более 8-10%. Сейчас обогащение урана является наиболее дорогой стадией ядерного цикла.

Затраты на него могут достигать 50% общих затрат на производство. Но в связи с ожидаемым ростом стоимости урана этот процентный баланс может существенно измениться. Например, при текущих спотовых ценах затраты на обогащение будут составлять уже 40% общих затрат на производство топлива, в то время как затраты на закупку урана - 50%.

12.6 Способы добычи урана

Особенностью разработки урановых месторождений является возможность применения для них как обычных горных способов добычи (открытый и подземный), так и способов подземного (скважинное, блочное) и кучного выщелачивания. Горные способы находят применение при отработке эндогенных, жильных и штокверковых месторождений, а также пластовых месторождений в плохо проницаемых (глины, угли) породах. При открытой разработке скальных пород используется буровзрывная технология отбойки и транспортировка горной массы автосамосвалами, а в рыхлых породах – прямая экскавация обычными и роторными экскаваторами. Подземная разработка ведется с применением различных, преимущественно высокоселективных систем с твердеющей закладкой очистного пространства.



Рис. 144. Распространённость в мире различных способов добычи урана (СПВ – скважинное подземное выщелачивание).

Скважинное подземное выщелачивание применяется при отработке пластовых экзогенных месторождений. Главными условиями его применимости являются высокая естественная проницаемость и обводненность рудовмещающей среды. При

использовании этого способа месторождение разделяется на полигоны, последовательно разбуриваемые системами закачных и откачных скважин, причем на одну откачную приходится две-три или более откачных. Время выщелачивания урана из пород на каждом полигоне составляет 1-3 года. В зависимости от состава используемых рабочих растворов выделяют кислотную схему выщелачивания урана (растворы серной кислоты) и карбонатную схему (растворы карбонатов-бикарбонатов натрия и аммония). Выбор кислотной или карбонатной схемы решается экономическими расчетами с учетом химического состава руд и типом урановой минерализации.

При добыче и производстве урана предпринимаются различные меры предосторожности для защиты здоровья персонала:

- Тщательно контролируется уровень запыленности, чтобы минимизировать попадание в организм γ - или α -излучающих веществ. Пыль является главным источником радиоактивного облучения. Она обычно дает вклад в 4 мЗв/год в ежегодную дозу, получаемую персоналом.
- Ограничивается внешнее радиоактивное облучение персонала в шахтах, на заводах и местах размещения отходов. На практике уровень внешнего облучения от руды и отходов обычно настолько низок, что он практически не влияет на увеличение допустимой ежегодной дозы.
- Естественная вентиляция открытых месторождений уменьшает уровень экспозиции от радона и его дочерних изотопов. Уровень облучения от радона редко превышает один процент от уровня, допустимого для непрерывного облучения персонала. Подземные рудники оборудуются совершенными системами вентиляции

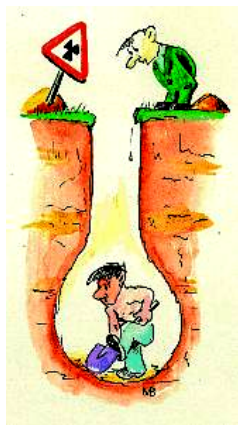
для достижения того же уровня. На Австралийских и -Канадских подземных рудниках средняя доза облучения составляет, приблизительно, 3 мЗв/год.

- Существуют строгие гигиенические нормы на работу персонала с концентратом оксида урана, поскольку он химически токсичен, подобно оксиду свинца. На практике предпринимаются предосторожности, защищающие органы дыхания от попадания токсинов, аналогичные тем, которые используются при работах на свинцовых плавильных печах.

Остановимся на основных методах добычи уранового сырья несколько подробнее.

12.6.1 Шахты

Шахтный способ добычи урана – самый старый, но до сих пор один из основных способов производства урана. Организация работ, в принципе аналогична методам горно-добывающей промышленности других металлов, но есть и отличия.



Урановые рудники отличаются от прочих методами добычи руды. Это вызывается тем, что залежи урановой руды встречаются чаще всего в виде узких пластов, что приводит к образованию рудника в виде разветвлённых штреков. Так как разработка урановой руды ведётся на одном горизонте с образованием штреков и очистных блоков, расположенных вблизи от основной откаточной выработки, то образование пыли в значительной мере локализовано. Разрабатываемые поверхности связаны между собой через проходы, ведущие к основной откаточной выработке. Отсутствие циркуляции воздуха от одного блока к другому не вызывает их взаимного загрязнения, а образование пыли при разработке поверхностей в урановых рудниках не велико.

При эксплуатации подземных урановых рудников необходимо следить, чтобы шахтные воды рудника постоянно откачивались и направлялись на гидрометаллургический завод в систему замкнутого технологического водооборота, а стены и верхний свод шахты не просачивали воду. На шахте также должна быть разрешена проблема радона: мощная вентиляция не должна позволять концентрироваться радону в воздухе. В то время, как образование кремниевой пыли происходит только при производстве работ по добыче руды, выделение радона и продуктов его распада происходит непрерывно. Если после окончания рабочей смены вентиляция выключается, то атмосферные концентрации радона и его дочерних продуктов резко возрастают, и поэтому перед началом следующей смены возникает необходимость снижать эти концентрации до предельно допустимых значений.

В обычных, не урановых рудниках и в каменноугольных шахтах, в которых происходит выделение газов, общая вентиляционная система работает непрерывно. В урановой шахте лучшим средством по снижению концентраций выделяющегося газа – радона также является непрерывная работа общей вентиляционной системы. Очевидно, отработанные выработки необходимо тщательно изолировать, т.к. они могут быть источником радиоактивного загрязнения вентилируемых областей.

При расчёте вентиляции урановых рудников особого внимания заслуживает специфическая особенность, связанная с присутствием в воздухе радиоактивного газа – радона – и продуктов его распада. Эта особенность состоит в том, что по мере того, как происходит удаление уже имеющихся в рудничном воздухе дочерних продуктов, из вновь поступающего в атмосферу радона успевают образоваться продукты его распада, и имеется некоторый предел, ниже которого при данной скорости вентиляции концентрация этих продуктов не может быть уменьшена. Этот предел зависит от скорости выделения радона, которая является одним из основных факторов, определяющих необходимый объём рудничной вентиляции.



Рис. 145. В урановой шахте.

Основная опасность для шахтёров урановых рудников исходит от вдыхания воздуха, содержащего радон; последний представляет собой тяжёлый газ, выделяющийся из руды вместе с продуктами радиоактивного распада. В урановых рудах, кроме урана, содержатся все другие члены радиоактивного ряда, в котором он является материнским нуклидом. Наибольшую опасность для здоровья горняков представляют следующие элементы этого семейства: радон (^{222}Rn), ^{214}Pb , ^{211}Bi и ^{214}Po .

Радон поступает в атмосферу рудника путём диффузии из руды или из протекающих в рудниках грунтовых вод. Несмотря на то, что радон мало растворим в воде, заметное количество его может переноситься грунтовыми водами под землёй на большие расстояния, выделяясь из них при уменьшении внешнего давления. Содержание радона в атмосфере рудника определяется скоростью эманирования,

скоростью вентиляции и периодом полураспада радона. Непосредственные дочерние продукты распада радона имеют малый период полураспада и поэтому они очень быстро накапливаются в атмосфере, даже если радон поступает в шахту без дочерних продуктов. Однако для установления радиоактивного равновесия между ними требуется около трёх часов, поэтому атмосферные концентрации этих элементов сильно подвержены действию вентиляции, в результате чего в рудниках редко можно встретить равновесные количества радона и его дочерних продуктов.

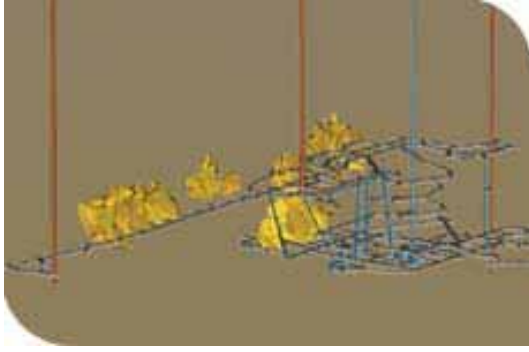


Рис. 146. Схема урановой шахты McArthur River (Канада).

В урановых шахтах следует непрерывно измерять концентрацию радона в атмосферном воздухе. Используются разные методы измерения атмосферных концентраций радона и продуктов его распада, которые отличаются друг от друга способом отбора проб, использующейся аппаратурой и различной степенью точности.

Все они основаны на радиоактивности самого радона и его дочерних продуктов. Методик подробно описаны в нашем курсе лекций РАДОН: враг, врач, волонтер, и здесь мы на них останавливаться не будем.

Важно учитывать, что уже относительно небольшой обмен воздуха значительно уменьшает концентрацию радона и его дочерних продуктов в атмосфере угольных шахт; фильтрация воздуха является эффективной мерой удаления продуктов распада радона из рудничной атмосферы, снижающей их концентрацию до некоторой предельной величины, которая зависит от концентрации радона.

Основным условием безопасности работы в рудничной атмосфере является наличие хорошей общей вентиляции. Обеспечивая рудник кислородом, поступающий свежий воздух уменьшает также атмосферное содержание продуктов, вредных для здоровья горняков (пыли, продуктов сгорания различных веществ, газа, выделяющегося из трещин породы, и др.). Кроме того, вентиляция позволяет поддерживать в шахте необходимую температуру и влажность. При разработке системы общей рудничной вентиляции вентиляционные выработки необходимо планировать таким образом, чтобы свежий воздух поступал к рабочим местам возможно более коротким путём. Бездействующие и заброшенные горные выработки должны быть полностью изолированы от коммуникаций, по которым поступает свежий воздух; все двери и перекрытия должны быть выполнены так, чтобы предотвратить возможные утечки воздуха через них. В местах, где общая вентиляция не обеспечивает безопасные условия работы, необходимо использовать дополнительную искусственную вентиляцию, действие которой будет эффективным только в том случае, если правильно спланирована общая рудничная вентиляция.

Атмосферные концентрации радона и его дочерних продуктов зависят от скорости поступления радона в атмосферу путём диффузии из урановой руды (и за счёт эффекта отдачи) и из воздуха соседних выработок; скорости, с которой радон и его дочерние продукты удаляются из атмосферы этой выработки за счёт радиоактивного распада, а также посредством вентиляции или фильтрации; скорости осаждения дочерних продуктов радона на стенки. В результате действия вентиляции, концентрации дочерних продуктов радона уменьшаются в значительно большей степени, чем концентрация радона. Ввиду того, что относительная вредность дочерних продуктов радона больше, чем вредность самого радона, контроль за радиоактивным загрязнением воздуха в урановых рудниках может осуществляться по продуктам его распада. В качестве допустимого рабочего уровня содержания дочерних продуктов распада радона в рудничной атмосфере предлагается величина «скрытой энергии», равная $1,3 \cdot 10^5$ МэВ/л воздуха.

В заключение отметим, что в урановых рудниках, помимо радона, определённый экологический риск связан с загрязнением грунтовых вод токсичными химикалиями, используемыми для переработки урановых руд.



Рис. 147. Урановый карьер.

12.6.2 Карьеры

Помимо подземных шахт, популярным способом добычи урана являются открытые карьеры (некоторые из них глубиной до 500 м). Считается, что радиационная опасность таких карьеров для шахтёров значительно меньше, чем подземных шахт. Однако, для окружающей среды открытая добыча урана может представлять серьёзную опасность из-за пылеуноса. Изменения ландшафтов,

нарушение растительного покрова, неблагоприятные воздействия на местную фауну, - неизбежные последствия открытых разработок. Загрязнение поверхностных и грунтовых вод часто порождает проблемы,

особенно при использовании выщелачивающих жидкостей при добыче растворением и сливе жидкостей при гидравлической разработке. Серьёзная проблема возникает и из-за необходимости засыпки карьера отработанной породой и рекультивации после окончания горно-добывающих пород. Отработанные карьеры часто используются для захоронения радиоактивных отходов.

Существуют правила и законы, определяющие меры по охране окружающей среды как обязательный элемент при проектировании добычи. Они оговаривают такие требования, как предварительные оценки воздействия на окружающую среду; постепенное проведение программы восстановления, включая восстановление ландшафтов и лесных массивов, посадка эндогенной флоры, восстановление эндогенной дикой природы; а также одномоментные и долговременные проверки соответствия состояния окружающей среды существующим нормам.

12.6.3 Выщелачивание

Методы выщелачивания (шахтное подземное и скважинное подземное) в последнее время считается самым перспективным способом добычи урана.

Выщелачивание [leaching] - извлечение одного или нескольких компонентов из твердых тел (руд, концентратов, промежуточных продуктов, отходов производства) водным раствором, содержащим щелочь, кислоту или другой реагент, а также с использованием определенных видов бактерий; частный случай экстрагирования из твердой фазы. Обычно выщелачивание сопровождается химической реакцией, в результате которой извлекаемый компонент переходит из формы, не растворимой в воде, в растворимую.

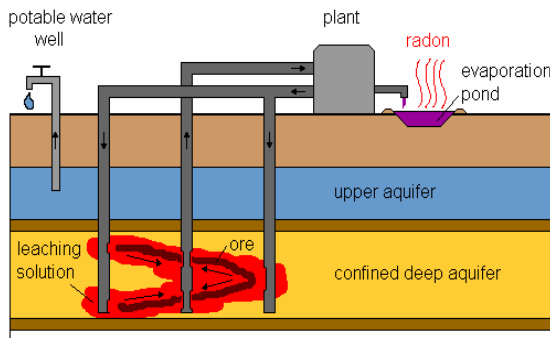


Рис. 148. Скважинное выщелачивание.

Рис. 149. Добыча урана методом подземного выщелачивания.

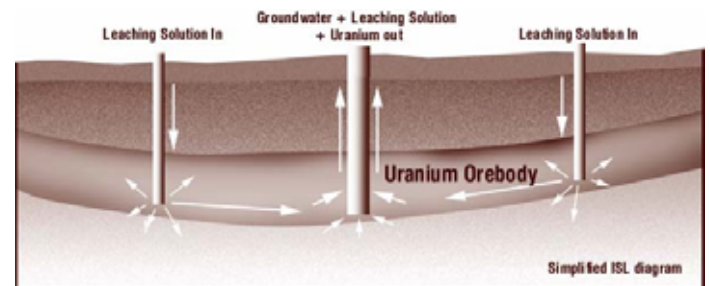
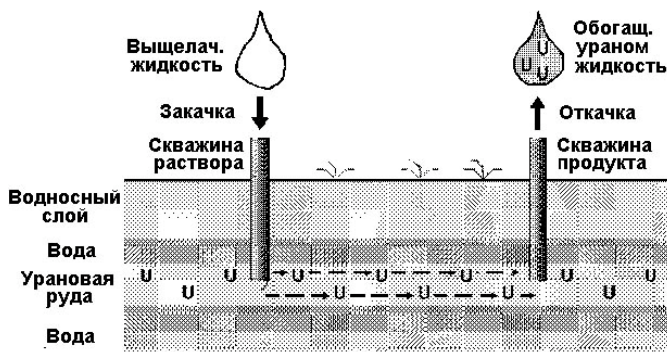
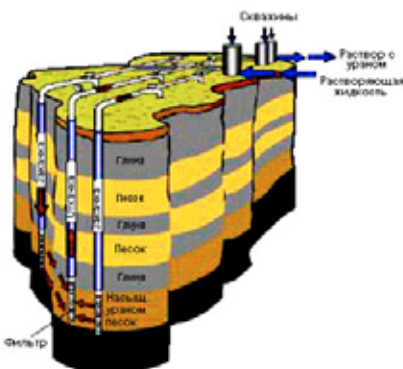


Рис. 150. Упрощенная схема скважинного выщелачивания.

Выщелачивание может сопровождаться окислением извлекаемого материала с целью перевода труднорастворимых соединений в легкорастворимые (окислительное выщелачивание). В качестве окислителя применяют газы (воздух, кислород), жидкие и твёрдые неорганические вещества (HNO_3 , MnO_2 , KMnO_4 и др.), бактерии (бактериальное выщелачивание).

Рис. 151. Скважинное подземное выщелачивание урана.



Подземное выщелачивание [underground (in-situ) leaching] - выщелачивание на месте залегания урановых руд. Оно включает впрыскивание серной кислоты в массу руды и исключает проблему хранения хвостов, но при неблагоприятных условиях может вызвать загрязнение подземных вод. Подземное выщелачивание эффективно, когда рудное тело доступно растворителю, а получаемый раствор (щелок) по достижению водонепроницаемых пород (глины, гранита и др.) накапливается, что позволяет откачать его на верхний горизонт для последующего концентрирования и переработки. Подземное выщелачивание используют для извлечения Cu , Mo , U и др. металлов, когда минералы, содержащие металлы,

находятся в линзах - рудных телах размером > 200 м, разделен, большими промежутками пустой породы, и когда либо мощность пластов невелика, либо содержание металла в них мало. В качестве используют растворители, избирательно растворяющие нужный минерал и не реагирующие с вмещающей породой, при этом растворитель и получаемый щелок не должны закупоривать поры и капилляры в выщелачиваемой руде.



Рис. 152. Щелочное скважинное выщелачивание на урановом руднике, США.

Подземное выщелачивание состоит в подаче выщелачивающего раствора под землю непосредственно в рудное тело или в слой специально подготовленной руды и выкачивании раствора, просочившегося через слой руды, на поверхность. Известны два основных варианта подземного выщелачивания - скважинный (бесшахтный) и шахтный (блочный). В подземных рудниках используются старые или специально созданные шахты, подготовленные подземные камеры с обрушенной рудой, а для сбора продуктивного раствора - штольни или штреки.

Подземное выщелачивание, применяемое обычно при глубине залегания рудного тела не более 600 м, позволяет вовлечь в горно-рудную промышленность бедные урановые руды, резко сократить объемы капитальных вложений и сроки строительства предприятий, повысить в 2-4 раза производительность труда, значительно уменьшить вредное воздействие на природу (не нарушать ландшафт, резко снизить количества твердых отходов и вредных веществ, выносимых на поверхность земли, сравнительно просто восстанавливать отработанные участки). Несмотря на определенные требования при выборе участков для подземного выщелачивания (наличие подстилающих водонепроницаемых горных пород, высокая проницаемость самого рудного тела, удобная гидрологическая обстановка и др.), таким путем в мире добывают 10% U и 18% Cu.

При бактериальном выщелачивании используется способность автотрофных бактерий (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Ferrobacillus thiooxidans* и др.) поглощать для своей жизнедеятельности энергию, выделяемую при окислении сульфидов и тиосульфатов металлов, серы, а также при переходе Fe^{2+} в Fe^{3+} . Указанные бактерии содержат вещества, катализирующие эти реакции. В результате образуется H_2SO_4 или соли Fe^{3+} , которые можно применять как реагенты для выщелачивания. Наибольшая активность бактерий наблюдается при 30-35° и определенной кислотности среды. Бактериальное выщелачивание сочетают с подземным, культивируя бактерии перед подачей под землю в специальных ёмкостях.

Подземное выщелачивание цветных металлов известно с 16 в. (Испания), в крупных промышленных масштабах метод впервые освоен на медном руднике Кананеа в Мексике (1924) и на медноколчеданных месторождениях Урала (1939-42). Урановые руды разрабатываются подземным выщелачиванием с 1957. Выбор растворителя при подземном выщелачивании зависит от состава руды и характера химического соединения, образуемого полезным компонентом. Подземное выщелачивание относится к фильтрационным процессам и основано на химических реакциях «твёрдое тело – жидкость».

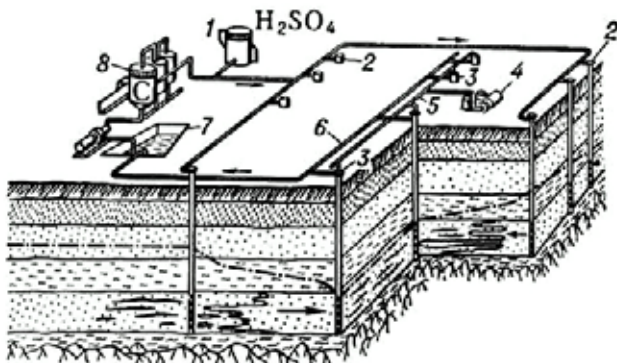


Рис. 153. Схема отработки пластовых месторождений выщелачиванием через скважины: 1 - узел приготовления растворов; 2 - нагнетательные скважины; 3 - дренажные скважины; 4 - компрессор; 5 - воздухопровод для эрлифта продуктивных растворов; 6 - коллектор для продуктивных растворов; 7 - отстойник; 8 - установка для переработки раствора.

Метод подземного скважинного выщелачивания (ПСВ) отличается высокой экологической безопасностью и рентабельностью по сравнению с традиционным методом разработки. Подземное скважинное выщелачивание является способом разработки рудных месторождений без поднятия руды на поверхность путем избирательного перевода ионов природного урана в продуктивный раствор непосредственно в недрах. Данный метод осуществляется бурением скважин через урановорудные тела, подачей раствора в урановорудные тела, подъема урансодержащих растворов на поверхность и извлечением из них урана на сорбционных ионообменных установках, добавлением кислоты в маточные растворы и закачкой их снова в недра. Скважинное выщелачивание является наиболее привлекательным способом добычи урана с точки зрения упрощенности технологических операций. При скважинном выщелачивании не происходит изменения геологического состояния недр, так как не производится выемка горнорудной массы. Общая

поверхность земли, занимаемая полигоном подземного выщелачивания и перерабатывающим цехом для получения 500 метрических тонн U/год U_3O_8 , в 3-4 раза меньше площади, занимаемой типичным гидрометаллургическим заводом на эту же производительность.

В процессе скважинного выщелачивания в подвижное состояние в недрах переходит и выводится на поверхность менее 5% радиоактивности, по сравнению со 100% при традиционных способах добычи урана. Отпадает необходимость строительства хвостохранилищ для хранения отходов с высоким уровнем радиации. Однозначно установлено, что природная гидрогеохимическая среда на урановых месторождениях обычно способна к самовосстановлению от техногенного воздействия. За счет постепенного восстановления естественных окислительно-восстановительных условий происходит хоть и медленный, но необратимый процесс рекультивации подземных вод рудовмещающих водоносных горизонтов. Существуют методы значительной интенсификации этого процесса, ускоряющий рекультивацию в десятки раз.

Тем не менее, метод скважинного выщелачивания является достаточно опасным с экологической точки зрения способом добычи. Выщелачивающий уран-содержащий раствор может вытечь из рудного тела зоны через любые разломы в горной породе или разрывы в гидроизолирующих слоях, через треснувшие скважины, с последующим распространением по водоносному слою, по штрекам старых шахт и т.п. Это может привести к постоянному загрязнению грунтовой воды на больших расстояниях от рудника. Помимо урановых, выщелачивающие растворы растворяют и другие минералы, в результате чего подвижным становится не только уран, но и элементы: радий, мышьяк, ванадий, молибден, кадмий, никель, свинец и другие, причём они концентрируются в тысячу раз. Из-за свойств грунтовой воды и химии рудного тела, твёрдые минералы могут осажаться из раствора в процессе подземного выщелачивания, образуя кальцит, гипс, ярозит и другие минералы. Возникшие осадки могут уменьшить или даже полностью блокировать поток раствора через уран-содержащие области, приводя к непредсказуемым результатам или преждевременному закрытию рудника.

Рис. 154. Подземное выщелачивание скальных руд.

Скважинное выщелачивание производит чрезвычайно большие количества сточных вод и растворов, от которых нужно избавиться экологически приемлемым способом. К ним относятся промывные воды (избыточная насосная вода) и жидкие отходы от урановой обогатительной фабрики. Эти жидкости смешивают и повторно закачивают в ту же самую грунтовую воду, что участвовала в добыче

урана, или закачивают в глубокий водоносный слой далеко от других пользователей грунтовых вод или от экологически чувствительных областей. В этих жидких отходах находятся высокие концентрации радионуклидов и тяжелых металлов, и область их распространения нуждается в восстановлении после закрытия рудника.

При подземном выщелачивании проницаемых рудных тел месторождение вскрывается системой скважин, располагаемых (в плане) рядами, многоугольниками, кольцами. В скважины подает растворитель, который, фильтруясь по пласту, выщелачивает полезные компоненты. Продуктивный раствор откачивается через другие скважины (**Рис. 154**). В случае монолитных непроницаемых рудных тел залежь вскрывают подземными горными выработками, отдельные рудные блоки дробят с помощью буровзрывных работ. Затем на верхнем горизонте массив орошают растворителем, который, стекая вниз, растворяет полезное ископаемое. На нижнем горизонте растворы собирают и перекачивают на поверхность для переработки.

Одно из основных препятствий для применения подземного выщелачивания - низкая скорость реакций, для увеличения которой применяется воздействие на рудный массив электрическими и электромагнитными полями, предварительным нагревом, обжигом и др. При разработке месторождений урановых руд часто используют комбинированные системы подземного выщелачивания: из элементов скважинных и шахтных систем выщелачивания; из элементов систем шахтного выщелачивания и какого-либо другого типа выщелачивания.

12.6.4 Кучное выщелачивание

Кучное выщелачивание - процесс получения полезных компонентов (прежде всего металлов) растворением подготовленного (раздробленных забалансовых руд и отвалов бедных руд или хвостов обогатительной фабрики) и уложенного в специальный штабель минерального сырья, с последующим их выделением (осаждением) из циркулирующих растворов.

Современная технология кучного выщелачивания благородных металлов получила свое развитие в основном в последние 20 лет, хотя применение этого метода имеет давнюю историю. Например, на шахтах Венгрии извлекали медь из подотвальных медьсодержащих вод еще в середине XVII века, а испанские

горняки делали то же самое, пропуская кислые растворы через крупные кучи окисленных медных руд на берегах Рио Тинго в 1752 году. В 1887 шотландцы Р. и У. Форресты получили патент на извлечение золота методом цианирования. К 1900 уже использовались такие технологии, как циклическое выщелачивание с выстаиванием с целью повышения извлечения металла. С конца 50-х годов кучное выщелачивание как кислыми, так и щелочными растворами практикуется в урановой отрасли.

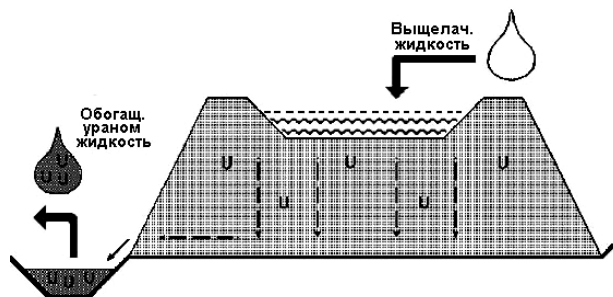


Рис. 155. Схема кучного выщелачивания урановой руды.

Кучное выщелачивание [heap leaching] - выщелачивание ценных компонентов из отвальных, забалансовых и потерянных руд, проводимое на открытых, специально оборудованных площадках; отличается высокой производительностью и низкой себестоимостью продуктов. Широкое применение в промышленной практике кучное

выщелачивание меди и урана из руд и отвалов получило в США (16 рудников), странах африканского континента, Австралии, Испании и др. В СНГ применяется на Николаевском месторождении (Казахстан) для переработки отвалов забалансовых медноколчедановых руд. Добавление H_2SO_4 при выщелачивании сведено к минимуму из-за её образования, при естественного окислении пирита.

Кучное выщелачивание применяется для переработки руд, содержащих легко растворимые полезные компоненты; такие руды должны быть относительно пористыми и недорогими (обычно они добываются в открытых разработках). Иногда кучное выщелачивание используется для переработки отвалов, возникших в результате процессов предшествующей добычи и утилизации руды, когда затраты на добычу уже произведены. Для загрузки руды подготавливается слабо наклонная поверхность, непроницаемая для выщелачивающих растворов. Вдоль и поперек этой поверхности создаются водосборные углубления для дренажа. После загрузки руда заливается большим количеством выщелачивающего раствора, достаточным для того, чтобы пропитать всю ее толщу. Раствор проникает между частицами руды и производит растворение полезных компонентов. Через некоторый период времени материал высушивают и извлекают корку, образованную растворившимися ценными составляющими, а обработанную рыхлую породу смывают в дренажную систему.

Выщелачивание путем просачивания используется при переработке руд, которые при дроблении измельчаются плохо и не содержат природного шлама или глины. Это довольно медленный процесс. Выщелачивание при просачивании осуществляется главным образом в баках, хорошо приспособленных для загрузки и разгрузки. Дно бака должно быть эффективным фильтром, позволяющим производить через него закачку и откачку раствора. Баки загружаются раздробленной рудой определенной фракции крупности; иногда в целях более плотной и равномерной загрузки она смачивается. Затем выщелачивающий раствор закачивается в бак и впитывается в руду. По истечении необходимого времени выдержки раствор с выщелоченными компонентами откачивается, а руда промывается для удаления остатков выщелачивающего раствора.

Крупнейшие производственные центры по добыче и переработке урановых руд						
Производственный центр	Виды производств	Месторождения	Проектная мощность, т/год	Добыч в 2007 г., т	% от миров. произв.	Владелец-оператор
МакАртур-Ривер, Канада	горнодобывающее предприятие	МакАртур-Ривер	7200	7201	17,48	Cameco – 69,8%
Рейнджер, Австралия	комбинат*	Рейнджер	4660	4589	11,14	ERA (68% Rio-Tinto)
Раббит-Лейк, Канада	комбинат	Игл-Поинт	4615	1544	3,75	Cameco 100%
Россинг, Намибия	комбинат	Россинг	4000	2582	6,27	Rossing (68% Rio-Tinto)
Олимпик-Дэм, Австралия	комбинат	Олимпик-Дэм	3930	3354	8,14	WMC Resources (100% BHP Billiton)
ППГХО**, Россия	комбинат	Антей, Стрельцовское, Октябрьское и др.	3500	3037	7,37	В доверит. управлении и АРМЗ
МакКлин-Лейк, Канада	комбинат	Сью А-С, МакКлин	3077	730	1,77	AREVA-70%
Акута, Нигер	комбинат	Акута, Акола	2300	1404	3,41	COMINAK (34% AREVA)
НГМК***, Узбекистан	комбинат	Сугралы, Северный Канимех и др.	2300	2270	5,51	НГМК

*Комбинат включает в себя горнодобывающее предприятие (рудник), обогатительную фабрику и гидрометаллургическое производство.

** ППГХО – Приаргунское производственное горно-химическое объединение.

***НГМК – Новоийский горно-металлургический комбинат

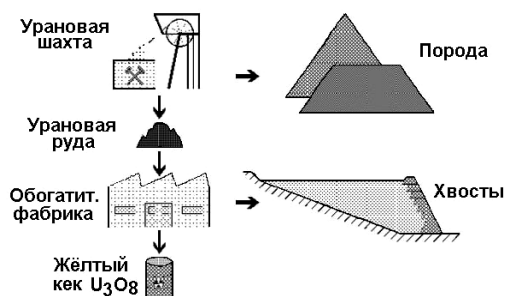


Рис. 156 Переработка урановой руды: отходы рудников и обогатительных фабрик.

12.6.5 Хвостохранилища урановых рудных отходов

Ядерная индустрия образует отходы на урановых шахтах и карьерах, обогатительных заводов и аффинажных производств (в отвалы идёт уран природного изотопного состава), заводов по изотопному обогащению урана (в отвалы идёт обеднённый уран) и заводов по производству ТВЭЛ для энергетических, промышленных и транспортных реакторов.

В ходе добычи, вблизи рудников возникают терриконы отвалов горной породы, содержащие вкрапления урановых минералов, а в окрестностях обогатительных фабрик – отвалы «хвостов», обеднённые по материнскому изотопу (урану) и сильно обогащенные по дочерним продуктам (радию, радону, полонию).

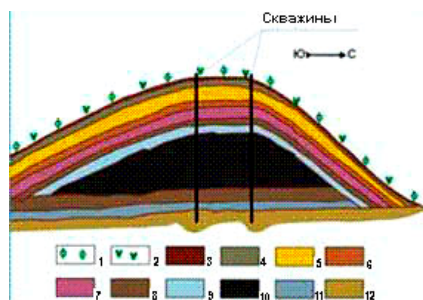


Рис. 157. Якутский могильник твёрдых радиоактивных отходов: 1 – кустарник, 2 – многолетние травы, 3 – почвенный слой, 4 – грунт, 5 – теплоизоляционный слой, 6 – суглинок, 7 – торф, 8 – цементированный лёд, 9 – суглинок, 10 – ледяной панцирь, 11 – твёрдые радиоактивные отходы, 12 – незагрязнённый грунт, цементированный лёд, 12 – основание могильника.

Замечание: Есть виды отходов старых обогатительных фабрик, обеднённых по радю, так как одно время урановые руды добывались не столько из-за урана, сколько из-за радия.

Наиболее существенным отходом переработки урановой руды является тонко разделенный твёрдый остаток, известный как хвосты. Они обычно содержат 70% радиоактивности первоначальной руды, включая долгоживущие радионуклиды ^{230}Th (период полураспада = 80,000 лет) и ^{226}Ra (период полураспада 1600 лет). Радий является непрерывным источником ^{222}Rn (период полураспада = 3.8 дня), который, будучи газом, легко

распространяется. Дочерние продукты радона являются источниками облучения и известной причиной рака легких у шахтеров урановых шахт.

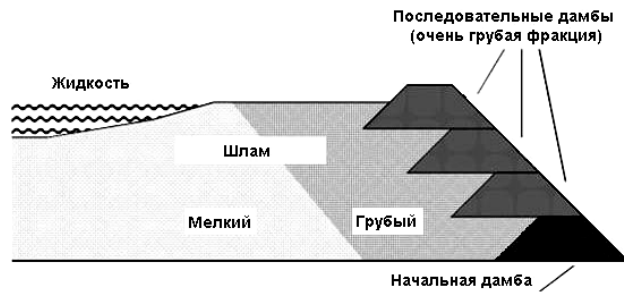


Рис. 158. Отвалы (хвосты) предприятий урановой горно-рудной промышленности.

Обычно одно хвостохранилище урановых руд занимает площадь 300 - 500 га и содержит 50 - 100 миллионов тонн отходов, активностью 2000-5000 ТБк. Первичные отходы (тип А) представляют собой тонкодисперсную массу,

образовавшуюся в результате содового или кислотного извлечения урана из измельченной руды. Они состоят из рудных (минеральных) остатков и технологических гидратных осадков (гидроксидов, сульфатов, карбонатов и т.д.). Распределение разных типов отходов и их состав как по площади хвостохранилища, так и по глубине многометровой толщи отходов крайне гетерогенное. Как правило, хвостохранилище оформляют в виде курганного могильника, т.е. засыпают песчано-гравийной смесью, глиной, землёй, покрывают дёрном, территорию обносят бетонным забором.

Радиоактивность хвостохранилища образуется долгоживущими изотопами, с периодами полураспада некоторых из них в миллионы лет. Тем не менее, в отличие от стабильных токсинов, концентрация радионуклидов падает во времени, причём на кинетике падения можно выделить три стадии (**Рис. 160**).

В настоящее время к некоторым отвалам возник промышленный интерес: рост цен на уран, улучшенные технологии экстракции, экологическая необходимость ликвидации хвостов, наличие других ценных компонентов (например, редких земель) делают рентабельной переработку некоторых отвалов старых производств. Особенно это актуально для Европы, где в Германии, Чехии и Франции скопились мощные отвалы переработки урановых руд.

Замечание. Уран содержится не только в отвалах урановых шахт, отвалы тепловых электростанций на угле, так же содержат уран в перспективных количествах. Например, канадские фирмы извлекают уран из угольных отвалов ТЭЦ Китая. В хвостах китайских угольных станций находится 0,28 кг урана в одной тонне угольных отвалов, так что переработка 5 млн. тонн отвалов может дать полторы тысячи тонн урана, и этот уран может обеспечить, в принципе, всю атомную энергетику Китая.

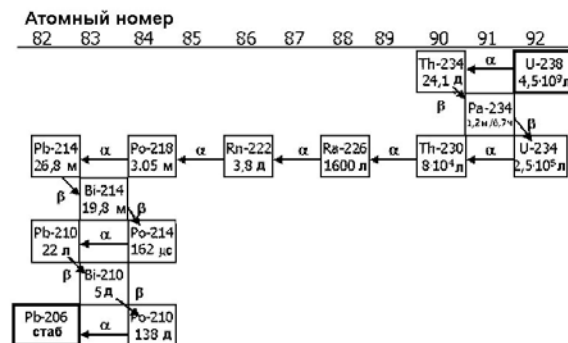


Рис. 159. Схема распада урана-238 (представлены только основные члены ряда).

Замечание. Примерно 95% радиоактивности в руде с содержанием 0.3% U_3O_8 исходит от радиоактивного распада ^{238}U и достигает 450 кБк/кг. Этот ряд имеет 14 радиоактивных долгоживущих изотопов и, таким образом, каждый из них дает 32 кБк/кг (независимо от массового соотношения). После обработки из руды удаляется ^{238}U и немного ^{234}U (и ^{235}U) и радиоактивность снижается до 85% ее первоначального значения. После удаления большей части ^{238}U , два короткоживущих продукта его распада (^{234}Th и ^{234}Pa) скоро исчезают и, по истечению нескольких месяцев, уровень радиоактивности снижается до 70% ее первоначального значения. Основным долгоживущим изотопом тогда становится ^{230}Th (период полураспада 77000 лет), который превращается в радий-226 с последующим распадом в радон-222.

12.6.6 Экологические проблемы предприятий горно-рудной промышленности

От деятельности урановой горно-добывающей промышленности в первую очередь страдают работники этих предприятий (шахтёры, операторы оборудования и т.п.), а во вторую – жители окрестных населённых пунктов и дикая природа.

Помимо традиционных рисков работников горно-рудных предприятий (например, силикоза) шахтёры урановых рудников имеют дополнительный онкологический риск, главным образом рака лёгкого, возникающего из-за вдыхания радиоактивной пыли, радона и продуктов его распада (вероятность возникновения рака лёгкого у горняков урановых шахт в шесть раз выше, чем у горняков нерадиоактивных шахт). Следует, однако, отметить, что у шахтёров есть много других причин заболевания раком лёгких, никак

не связанных с образованием в рудах радона (одна химическая токсичность самого урана чего стоит!). Это обстоятельство, а также большой временной интервал между вдыханием радиоактивной пыли и возникновением онкологического заболевания (15 – 30 лет) не позволяет количественно оценить величину радонового риска.

В давние времена «дикий» добычи урана, меры по защите шахтёров ни где в мире не применялись. Так, в 1955 концентрации радона в шахтах корпорации «Висмут» в среднем была равна 100000 Бк/м^3 , а максимальная - $1.5 \cdot 10^6 \text{ Бк/м}^3$. В конце пятидесятых, руду при обработке стали увлажнять, для предотвращения образования пыли, а шахты - интенсивно проветривать для понижения концентрации радона. В результате дозы от продуктов распада радона уменьшились от 150 WLM до 4 WLM ежегодно (WLM - месячный рабочий уровень - единица для дозы от продуктов распада радона). Но всё равно, в 1993 в воздухе румынской урановой шахты Avram Iancu была высокая концентрация радона (до 60000 Бк/м^3).

Добыча и переработка урановой руды оказывают вредное воздействие не только на здоровье работников этих предприятий, но и на здоровье населения и окружающую среду. Оно включает:

- загрязнение шахтных вод ураном и другими радионуклидами,
- слив сточных вод в грунтовые воды,
- смыв дождями радионуклидов с загрязнённых территорий и разнос их по окружающей среде,
- поступление радона из шахт, отвалов отработанной породы и хвостохранилищ,
- выщелачивание радионуклидов из хвостов с последующим стоком их в природные воды,
- эрозию систем хвостохранилищ с рассеянием токсинов ветром и водой,
- загрязнение подземных и поверхностных вод ядовитыми нерадиоактивными веществами, такими как тяжелые металлы и реактивы, используемые при переработке руды.

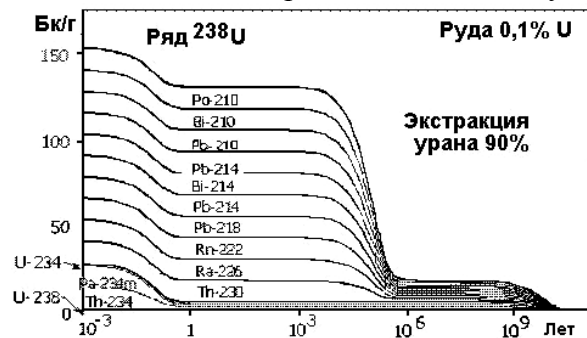


Рис. 160. Изменение во времени активности некоторых радионуклидов в отвалах урановых руд.

Трассером уранового загрязнения может быть изотопное отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, которое в рудах и рудных остатках близко к равновесному значению, а в поверхностных грунтовых водах существенно превышает его величину.

Основные пути переноса урана от хвостов рудников и обогатительных фабрик в среду обитания человека приведены на **Рис. 140**. При этом основным вредным фактором является радоновый риск (**Рис. 139**).

Как уже упоминалось, в Европе урановая руда добывалась либо в открытых карьерах, либо в подземных шахтах. При этом с пользой использовано только 0.1% руды, всё остальное - отходы. Сразу после Второй мировой войны, уран извлекали из неглубоких месторождений, потом – из глубоких шахтах. Со снижением цен на уран на мировом рынке, подземная горная промышленность стала нерентабельной, и большинство шахт было закрыто. В активный период горной промышленности, большие количества воздуха, загрязненного радоном и пылью были перенесены на открытую дневную поверхность. К примеру, в 1993 из шахты Schlema-Alberoda (Саксония, Германия) в воздушный бассейн было вынесено $7,43 \cdot 10^9 \text{ м}^3$ (то есть скорость загрязнения составляла $235 \text{ м}^3/\text{с}$) воздуха со средней концентрацией радона 96000 Бк/м^3 .

Понизив дозу для шахтёров, вентиляция увеличила радиационную нагрузку на жителей окрестных посёлков. Важно, что это нагрузка продолжалась и после закрытия шахт, поскольку вентиляцию осуществляют в течение довольно длительного периода консервации рудника и его затопления. В 1992 уровни радона для жителей города Schlema в Саксонии были значительно понижены путём изменения шахтной вентиляции: загрязненный воздух стали выбрасывать далеко от жилых массивов. В Болгарии закрытая урановая шахта расположена прямо на окраине деревни Eleshnitsa, так что в жилых домах радона много. Считают, что 0.3 - 1 случая возникновения рака лёгкого в год среди 2600 жителей деревни связаны с близостью шахты. Но радон и урановая пыль, выбрасываемая вентиляцией шахты, не только непосредственно увеличивают радиационную нагрузку на население. Анализ различных пищевых продуктов, выращенных в Ronneburge (уран, добывающий район в Тюрингии), показал, что потребление местной пищи вносит достаточно высокий дозовый вклад 0.33 мЗв ежегодно, в основном из-за пшеницы, выращенной у выхода шахтной вентиляции.

Большие количества грунтовой воды непрерывно откачиваются из урановых шахт, чтобы держать их сухими в ходе добычи. Эта вода сливается в реки, ручьи и озера. Так, в отложениях рек в районе Ronneburga, концентрации радия и урана равны 3000 Бк/кг , т.е. в 100 раз выше естественного фона. В Чехии длительное загрязнение отложений реки Ploucnice вызвано плохой очисткой шахтных вод уранового рудника Hamr I, эксплуатируемого до 1989. Долина реки загрязнена на отрезке 30 км. Дозы, полученные от γ -радиации,

достигают в максимуме 3.1 Гр/час, т.е. в 30 раз выше фона. В реке Lergue во Франции, сточные воды Le Bosc уран-добывающего комплекса Herault привели к концентрациям ^{226}Ra в отложениях 13000 Бк/кг, что практически равно концентрации радия в самой урановой руде.



Рис. 161. Опасность отвалов предприятий урановой горно-рудной промышленности.

Следует отметить, что в старых областях горной промышленности, например, в Рудных горах, проблемы, возникающие из урано-добывающей промышленности накладываются на проблемы всей горной промышленности, имевшей место в средние века. В Schneeberg например, чрезвычайно высокие концентрации радона найдены в домах: в жилых помещениях 20000 Бк/м^3 , а в подвалах - 100000 Бк/м^3 . Эти уровни вызваны наличием прямого доступа к старым шахтным выработкам, существующего в основаниях многих зданий, и к другим путям миграции радона от шахты до фундамента. Роль этого фактора в онкологии жителей до сих пор чётко установить не удалось. К тому же, следует напомнить, что в районе Freital каменный уголь добывают с 1542. Этот уголь настолько радиоактивен, что в 1952-1955 и 1967-1989 концерн «Висмут» добывал его исключительно ради урана. Дома строились из шлака, образовавшегося при сжигании этого угля, пепел от печей покрывал все окрестности более 500 лет, поэтому разделить канцерогенный риск населения от урановых и неурановых шахт практически невозможно.

Экологическую опасность представляют и отвалы урановых рудников. Ненужная порода извлекается из открытых карьеров при вскрытии рудного тела, при строительстве подземных шахт, при прокладке штреков через нерудные зоны. Терриконы поднятой на поверхность породы обычно содержат больше радионуклидов, чем окружающие породы. Некоторые из них – те же урановые руды, но с содержанием урана ниже рентабельности добычи, в свою очередь зависящей от современной технологии и экономики. Все эти скопления отходов представляют опасность для окрестных жителей, так как и после закрытия рудников в них продолжается генерация радона, который выделяется и перемещается в среду обитания. Кроме того, ряд токсинов (не обязательно – радиоактивных) вымываются из терриконов и загрязняют грунтовые воды. К примеру, отвалы пустой породы при шахте Schlema имеют объём 47 миллионов м^3 и занимают 343 гектара. Причём отвалы находятся в верховьях наклонной долины, внизу плотно заселённой. Результат: средняя концентрация радона в воздухе населённых пунктов 100 Бк/м^3 , а в некоторых – выше 300 Бк/м^3 . Это даёт дополнительные случаи рака лёгкого 20 (и 60, соответственно) на 1000 жителей. Для южной части г. Ronneburg пожизненный дополнительный риск рака легкого равен 15 случаям на 1000 жителей. Учитывая быстрое распространение радона с ветрами, существует риск жителей более широкого ареала: дополнительный риск рака легкого составляет 6 случаев ежегодно в пределах радиуса 400 км.



Рис. 162. Основные транспортные пути урана от отвалов рудников к среде обитания человека.

Другая проблема - утечка токсинов из отвалов горной породы. Например, водные утечки из отвалов в Schleme/Aue равны $2 \cdot 10^6$ м³ ежегодно, половина из которых втекает в грунтовую воду. Так называемая пустая порода часто перерабатывается в гравий или цемент с целью использования в строительстве железных или автомобильных дорог. В результате радиоактивность рассеивается по большому региону. В Чехии материал с концентрациями урана до 200 г на тонну и концентрациями радия до 2.22 Бк/г использовали для дорожного строительства вплоть до 1991.

Если переработка урановой руды на обогатительной фабрике нерентабельна, то уран из бедной руды извлекают методом кучного выщелачивания. Серная кислота заливается на верхнюю поверхность рудного слоя, после чего она просачивается сквозь руду, скапливается на футеровочном слое, вытекает с нижнего края, где её собирают и перевозят на перерабатывающий завод. Кучное выщелачивание низкосортных урановых руд «Висмут» проводил на месторождении Gessental в Ronneburg (7 миллионов тонн) и в Königstein (2 миллиона тонн), на венгерском руднике Pécs (2-3 миллиона тонн); в Mähring в Баварии (15000 тонн). Опасность кучного выщелачивания определяется пылеуносом, стоком урансодержащих растворов и утечкой кислоты. После завершения работ экологическая опасность сохраняется из-за естественных процессов выщелачивания, имеющих место благодаря присутствию в породе минерала пирита (FeS_2). Осадки, вместе с притоком воздуха вызывают в слое непрерывную генерацию серной кислоты, что приведёт к постоянному выщелачиванию урана и других загрязнителей, отравляя грунтовые воды в течение многих столетий.

Замечание. Сульфиды металлов в контакте с водой и воздухом в теплом климате имеют тенденцию вступать в реакцию, особенно в присутствии некоторых бактерий. Получающиеся при этом серная кислота и токсические тяжелые металлы могут попадать через грунтовые воды в водоемы.

В случае скважинного выщелачивания (in Situ Leaching) урановая руда не удаляется из месторождения, но по одним скважинам подаётся выщелачивающая жидкость, а обогащённая ураном жидкость извлекается через другие скважины. Выщелачивающая жидкость – это раствор карбоната аммония или серная кислота. Метод применим, если урановая руда находится в пористой породе, ограниченной непроницаемой породой. По экономическим причинам, это - единственная технология, используемая в США; в Саксонии шахта Königstein около Дрездена была переведена на выщелачивание, продолжавшегося до 1990. В малом масштабе, скважинное выщелачивание использовалось в Ronneburg (Тюрингия). В Чехии - в крупном масштабе на Stráz Ralskem, в Болгарии - на 8 месторождениях. Преимущества этой технологии: уменьшенные опасности для рабочих от несчастных случаев и радиации, низкие затраты; отсутствие отвалов пустой породы. Недостатки: риск распространения выщелачивающей жидкости за пределы рудного тела, с последующим загрязнением грунтовых вод, непредсказуемое воздействие экстрагента на окружающие рудное тело породы, возникновение шлаков и сточных вод в процессе извлечения урана из растворов, невозможность восстановления естественных условий залегания грунтовых вод после завершения добычи.

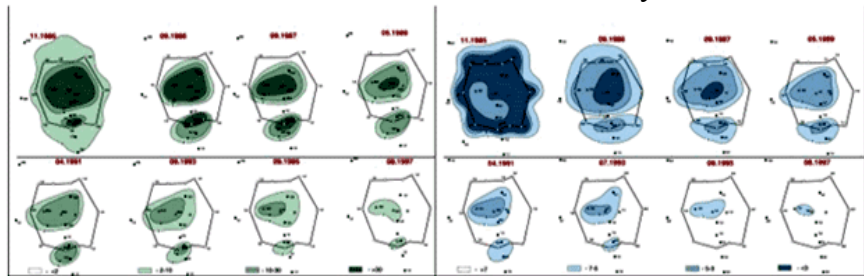


Рис. 163. Динамика рассасывания выщелачивающего раствора вокруг скважины, после прекращения её эксплуатации.

На месторождении Königstein 100000 тонн серной кислоты закачали в рудное тело. В настоящее время $1.9 \cdot 10^6$ м³ выщелачивающей жидкости все еще находятся в порах пород; а $0.85 \cdot 10^6$ м³ циркулируют между зоной выщелачивания и обогатительной фабрикой. Жидкость содержит высокие концентрации загрязнителей, превышающие стандарты питьевой воды: кадмий 400х, мышьяк 280х, никель 130х, уран 83х, и т.д. Она опасна для грунтовых – источника питьевой воды для населения. Ещё хуже дела на месторождении Stráz Ralskem: 28.7 миллионов м³ загрязненной жидкости содержатся в зоне выщелачивания, покрывая область 5.74 км². В зоне находится $1.5 \cdot 10^6$ тонн сульфата, 37500 тонн аммония, и др. В дополнение к химикатам, необходимым для операции выщелачивания (включая 3.7 миллиона тонн серной кислоты), в земле оказались 100000 тонн аммония - побочного продукта извлечения урана из экстрагента. Загрязненная жидкость распространилась вне зоны выщелачивания в горизонтальном и вертикальном направлениях, загрязнив площади 28 км², а затем и $235 \cdot 10^6$ м³ грунтовой воды.

Урановая руда перерабатывается на обогатительных фабриках. Они обычно располагаются вблизи рудников и включают механическую и химическую обработку. Руда размалывается и выщелачивается серной кислотой или карбонатами. При этом экстрагируется молибден, ванадий, селен, железо, свинец и мышьяк, от которых уран отделяется ионным обменом. Конечный продукт - Желтый Кекс - U_3O_8 с примесями

упаковывается в бочки и отправляется на дальнейшую переработку. Опасность обогатительных фабрик – выброс радиоактивной пыли. При закрытии таких фабрик возникает проблема захоронения высокорadioактивных отходов. Их обычно сваливают в терриконы пустой породы, однако химические реакции между хвостами обогатительных фабрик и отвальными породами, сопровождающиеся образованием газообразных продуктов, могут существенно ухудшить экологическую обстановку вокруг таких захоронений. Замечание. Техническая вода, которая используется в технологических процессах, содержит радий и другие металлы, присутствие которых нежелательно во внешней среде. Эта вода хранится и испаряется таким образом, чтобы содержащиеся в ней металлы были безопасны, и не попадали в окружающую среду. Техническая вода никогда не сбрасывается в естественные стоки, а сохраняется и испаряется в специальных прудах. Сток дождевых осадков, в соответствии с качеством содержащейся в них воды, осуществляется отдельно по специальным дренажным системам. Это – в идеале!

Отходы обогатительных фабрик – жидкие растворы. Обычно их накачивают в прудах-отстойниках. Исключением является завод Bukhovo в Болгарии, где шламы в 1947 – 1958 просто сливали в долину реки, причём высокодисперсные частицы перелетали в соседние реки. Постепенно радионуклиды распространились на сельскохозяйственные земли, загрязнив 120 гектаров. Гамма-дозы составили 1000 микрорентген/час, стократно перекрыв фоновый уровень. Концентрация радия в зерне, выращенном на этих землях, достигла 1077 Бк/кг. Потребление этого зерна приведёт к ежегодной дозе 74 мЗв, в то время как допустимая доза - 1 мЗв. Водоёмы-отстойники для хвостов организуют в существующих депрессиях, или пётём возведения специальных дамб. Во Франции хвосты часто помещают в старые урановые карьеры. Самые большие такие водоёмы в Европе – хранилище Culmitzsch около Seelingstädt (Тюрингия), содержащее 90 миллионов тонн твердых осадков, и Helmsdorf в Oberrothenbach около Цвиккау (Саксония), содержащее 50 миллионов тонн твердых отходов. Culmitzsch организовано в отработанном урановом карьере, вместимость которого увеличена дополнительными дамбами. Helmsdorf - дамба установленная как барьер сточных вод на месте деревни с тем же названием, которую пришлось снести при создании хвостохранилища.



Рис. 164. Радоновый риск населения от предприятий горно-рудной промышленности.

Количество хвостов равно сумме переработанной руды: при 0.1% содержании в руде урана 99.9% её идёт в отходы. Кроме урана, хвосты содержат все элементы уранового ряда, т.е. 85% радиоактивности, бывшей в руде, ибо долгоживущие продукты

распада урана: урана, торий-230 и радий-226 при переработке не удаляются. Поскольку уран не может быть в ходе перемалывания руды полностью отделён от пустой породы, 5 - 10% его отправляется в отвалы.

^{226}Ra распадается на радиоактивный газ – ^{222}Rn . Часть этого радона выделяется из залежей отходов в атмосферу. Хотя ^{222}Rn имеет сравнительно короткий период полураспада ($T=3.8$ дня), он представляет собой долгосрочную опасность, ибо распад ^{226}Ra ($T=1600$ лет) постоянно генерирует новый радон. К тому же, хвосты содержат ещё ^{230}Th (предшественник ^{226}Ra в цепи распада), который, распадаясь с $T= 80000$ лет, постоянно производит новый ^{226}Ra . Процесс уменьшения активности хвостов может длиться миллион лет, причём выход радона, стремится к уровню, определяемому остаточной концентрацией ^{238}U . Если, например, 90% урана удалось извлечь из руды с 0.1% содержанием урана, радиоактивность отвалов через 1 миллион лет стабилизируется на уровне в 33 раза превышающем естественный фон. Поскольку период полураспада ^{238}U 4.5 миллиардов лет, радиоактивность фактически перестаёт уменьшаться.

Кроме радиоактивных элементов, хвосты содержат другие токсичные вещества, которые ранее присутствовали в руде, например, мышьяк: одно хранилище отвалов немецкой шахты Хельмсдорф содержит 7590 тонн мышьяка. Кроме того, хвосты содержат химикаты, использовавшиеся при добыче руды. Все эти вредные вещества были извлечены из своего безопасного подземного расположения и принесены на поверхность в виде тонко помолотого песка или жидкого раствора. Загрязнители стали намного более подвижны и способны к выходу в окружающую среду. К тому же эти вещества нарушают геохимические равновесия в залежах отходов, вызывая различные процессы, опасные для окружающей среды, например: присутствие солей в отложениях препятствует дегидратации шламов, которая крайне желательна с точки зрения улучшения стабильности депозита, и уменьшения утечки токсинов. Эти соли высушивают смежные области с более низкой концентрацией соли, приводя к взламыванию внешнего слоя покрытия. В сухих регионах соли мигрируют к поверхности отложений, где подвергаются эрозии и распространяются по окружающей среде. Если руда содержит минерал пирит (FeS_2), то в залежах отходов при проникновении осадков и кислорода возникают кислоты, стимулирующие выщелачивание загрязнителей. Химические взаимодействия между шламом и футеровкой под депозитом могут ухудшить качества подстилающего изолирующего слоя, и тем самым увеличить выход токсинов в грунтовую воду.

Замечание. Большие терриконы отвалов в сочетании с теплым, дождливым климатом вызывают сток значительных количеств кислотных отходов, известных как "кислотный горный дренаж". Подобное событие, например, имело место на хвостохранилище урановой шахты Рам Джангл в Австралии.

Радиоактивные шламы потенциально опасны: радионуклиды, содержащиеся в хвостах, испускают гамма радиацию, на поверхности хранилища в 20 - 100 раз превышающую фоновую. Эта радиация быстро уменьшается при удалении от хранилища, поэтому представляет опасность только для людей, живущих непосредственно окрестности депозита.

Замечание 1. Гамма-излучение исходит преимущественно от изотопов висмута и свинца. Газ радон выделяется из горных пород, в которых происходит распад радия. При высоких концентрациях радон представляет опасность для здоровья (рак лёгкого и др.).

Замечание 2. Под «радоном» обычно понимают изотоп ^{222}Rn . Другой изотоп, ^{220}Rn (появляется вследствие распада тория и известен как «торон»), является распространенной составляющей многих минеральных песков, например австралийских.

Газообразный ^{222}Rn , выделяющийся из хранилища, представляет одну из самых серьезных опасностей, сохраняющуюся даже после закрытия урановых шахт, поскольку он вызывает рак лёгкого и непрерывно генерируется в течение длительного промежутка времени. Пожизненный дополнительный риск рака легкого жителей, живущих поблизости от открытых отвалов хвостов площадью 80 гектаров, составляет 2 случая из 100. Из-за быстрого распространения радона с ветром, население получает небольшие дополнительные радиационные дозы. Хотя дополнительный риск для человека мал, им нельзя пренебречь при большой плотности населения. Отвалы урановых хвостом, существовавшие в США в 1983 вызвали бы 500 смертельных случаев рака легкого за столетие, если бы не были предприняты контрмеры.

Хвостохранилище подвержено различным видам эрозии. Из-за постоянной угрозы должна быть обеспечена долгосрочная устойчивость отвалов. На захоронении возникают овраги; наводнения разрушить целостность отложений; корни растений и подземные животные рыхлят отвалы и распространяют радиоактивные вещества, увеличивая выделение радона, и делая отложение более восприимчивым к выветриванию и эрозии. При высыхании поверхности отложения, мелкий песок разносится ветром по окрестностям. Небо потемнело над деревнями в окрестностях хвостоотвалов уранового завода «Висмута», когда шторм вынес пески из сухих залежей отвалов. Большие концентрации ^{226}Ra и мышьяка были обнаружены в образцах пыли на улицах этих деревень. Впоследствии, сухие края хвостохранилища были покрыты дёрном для предотвращения дальнейшей ветровой эрозии. Эстонское хвостохранилище уранового завода в Sillamäe находится в опасности из-за расположения на самом берегу Балтийского моря. Эрозия береговой линии подходит в некоторых местах к отвалам, так что возможно обрушение всего хранилища в Балтийское море. Уже сейчас концентрации урана в морской воде (190 г/л) в 230 раз превышает фоновый уровень, причём загрязнение прослеживается на расстояниях 300 м от берега.

Хвостохранилища редко когда специально проектировались: отходы сами собой накапливались при обогатительных фабриках. Стабильность их под большим вопросом. Кроме того, дамбы по краям наращивали по мере заполнения хранилища. Некоторые дамбы (среди них Culmützsch и Trünzig в Тюрингии) сооружены с геологическими ошибками и расположены близко к центру сейсмической активности Восточной Германии. Поэтому они подвержены риску землетрясений. Главная дамба хвостохранилища Helmsdorf длиной 1800 м и высотой 59 м не отвечает немецким требованиям безопасности. В случае прорыва дамбы, большая часть деревни Oberrothenbach исчезнет под шламами.

Дамба может быть повреждена при повышении уровня воды выше шламов в хранилище. В мае 1994 уровень вод у дамбы Helmsdorf не достиг предельного всего на 6 см. В 1995 дамбу срочно нарастили. Дамба хвостохранилища Zirovski Vrh в Словении была сильно повреждена оползнем в 1990. Примеры отказа дамб: 1977, Grants, Нью-Мексико, США - разлив 50000 тонн жидкого раствора и нескольких миллионов литров загрязненной воды, 1979, Church Rock, Нью-Мексико, США: слив 1000 тонн жидкого раствора и 400 миллионов литров загрязненной воды, 1984, Key Lake, Saskatchewan, Канада: слив 100 миллионов литров загрязненной жидкости.

Американский опыт показывает, что сухие хвосты, в виде мелкозернистых песков, часто неправоммерно использовались для строительства домов или для засыпки бытовых отходов. В домах, построенных из таких материалов, имеют место высокие уровни γ -радиации и радона. Пожизненный дополнительный риск рака лёгкого жителей таких домов - 4 случая на 100 человек. Во Франции концентрации радона до 1200 Бк/м³ обнаружены в детских садах Bessines (Haute Vena), вызванные использованием подобных песков при заливке полов. Этот радоновый уровень соответствует профессиональному уровню шахтеров урановых рудников. Во многих странах стандарт для бытового радона равен 200 Бк/м³.

Утечка из хвостохранилища загрязняет почву и грунтовые воды. Жители подвергаются опасности от ^{226}Ra и других токсинов (например, мышьяка) в питьевой воде и в рыбах. Следует помнить, что хвосты становятся мобильными в кислых средах. В благоприятных геохимических условиях, токсины находятся в

ловушке под отложениями, и их перемещение замедлено. К сожалению, эффект удержания уменьшается со временем. Если грунт подложки представляет собой раздробленные породы, миграция токсинов вполне возможна.

Смыв и просачивание радионуклидов из хвостохранилищ, шахт и других загрязненных участков повышает их концентрации в местных реках и питьевой воде. В европейской климатической зоне главную роль в миграции радионуклидов играет водная эрозия отходов под воздействием осадков. Вода, скапливающаяся на поверхности отходов, или стекающая по их поверхности, фильтруется через рыхлую массу отходов до грунта. При этом воды существенно меняют свой состав, обогащаясь многими относительно растворимыми макро- и микрокомпонентами, образовавшимися в отходах в результате выветривания. Радионуклиды, прежде всего атомы отдачи, вымываются из верхних горизонтов отходов и вымываются в более глубокие горизонты. Нахождение отходов на поверхности почв создает резкоградиентные двухзвенные системы, где из отходов идет постоянный диффузионный вынос наиболее подвижных радионуклидов. При этом из пограничного слоя отходов может выноситься более 90% радионуклидов. Градиент концентраций ^{238}U между отходами и почвой превышает два математических порядка.

Исходя из долгоживучести природных радионуклидов и огромного количества отходов уранодобывающей промышленности, очевидно, что полное устранение опасностей от последствий этой деятельности невозможно. Усилия по восстановлению направлены на уменьшение количества токсинов и предотвращение их распространения в окружающей среде. Следует предотвращать выход радона и γ -радиации, ветровую эрозию загрязненного материала, и сток токсинов в грунтовые воды и природные водоёмы.

В первые годы после 2-ой мировой войны в США компании часто бросали урановые рудники без какой-либо рекультивации. В Канаде отходы обогатительной фабрики просто сваливали в одно из многочисленных озер. Недопустимость подобной ситуации было признано американским законодательством, которое в 1978 определило юридические требования к рекультивации урановых производств. Эти инструкции не только определяют максимальные концентрации загрязнителя для почв и допустимых выбросов (в особенности - радона), но также и промежуток времени, в течение которого принятые меры должны быть эффективными: 200 - 1000 лет. Принятые меры должны обеспечить безопасность в заданный период без активного обслуживания. Если эти условия нельзя обеспечить на данном участке, хвосты следует переместить в другое, более подходящее место. Инструкции по защите грунтовых вод были включены в законодательство только в 1995. Рекультивационные усилия также включают дезактивацию домов, построенных из загрязненных материалов или на загрязненных землях.

На первый взгляд, самое простое решение проблемы отходов – возврат их туда, откуда их взяли – в подземные горные выработки, карьеры и т.п. Однако, это - не лучшее решение. Хотя уран был извлечён из руды, хвосты не менее опасны, чем руда. Даже наоборот: хвосты всё еще содержат 85% радиоактивности, и все токсины бывшие в руде; причём токсины теперь находятся в гораздо более мобильной форме и способны с большей лёгкостью выйти в окружающую среду. Возвращение отходов в подземную шахту в большинстве случаев - неприемлемый выбор: после остановки насосов, материал окажется в прямом контакте с грунтовой водой. К тому же, только часть старых штолен доступна. Тоже можно сказать и об идее возвращения отходов в карьеры. Захоронение в горных выработках возможно, если из-за наличия естественных или искусственных гидроизолирующих слоёв, контакт отходов и грунтовой воды полностью исключён. Преимущество такого захоронения - хорошая защита от эрозии.

Участок для захоронения отходов должен быть надёжным с геологической и гидрологической точек зрения: он не должен располагаться на геологических разломах или в зоне сейсмичности; должны быть обеспечены непроницаемые геологические слои; он не должен располагаться в пойме рек; уровень грунтовой воды должен быть настолько глубоким, насколько возможно; случаи утечки радионуклидов не должны подвергать опасности грунтовую воду; участок не должен располагаться слишком далеко от запасов глин, необходимых для создания покрытий и футеровки; и он должен находиться далеко от поселений, и т.д.

В ходе изучения перспективного участка, необходимо проконтролировать потоки грунтовых вод. Возраст грунтовых вод (определенный изотопическими методами) указывает на связь между грунтовыми и поверхностными водами. Совмещение экспериментальных данных и математического моделирования позволяет предсказать возможные выбросы токсинов. После нахождения подходящего участка, соответствующие подложки и покрытия должны быть смонтированы, обеспечивая ограничение выбросов самым оптимальным и долговечным способом. Для временного хранения хвостов подходят обустроенные водоемы; выход радона в этом случае может быть минимизирован организацией над отходами водного слоя толщиной минимум в 1 м.

Управление отходами начинаться с решения может ли старое хвостохранилище оставаться на своём месте. С этой целью проводится детальное гидрогеологическое исследование участка под отходами и в окрестностях хвостохранилища. При необходимости часть отходов временно удаляется, на участке создаётся

подстилающий гидроизолирующий слой, и хвосты возвращаются обратно. Если проведение таких работ невозможно, то ограничиваются созданием дополнительных барьеров ниже залежей, предотвращающих сброс шламов в долину и прочие утечки. При этом следует тщательно отбирать материал, из которого изготавливается гидроизолирующий слой и барьеры. В худшем случае всё накопленное богатство приходится перемещать в другое место. Такая ситуация возникает, если хранилище находится в густонаселённой местности или имеется явная угроза наводнения. Также принимаются меры для увеличения механической прочности залежей: шламы обезвоживаются, наклоны выравниваются, устанавливается арматура, препятствующая эрозии. Поверхность залежей покрывается специальным покрытием, препятствующего выходу γ -радиации и радона, проникновению осадков, росту растений, размножению животных-землероек, предотвращению эрозии. Для удовлетворения всем требованиям покрытие должно состоять из нескольких слоёв. Наконец, следует определить, можно ли использовать отходы в качестве материалов для строительства дорог, фундаментов домов, изоляции бытовых отходов и т.п.

Рекультивацию требуют и месторождения, отработанные методом скважинного выщелачивания. Здесь главная задача – восстановление водоносного слоя: она пока не имеет однозначного решения. На первом этапе, из пород выкачивают всю введённую туда кислоту (или щёлочь), в результате чего в рабочую зону начинает поступать чистая вода. Эту воду откачивают, очищают (например, обратным осмосом) и вновь закачивают в пласт. Затем в закачиваемую воду начинают добавлять химикат (H_2S , Na_2S и т.п.), вызывающий осаждение основных загрязнителей и тем самым очищающий пластовые воды. На последней стадии, закачивая-откачивая воду, осуществляют промывку пласта. К сожалению, эта схема не приводит к желаемому результату. Концентрацией такого мобильного элемента, как радий трудно управлять, процесс восстановления – длительный процесс, и далеко не все параметры можно понизить одновременно. К тому же, в настоящее время рекультивация проводится только для месторождений, подвергнутых щелочному выщелачиванию (основной метод в Западном мире), рекультивацией месторождений после кислотного выщелачивания никто не занимался и никто не знает, как это делать.

13. УРАНОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО

13.1 Переработка уранового сырья



Рис. 165. Переработка урановой руды для оборонной промышленности и энергетики.

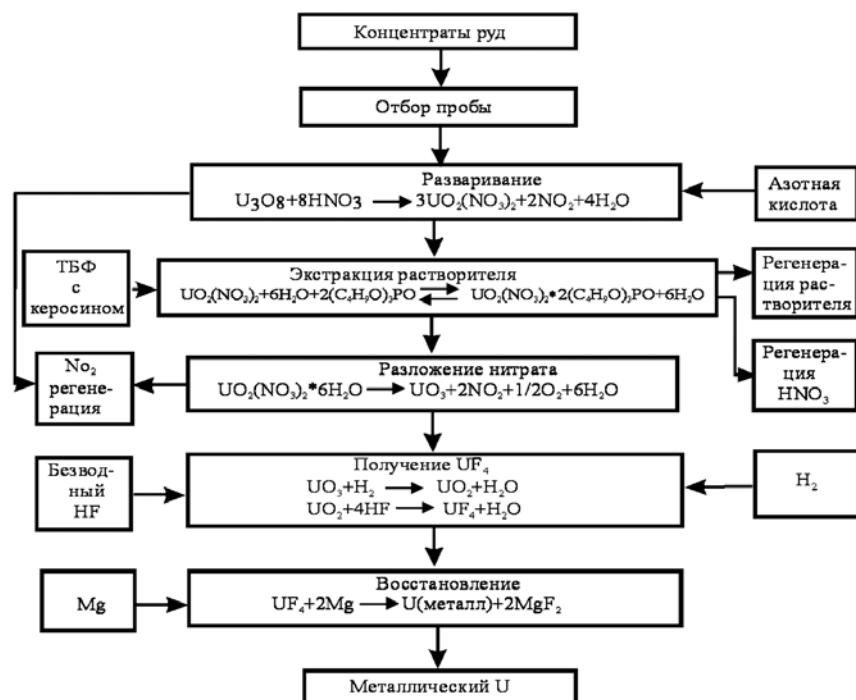


Рис. 166. Схема технологического процесса переработки урановой руды в металлический уран.

Вследствие низкого содержания металла в рудах первой стадией переработки руды обычно является обогащение. В результате обогащения получают концентраты, в которых содержание металла в 100-200 раз выше, чем в исходной руде.

Переработка урановых руд с целью получения уранового концентрата производится гидрометаллургическими методами. Для руд, богатых ураном, применяют гравитационное обогащение.

Рудные концентраты обычно подвергают выщелачиванию с добавкой окислителей (MnO_2 , $NaClO_3$, H_2SO_4 и др.), концентрируют уран с помощью ионообменной сорбции, осаждают диуранаты водным раствором $NaOH$ или NH_3 и прокаливают до U_3O_8 (химический концентрат). Рудные концентраты с высоким содержанием карбонат-ионов выщелачивают растворами

Многообразие типов минералов и руд, содержащих уран, требует применения различных методов для их переработки. Промышленное значение имеют в основном два типа руд: урановая смоляная руда и карнотит. Эти руды весьма разнообразны по характеру пустой породы: одни содержат много кремнеземистых соединений, другие – кальцита, а иногда в них преобладает пирит или органические вещества. Всё это усложняет их переработку, равно как и присутствие в этих рудах таких металлов, как

золото, медь, кобальт, ванадий и др.

Переработка природных соединений урана включает обогащение руд (получение рудных концентратов), ураново-рудный передел (получение химических концентратов), аффинаж (получение чистых

Стадии промышленного ядерно-топливного цикла					
Тип цикла		Стадии цикла	Продукт на входе	Продукт на выходе	Содержание U^{235} на выходе
Замкнутый ядерно-топливный цикл	Открытый ядерно-топливный цикл	Добыча и переработка руды	Урановая руда, урановый раствор	U_3O_8 (урановый концентрат или жёлтый кек)	0.71%
		Аффинаж	U_3O_8 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	UO_2 (порошок), UF_6 (гексафторид), U (металл)	0.71%
		Изотопное обогащение	UF_6 (газ) необогащенный	UF_6 гексафторид обогащенный или истощенный	1.4–26.0% и более (обогащённый) 0.2-0.35% (истощённый)
		Производство реакторного топлива	UF_6	UO_2 (порошок), топливные таблетки	1.4–26.0% и более
		Выработка электроэнергии	Реакторное топливо	Отработанное реакторное топливо	0.66–1.32%
		Регенерация отработанного реакторного топлива	Отработанное реакторное топливо	UO_2 , плутоний, продукты деления	0.66–1.32%
		Производство МОКС-топлива	UO_2 , PuO_2	МОКС-топливо	0.2-1.32%

соединений урана, в частности UF_4), сублиматное (гексафторидное) и металлургические производства (получение металла и отливок из него). При выборе метода извлечения урана из руд большую роль играют физико-химическая характеристика урановых минералов, возможность выделения из руды, помимо урана, остальных ценных её компонентов и влияние пустой породы.

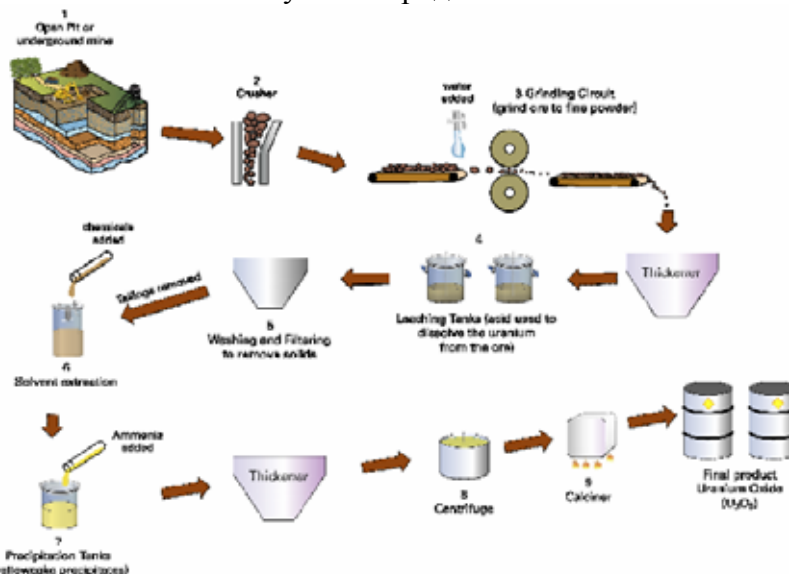


Рис. 167. Упрощенная схема переработки урановой руды.



Рис. 168. Переработка урановых руд с использованием флокулянтов.

Конечными продуктами переработки природного уранового сырья являются химически чистые его соединения, из которых изготавливаются компоненты ядерного оружия и топливо для атомных реакторов. Производственные стадии переработки руд являются неотъемлемой частью ядерно-топливного цикла (ЯТЦ), включающего весь процесс от добычи сырья для производства ядерного топлива до утилизации радиоактивных отходов (Табл.).

13.1.1 Концентрирование урановой руды

Первая стадия уранового производства - концентрирование.

На этой стадии проводится отделение соединений урана от основной массы, сопровождающей его пустой породы. Продукт, получаемый на этой стадии концентрирования, представляет собой технически чистое соединение урана (70-90% U_3O_8). Ввиду необходимости переработки больших объемов руд предпочитают пользоваться недорогими реагентами. В последующих операциях предусматривается регенерация этих реагентов. В руде содержится малое количество урана, поэтому обогащение обычно проводят вблизи источника руды, чтобы свести к минимуму транспортные расходы. Производительность фабрик колеблется от нескольких сотен до нескольких тысяч тонн руды в сутки.

Добытая руда, за исключением пульп, полученных в результате скважинного и других видов выщелачивания, которые сразу поступают на завершающую стадию гидрометаллургической переработки, подвергается процессам обогащения. В зависимости от конкретных особенностей руд применяют радиометрическое обогащение (покусковая или мелкопорционная сортировка); механическое обогащение (гидроциклонирование, избирательное измельчение, обогащение в тяжелых суспензиях) и другие способы (флотация, магнитная сепарация, термическая обработка и т.д.).

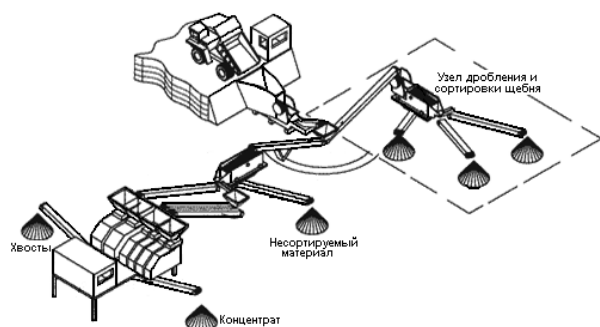


Рис. 169. Рентгенорадиометрическая сортировка кусков урановой руды.

При использовании флотационного метода, породу дробят и смешивают с водой. Тяжёлые компоненты взвеси осаждаются быстрее. Если порода содержит первичные минералы урана, то они осаждаются быстро - это тяжёлые минералы. Вторичные минералы урана легче, в этом случае раньше оседает тяжёлая пустая порода. Обогащение руд может быть проведено путём пенной флотации. Тонко измельчённая руда смешивается с водой, к пульпе добавляется моющее средство и натриевые соли жирных кислот. Пульпа энергично перемешивается до образования обильной пены, которая увлекает с собой на поверхность частицы урановых минералов, после чего пена легко разрушается водой, освобождая урановые минералы.

Однако «мокрые» методы плохо подходят переработке руд урана. В настоящее время всё большее число рудников переходит на «сухие» методы, в частности, на радиометрическое обогащение, в котором производительная покусковая сепарация проводится на радиометрических сепараторах.

Методы радиометрической сепарации, включают в себя использование разных видов излучения для распознавания ценных компонентов в кусках полезных ископаемых (естественная радиоактивность, световое, рентгеновское, ядерное, электромагнитное излучение различных диапазонов). Частным случаем является автоматический метод покусковой сепарации руд. В урановой промышленности эта технология стала базовой. Для этого применяются сотни радиометрических сепараторов, работающих по естественной радиоактивности и рентгенолюминесценции полезных минералов.

Исторически (в 50-е годы), как более естественный впервые появился авторадиметрический метод (ранее просто называвшийся «радиометрический») сортировки урановых руд по мощности дозы естественного гамма-излучения. С развитием радиометрических методов обогащения руд как наиболее универсальный и селективный выделился и зарекомендовал себя метод рентгенорадиометрической сепарации (PPC).

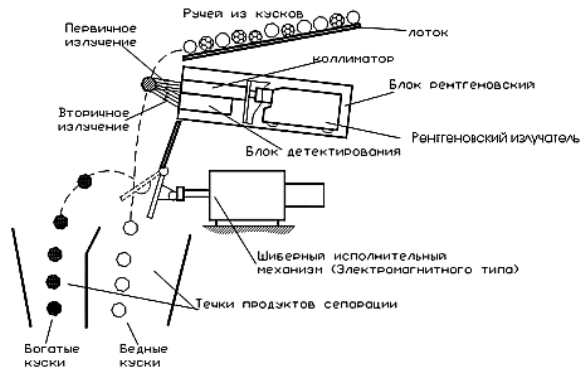


Рис. 170. Схема отбора кусков руды в рентгенорадиометрическом способе.

Рентгенорадиометрический метод (PPM) - метод анализа вещественного состава различных материалов и руд на основе внешних радиоактивных источников. Наименование сепараторов - СРФ «сепаратор рентгеновский флуоресцентный» более точно отражает физический принцип и функциональное назначение устройств, чем общее название - рентгенорадиометрический. Здесь первичное облучение кусков и возбуждение в них анализируемых элементов

производится рентгеновским излучателем, а вторичное излучение представляет флуоресцентное излучение анализируемых и других элементов (в составе флуоресцентного излучения присутствует также рассеянное куском рентгеновское излучение первичного спектра).

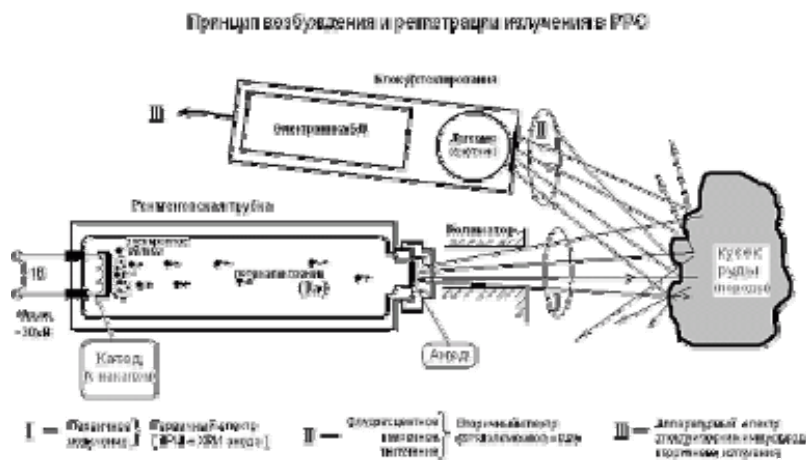


Рис. 171. Принцип возбуждения и регистрации возбуждения в РРС.

Подлежащий обогащению (сортируемый) класс подается в приёмный бункер сортировочного сепаратора. Питающий вибропитатель сортировочной машины обеспечивает дозированную непрерывную разгрузку руды из приёмного бункера и подачу её на раскладчик. Раскладчик имеет лотковую конструкцию и формирует четыре потока руды с покусковой подачей её в зону измерения и отбора в режиме свободного падения. Каждый кусок подвергается сканирующему рентгеновскому облучению за счёт естественного движения куска в узкощелевой полосе облучения. Спектр вторичного (флуоресцентного и отраженного)

излучения от куска подвергается автоматической компьютерной обработке, определению аналитического параметра разделительного признака и сравнению полученной величины с заданным пороговым значением. Измерительно - управляющая система сепаратора вырабатывает сигнал управления на срабатывание исполнительного механизма на кусок с повышенным или пониженным содержанием ценных компонентов или элементов-примесей. Исполнительный механизм электромагнитного шибера типа срабатывает, изменяя траекторию падения куска, который направляется в течку отбираемого продукта. Остальные куски падают без отклонения траектории в другую течку, например, "хвостов". Причем сигнал управления по длительности (сила удара) пропорционален линейному размеру отбиваемого куска.



Рис. 172. Рентгенорадиометрический сепаратор на линии сортировки урановых руд ОАО ППХО.

В России технология рентгенорадиометрической сепарации урановых руд внедрена на Приангурском Производственном Горно-химическом объединении (ОАО ППГО, г. Краснокаменск).

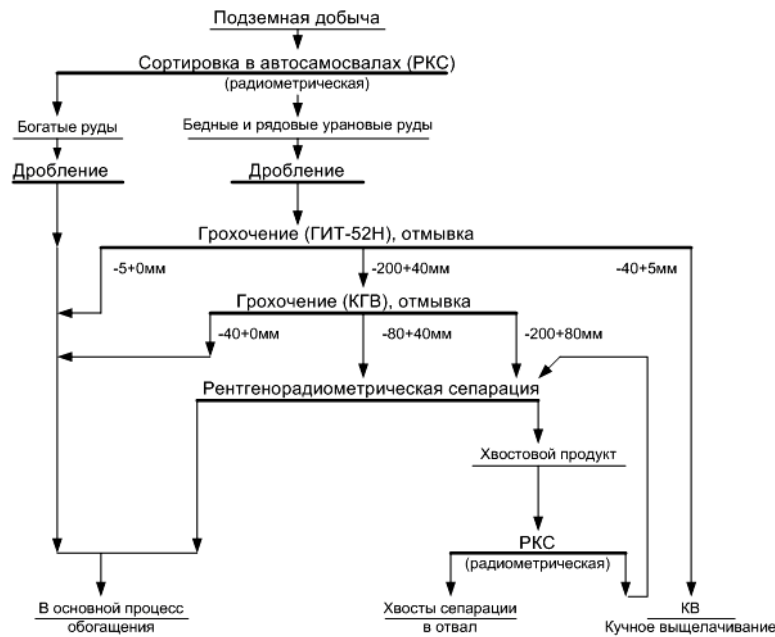


Рис. 173. Технологическая схема обогащения урановых руд (Радиометрическая обогатительная фабрика, ППГХО, г. Краснокаменск).

В качестве разделительного признака, используемого при сепарации, применяется способ спектральных отношений, реализованный на аналитических линиях урана ($L\alpha$ и $\alpha L\beta$), линии железа и вторичного рассеянного излучения. При этом в процессе сортировки отбивается концентрат, объем которого составляет 25-30% от сортируемого класса, что способствует менее интенсивному режиму работы исполнительных механизмов.

К достоинствам метода (РРС) следует отнести и то, что это единственный «прямой» метод оценки содержаний большинства элементов, содержащихся в руде или любом кусковом материале, по сравнению с известными «косвенными» традиционными «мокрыми» методами обогащения (флотация, гравитация). Метод позволяет сортировать крупнокусковой материал в диапазоне крупности от 20 до 300 мм, а в исключительных случаях (особо ценное сырье) и мелкокусковой материал от 5 до 20 мм. Процесс сортировки производится без отмывки руды (сухая технология). Эффективность РРС базируется на следующих двух основных факторах: физический - высокая селективность и информативность рентгеновского излучения; технологический - руда при взрывании и дроблении разламывается по плоскостям низкой прочности - плоскостям минерализации, отсюда поверхность кусков более обогащена ценными компонентами, что способствует распознаванию кусков относительно поверхностным методом РРС (глубинность проникновения рентгеновского «мягкого» излучения равна 0,1-1 мм).

13.1.2 Выщелачивание урановых руд

Следующая стадия - выщелачивание концентратов, перевод урана в раствор. Переработку уранового сырья обычно проводят методами гидрометаллургии.

Гидрометаллургия - извлечение металлов из руд, концентратов и отходов различных производств при помощи водных растворов химических реагентов с последующим выделением металлов из этих растворов. Основные операции - механическая обработка руды (дробление, измельчение, классификация, сгущение), изменение химического состава руды или концентрата (обжиг, спекание, разложение химическими реагентами), выщелачивание, обезвоживание и промывка, осветление растворов и удаление вредных примесей, осаждение металлов или их соединений из растворов, переработка осадков.

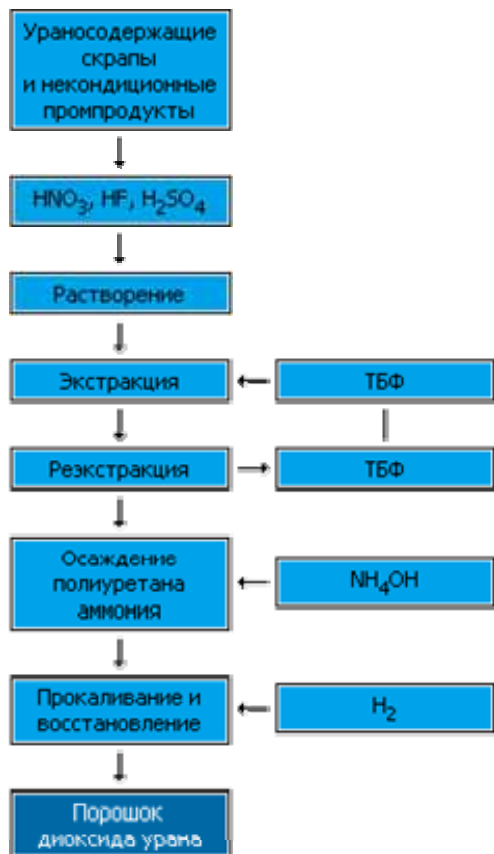
Гидрометаллургическая переработка включает следующие последовательные операции: предварительную механическую и химическую обработку материала, выщелачивание металла, отделение раствора от твёрдых остатков, удаление из раствора примесей, выделение из раствора основного извлекаемого компонента в виде металла или в виде его химических соединений, получение конечной промышленной продукции.

В гидрометаллургических схемах переработки рудного сырья выщелачивание проводят после измельчения руды и её обогащения. Механическая обработка приводит исходный материал в состояние, пригодное для выщелачивания. Это достигается его измельчением для того, чтобы растворитель мог легко проникнуть к частицам соединений извлекаемых металлов (минералов в руде). Задачей химической обработки является перевод труднорастворимых веществ в соединения, легкорастворяющиеся в растворителях, что достигается обжигом материала: перед выщелачиванием руду обжигают в окислительной атмосфере (на воздухе) или в присутствии добавок (CaO , CaSO_4 , H_2SO_4 , сульфатов, хлоридов, фторосиликатов и др.), что способствует вскрытию минералов и переводу их в легкорастворимые химические соединения. Вслед за выщелачиванием проводят разделение жидкой и твердой фаз путем отстаивания, фильтрации и др. методами. Выщелачивание производится способом просачивания (перколяции) в случае обработки зернистого материала или измольчивания (агитации) при обработке тонко измельчённого материала. При выщелачивании путём просачивания отделение раствора от твёрдых остатков происходит вместе с растворением, при выщелачивании способом измольчивания раствор отделяется от твёрдых остатков посредством отстаивания и последующей фильтрации. Гидрометаллургическая переработка предварительно измельченных урановых руд производится по кислотной или карбонатной схемам с применением необходимых интенсифицирующих агентов (нагрев, давление, добавка окислителей). Выбор схемы определяется химическим составом руд.

Кислотное выщелачивание дешевле щёлочного, поскольку для извлечения урана используют серную кислоту. Но если в исходном сырье, например, в урановой смолке, уран находится в четырёхвалентном состоянии, то этот способ неприменим: четырёхвалентный уран в серной кислоте практически не растворяется. В этом случае нужно либо прибегнуть к щелочному выщелачиванию, либо окислить уран до шестивалентного состояния. Не применяют кислотное выщелачивание и если урановый концентрат содержит доломит или магнетит, реагирующие с серной кислотой. В этих случаях пользуются едким натром. Проблему выщелачивания урана из руд решает кислородная продувка. В нагретую до 150° смесь урановой руды с сульфидными минералами подают поток кислорода. При этом из сернистых минералов образуется серная кислота, которая и вымывает уран. Например, уранинит поддается как кислотному, так и карбонатному выщелачиванию, но требует добавки окислителей для растворения урана (KMnO_4 , MnO_2 и др.). Кислотное выщелачивание ведут при температуре $30-40^\circ$ серной кислотой (иногда добавляют соляную кислоту). Уран переходит в раствор в виде солей уранила или четырёхвалентного урана. Руды, подвергающиеся выщелачиванию серной кислотой, обычно состоят в основном из нереагирующей маточной породы, такой, как кремнезём. Получающиеся сульфатные растворы (щёлоки) бедны ураном и содержат элементы: железо, алюминий, магний, кальций, медь, фосфат и др.

Агитационное выщелачивание проводят в реакторах с механическим (с помощью мешалок) или пневматическим (путем подачи воздуха, острого пара или др. газов) перемешиванием. Для снижения расхода реагентов и повышения степени извлечения агитационное выщелачивание проводят в прямо- или противоточных каскадах из 3-5 аппаратов (ступеней). Применяют также процессы в псевдооживленном слое твёрдого материала, при котором сжижающим агентом служит выщелачивающий раствор. Выщелачивание проводят также при повышенном давлении в автоклавах. При этом увеличивается температура процесса, его скорость, растёт степень извлечения, снижается расход реагентов, резко сокращается длительность процесса. Выщелачивание - сравнительно медленный процесс, поэтому его интенсифицируют путем механического, ультразвукового и термического активирования твёрдых веществ, наложением электрических полей, с помощью вибраций и пульсаций.

Рис. 174. Схема переработки урановой руды.



К методам непосредственного воздействия на руду выщелачивающих растворов относятся кучное выщелачивание, выщелачивание при просачивании и выщелачивание при перемешивании. Эти методы могут применяться как в периодических, так и в непрерывных процессах. В свою очередь непрерывные процессы могут быть реализованы как прямоточные или противоточные. В прямоточном процессе выщелачивающий раствор движется вместе с рудой и пополняется по мере его истощения. В противоточном процессе выщелачивающий раствор движется навстречу потоку руды. При этом передовой фронт раствора, встречаемый свежей порцией руды, обеднен реагентами и насыщен экстрагированным материалом, а тыловые порции раствора, которые позже встречаются с рудой, представлены свежим выщелачивающим раствором. Выщелачивание с перемешиванием обычно применяется при переработке высокосортных руд с небольшим объемом материала, подлежащего выщелачиванию, а также руд, содержащих тонкую рассеянную вкрапленность полезных компонентов либо измельченных до весьма мелкозернистой фракции. Выщелачивание с перемешиванием позволяет сократить время взаимодействия растворов с рудой до нескольких часов по сравнению с сутками, которые требуются для выщелачивания при просачивании.

В классическом способе кислотного выщелачивания руда первоначально измельчается и обжигается для обезвреживания, удаляются углеродсодержащие фракции, сульфатируется, восстановители, которые могут быть препятствием для выщелачивания, окисляются. Затем смесь обрабатывается серной и азотной кислотами. Уран переходит в сульфат уранила, радий и другие металлы в урановой смолке оседают в виде сульфатов. С добавлением едкого натра уран осаждается в виде диураната натрия $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Классические методы извлечения урана из руды пополнены такими процедурами как экстракция растворителями, ионным обменом, выпариванием. Во время экстракции растворителями урановая руда удаляется из щелока от выщелачивания подкисленной породы при помощи смеси растворителей, например, раствора трибутилфосфата в керосине. В современных промышленных методах в качестве растворителей фигурируют алкил-фосфорные кислоты (например, ди(2-этилгексил)-фосфорная кислота) и вторичные и третичные алкаламины. Экстракция растворителями предпочитается ионообменным методам при содержании урана в растворе после кислотного выщелачивания более 1 грамма на литр. Однако она неприменима для восстановления урана из карбонатных растворов. Уран, удовлетворяющий условиям оружейной чистоты, обычно получают из диураната натрия через прохождение дополнительной очистки трибутилфосфатом. $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в азотной кислоте для подготовки сырьевого раствора. Из него избирательно удаляется уран при разбавлении раствора трибутилфосфатом с керосином. Уран переходит из трибутилфосфата в подкисленную воду для выделения высокоочищенного уранильного нитрата. Нитрат кальцинируется в UO_3 , который восстанавливается в водородной атмосфере до UO_2 . UO_2 конвертируется в UF_4 в безводном фтористом водороде.

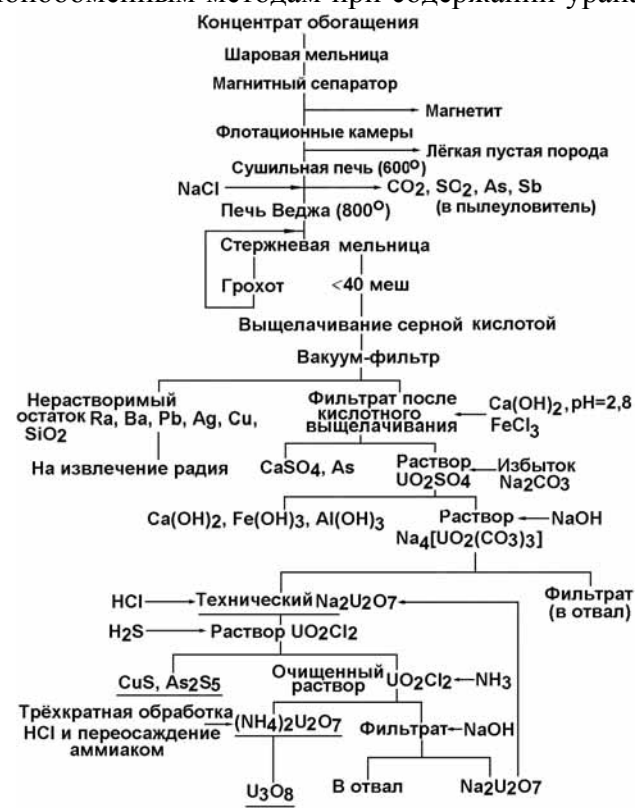


Рис. 175. Технологическая схема производства U_3O_8 из канадской урановой руды на заводе в порту Хоп (Онтарио)

Уран в растворах, полученных после кислотного выщелачивания, переводится в растворимый комплексный карбонат с целью отделения железа, алюминия и марганца. Затем получают урановый солянокислый раствор и осаждают сульфиды свинца и меди. Конечной стадией процесса является выделение урана в виде $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ или $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. Осаждение урана из растворов,

процесса является выделение урана в виде

полученных в результате кислотного выщелачивания, осуществляют добавлением к нему аммиака до $\text{pH}=6$ и выше. Уран в виде диураната выпадает в осадок вместе с гидроксидами железа и алюминия. Осадок выщелачивают содовым раствором, растворяющим только уран, и из этого щёлоча осаждают едким натром конечный продукт, содержащий 70-80% U_3O_8 . **Рис. .** представляет схему извлечения урана из канадской урановой смоляной руды, содержащей 1% окиси-закиси урана, значительное количество золота, серебра, мышьяка и меди.

При переработке урановых руд в качестве экстрагента применяют амины. Экстракция аминами проводится из серноокислых водных растворов. Экстракция уменьшается с уменьшением pH и увеличением концентрации иона SO_4^{2-} . Реэкстракцию осуществляют контактированием органических растворов,

содержащих уран, с водными растворами нитратов или хлоридов щелочных металлов. Реэкстракция растворами нитратов более эффективна, так как нитраты аминов прочнее хлоридов. Однако чаще применяется реэкстракция растворами хлоридов по причине их низкой стоимости.

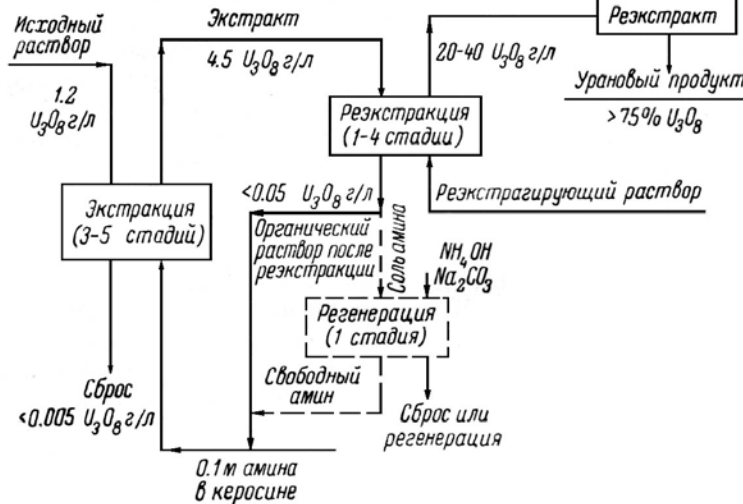


Рис. 176. Амекс-процесс получения урана.

Селективность экстракции аминами увеличивается при переходе от первичных к третичным аминам. Первичные амины фактически не селективны по отношению к урану, так как они, кроме урана, экстрагируют железо (III) и большинство четырёхвалентных металлов. Большой

селективностью характеризуются неразветвлённые и умеренно разветвлённые вторичные амины, хотя они также экстрагируют некоторые четырёхвалентные металлы, например, торий и железо (III). Сильно разветвлённые вторичные амины обладают прекрасной селективностью по отношению к урану. Ещё большая селективность наблюдается у третичных аминов, особенно у симметричных, например, триизооктиламин.

Важное значение имеет выбор разбавителя, который должен обладать достаточно хорошим сродством к применяемой соли амина, чтобы при проведении процесса не наблюдалось образования третьей фазы – соли амина, не растворяющейся в разбавителе. В то же время разбавитель должен быть достаточно дешёвым. Для большинства обычно применяемых аминов хорошим разбавителем является керосин.

Общая схема экстракции аминами для выделения урана из серноокислых растворов, полученных при кислотном выщелачивании руд (амекс-процесс), приведена на **Рис. 176**. Из осветлённого серноокислого раствора уран почти полностью экстрагируется 0,1М раствором амина в керосине с добавкой спирта за 3-5 экстракционных стадий.

При переработке урановых концентратов с помощью карбонатного процесса используется способность урана образовывать комплексные карбонаты, хорошо растворимые в воде, и практически не растворимые диуранаты. Так как в рудах обычно содержатся сернистые и мышьяковистые соединения свинца и железа, то вначале концентраты подвергаются прокаливанию для удаления мышьяка, серы и других летучих соединений. Руды, содержащие в значительном количестве углистые вещества, перед выщелачиванием подвергают окислительному отжигу при температуре 500° , чтобы вскрыть урановые минералы, связанные с органическим веществом. Руды с высоким содержанием ванадия подвергаются предварительному отжигу с NaCl , переводящем ванадий в растворимое состояние.

Для карбонатного выщелачивания применяют растворы, содержащие 5-10% Na_2CO_3 и 1-5% NaHCO_3 . Уран переходит в карбонатный раствор в виде растворимого уранилкарбонатного комплекса. Процесс выщелачивания ведётся при температуре $60-115^\circ$ в течение 4 час. Хорошие результаты даёт выщелачивание разнообразных урановых руд карбонатными растворами под давлением кислорода при нагревании. Достоинством карбонатного метода является неагрессивность растворов для материала аппаратуры. Кроме того, карбонатно-бикарбонатные растворы могут быть использованы для выщелачивания свежих порций руды после выделения из них урана, так как в раствор переходит уран, а другие металлы, как например железо, не растворяются в карбонатах. Недостатками карбонатного метода являются относительно меньшее извлечение, чем при кислотном выщелачивании, и непригодность его для руд с высоким содержанием гипса или сульфидов, которые связывают большие количества карбоната.

Из щёлоков уран осаждается в виде нерастворимых соединений. В карбонатных щёлоках уран находится в виде устойчивого комплексного иона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Осаждение урана может быть проведено путём нейтрализации карбонатных щёлоков серной кислотой с последующим осаждением урана аммиаком в виде диураната аммония. Недостатком этого способа является большой расход реактивов, так как

карбонатные растворы разрушаются в процессе осаждения. Можно провести осаждение урана в виде ураната натрия путём повышения рН карбонатных растворов щёлочью до гидролиза уранилкарбоната (при рН=12).

Постоянно приходится учитывать необходимость комплексного использования урановых руд – извлечения радия, иония (тория-230) и протактиния-231. При этом извлечение урана основано на экстракции его трибутилфосфатом. С целью извлечения радия (в 1 т 10% урановой руды или концентрата содержится 30 мг руды) радиевые шламы подвергаются двустадийной непрерывной карбонизации с большим избытком соды при 100° в течение 10 час, в ходе которой сульфат бария-радия переводится в карбонат. Далее полученный продукт обрабатывается разбавленной горячей азотной кислотой до избыточной кислотности 2-8 г/л. Затем полученную пульпу, разбавленную водой в 4-5 раз нейтрализуют аммиаком до значения рН=3,5-4,5. Осадок гидроксидов железа и алюминия отфильтровывают и направляют в отвал. С целью очистки от свинца в фильтрат добавляют аммиак до величины рН=7. При этой операции выпадает небольшой по объёму свинцовый кек. К очищенному от свинца нейтральному раствору, содержащему барий, кальций и радий, добавляют раствор хромата калия. Хромат бария-радия осаждается из раствора, нагретого до 80°. Кальций почти полностью остаётся в фильтрате и сбрасывается. Осадок хроматов промывают горячей водой и растворяют в азотной кислоте. Азотнокислый раствор поступает на дробное осаждение хроматов бария и радия. Обогащённый радием хромат бария-радия осаждается из раствора при добавлении к нему аммиака или щёлочи. Сплавлением с содой хромат радия переводят в карбонат и затем в любую другую соль.

В 1 т 10% урановой руды содержится 1,85 г тория-230 и 30 мг протактиния-231. 95% извлечённого из руды тория и 100% протактиния оказываются в кислых растворах после отделения радиевых шламов. Для экстракции тория и протактиния применяют 15%-й раствор смеси моно- и диизоамилфосфорных кислот в изоамилацетате (растворитель). Резэкстракцию ведут насыщенным раствором карбоната аммония. После удаления осадка тяжёлых металлов карбонат аммония разрушается нагреванием раствора с последующим его подкислением, затем к раствору добавляется аммиак и производится осаждение совместного концентрата тория и протактиния. Для разделения протактиния и тория концентрат обрабатывают разбавленной плавиковой кислотой. Фторидный осадок нагревают с избытком насыщенного раствора карбоната аммония при 65-70° в течение 2-3 час. При нагревании фильтрата до 98° торий количественно выпадает в осадок, а большая часть скандия остаётся в растворе. Выделение протактиния из раствора после отделения тория включает отделение от фтор-иона и соосаждение протактиния с фосфатом циркония в присутствии перекиси водорода. Протактиний от циркония отделяется ионообменной хроматографией.

13.1.3 Производство уранового концентрата

Для химического осаждения раствор после выщелачивания подвергается воздействию соответствующих химических реагентов, в результате чего ценные компоненты переходят в форму нерастворимых соединений, которые выпадают в осадок, а затем отделяются путем отсадки или фильтрования.

В процессе экстракции раствор, содержащий выщелоченные ценные компоненты (водная фаза), взаимодействует с несмешивающимся органическим растворителем (органическая фаза), в результате чего полезная составляющая переходит из водной фазы в органическую. Затем органическая фаза, несущая ценные компоненты, отделяется и взаимодействует с другой водной фазой, куда компоненты и переходят; этот процесс называется резэкстракцией. Новая водная фаза с извлеченными ценными компонентами обрабатывается с целью их осаждения. Органической фазой служит какой-либо органический растворитель, например, трибутилфосфат, а в качестве разбавителя обычно используется керосин. Раствор содержит не только уран, но и другие катионы. Некоторые из них ведут себя как уран: экстрагируются теми же органическими растворителями, оседают на тех же ионообменных смолах, выпадают в осадок при тех же условиях. Поэтому для селективного выделения урана приходится использовать многие окислительно-восстановительные реакции, чтобы на каждой стадии избавляться от того или иного нежелательного попутчика.

Таб. 46. Показатели качества UO_2 .

Массовая доля урана, % не менее	7.45 %
Массовая доля ^{235}U к урану, %	0.711- 4.95 %
Объёмная плотность, г/см ³ , не менее	2.0 г/см ³
Общая удельная поверхность, м ² / г	3.0 - 5.0 %
Суммарный борный эквивалент, %	2.0x10-4 %
Плотность таблеток, отпрессованных при давлении 2300 кг/см ² и спеченных при T= 780±15 °С, после теста на спекаемость порошка, не менее	10.57 г/см ³
Суммарная массовая доля примесей, % к урану, не более	0.1 %

Ионообменный процесс извлечения из руды ценных компонентов основан на том явлении, что синтетические смолы могут селективно экстрагировать нужные компоненты из содержащих их растворов.

Ионообменные смолы синтезируются путем полимеризации с отщеплением воды. После полимеризации в смоле возникают функциональные группы, например, карбоксилловая ($-\text{COONa}$), сульфониловая ($-\text{SO}_3\text{Na}$) или аминная ($-\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$). Первые два примера соответствуют катионообменной смоле, ион натрия (Na^{+1}) которой обменивается на положительно заряженный ион, содержащий ценный компонент; отрицательно заряженный ион хлора (Cl^{-1}) анионообменной смолы с аминной группой обменивается на отрицательно заряженный ион, содержащий ценный компонент.



Рис. 177. Жёлтый кек.

На современных ионообменных смолах уран выделяется весьма селективно. Методы ионного обмена и экстракции позволяют достаточно полно извлекать уран из бедных растворов (содержание урана — десятые доли грамма на литр).

После экстракции из раствора или после ионного обмена, осадок, содержащий уран, имеет ярко желтую окраску ("yellowcake" – жёлтый кек). После высокотемпературной сушки окись урана (U_3O_8), теперь уже зеленого цвета, загружается в специальные емкости объемом 200 литров. Мощность дозы облучения на расстоянии одного метра от такой емкости равна, приблизительно половине того, что человек получает во время полета на самолете.

Конечным продуктом первичной гидрометаллургической переработки является урановый концентрат, содержащий закись-окись урана U_3O_8 или соли урана – диуранат аммония.

Замечание. Жёлтый кэк - концентрат урана – слегка устаревшее название: жёлтым он был при старых технологиях, на современных заводах температуры отжига таковы, что цвет «кекса» варьируется от тёмнозелёного до чёрного. Осторожно: в разных странах и в разных компаниях под термином «жёлтый кек» подразумеваются разные вещества. В состав жёлтого кека входят: уранилгидроксид, уранилсульфат, пара-уранат натрия, и уранилпероксид, наряду с различными оксидами. Обычно продукт содержит 70%вес U_3O_8 (полагают, что U_3O_8 – смесь 2:3 оксидов UO_2 и UO_3), при этом UO_2 – чёрный порошок, а диуранат аммония (полупродукт) как раз яркожёлтого цвета.

13.2. Аффинажное производство

Руда перерабатывается вначале в концентрат (солевой или оксидный), затем направляется на экстракционно-сорбционный аффинаж (с получением двуокиси высокой чистоты) и последующее фторирование (с получением тетрафторида урана (UF_4)). После чего тетрафторид урана переводят в гексафторид урана (UF_6) путем фторирования в пламенном реакторе (с помощью элементарного фтора).

Аффинаж (фр. *Affiner*- очищать) – металлургический процесс получения разными способами благородных металлов высокой чистоты путём их разделения и отделения от них загрязняющих примесей. Аффинаж является одним из видов рафинирования металлов.

Рафинирование (нем. *raffinieren*, от фр. *raffiner* - очищать): Очистка от посторонних примесей какого-либо технического продукта. Рафинирование металлов - очистка «грязных» металлов от примесей. Существует три основных метода рафинирования металлов - электролитический, химический и пирометаллургический.

Для получения соединений высокой степени чистоты технические продукты подвергаются аффинажным операциям очистки с получением UO_3 или U_3O_8 .

Аффинажное производство начинается с очистки урана от примесей с большим сечением захвата тепловых нейтронов – бора, кадмия, гафния. Их содержание в конечном продукте не должно превышать сотых и миллионных долей процента. Для удаления этих примесей технически чистое соединение урана растворяют в азотной кислоте. При этом образуется уранилнитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, который при экстракции трибутилфосфатом и некоторыми другими веществами дополнительно очищается до нужных кондиций. Затем это вещество кристаллизуют (или осаждают пероксид $\text{UO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и начинают осторожно прокалывать. В результате этой операции образуется трёхокись урана UO_3 , которую восстанавливают водородом до UO_2 .

В производстве тетрафторида урана применяют методы жидкостной экстракции (обычно трибутилфосфатом из азотнокислых сред), сочетая их с сорбцией на ионообменной смоле и осаждением в виде уранатов. В результате аффинажа уран получают в виде одного из таких соединений, как уранилнитрат, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, диуранат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, пероксид урана, $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, уранилтрикарбонат аммония, $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$. Эти соединения или непосредственно фторируют, либо из них получают разные фториды, которые затем фторируют.

Рафинирование урана состоит из обычных химических операций, но поскольку примеси, поглощающие нейтроны, вредны даже в концентрациях, составляющих десятитысячные доли процента, применяются более жёсткие стандарты качества, чем в обычной металлургической практике. Сначала концентрат растворяют в азотной кислоте для получения раствора уранил нитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Это соединение растворимо в органических растворителях: диэтиловом эфире, метилизобутилкетоне (гексоне) и

трибутилфосфате, что позволяет его экстрагировать (потом его приходится извлекать реэкстракцией водой). Водный раствор концентрируют и упаривают до гексагидрата уранилнитрата, который разлагается прокаливанием до триоксида урана. Этот оксид можно также получить прокаливанием осажденного из раствора уранил-нитрата $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. В другой возможной последовательности операций производится непосредственное осаждение UO_4 перекисью водорода. Затем UO_3 или UO_4 восстанавливают водородом или аммиаком до UO_2 (коричневый оксид). Уран в виде UO_2 используют как горючее, или же диоксид урана обрабатывают фтористым водородом для получения UF_4 (зеленая соль). В другом варианте процесса UO_2 реагирует с NH_4UF_2 и получается NH_4UF_5 , который разлагают на UF_4 и NH_4F . Соединение UF_4 используют для восстановления до металла или переводят в UF_6 обработкой фтором и далее передают на разделение изотопов урана.

Процесс более прямого приготовления UF_4 из концентрата позволяет избежать получения нитрата и UO_3 . Он включает следующие операции: восстановление до UO_2 , фторирование до UF_4 и затем фторирование до UF_6 . На каждой операции реакция между твердым веществом и газом ведется в кипящем слое. Рафинирование достигается фракционной перегонкой UF_6 . Можно также осаждать UF_4 непосредственно из водного раствора каталитическим восстановлением. Процессы с азотной кислотой и уранилнитратом применяются при регенерации скрапа.

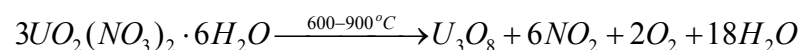
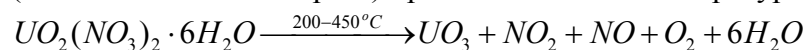
13.2.1 Производство оксидов урана

Оксиды урана UO_3 , UO_2 и U_3O_8 – важные промежуточные продукты уранового производства при получении фторидов урана и металлического урана. Некоторые из них к тому же могут непосредственно использоваться (после изотопного обогащения, естественно) как топливо АЭС. Например, применение огнеупорного, коррозионно- и радиационно устойчивого UO_2 позволяет повысить рабочую температуру реактора, по сравнению с металлическими ТВЭЛами. Оксиды урана как наиболее устойчивые его соединения могут быть использованы для целей хранения урана и служить промежуточным звеном между урановорудным, аффинажно-металлургическим и фторидными производствами. Поэтому к оксидам урана предъявляются совершенно определенные требования. Необходимо, чтобы они были кондиционными по содержанию примесей. В том случае, если предполагается применение оксидов урана в ядерных реакторах, содержание примесей в них должно быть весьма малым, соответствующим требованию ядерной чистоты продуктов (Табл. 47).

Табл. 47. Спецификация ядерно-чистого диоксида урана, изготовленного на заводе Порт-Хоуп (Канада)

Элемент	Максимально допустимое содержание, части на миллион частей урана
Ag	1
B	0,2
Cd	0,2
Cr	10
Cu	10
Fe	50
Mn	5
Mo	1
Ni	15
Si	20
Dy	0,1
Gd	0,05

Получение оксидов урана из уранилнитрата основано на процессе термической диссоциации соли (шестивалентного гидрата) при повышенной температуре.



Несмотря на кажущуюся простоту, процесс достаточно тонкий, так как физические свойства получаемых оксидов сильно зависят от условий прокаливания (температуры, скорости ее подъема, вакуума и т. п.), а это важно для последующих стадий технологического передела. При низких температурах (200-450°) получается более реакционноспособный триоксид урана, легко превращаемый в диоксид и тетрафторид урана, поэтому процесс термической диссоциации уранилнитрата проводят при температурах, не

превышающих 400-450°. Обычно процесс осуществляется в печах кипящего слоя. Упаренный до 70-100% гексагидрат уранилнитрата впрыскивается форсунками в печь кипящего слоя, который создается на основе гранул UO_3 под действием воздушного дутья. Аппарат обогревают с помощью внешнего источника. Удаление триоксида урана из кипящего слоя осуществляется по переливным трубам. Отходящие газы фильтруют через металлокерамический фильтр. Оксиды азота улавливают и утилизируют для получения азотной кислоты. Остаточное содержание в триоксиде урана воды и нитрат-иона определяется температурой кипящего слоя: в интервале температур 300- 450° содержание воды и нитрат-иона в триоксиде урана не изменяется и составляет 0,1 – 0,2% и 0,4 – 0,5%. Процесс денитрации в аппаратах псевдоожиженного слоя характеризуется отсутствием местных перегревов, высокой скоростью термической диссоциации, а также хорошей регулируемостью процесса. К другим достоинствам процесса относятся невысокая коррозия аппарата, отсутствие загрязнений продуктов, сравнительная дешевизна операции.

Оксиды урана часто предпочитают получать из диураната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, который не содержит в своем составе нелетучих компонентов, кроме урана. Достоинства диураната аммония как осадителя: простота получения аммиачным осаждением практически из любого раствора урансодержащего раствора; полнота перехода урана в осадок при таком осаждении; сравнительно низкая стоимость и недефицитность аммиака; возможность регенерации аммиака при прокаливании диураната аммония; получение сбросных по урану маточных растворов. В зависимости от температуры прокаливания диуранат аммония может быть переведен либо в триоксид урана, либо в закись-окись урана. Состав закиси-окиси урана колеблется в зависимости от условий, и под U_3O_8 подразумевают продукт состава $\text{UO}_{2,61} - \text{UO}_{2,64}$. Глубокая сушка диураната аммония – пастообразного капиллярно-пористого материала – довольно сложна, поэтому на прокаливание обычно поступает влажный продукт. Уже при температуре 400° аммиак удаляется практически полностью, вода – в большей части. Прокаливание диураната аммония при 600° связано с полным удалением аммиака и воды; однако в этих условиях уже протекает разложение триоксида урана на закись-окись урана и кислород. При соблюдении некоторых условий вместо получения закиси-окиси в результате диссоциации аммиака с образованием водорода идёт глубокое восстановление урана до UO_{2+x} , для чего достаточно трети аммиака, имеющегося в диуранате аммония. В некоторых случаях прокаливание диураната аммония может быть связано с эффективной очисткой урана, например, от иона фтора.

Для получения оксидов урана методом прокаливания может быть использован пероксид урана $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получающийся на одной из конечных стадий аффинажа урана и не содержащий нелетучих компонентов, кроме урана. При температуре около 400° разложение пероксида на воздухе протекает по реакции с образованием триоксида урана. Повышение температуры до 400 – 600° связано с разложением пероксида урана или полученного из него триоксида урана до закиси-окиси урана. Так же, как и при прокаливании диураната аммония, примеси в большинстве своем концентрируются в оксидах урана. Количественно удаляются лишь вода, кислород и азот в результате сорбированного из азотнокислого раствора иона NO_3^- . Размеры частиц, а следовательно, удельная поверхность и реакционная способность получаемых оксидов зависят от условий прокаливания. Оптимальная температура процесса 400 – 450°С.

Оксиды урана могут быть получены при термической диссоциации оксалата уранила, который в интервале температур 120-210° теряет свою кристаллизационную воду. При дальнейшем повышении температуры до 350° идет образование триоксида урана: При ещё более высоких температурах 500-600° разложение оксалата уранила в вакууме или инертной атмосфере сопровождается образованием диоксида урана, что обусловлено восстанавливающим действием СО. Диоксид урана, полученный термической диссоциацией оксалата уранила, пирофорен, легко взаимодействует с газообразным фтористым водородом т плавиковой кислотой.

Аммонийуранилтрикарбонат разлагается на воздухе при температуре 700-900° с образованием закиси-окиси урана. В этом же интервале температур, но в инертной атмосфере или под вакуумом разложение аммонийуранилтрикарбоната сопровождается образованием диоксида урана. Роль восстановителя в данном случае играет диссоциирующий аммиак. Восстановление происходит вследствие диссоциации NH_3 . При соблюдении определенных условий удастся получить диоксид урана состава $\text{UO}_{2,05}-\text{UO}_{2,06}$, что удовлетворяет требованиям последующей операции гидрофторирования оксида для получения тетрафторида урана.

Все рассмотренные методы получения оксидов урана дают возможность получить высшие оксиды урана (триоксид и закись-окись урана). Для их восстановления используется водород или расщепленный аммиак при повышенных температурах. Прокаливание ниже 1000° независимо от парциального давления кислорода приводит к образованию оксида урана состава $\text{UO}_{2,61-2,64}$. При производстве закиси-окиси урана поддерживают температуру 800°.

Восстановление высших оксидов урана до диоксида часто проводят аммиаком. Технологическая целесообразность этого процесса обусловлена доступностью, взрывобезопасностью аммиака, а также удобством его транспортировки. Возможны два варианта процесса: (1) аммиак предварительно расщепляется

и затем полученная азотно-водородная смесь подаётся на восстановление; (2) восстановление проводится непосредственно в токе аммиака.

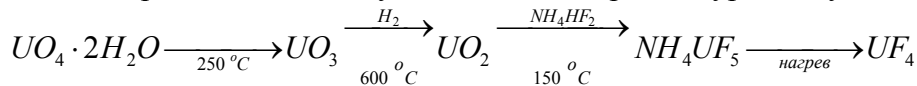
Оборудование для восстановления оксидов урана включает: лодочки, помещаемые в трубчатые неподвижные печи; вращающиеся барабанные печи с внешним подогревом; шнековые печи с наружным электронагревом; виброреакторы, где перемешивание и перемещение твердого материала производятся действием вибрации. В настоящее время наиболее распространены аппараты кипящего слоя, высокопроизводительные и полностью автоматизированные. Применение этих аппаратов позволяет получать особо реакционноспособный диоксид урана, который на последующих стадиях может гидрофторироваться малым избытком HF.

13.2.2 Производство фторидов урана

Очищенные соединения урана подвергают фторированию с целью получения тетрафторида урана, UF_4 . Растворы солей U(VI) восстанавливают до U(IV) , из них осаждают $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, который сушат и прокачивают при температуре 450° в атмосфере плавиковой кислоты. По другому способу получают UO_3 , который восстанавливают водородом и при $430\text{--}600^\circ$ фторируют образовавшийся UO_2 сухим газообразным HF при $550\text{--}600^\circ$. По другой технологии тетрафторид урана получают при осаждении кристаллогидрата $\text{UF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ HF кислотой из растворов с последующим обезвоживанием продукта при 450°C в токе водорода.

UF₄ – «зелень» - образует зелёные кристаллы. Гидроскопичен, образует кристаллогидраты. Температура плавления 1036°; кипения 1730°; возгонки 1000° (в вакууме), растворимость в воде менее 0,1 г/л, в кислотах растворяется лучше. Тетрафторид урана поступает либо на сублиматный завод, где его фторируют до UF₆, либо на металлургический завод, где его восстанавливают до металла. UF₄ используют также для получения чистых оксидов урана.

Хороший метод получения UF_4 из перекиси урана осуществляется по схеме:



Смеси NaF-UF_4 и KF-UF_4 по сравнению с тетрафторидом урана имеют низкие температуры плавления и могут быть использованы как электролиты для получения металлического урана электрохимическими методами.

Известно много методов получения гексафторида урана, которые в принципе основаны на прямом или косвенном применении элементарного фтора, на реакциях диспропорционирования. При фторировании различных соединений урана практический интерес приобретают методы, требующие минимального количества фтора. На **Рис. 178** указаны условия превращения различных соединений урана в UF_6 и необходимые для этого количества фтора на моль UF_6 .

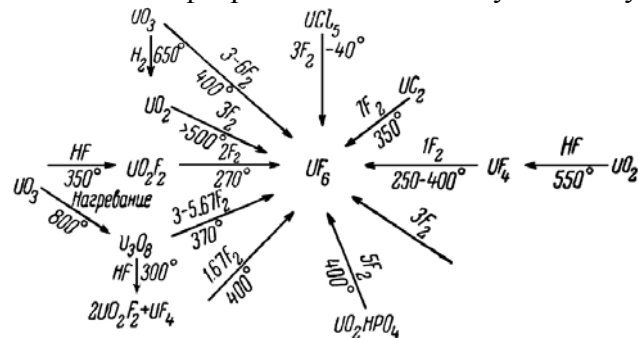


Рис. 178. Превращение соединений урана в UF_6 (показано число молей фтора, требующееся для образования 1 моля гексафторида урана).

Гексафторид урана получают взаимодействием соединений урана (например, тетрафторида UF_4 , оксидов) с F_2 или некоторыми другими фторирующими агентами (ClF_3 , ClF_5 и др.), а затем очищают ректификацией. В

промышленности реакцию проводят в пламени смеси H_2 и F_2 .

Технология фторирования в вертикальном плазменном реакторе состоит в производстве чистого фтора, измельчения тетрафторида (UF_4) или оксида урана до состояния порошка с последующим его сжиганием в факеле фтора. Затем производится фильтрация гексафторида урана и его конденсация в системе холодных ловушек. Оборудование включает промышленные аппараты-реакторы для получения UF_6 фторированием тетрафторида и оксидов урана, конденсаторы для выделения UF_6 из потока газов конденсацией и аппаратуру для обращения с UF_6 . Существуют также установки для высокотемпературного (пирогидролизного) превращения UF_6 в диоксид – основной вид ныне используемого ядерного топлива.

Предприятия России по преобразованию оксида урана в гексафторид расположены в Верхнем Нейвинске (Екатеринбургская обл.) и Ангарске (Иркутская обл.). Их совокупная производительность 20 – 30 тыс. т гексафторида урана в год.

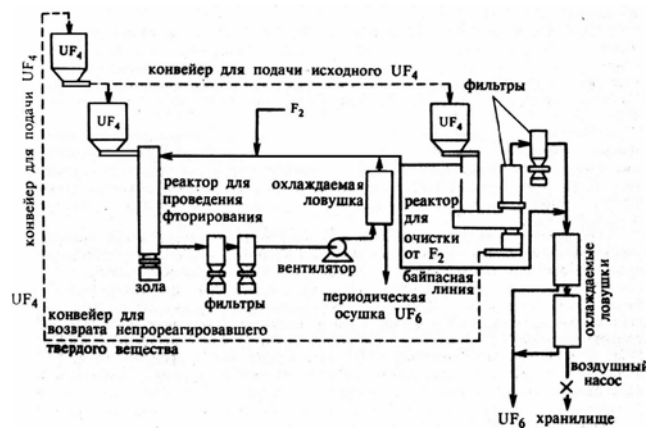


Рис. 179. Технологическая схема производства гексафторида урана.

Сублиматный завод Сибирского Химического Комбината (СХК) г.Северска (Томск) производит гексафторид урана, который служит исходным сырьём для получения ^{235}U , необходимого для производства ядерного оружия. При этом в большом количестве образуется $^{238}\text{UF}_6$, хранение которого экологически небезопасно и экономически нецелесообразно. Запасы $^{238}\text{UF}_6$ во всем мире составляют сотни тысяч тонн, а это тысячи тонн неиспользуемого фтора – дорогого и востребованного продукта. На Комбинате есть технология, позволяющая перерабатывать отвалный $^{238}\text{UF}_6$ в твёрдый безопасный оксид урана U_3O_8 , при этом в качестве продуктов получается HF . Помимо отвалного UF_6 , по этой технологии перерабатывают сбросные кремнефторсодержащие газы производства HF , которые в настоящее время нейтрализуются и сбрасываются в отвал. При этом в качестве продуктов образуется уникальный и дорогой ультрадисперсный SiO_2 , используемый как тепло- и электроизолирующий материал, наполнитель для пластмасс и основа для производства зубных цемента и плавиковая кислота, которая так же востребована на рынке.

В промышленных масштабах производство гексафторида урана помимо России осуществляют в США, Великобритании, Франции и Канаде. Мощность заводов превышает потребность в производимой ими продукции (используется 85% мощности). Производственная мощность предприятий России достаточна не только для удовлетворения внутренних потребностей, но и поставки значительного объема продукции на экспорт.

13.3 Металлургия урана

Чем плотнее ядерный материал, тем легче достигается критическая масса атомной бомбы и тем быстрее реализуются критические размеры ядерного реактора. Поэтому заряд первой атомной бомбы «Малыш» был изготовлен из металлического урана и ТВЭЛы первых промышленных реакторов, предназначенных для наработки оружейного плутония, также изготавливались из металлического урана.

Получение чистого металлического урана может быть осуществлено методом восстановления оксидов или галогенидов урана щелочными, щелочноземельными металлами или алюминием.

В СССР в рамках «Уранового проекта» промышленное производство наладил немец – главный урановый металлург Германии - профессор Николаус (Николай Васильевич) Риль, Герой Социалистического Труда (1949), лауреат Сталинской премии 1-ой степени, затем – профессор Мюнхенского технического университета (Западная Германия). (Оборудование его лаборатории, он сам и его семья были переведены из Германии в подмосковный город Электросталь). Завод №12 (теперь «Машиностроительный завод») основан 26.02.1917 как оружейный. Для создания ядерной плутониевой бомбы необходимо иметь около 200 тонн чистого урана для обеспечения достаточной массы в урановом ядерном реакторе, нарабатывающем оружейный плутоний-239. Уже к концу 1945 года в Электростали в институте Николауса Рилиа по разработанной им ещё в нацистские времена технологии были получены из урановой руды первые 137 кг чистого металлического урана. Этого результата добились руками немецких специалистов на немецком оборудовании (вывезённое из Германии оборудование обеспечило производительность 10 тонн металла/год) и на немецких запасах руды. По немецкой технологии восстановление урана из солей проводилось с помощью чистого кальция. В результате получался порошок металлического урана. Через год Риль получил уже 38 тонн, и эти тонны позволили группе немца Гейнца Позе запустить в Обнинске испытательный реактор. 26.12.1946 в этом реакторе была осуществлена первая в СССР цепная ядерная реакция. В 1947 Риль наработал уже 150 тонн, что позволило запустить промышленное производство оружейного плутония. Группы Рилиа и Позе разрабатывали плутониевую бомбу (^{239}Pu нарабатывался в ядерном реакторе из необогащённого ^{238}U). Под руководством доктора Рилиа были отработаны первые технологии получения металлического урана – сначала «немецкая», потом «американская», и, наконец, «отечественная».

Уран – сильноэлектроположительный металл и в этом отношении подобен алюминию и магнию. Поэтому соединения урана - трудновосстанавливаемые вещества, так что металлический уран нельзя приготовить восстановлением соединений водородом.

Известны следующие методы получения урана:

- 1) восстановление оксидов урана кальцием, гидридом кальция, алюминием или углеродом;
- 2) восстановление тетрафторида или тетрахлорида урана литием, натрием, кальцием, магнием;
- 3) термическое разложение галогенидов урана (метод горячей проволоки);
- 4) электролиз галогидных солей в расплавленных средах (электролиз KUF_5 или UF_4 , растворенных в расплаве $CaCl_2$ и $NaCl$).

Табл. 48. Восстановление соединений урана электроположительными металлами.

Реакция	$\Delta G_{298},$ кДж	$\Delta G_{1000},$ кДж	$\Delta G_{2500},$ кДж
$UO_3 + 6Na \rightarrow U + 3Na_2O$	+13	—	—
$UO_3 + 3Ca \rightarrow U + 3CaO$	-669	-1515	—
$UO_3 + 3Mg \rightarrow U + 3MgO$	-573	-569	—
$UO_2 + 4Na \rightarrow U + 2Na_2O$	+280	+352	+1870
$UO_2 + 2Ca \rightarrow U + 2CaO$	-176	-196	-255
$UO_2 + 2Mg \rightarrow U + 2MgO$	-105	-73	+105
$UF_4 + 2Ca \rightarrow U + 2CaF_2$	-520	-500	-345
$UF_4 + 2Mg \rightarrow U + 2MgF_2$	-326	-293	-188
$UCl_4 + 2Ca \rightarrow U + 2CaCl_2$	-565	-539	-381
$UCl_4 + 2Mg \rightarrow U + 2MgCl_2$	-254	-191	-9

Если нужно получить продукт в виде компактного металла, что весьма желательно из-за пирофорности тонкоизмельчённого металлического урана, то необходимо, чтобы вся реагирующая смесь находилась в жидком состоянии по крайней мере в течение короткого времени (тогда капли жидкого металла могут объединиться). Это достижимо, если шлак имеет низкую температуру плавления. Температуры плавления оксидов кальция и магния равны 2580 и 2800°, в то время как фториды этих металлов плавятся при 1423 и 1261°. Следовательно, восстановление галогенидов урана приводит к продуктам с низкой температурой плавления, а восстановление оксидов к тугоплавким соединениям, что препятствует агломерации продуктов. Поэтому предпочтительнее восстановление галогенидов, поскольку в дальнейшей работе компактный металл создаёт меньше затруднений, чем тонкоизмельчённый, обладающий высокой химической активностью. Гексахлорид урана очень гигроскопичен и склонен к окислению на воздухе, поэтому используют более устойчивый гексафторид урана. В качестве восстановителя рекомендуется магний. Кальций трудно получить достаточно чистым, а магний высокой степени чистоты доступен в неограниченном количестве, с ним можно обращаться на воздухе без специальных предосторожностей. Эти преимущества магния перекрывают его менее выгодные термохимические характеристики.

Особая проблема возникает при восстановлении редких и/или делящихся изотопов урана, например, ^{233}U и ^{235}U . Количество этих изотопов, подлежащее восстановлению в одной загрузке, не должно превышать критической массы. Поскольку загрузки, используемые при таком восстановлении, достаточно малы, то в качестве восстановителей предпочтительнее кальций.

В промышленности основным способом получения урана из тетрафторида урана является его кальций- или магниетермическое восстановление с выходом урана в виде слитков массой до 1,5 тонн (слитки рафинируются в вакуумных печах). В результате восстановления оксидов, а также при электролизе расплавленных сред получают порошкообразный металл, который отделяют от оксидов и солей обработкой водой и кислотами. В отличие от оксидов, в результате металлотермического восстановления галогидных солей уран получают в форме слитка, хорошо отделяющегося от шлака, что представляет существенные преимущества и объясняет более широкое применение металлотермии галогенидов.

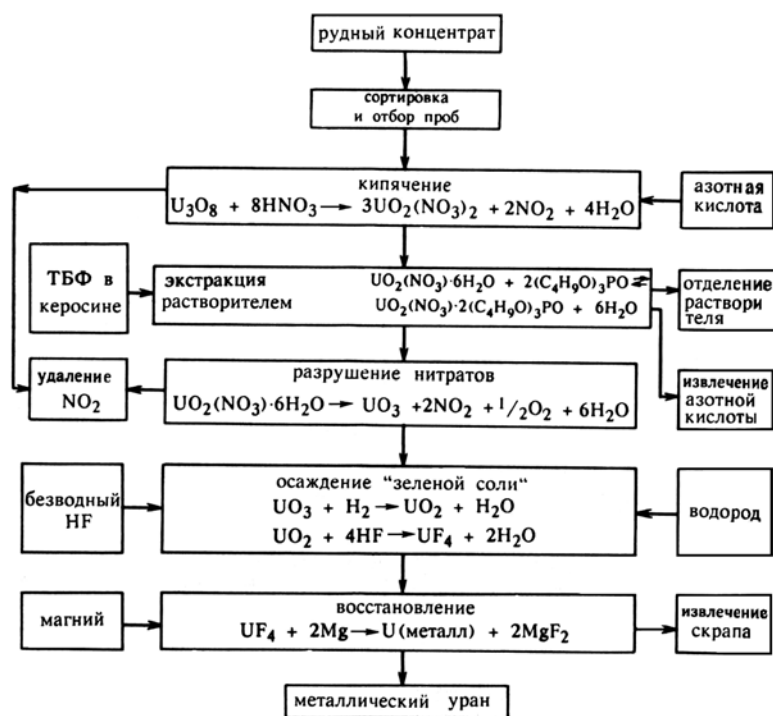
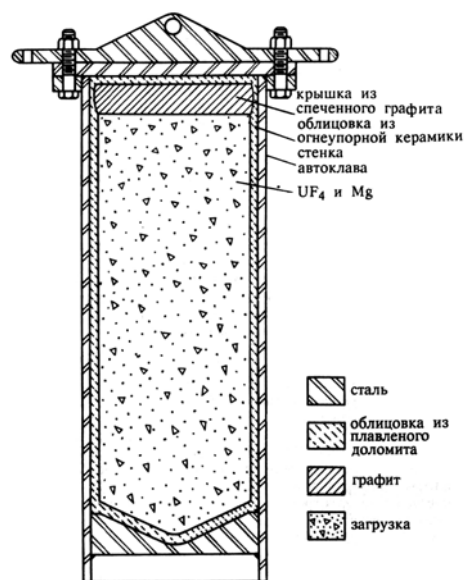


Рис. 180. Технологическая схема производства металлического урана путём восстановления UF_4 магнием.

Чистый металлический уран получить трудно из-за большого химического сродства к другим элементам: кислороду, галогенам, азоту и углероду. Для получения металла из таких устойчивых соединений, как оксиды и галогениды, необходимы сильные восстановители.

Восстановление необходимо проводить в изолированной системе, чтобы избежать загрязнений из атмосферы. Часть проблем, связанных с различными схемами восстановления, легче понять с помощью табличных данных о температурах кипения исходных компонентов, температурах плавления продуктов реакции и изменениях свободной энергии и энтальпии реакций. Диоксид урана UO_2 имеет большую отрицательную свободную энергию образования (-123 ккал/г-атом) кислорода при 25°. Поэтому, если в качестве исходного вещества для получения металла используется UO_2 , необходим сильный восстановитель. Водород не может быть восстановителем. Для восстановления углеродом требуется вакуум, но металл при этом загрязняется карбидом. Термодинамически наиболее благоприятный восстановитель - кальций, но выделяющегося тепла реакции недостаточно, что затрудняет отделение металла от шлака - извести, поэтому получается тонкоизмельчённый металл (глобулы или порошок). Для улучшения отделения извести и получения более крупнозернистого порошка можно добавлять какие-либо галогениды. Для восстановления используют также гидрид кальция. Металлические магний, натрий и калий настолько летучи, что отгоняются из реакционной зоны. Алюминий может восстанавливать оксиды, но он склонен образовывать сплавы с ураном.



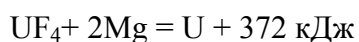
По американской технологии металлический уран получают восстановлением тетрафторида урана магнием в экзотермической реакции в «бомбе» - герметичном контейнере, обычно стальном, общая методика известна как «термитный процесс». При этом выделяется больше тепла, чем при восстановлении оксидов, а шлак имеет меньшую температуру плавления.

Рис. 181. Типичный автоклав (бомба) для получения металлического урана путём восстановления (ёмкость на 109 кг).

Процесс восстановления тетрафторида урана магнием позволяет организовать в больших масштабах дешёвое производство металлического урана с высокой степенью чистоты. Использование магния вместо кальция для восстановления четырёхфтористого урана имеет ряд преимуществ. Применяемый магний имеет меньшее количество нежелательных примесей, чем дистиллированный кальций. В связи с более высоким удельным весом кальция расход его по весу в 1,6 раза больше расхода магния. Однако в отличие от процесса восстановления кальцием, проводящегося в открытом сосуде, реакция между тетрафторидом урана и металлическим магнием проводится в закрытом сосуде.

Производство металлического урана восстановлением магнием тетрафторида иногда называют способом Амеса, в честь университета Айовы, Амеса, где химик Спеддинг (F.H.Spedding) разработал этот процесс в 1942.

Тепловой эффект реакции



примерно на 205 кДж ниже, чем при восстановлении кальцием. На 1 кг смеси $UF_4 + 2Mg$ выделяется 1028 кДж. Этого тепла недостаточно для расплавления продуктов реакции, поэтому необходимо нагревать весь реактор с шихтой. Точка кипения магния (1105°) ниже температуры плавления шлака (MgF_2 плавится при температуре 1260°) необходимо проводить восстановление в автоклаве под давлением паров магния. Реакции в «бомбе» протекают при температурах, превышающих 1300°. Прочный стальной корпус необходим, чтобы выдержать высокое давление внутри него - при температуре, развивающейся во время реакции, магний имеет высокое давление пара. Стальная бомба снабжена футеровкой. Футеровка из доломита или фторида магния достаточно тонка, чтобы во время предшествующего реакции подогрева тепло проникало в бомбу, и вполне достаточна для того, чтобы предотвратить перегрев стали за счет тепла реакции. «Бомба» заряжается гранулами UF_4 и в избытке засыпается тонко диспергированным магнием и нагревается до 500-700°, с этого момента начинается саморазогревающаяся реакция. Теплоты реакции достаточно для расплавления начинки «бомбы», состоящей из металлического урана и шлака - фторида магния MgF_2 . Шлак всплывет вверх, а тяжёлый металлический уран оседает и отделяется. Когда «бомба» охлаждается, получается слиток металлического урана относительно высокой чистоты. Несмотря на содержание в нём водорода, полученный металл - самый качественный из коммерчески доступных и хорошо подходит для топлива АЭС. Восстановление можно проводить в большом масштабе (например, 1,5 т) и получать большие отливки, не требующие переплавки перед дальнейшей обработкой. В Европе для промышленного производства урана из галогенидов в качестве восстановителя предпочитают применять кальций. При этом выделяется большее количество тепла, чем в случае магния, и давление пара кальция настолько мало, что восстановление можно вести под атмосферным давлением.

При восстановлении тетрафторида урана кальцием по реакции:



выделяется около 1465 кДж на 1 кг смеси $\text{UF}_4 + 2\text{Ca}$. Тепла достаточно для самопроизвольного протекания реакции и поддержания температуры, при которой металл и шлак находятся в расплавленном состоянии. Для этого необходима температура 1450° (уран плавится при 1418°). Восстановление можно проводить при атмосферном давлении, так как температура кипения кальция сравнительно высока (1495°). Восстановление проводят в тиглях из нержавеющей стали, футерованных чистым фторидом кальция. Для восстановления применяют кальций, очищенный дистилляцией в вакууме, в виде стружки. Восстановитель вводят в шихту с избытком ~20% от стехиометрического. Смесь либо непосредственно засыпают в тигель и слегка утрамбовывают, либо предварительно брикетируют. Шихту зажигают с помощью электрической искры или зажигают запальную смесь (например, пероксид натрия с магниевым порошком), помещаемую в верхней части шихты. Реакция быстро распространяется по всей шихте. Металл стекает вниз, образуя слиток, хорошо отделяемый от шлака. Этим способом получают слитки урана массой 100 кг и больше. Выход урана в слиток составляет 98 - 99%.

Разные виды электролитических процессов применяется только для специальных целей. В Аргонской национальной лаборатории был разработан процесс, получения урана высокой степени чистоты электрорафинированием в электролите из UCl_3 или LiF_4 в эвтектическом расплаве $\text{LiCl} - \text{KF}$ при температуре 400°. Для получения урана высокой степени чистоты применяется метод Ван-Аркеля и де Бура, который заключается в термическом разложении галогенида, обычно иодида, на накаливаемой нити и используется для получения тугоплавких металлов. Мелкозернистый порошок урана удобно получать путем обратимого разложения гидрида UH_3 . Для непосредственного получения непирофорного порошка можно использовать восстановление окиси металлическим кальцием или магнием.

Современный аппарат для восстановления урана – это бесшовная стальная труба, футерованная оксидом кальция; иначе материал трубы будет взаимодействовать с ураном. Трубу загружают смесью тетрафторида урана и магния (или кальция) и подогревают до 600°C. Затем включают электрический запал. Быстрая экзотермическая реакция восстановления протекает мгновенно. Реакционная смесь нагревается до высокой температуры и целиком плавится. Тяжелый жидкий уран (его температура плавления 1132°) стекает на дно аппарата.

Для большинства областей применения металлический уран, получаемый с помощью термического восстановления металлами, является достаточно чистым. Тем не менее, его можно подвергать дальнейшей очистке методом электролиза расплава солей. В качестве электролитов используют расплавы хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. В этих расплавах растворяют UF_4 , UCl_4 и UCl_3 . Очищаемый металл используют в качестве анода, а молибден или вольфрам в качестве катода; анод и катод разделены диафрагмой, обычно из спеченного пористого керамического материала.

В качестве среды для электрохимической очистки урана предложена эвтектическая смесь 55% $\text{KCl} + 45\% \text{LiCl}$ с температурой плавления 325°. Электролит готовят, смешивая 29,7 частей UF_4 с 70,3 частями солевой смеси указанного эвтектического состава. Электролиз проводят при температуре 400-430°, напряжении 2В и плотности тока 0,2 А/см². Во время электролиза сначала образуется слой на катоде, а затем в сторону анода растут дендриты. Электролиз завершают до того, как дендриты достигнут анода. Дендриты отмыывают от электролита в проволочной корзине из нержавеющей стали, последовательно ополаскивают разбавленной азотной кислотой, дистиллированной водой, ацетоном и спиртом. Затем проводят вакуумную плавку в тигле из урана, и расплав выливают в медную литейную форму, охлаждаемую водой.

Для очистки урана также применяют зонную плавку и осаждение на горячей проволоке.

Уран удобно использовать в ядерных реакторах, поскольку он обрабатывается подобно другим металлам и имеет большую плотность и теплопроводность. Трудности производства металлического урана вызваны его большой химической активностью, вредностью для здоровья из-за радиоактивности и анизотропией (использование чистого урана, имеющего три аллотропические модификации, ограничено из-за плохих механических свойств, поэтому в ядерном материаловедении уран используется в виде сплавов). Всё же разработана технология, дающая с помощью довольно обычных операций многие тонны урана различных форм.

В бывшем СССР природный уран производился на девяти горно-обогачительных комбинатах. Основные российские предприятия-производители урана: «Уральский электрохимический комбинат» (г. Новоуральск), «Электрохимический завод» (г. Зеленогорск), «Ангарский электролизный химический комбинат» (г. Ангарск), «Сибирский химический комбинат» (г. Северск), «Чепецкий механический завод» (г. Глазов).

Технология получения урановых слитков достаточно сложна, что связано с физико-химическими особенностями этого металла. Основная трудность урановой металлургии заключается в том, что нагретый

металл реагирует со всеми применяемыми в обычной металлургии тугоплавкими материалами, урановые порошки вступают в реакции почти со всеми составляющими атмосферы уже при комнатной температуре.

Ввиду большей химической активности урана по отношению к воздуху и парам воды плавку проводят в замкнутой системе с инертной атмосферой (или в вакууме). Из-за большой реакционной способности затрудняется также выбор материала тигля. Предпочтение отдают диоксиду тория и оксидам магния и бериллия, применяют и графитовые тигли. Скорость охлаждения в графитовой изложнице можно регулировать, увеличивая её толщину или подогревая индукционными токами. Стержни ТВЭЛ можно получить непосредственно центробежным литьем. Нагревание тигля и загрузки обычно производится индукционными токами. Это одновременно обеспечивает и перемешивание расплава, необходимое при изготовлении сплавов. Перемешивание может быть усилено выделением присутствующих в металлической шихте летучих веществ, например магния в черновом слитке урана или циркониевой губке. Такие летучие материалы можно специально вводить в шихту. Для предварительного сплавления урана с тугоплавкими металлами применится дуговая плавка, что снижает температуру последующей индукционной плавки. Урановый скрап переплавляется в слиток в открытой печи под защитным слоем соли.

При охлаждении расплава начинается кристаллизация урана. Его атомы выстраиваются в строгом порядке, образуя кубическую решетку. Первый фазовый переход происходит при 774° ; кристаллическая решетка остывающего металла становится тетрагональной. Когда температура слитка падает до 668° , атомы вновь перестраивают свои ряды, располагаясь волнами в параллельных слоях. Плотность достигает максимума $19,04 \text{ г/см}^3$. «Волнистая» урановая структура делает слиток непрочным. Атомы отдельных слоев связаны между собой довольно надежно, зато связь между слоями слабее; поэтому при комнатной температуре уран очень хрупок. Упрочить металл можно, сохранив высокотемпературную кубическую решетку. Такую решетку имеет сплав урана с молибденом. Именно поэтому молибден стал главным легирующим элементом в производстве металлического урана.

Ковке молотом предпочитают ковку на прессах, чтобы избежать разбрызгивания защитного соляного покрытия на металле. Соляное покрытие образуется при извлечении урана из соляной ванны (смесь карбонатов калия и лития), используемой для нагревания металла. Оно служит для предохранения от окисления и распыления оксида урана. Для этой операции горячей обработки температура выдерживается вблизи 600° . К концу ковки металл охлаждают в воде, чтобы воспрепятствовать окислению. В начале осаживанием и поперечной ковкой разрушается грубая дендритная структура отливки. Для получения листового урана комбинируют горячую прокатку при 600° с последующей теплой прокаткой при температуре 300° . Средой для нагрева служат соответственно соляная (например, карбонатная) и масляная ванны. Механические свойства и структура (величина зерна, текстура) готового листа зависят от режимов прокатки, в том числе от обжатий до отжига, а также от температуры и продолжительности отжига.

Уран можно выдавливать и получать стержни, трубы, овальные и другие профили равномерного сечения. Ввиду склонности урана к прилипанию трудно подобрать подходящую смазку. Для смазки, а также для защиты от окисления служит тонкое покрытие из меди. Оно может быть удалено растворением в ванне с азотной кислотой. Уран можно также выдавливать в γ -фазе, когда он очень мягок. Выдавливание используется для нанесения на уран оболочки во время обжатия. Тонкую и равномерную оболочку можно нанести не только на внешний диаметр, но и на внутренний, если требуется трубчатый ТВЭЛ. Для покрытия урана оболочкой хорош цирконий, так как оба эти металла имеют одинаковое сопротивление пластической деформации и не образуют хрупких интерметаллических соединений.

Для урана пригодны стандартные приемы механической обработки, с учетом его способности наклепываться и пирофорности. Необходимо резать на больших скоростях. Струя охлаждающей жидкости должна быть достаточно быстрой, чтобы смывать опилки и стружки и препятствовать их загоранию. Рекомендуется вентиляция над обрабатываемым предметом. Для уменьшения опасности самовозгорания необходимо хранить отходы от обработки малыми партиями под минеральным маслом. Уран можно сваривать, пользуясь стандартной продажной аппаратурой, если поверхность металла достаточно хорошо очищена и над свариваемым участком поддерживается среда инертного газа, препятствующая окислению металла. Ввиду большой жидкотекучести расплавленного урана необходимо держать свариваемый шов ближе к горизонтальному положению. После сварки необходим отжиг для снятия напряжений.

Методами порошковой металлургии получается металл однородного состава, с регулируемой пористостью (0-40%) и величиной зерна, а также с минимальной предпочтительной ориентацией. Можно приготовить сплавы с тугоплавкими металлами. Безвозвратные потери металла очень малы, что особенно выгодно при обработке таких дорогих материалов, как обогащенный уран. Порошок урана получают восстановлением его оксидом кальция или магнием. Компактный уран или стружка превращаются в порошок обычным методом - гидрированием водородом при температуре около 225° . Затем гидрид разлагают в вакууме при 400° . Вследствие пирофорности порошка все манипуляции с ним проводят в инертной атмосфере. Поверхностная пленка оксида может мешать спеканию. Её необходимо разрушать во время

уплотнения порошка. Порошок урана прессуют на холоду (с органической смазкой) или в горячем состоянии. Для достижения максимальной плотности спекание должно проводиться несколько ниже температуры плавления. Время спекания должно быть минимальным, чтобы не происходило укрупнения зерна. Приготовление однородных сплавов в системе уран - алюминии трудно из-за большого различия плотности компонентов. Литье, неоднородное вследствие сегрегации, можно превращать в однородный сплав, переводя его в стружку, перемешивая и затем уплотняя, например выдавливанием.

В зависимости от цели применения, уран должен растворяться в расплавленном металле или быть нерастворимым. Первое необходимо при разработке жидкометаллического горючего для реакторов. В этом случае для растворения 0,1% урана служит висмут, в котором при 400° растворяется 0,21%, а при 550° 0,97% урана. На использовании растворимости урана в расплавленных металлах основан также ряд схем регенерации горючего. Растворимость урана в расплавленных металлах, применяемых в качестве охладителей, должна быть очень мала. Здесь подходят щелочные металлы.

На механические свойства урана серьёзное влияние оказывает реакторное излучение. При действии излучения большой энергии на любой материал, применяемый в технике, изменяются его свойства. Вделяющемся материале изменения настолько заметны, что оправдывают применение термина радиационное повреждение. В акте деления образуются осколки с большой энергией, которые разлетаются и при этом смещают атомы урана из их положений в узлах решетки. Кроме того, продукты деления действуют не только как примеси в металле, но, обладая меньшей плотностью, чем уран, значительно увеличивают его объем. Перевод 1% урана в осколочные элементы увеличивает объем на 3,4%; особое внимание необходимо уделять газообразным продуктам деления (ксенону, криптону). Эти газы составляют 12% продуктов деления; на каждые 4 атома, претерпевшие деление, получается 1 атом газа. Диффузия этих газов идет медленно, и влияние их незначительно, пока они изолированы. Если же атомы газов могут диффундировать и сливаться в отдельные объемы (коалесцировать), то в зависимости от объема пустот, например микротрещин, в них могут возникать большие давления. Эти давления могут превысить предел текучести металла или сопротивление ползучести, образуя трещины или поры. При облучении уран анизотропно изменяет размеры. Эти изменения зависят от текстуры и режимов предыдущей обработки металла давлением. Монокристалл растёт при облучении анизотропно, сжимаясь в направлении (1 0 0). Рост зависит от температуры, достигая максимума при 250° и снижаясь почти до нуля при 500°. Рост может быть уменьшен за счет беспорядочно ориентированной структуры или сбалансированной структуры, достигаемой, например, путём измельчением зерна или введением легирующих добавок (хрома, кремния, циркония).

Серьезная проблема в области использования реакторного горючего - распухание металлического урана. Плотность при выгорании 1% металла уменьшается на 3,4%. Одно из назначений оболочки ядерных тепловыделяющих элементов - это задержка распухания. Кроме анизотропного изменения размеров и распухания, металл испытывает дальнейшую размерную нестабильность в связи с колеблющимися термическими напряжениями, которым он подвергается во время пуска, выключения и колебаний мощности реактора. Даже во время устойчивой работы реактора в горючем существуют резкие градиенты температуры, зависящие от таких параметров реактора, как геометрия сердечника горючего, температура и скорость потока охладителя и градиент нейтронного потока. Изменения структуры металла, вызванные реакторным облучением, похожи на изменения, вызываемые интенсивной холодной обработкой, и при отжиге после облучения происходит некоторый возврат первоначальных свойств. Исчезновение пластичности наблюдается уже при выгорании $4 \cdot 10^5$ ат. %.

Для изменения свойств, мешающих использованию металлического урана в виде ядерного горючего, его легируют. Выбор легирующего элемента определяется его ядерными свойствами. Например, легирующие элементы должны иметь малые поперечные сечения поглощения. Одна из причин большой популярности легирования алюминием и цирконием - их малые поперечные сечения поглощения. Углерод, бор и кремний ограниченно растворимы в твердом металлическом уране. Они образуют соединения непосредственной реакцией между элементами. Известны карбиды UC и UC₂. Вследствие большой устойчивости этих соединений нельзя получать металл восстановлением оксида урана углеродом. Карбидам урана уделяется большое внимание как возможному ядерному горючему.

Из-за плохих механических свойств чистый уран в ядерной индустрии практически не используется – применяются сплавы урана с другими элементами. Например, для первой в мире атомной электростанции в г. Обнинске в качестве ядерного топлива был разработан сплав урана с 9% молибдена, обогащенный изотопом урана-235 (сплав ОМ-9). Этот сплав в дальнейшем использовался в качестве топлива для 1-го и 2-го блоков Белоярской АЭС. ОМ-9 вначале получали классическим методом, т.е. совместным плавлением соответствующих металлов. Вскоре, однако, выяснилось, что, несмотря на благоприятную диаграмму состояния уран-молибден, получить сплав заданного состава с равномерным распределением элементов трудно – слишком велика разница температур плавления и плотностей компонентов. Поэтому необходимо было несколько раз переплавлять слиток, чтобы добиться приемлемой однородности сплава. Лучшие

результаты даёт процесс металлургического восстановления урана из его тетрафторида. Технология основана на совместном восстановлении оксидов урана и молибдена или просто восстановление оксидов урана (диоксида и «закиси-окиси») кальцием в присутствии мелкодисперсного порошка молибдена. Использовалась флюсующая добавка – хлорид кальция. Получали крупинки сплава округлой формы с равномерным распределением компонентов в сплаве.



Рис. 183. Слитки природного урана.

Как правило, в мощных реакторах на тепловых нейтронах топливные элементы охлаждают водой. При малейшем нарушении защитной оболочки блок из чистого урана под угрозой: уран разлагает воду, свободный водород вступает в реакцию – образуется гидрид урана H_3U . Этот порошок осыпается и уносится водяным потоком – ТВЭЛ разрушается. Картина совсем иная, если вместо чистого урана применен ураномолибденовый сплав. Такие сплавы устойчивы к действию воды и служат великолепным материалом для главных урановых изделий – ТВЭЛов атомных реакторов.

Использование чистого урана, имеющего три аллотропические модификации, ограничено из-за плохих механических свойств. Урановые сплавы, подвергнутые термической обработке, отличаются от чистого урана большими пределами прочности и ползучести, а также повышенной коррозионной стойкостью и меньшей склонностью к деформации изделий при колебаниях температуры и под воздействием облучения. Значительное улучшение свойств урана при введении других элементов обусловлено образованием твёрдых растворов или интерметаллических соединений, которые при малых концентрациях добавок упрочняют металл в результате дисперсионного твердения. Элементы, входящие в состав уранового сплава, должны обладать минимальной величиной сечения захвата нейтронов, что позволяет уменьшать загрузку в реактор обогащенного урана. Особое внимание уделяется совместимости сплавов с материалом защитной оболочки при рабочих температурах, а также их обрабатываемости.

Урановые сплавы делятся на две группы. В первую группу входят сплавы с элементами, обладающими малой растворимостью в α -, β - и γ -фазах урана: Al, Be, Fe, Si, Ta, Cr и др. Вторая группа – сплавы с элементами, обладающими большой растворимостью в γ -фазе: Nb, Zr, Ti, Pu, Hf – полная взаимная растворимость; Mo, V, Re и др. – растворимость более 10% (ат.).

Уран имеет три аллотропные формы: α (призматическая, стабильна до 667.7 °C), β (четырёхугольная, стабильна от 667.7 до 774.8°C), γ (с объёмноцентрированной кубической структурой, существующей от 774.8°C до точки плавления), в которых уран наиболее податлив и удобен для обработки. α -фаза – примечательный тип призматической структуры, состоящей из волнистых слоев атомов в чрезвычайно асимметричной призматической решетке. Такая анизотропная структура затрудняет сплав урана с другими металлами. Только молибден и ниобий могут создавать с ураном твердофазные сплавы. Правда, металлический уран может вступать во взаимодействие со многими сплавами, образуя интерметаллические соединения.

В сплавах урана с небольшим содержанием добавок при закалке получается мартенситная структура пересыщенного твёрдого раствора α -фазы. Структура γ -фазы получается закалкой сплавов с высоким содержанием добавок. Такие сплавы хорошо сохраняют механическую прочность при повышенных температурах, отличаются коррозионной стойкостью в воде при высоких давлениях и температурах; изделия из них не изменяют формы и размеров при облучении. Наибольшее практическое значение имеют двойные и тройные сплавы главным образом с Mo, Zr, Al, Nb, Cr. Введение около 3% (по массе) Mo позволяет полностью избежать образования Р-фазы; в сплавах, содержащих более 7% (по массе) Mo, легко фиксируется метастабильная при комнатной температуре γ -фаза, имеющая объёмноцентрированную кубическую решётку и изотропные свойства. Zr в количестве 1–2% (по массе) приводит к значительному упрочнению урана и понижает скорость ползучести, а добавка 1,5–2% (по массе) Nb повышает радиационную стойкость сплавов U – Zr.

Сплавы U – Al (на основе высокообогащённого урана) используются для изготовления тепловыделяющих элементов дисперсионного типа. Большой интерес представляют сплавы, содержащие менее 35% (по массе) U. Структура таких сплавов состоит из частиц UAl_3 , окруженных оболочкой из UAl_4 . Для стабилизации фазы UAl_3 в сплав вводят до 3% (по массе) Si. Такие сплавы хорошо удерживают газообразные продукты деления и имеют высокую радиационную стойкость.

Урановые сплавы готовят либо путём совместного восстановления фторидов и оксидов урана и др. компонентов сплава металлическим кальцием или магнием (при малых содержаниях добавок), либо плавкой и литьём, а также методами порошковой металлургии (при значительных содержаниях добавок).

Наиболее высокими механическими свойствами обладают трехкомпонентные (тройные) сплавы, легированные Mo и Nb, Mo и Zr, Mo и Ti, Nb и Zr. Тройные сплавы по прочности не уступают высокопрочным легированным сталям. Большой практический интерес в качестве ядерного топлива представляют сплавы U-Al и U-Si в виде соединений UAl_3 , U_3Si и U_3Si_2 ; в сплав U-Al для стабилизации фазы UAl_3 и предотвращения реакции $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ вводят до 3% Si. Эти сплавы хорошо удерживают газообразные продукты деления и имеют высокую радиационную стойкость.

В урановых сплавах с актинидами Np и Pu, наиболее близкими к U по электронной структуре и величине атомных радиусов, образуется непрерывный ряд твёрдых растворов. Сплавы U-Pu являются основой для смешанного ядерного топлива. В качестве исходного материала для облучения в реакторах с целью производства плутония используют нормализованный уран – малолегированные сплавы урана с содержанием (по массе) 0,04-0,12% Al, 0,02-0,04% Fe и 0,03-0,11% C; такие сплавы обладают мелкозернистой структурой и повышенными, по сравнению с нелегированным ураном, механическими свойствами.

13.4 Изотопное обогащение урана

13.4.1 Методы разделения изотопов

Изотопов разделение – разделение смеси изотопных веществ на компоненты, содержащие отдельные изотопы.

Разделение изотопов – очень важный процесс в ядерной промышленности.

Разделение изотопов используется или для выделения отдельных изотопов из их естественной смеси или для обогащения смеси отдельными изотопами. Первые попытки изотопного разделения сделаны Ф.У.Астоном (1919) для обнаружения изотопов у стабильных элементов, точного измерения массы их атомов и относительного содержания. Развитие методов изотопного разделения было обусловлено потребностями оборонной промышленности и ядерной энергетики, для которых потребовался уран, обогащённый ^{235}U и другие изотопы, а также расширяющимся применением метода изотопных индикаторов.

Чаще всего разделение изотопов сводится к выделению из смеси одного из изотопов или просто к концентрированию этого вещества в смеси. Примером может служить извлечение 6Li , ^{235}U , D. Разделение изотопов всегда сопряжено со значительными трудностями, т.к. изотопы, представляющие собой незначительно отличающиеся по массе вариации одного элемента, химически ведут себя практически одинаково. Всё же скорость прохождения некоторых реакций отличается в зависимости от изотопа элемента, кроме того, можно использовать различие в их физических свойствах, например, в массе. Для разделения изотопов используют различия физических или химических свойств веществ, обусловленные различием в их изотопном составе.

Методы разделения изотопов основаны на различиях в свойствах изотопов и их соединений, связанных с различием масс их атомов (изотопные эффекты). Для большинства элементов относительная разность масс изотопов весьма мала, малы и изотопные эффекты. Этим определяется сложность задачи.

Во всякой разделительной установке исходная смесь делится не менее чем на две фракции, одна из которых обогащается концентрируемым изотопом за счет других. Эффективность работы разделительной установки определяется её производительностью и коэффициентом разделения. Для смеси двух изотопов коэффициент разделения:

$$\alpha = \frac{\frac{C'}{1-C'}}{\frac{C''}{1-C''}}$$

где C' и $(1-C')$ – относительные содержания лёгкого и тяжёлого изотопов в обогащенной смеси, а C'' и $(1-C'')$ – в первичной смеси.

Если $\alpha - 1 < 1$, что имеет место для большинства методов, то обычно пользуются коэффициентом обогащения $\epsilon = \alpha - 1$.

Повышение α обычно связано с уменьшением производительности. Поэтому методы, обеспечивающие большие α , не всегда оказываются экономически выгодными. Выбор метода определяется свойствами элемента, содержанием в смеси концентрируемого изотопа, заданной степенью разделения $q = \alpha^N$, (N – число ступеней разделения).

Различают молекулярно-кинетические, физико-химические и электромагнитные методы изотопного разделения. Первые два метода основаны на различии средне статистических свойств изотопных соединений, обусловленном разницей масс изотопов. Для этих методов α невелики, а производительности могут быть большими. Электромагнитные методы основаны на различном поведении изотопов в электрических и магнитных полях. Эти методы позволяют получить высокие значения α при малых производительностях в одном цикле разделения изотопов. Для большинства методов α лишь немного больше единицы, поэтому для получения высокой изотопной концентрации единичную операцию разделения изотопов приходится многократно повторять. Только при электромагнитном разделении α составляет 10-1000 за 1 цикл

разделения. Выбор метода разделения изотопов зависит от свойств разделяемого вещества, требуемой степени разделения, необходимого количества изотопов, экономичности процесса (при значительном масштабе производства изотопов) и т. п.

В масс-спектрометрах достигается практически полное разделение изотопов, однако количество их ничтожно мало. Поэтому усилия ученых и инженеров были направлены на поиски других возможных методов разделения изотопов. В первую очередь были освоены физико-химические методы разделения, основанные на различиях в таких свойствах изотопов, как скорости испарения, константы равновесия, скорости химических реакций и т.п. Наиболее эффективными среди них оказались методы ректификации и изотопного обмена, которые нашли применение в промышленном производстве изотопов легких элементов: водорода, лития, бора, углерода, кислорода и азота. Другую группу методов образуют молекулярно-кинетические методы: газовая диффузия, термодиффузия, масс-диффузия, центрифугирование.

В соответствии с используемым изотопным эффектом существуют различные методы разделения изотопов: газовая диффузия (различия в коэффициентах диффузии), жидкостная термодиффузия (различие коэффициентов термодиффузии), ректификация или дистилляция (различие давлений пара), химический обмен (неравномерное распределение изотопов при изотопическом обменном равновесии), кинетический метод (различие констант скоростей химических реакций), газовое центрифугирование (различие плотностей), электромагнитный метод (различие удельных зарядов ионов), AVLIS (испарение с использованием лазера) и электролиз.

В связи с потребностью ядерной энергетики и оборонной промышленности в больших количествах таких изотопов, как дейтерий, ^{235}U и др., многие методы разделения изотопов стали промышленными: метод диффузии – для выделения ^{235}U с применением газообразного UF_6 , методы ректификации, химического обмена и электролиза для выделения дейтерия. Промышленное значение имеет разделение изотопов лития.

Однократная операция разделения изотопов приводит лишь к небольшому обогащению разделяемой смеси по требуемому изотопу, что связано с малыми значениями изотопных эффектов. Поэтому для полного выделения или значительного концентрирования одного из изотопных веществ операцию разделения многократно повторяют в ступенчатом разделительном каскаде. Ступень каскада представляет собой один или несколько параллельно соединенных разделительных аппаратов; ступени соединены между собой последовательно. Поскольку исходное содержание выделяемого изотопного вещества обычно мало, то поток исходной смеси, проходящей через каскад, очень велик по сравнению с количеством получаемого продукта.

Поток исходной смеси подается на первую ступень каскада. В результате операции разделения он разбивается на два потока: обедненный – удаляемый из каскада, и обогащенный – подаваемый на 2-ю ступень. На 2-й ступени обогащенный поток вторично подвергается разделению: обогащенный поток 2-й ступени поступает на 3-ю, а ее обедненный поток возвращается на предыдущую (1-ю) и т.д. С последней ступени каскада отбирается готовый продукт с требуемой концентрацией заданного изотопа. Поток смеси, протекающий по каскаду от предыдущих ступеней к последующим, называется прямым, или обогащаемым, а протекающий в обратном направлении – возвратным, или обедняемым.

Замечание. На производительность подобной каскадной системы влияют два фактора: степень обогащения на каждой из ступеней и потери искомого изотопа в отходном потоке. Поясним второй фактор. На каждой из стадий обогащения поток разделяется на две части – обогащенную и обедненную нужным изотопом. Поскольку степень обогащения чрезвычайно низка, суммарная масса изотопа в отработанной породе может легко превысить его массу в обогащенной части. Для исключения такой потери ценного сырья обедненный поток каждой последующей ступени попадает снова на вход предыдущей. Исходный материал не поступает на первую стадию каскада. Он вводится в систему сразу на некоторую, n -ю ступень. Благодаря этому с первой ступени выводиться в утиль сильно обедненный по основному изотопу материал.

Количество произведенного обогащенного материала зависит от желаемой степени обогащения и обеднения выходных потоков. Если исходное вещество имеется в большом количестве и дешево, то производительность каскада можно увеличить за счет отбрасывания вместе с отходами и большого количества неизвлеченного полезного элемента (пример – производство дейтерия из обычной воды). При необходимости достигается большая степень извлечения изотопа из материала-сырца (например, при обогащении урана или плутония).

Выбор метода разделения изотопов зависит от величины лежащего в его основе изотопного эффекта, определяющего значение коэффициента разделения, а также от экономических показателей: затрата энергии, стоимость аппараты, производительность, надежность и др. В **Табл. 49** на примере трех видов изотопов проведено сравнение методов разделения изотопов для водорода, углерода и урана.

Табл. 49 Эффективности различных методов разделения водорода, углерода и урана:

Метод разделения	H/D	C-12/13	U-235/238
Химическое обогащение	1.2-3	1.02	1.0015
Дистилляция	1.05-1.6	1.01	-
Газовая диффузия	1.2	1.03	1.00429
Центрифугирование (250 м/с)	1.01	1.01	1.026
Центрифугирование (600 м/с)	-	-	1.233
Электролиз	7	-	-

Методы изотопного разделения имеют особенности, определяющие области их наиболее эффективного применения. При изотопном разделении лёгких элементов с массовыми числами около 40 экономически более выгодны и эффективны дистилляция, изотопный обмен и электролиз. Для разделения изотопов тяжёлых элементов применяются диффузионный метод, центрифугирование и электромагнитное разделение. Термодиффузия позволяет разделять изотопы как в газообразном, так и в жидком состоянии, но при разделении изотопов в жидкой фазе α мало. Электромагнитный метод обладает большим α , но имеет малую производительность и применяется при ограниченных масштабах производства изотопов.

В последнее время активно разрабатывается плазменная технология разделения изотопов, основанная на ионно-циклотронном резонансе.

Важнейшая технология, реализованная на практике – **газодиффузионное разделение изотопов** ^{235}U и ^{238}U . Методы газовой диффузии, основанные на различной скорости диффузии изотопных компонентов в высокодисперсных пористых средах, были использованы в годы второй мировой войны при организации промышленного производства разделения изотопов урана в рамках Манхэттенского проекта по созданию атомной бомбы. Для получения необходимых количеств урана, обогащенного до 90% легким изотопом ^{235}U , были построены заводы, занимавшие площади около четырех тысяч гектар. После войны в СССР тоже построены заводы по производству обогащенного урана для военных целей, также основанные на диффузионном методе разделения. В последние годы этот метод уступил место более эффективному и менее затратному методу центрифугирования.

Диффузия газов через пористые перегородки (фильтры) при пониженном давлении является одним из важнейших методов разделения тяжелых, а также многих легких изотопов. Метод газовой диффузии использует различие в скоростях движения различных по массе молекул газа. Понятно, что он будет подходить только для веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Замечание. Газодиффузионный метод основывался на принципе, известном под названием закона Грэхэма (он был впервые сформулирован в 1829 шотландским химиком Томасом Грэхэмом и разработан в 1896 английским физиком Рейли): при данной температуре средние скорости молекул газа зависят от их масс. Следовательно, в газовой фазе в случае, если один из элементов, входящих в состав соединения, представлен двумя изотопами, то те молекулы, которые содержат лёгкий изотоп, будут иметь в среднем немного более высокие скорости, чем молекулы тяжёлого изотопа, и в итоге эти более быстрые молекулы будут чаще контактировать со стенками сосуда, в котором они содержатся, т.е. если два газа, один из которых легче другого, пропускать через фильтр с ничтожно малыми (диаметр – микрон или меньше) отверстиями, то через него пройдет несколько больше легкого газа, чем тяжелого.

Метод газовой диффузии впервые осуществили Линдеман и Астон (1913). В дальнейшем он был разработан для промышленного производства урана, обогащённого ^{235}U . В 1942 года Юри и Даннинг из Колумбийского университета создали газодиффузионный метод разделения изотопов урана на базе летучего гексафторида урана. При газодиффузионном разделении внутренняя стенка контейнера в виде трубки (называемая также перегородкой, газодиффузионным фильтром, мембраной) выполнена из пористого (пористого) материала, через который осуществляется диффузия.

Газообразное соединение разделяемого элемента при достаточно низких давлениях $\sim 0,1 \text{ н/м}^2$ ($\sim 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$) «прокачивается» через пористую перегородку, содержащую до 10^6 отверстий на 1 см^2 . При достаточно низких давлениях, когда длина свободного пробега молекул значительно превышает средний диаметр пор (молекулярное течение, кнудсеновская диффузия или эффузия), каждый компонент смеси газов движется независимо от других под действием градиента парциального давления. Лёгкие молекулы проникают через перегородку быстрее тяжёлых, так как скорости молекул обратно пропорциональны квадратному корню из их молекулярного веса. В результате газ обогащается лёгкой компонентой по одну сторону перегородки и тяжёлой - по другую.

Поясним принцип действия метода газовой диффузии.

При различных скоростях движения молекул, если заставить их двигаться через тонкую трубочку, более быстрые и легкие из них обгонят более тяжелые. Для этого трубка должна быть настолько тонка, чтобы молекулы двигались по ней поодиночке. Таким образом, ключевой момент здесь - изготовление пористых мембран для разделения. Они должны не допускать утечек, выдерживать избыточное давление. Поскольку лёгкий изотоп диффундирует быстрее, чем тяжелый, то газ, прошедший через пористую перегородку, обогащается лёгким изотопом. Для некоторых лёгких элементов степень разделения может быть достаточно

велика, но для урана - только 1.00429 (выходной поток каждой ступени обогащается в 1.00429 раза). Для того чтобы увеличить количество урана-235 еще больше, полученную смесь снова пропускают через перегородку, и количество урана опять увеличивается в 1,0002 раза. Таким образом, чтобы повысить содержание урана-235 до 99%, нужно пропускать газ через 4000 фильтров. Поэтому газодиффузионные обогатительные предприятия - циклопические по размерам, состоящие из тысяч ступеней обогащения. В промышленных масштабах такой процесс впервые осуществлён на огромном газодиффузионном заводе в Ок-Ридже, США.

Скорость движения пропорциональна частоте столкновений молекул с поверхностью пор, т.е. средней тепловой скорости молекул:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

где T – температура, К; R – газовая постоянная, M – масса молекулы. Так как $\bar{v}_1 > \bar{v}_2$ при $M_1 > M_2$, то часть смеси, прошедшая через фильтр обогащается лёгким изотопом.

При истечении в абсолютный вакуум достигается максимальное значение коэффициента разделения изотопных молекул при их диффузии через пористые перегородки:

$$\alpha_m = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

где M₁ и M₂ – молекулярные веса легкой и тяжелой изотопных молекул.

Таким образом, максимальный теоретически достижимый коэффициент разделения определяется массами лёгкой и тяжёлой молекул и равен квадратному корню из отношения этих масс.

Для большинства элементов

$$\alpha_m - 1 = \varepsilon_m \approx \frac{\Delta M}{2M}.$$

где ΔM=M₂-M₁.

Для разделения изотопов урана применяется газ UF₆. При этом ΔM/2M=3/2·350=0,0043.

Так как диффузия через фильтр происходит в пространство, заполненное тем же газом при пониженном давлении, то реальный коэффициент обогащения ε<ε_м из-за частичного обратного перетекания обогащённой смеси.

Чтобы получить эффект при небольшом коэффициенте разделения, нужно обеспечить надёжный диффузионный поток, а не просто движение газа. Для создания диффузионного потока требуется материал, имеющий не только мелкие поры (диаметр менее 10⁻⁸ м), но и однородные по размеру. Из-за очень небольших размеров пор для обеспечения производства значительных количеств продукта, площадь мембран должна составлять несколько гектар.

Табл. 50. Характеристики некоторых материалов для фильтров.

Материал	Толщина, мкм	P*, моль/(м2.ч.м)	г, нм
Перфторированный анодированный алюминий	50	2,5	25
анодированный алюминий	-	3,6	10
агломированный алюминий, порошок, (дуговая сварка) спеченный в виде сетки	50	2,9	20
спечённый глинозём	-	2,7	25
спечённый никель	30	1,5	20
гранулированный тефлон, спрессованный в виде сетки	-	1,5	1,5

* Проницаемость, испытанная в воздушном потоке.

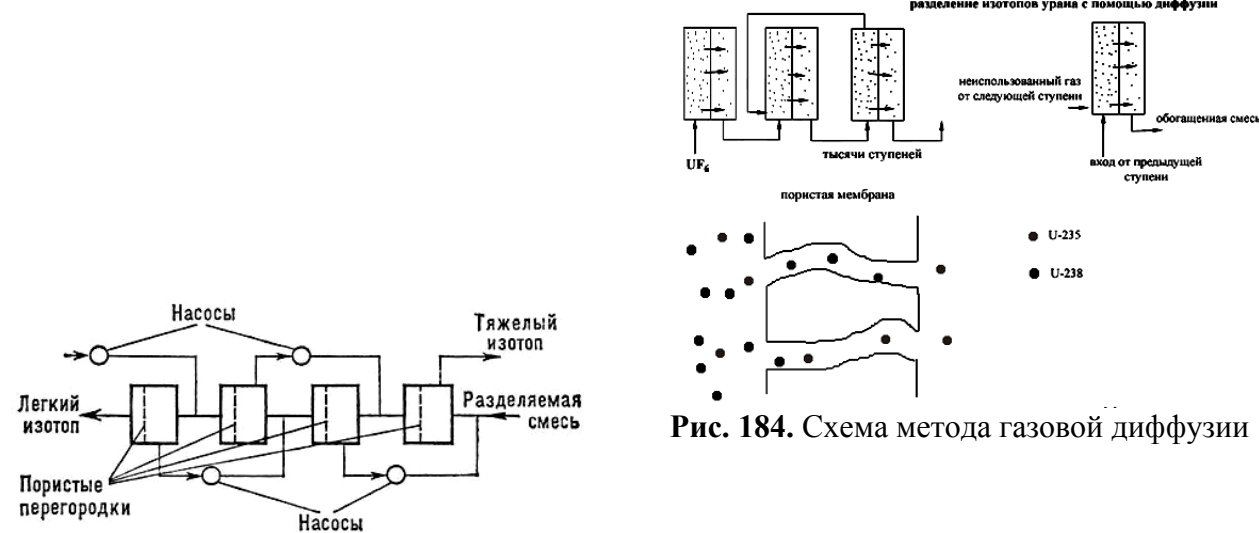


Рис. 184. Схема метода газовой диффузии

Рис. 185. Диффузионный каскад.

Этот метод разделения изотопов даёт малые коэффициенты разделения, но легко позволяет провести каскадирование. Таким образом, в общем можно получить большой коэффициент разделения.

Если разница в молекулярных массах очень мала, то необходимо повторение этого процесса тысячи раз. Количество операций разделения n определяется соотношением:

$$q = \alpha^n,$$

где q — необходимая степень разделения.

Диффузионный разделительный каскад состоит из многих ячеек (ступеней). Каждая камера разделена на две части пористой перегородкой, по одну сторону которой нагнетается насосом газообразная изотопная смесь. Размер пор — порядка длины свободного пробега данных молекул при используемом давлении. Часть смеси проходит через перегородку и при этом обогащается лёгким компонентом, т.к. скорость его диффузии больше. Из одной части камеры выводится обогащенный поток, из другой — обеднённый. Оба потока поступают на соответствующие ступени каскада для дальнейшего разделения. Используется также диффузия разделяемой смеси в каком-либо постороннем газе (или лучше в паре), который легко потом отделить от смеси конденсацией. Смесь подается в струю пара, и часть её с большим содержанием лёгкого компонента диффундирует против потока пара.

На этом методе основана работа гигантских газодиффузионных заводов для получения ^{235}U из газообразного UF_6 ($\alpha \sim 1,0043$). Для получения из природного урана с обогащением по ^{235}U 4% требуется 1000-1500 ступеней, а для получения «оружейного» урана около 4000 единичных операций разделения.

Газодиффузионные заводы для промышленного разделения изотопов урана действуют в России, Франции, Англии и Китае.

Различие скоростей диффузии двух изотопов в потоке третьего (разделительного) газа приводит к частичному разделению изотопной смеси. Эффект **изотопного разделения при диффузии** в струю пара был открыт Г.Герцем в 1922.

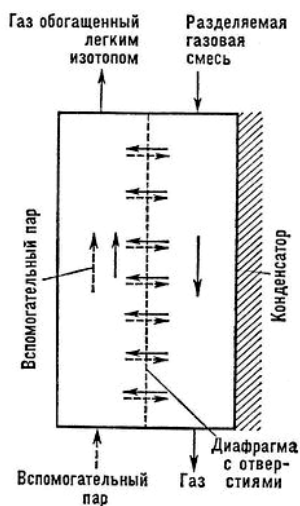


Рис. 186. Схема устройства для разделения изотопов методом масс-диффузии.

Коэффициент обогащения:

$$\varepsilon_m = \frac{D_{13} - D_{23}}{D_{23}} = \frac{(M_2 - M_1)M_3}{2M(M_1 + M_3)},$$

где D_{13} , D_{23} — коэффициенты диффузии изотопов в третий газ.

В качестве третьего газа используют пары, которые можно затем легко сконденсировать и отделить от смеси изотопов. Умножение элементарного эффекта возможно при увеличении потока пара. Процесс можно проводить в каскадах разделительных насосов (Герц) или противоточных цилиндрических колоннах (**Рис. 186**).

Разделение изотопов происходит в цилиндрическом сосуде (колонне), перегородженном вдоль оси диафрагмой, содержащей около 10^3 отверстий на 1 см^2 . Газообразная изотопная смесь движется навстречу потоку вспомогательного пара. Вследствие градиента (перепада) концентрации газа и пара в поперечном сечении цилиндра и большего коэффициента диффузии для лёгких молекул происходит обогащение лёгким изотопом части газа, прошедшего сквозь поток пара в левую часть цилиндра. Обогащённая часть выводится из верхнего конца цилиндра вместе с основным потоком пара, а оставшаяся в правой половине часть газа движется вдоль диафрагмы и отводится из аппарата. Пар, проникший в правую часть, конденсируется. Цилиндрическая пористая диафрагма служит для предотвращения перемешивания обогащённой и обеднённой смеси и для создания регулируемых извне вертикальных потоков газа.

Таким образом, первичный изотопный эффект возникает при диффузии смеси в радиальном потоке пара. Противоточное движение в вертикальном направлении переводит радиальный эффект изотопного разделения в осевой и обеспечивает умножение эффекта, зависящее от высоты колонны. На разделительных установках, состоящих из нескольких десятков последовательно соединённых диффузионных колонок с испаряющейся жидкостью (ртуть, ксилол и др.), разделяются в лабораторных масштабах (до 1 кг) изотопы неона, аргона, углерода, криптона, серы.

В **термодиффузии** опять же, используется различие в скоростях движения молекул. Перепад температуры в газе или жидкости вызывает диффузию, приводящую к частичному изотопному разделению.

Если поток, вызванный термодиффузией, уравновешен противоположным ему потоком, обусловленным диффузией, то первичный коэффициент обогащения определяется формулой:

$$\varepsilon_m = \alpha_T \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right),$$

где α_T – постоянная термодиффузии, зависящая от характера межмолекулярного взаимодействия и относительной разности масс молекул, T_1 и T_2 – температуры на входе и выходе системы. В большинстве газовых смесей в холодной области возрастает концентрация тяжёлого газа, в горячей – лёгкого.

Для умножения обычно малого первичного эффекта применяется противоточная диффузионная колонна, состоящая из охлаждаемой снаружи вертикальной трубки, внутри которой помещается нагреваемая металлическая нить или трубка меньшего диаметра (**Рис. 187**). Такая колонна в зависимости от ее высоты равноценна многим последовательно соединенным ступеням. Прямой и возвратный потоки в колонне обеспечиваются естественными конвекционными токами (вдоль раскаленной проволоки ток направлен вверх, а вдоль стенок – вниз). Между потоками в каждом поперечном сечении протекают термодиффузионные процессы, последовательное наложение которых приводит к накоплению тяжелого изотопа внизу колонны, а более лёгкого – наверху. Разность температур вызывает непрерывно идущее поперечное термодиффузионное разделение и одновременно создаёт вертикальную конвенцию газовой смеси: лёгкий изотоп, обогащаемый около нагретой трубки (T_1) уносится восходящим конвективным потоком к верхнему концу колонны, а тяжёлый – увлекается вниз. При достаточной длине колонны можно достичь почти полного разделения смеси.

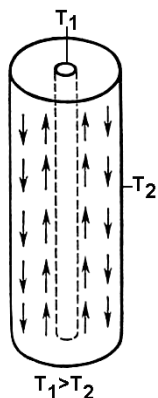


Рис. 187. Схема термодиффузионной разделительной колонны с кольцевым зазором.

Термодиффузионный метод позволяет разделять изотопы как в газообразной, так и в жидкой фазе. Возможный ассортимент разделяемых изотопов шире, чем при разделении методом газовой диффузии или диффузии в потоке пара. Однако для жидкой фазы коэффициент разделения мал. Метод удобен при разделении изотопов в лабораторных условиях вследствие простоты, отсутствия вакуумных насосов и т. д.

Методом термодиффузии получены изотопы (концентрация выше 99%): ^3He , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{20}Ne , ^{35}Cl , ^{36}Ar , ^{86}Kr , ^{136}Xe . Термодиффузия в жидком UF_6 применялась в США для обогащения природного урана ^{235}U до концентрации 1% перед окончательным разделением его на электромагнитной установке. Термодиффузионный завод состоял из 2142 колонн высотой 15 м.

Несмотря на свою простоту, в этом методе требуются большие энергозатраты для создания и поддержания нагрева. Поэтому в промышленности не применяется.

При **электролизе водных растворов** или расплавов растворов электролитов скорость электролиза D_2O много меньше, чем H_2O . В результате в электролите растёт концентрация дейтерия ($\alpha=6-8$). Электролиз воды был первым промышленным методом получения тяжёлой воды (электролизный завод в Норвегии в 40-х производил тонны D_2O в год). Для получения чистой D_2O применяют электролитический каскад из 15 ступеней в сочетании с изотопным обменом на первых трёх ступенях. Этот самый эффективный метод получения дейтерия (коэффициент разделения более 7). Электролиз требует значительных затрат электроэнергии (на 1 кг D_2O 125000 кВт.ч). По экономическим соображениям, если он и задействуется, то на поздних стадиях очистки. Электролиз можно применять для отделения трития от протия ($\alpha=14$). При прохождении электрического тока через электролит (водный раствор, расплав соли) более подвижные ионы концентрируются у катода.

На возможность разделения изотопов центрифугированием впервые указали Линдемман и Астон в 1919, которые работали над равновесной теорией разделения идеального газа и разделения идеальной несжимаемой жидкости. Технология, основанная на методе **газового центрифугирования**, разработана в Германии во время второй мировой войны, но промышленно нигде не применялась до начала 60-х. Разделение осуществляется за счёт различия центробежных сил, действующих на молекулы разных масс (**Рис. 162**). Компоненты изотопной смеси, заполняют ротор центрифуги, который представляет собой тонкостенный и ограниченный сверху и снизу цилиндр, вращающийся с очень высокой скоростью в вакуумной камере. В центрифуге, вращающейся с большой окружной скоростью (100 м/сек), более тяжёлые молекулы под действием центробежных сил концентрируются у периферии, а лёгкие молекулы – у оси ротора центрифуги. Поток пара во внешней части с тяжёлым изотопом направлен вниз, а во внутренней с лёгким изотопом – вверх.

В равновесных условиях при данной температуре молекулы идеального газа в центробежном поле распределяется в зависимости от массы. Во вращающемся газе устанавливается равновесное распределение плотности:

$$n = n_0 \exp \left(\frac{M\omega^2 r^2}{2RT} \right),$$

где ω - угловая скорость, r – радиус вращения, n_0 – плотность при $r=0$.

В смеси двух идеальных газов с молекулярными массами M_1 и M_2 , помещённой во вращающийся полый цилиндр (ротатор), распределение устанавливается для каждого газа независимо. Поэтому максимальный коэффициент разделения двух изотопов:

$$\alpha_m = \frac{n_{10}/n_1}{n_{20}/n_2} = \exp\left(\frac{\Delta M v^2}{2RT} \frac{L\sqrt{2}}{2r_0}\right),$$

где ΔM - разность масс изотопов, R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, $v=\omega r_0$ – линейная скорость вращения ротора, L – активная длина ротора центрифуги, r_0 - радиус ротора центрифуги, ω – угловая скорость ротора.

Большое преимущество центрифугирования состоит в зависимости коэффициента разделения от абсолютной разницы в массе, а не от отношения масс. Центрифуга одинаково хорошо работает и с легкими и с тяжелыми элементами. Степень разделения пропорциональна квадрату отношения скорости вращения к скорости молекул в газе. Типичные линейные скорости вращающихся роторов 250-350 м/с, и до 600 м/с в усовершенствованных центрифугах. Типичный коэффициент сепарации - 1.01 - 1.1. Соединение нескольких центрифуг в каскад обеспечивает необходимое обогащение изотопов. Сотни тысяч соединенных в каскады центрифуг, ротор каждой из которых совершает более тысячи оборотов в секунду, используются в настоящее время на современных разделительных производствах как в России, так и в других развитых странах мира.

Для умножения первичного эффекта применяется противоточная циркуляция газов внутри ротора, преобразующая радиальное обогащение в аксиальное, и позволяющая производить отбор обогащённой и обеднённой фракцией вблизи торцевых крышек ротора. Здесь смесь циркулирует, двигаясь вверх, вдоль оси вращения в центральной части, и вниз – по периферии. Такая центрифуга – аппарат колоночного типа с многократным повторением элементарного разделительного эффекта (в каждом поперечном сечении) вдоль направления прямого и возвратного потоков.

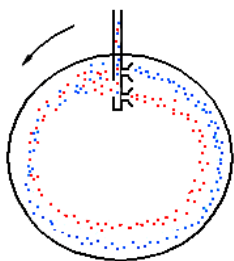


Рис. 188. Схема метода газового центрифугирования

Разделительная мощность центрифуги ограничена максимальным теоретическим значением:

$$\rho D \left(\frac{\Delta M v^2}{2RT} \right)^2 \frac{\pi z}{2},$$

где ρ - плотность, D – коэффициент взаимной диффузии изотопов, z – длина ротора.

Для обогащения ^{235}U используют эффект разделения, создаваемый центробежными силами при искривлении потока UF_6 (аэродинамическая сепарация). Этот способ можно рассматривать как вариант центрифугирования, но вместо закручивания газа в центрифуге, он завихряется при выходе из специальной форсунки, куда подается под большим давлением. В Германии используется разделительное сопло, а в ЮАР - вихревая трубка. Для увеличения первичного эффекта к UF_6 добавляют лёгкий вспомогательный газ (H_2 или He), увеличивающий скорость UF_6 в потоке смеси. При этом возрастают и действующие на UF_6 центробежные силы и ϵ_m в 4 – 8 раз выше, чем в случае газовой диффузии.

По сравнению с газодиффузионными установками этот метод имеет уменьшенное энергопотребление, большую лёгкость в наращивании мощности. Недостаток метода – низкая производительность центрифуг и необходимость обеспечения очень больших угловых скоростей (порядка 60000 об/мин). В настоящее время газовое центрифугирование - основной метод разделения изотопов урана.

Химическое обогащение использует разницу в скорости протекания химических реакций с различными изотопами. Лучше всего оно работает при разделении лёгких элементов, где разница значительна. В промышленном производстве применяются реакции, идущие с двумя реагентами, находящимися в различных фазах (газ/жидкость, жидкость/твёрдое вещество, несмешивающиеся жидкости). Это позволяет легко разделять обогащенный и обедненный потоки. Используя дополнительно разницу температур между фазами, достигается дополнительный рост коэффициента разделения. На сегодня химическое разделение - самый энергосберегающий способ получения тяжелой воды. Во Франции и Японии разрабатывались методы химического обогащения урана, так и не дошедшие до промышленного освоения.

Ректификация (дистилляция, фракционная перегонка) основана на различии в равновесном составе жидкой и газообразной фазы.

Дистилляция использует различие в скорости испарения различных по массе изотопов. Чем меньше масса атома - тем быстрее будет испаряться этот изотоп.

В большинстве случаев в паре концентрируется лёгкий изотоп. Коэффициент разделения ϵ можно оценить из полуэмпирического уравнения Бигелейзена:

$$\ln \alpha = \frac{A}{24} \left(\frac{\hbar^2}{2\pi kT} \right)^2 \left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right),$$

где A – константа, зависящая от строения молекулы.

Эффект разделения умножается в ректификационной колонне благодаря противотоку фаз.

Поскольку изотопы имеют различные давления насыщенного пара, например p_1 и p_2 , и различные точки кипения, то возможно разделение изотопов путём фракционной перегонки. Используются фракционирующие колонны с большим числом ступеней разделения; α зависит от отношения p_1/p_2 и его значение уменьшается с ростом молекулярной массы и температуры. Поэтому процесс наиболее эффективен при низких температурах.

Лучше всего это работает на легких элементах (D , ^{10}B , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O). Дистилляция успешно применяется для производства тяжелой воды.

Изотопный обмен – реакция, единственным результатом которой является перераспределение изотопов какого-либо элемента между реагирующими веществами.

Изотопный обмен основан на химических реакциях, при которых происходит термодинамически равновесное перераспределение изотопов какого-либо элемента между реагирующими веществами.

При изотопном обмене вещества сохраняют неизменным свой элементный состав и переходят лишь из одних изотопных форм в другие. Такие реакции могут протекать также между различными изотопными формами одного и того же вещества. Возможности проведения реакций изотопного обмена весьма различны: они могут протекать в гомогенных условиях (между растворённым веществом и растворителем, между реагирующими веществами в нейтральном растворителе, в смеси газов и т.п.), а также в гетерогенных условиях (между твёрдым и жидким веществом и нерастворимым газом, между газами на поверхности твёрдого катализатора и т.д.).

Равновесие изотопного обмена характеризуют коэффициентом распределения изотопов и константой равновесия реакции. Коэффициентом равновесия называется величина, показывающая, во сколько раз отношение равновесных концентраций изотопов в одном из реагирующих компонентов больше соответствующего отношения в другом. Константа равновесия представляет собой отношение равновесных концентраций конечных и начальных изотопных форм реагирующих компонентов.

Специфическая особенность реакций изотопного обмена, отличающая их от обычных (элементных) химических реакций, состоит в том, что концентрации реагирующих компонентов остаются неизменными, а изменяется лишь их изотопный состав. Эта особенность приводит к тому, что эти реакции, независимо от их истинного механизма, практически могут быть описаны кинетическим уравнением первого порядка.

Изотопный обмен протекает по различным механизмам, причём встречаются все механизмы, присущие элементарным химическим реакциям, и, сверх того, механизмы, не имеющие прямых аналогов в обычной химии. Изотопный обмен может быть одно-, двух- и многостадийным, гомогенным и гетерогенным. В основе его могут лежать переходы электронов, ионов, атомов, групп атомов и целых молекул. В качестве промежуточных стадий реакций изотопного обмена могут наблюдаться диссоциация молекул на заряженные или незаряженные частицы, ассоциации отдельных частиц, внутримолекулярные перегруппировки атомов. Кроме того, изотопный обмен для каждого данного элемента имеет свои характерные черты.

Применение нескольких ступеней позволяет получать высокое обогащение водорода, азота, серы, кислорода, углерода, лития отдельными изотопами.

Достоинства молекулярно-кинетических и физико-химических методов: возможность экономичного изотопного разделения в промышленных масштабах и практически полное использование вещества в одном цикле разделения. Недостатки: необходимость газовой фазы (не все элементы образуют стойкие газообразные соединения); значительное количество смеси; неуниверсальность установок; разделительные каскады и колонны должны содержать значительные количества концентрируемых изотопов.



Рис. 189. Схема метода электромагнитного разделения

Метод электромагнитного разделения основан на различном действии магнитного поля на заряженные частицы различной массы. По сути дела такие установки, называемые калютронами, являются огромными масс-спектрометрами, работающими по принципу масс-спектрометра Деминстера.

Вещество, изотопы которого требуется разделить, помещается в тигель ионного источника, испаряется и ионизируется. В ионном источнике пары рабочего вещества ионизируются в газовом разряде, горящем в продольном магнитном поле. Возникающие ионы извлекаются из разряда сильным электрическим полем и поступают в вакуумную разделительную камеру в виде сформированного ионного пучка. Камера помещена в магнитное поле H , направленное перпендикулярно движению ионов. Под действием магнитного поля ионы движутся по окружностям с радиусами кривизны, пропорциональными корню квадратному из отношения

массы иона M к его заряду e . Вследствие этого радиусы траектории тяжёлых и лёгких ионов отличаются друг от друга. Это позволяет собирать ионы различных изотопов в приёмники, расположенные в фокальной плоскости установки, где и накапливаются. В приёмнике ионов пучки изотопов попадают на стенки изотопных «карманов» и оседают на них в виде нейтральных атомов. Накопленное вещество извлекается из приёмника химическими методами. Коэффициент использования вещества в цикле 10-40%.

В однородном магнитном поле с напряжённостью H расстояние d между фокусами соседних изотопом с массами M и $M+\Delta M$ и зарядом Ze (дисперсия) составляет:

$$d = \rho \frac{\Delta M}{M}; \quad \rho = \frac{c}{H} \left(\frac{2MV}{Ze} \right)^{1/2}.$$

Здесь ZeV – энергия иона (все величины выражены в системе единиц СГСЕ), а ширина фокуса каждого изотопа (абберация):

$$\delta = \rho \sin^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) \approx \frac{1}{4} \rho \varphi^2,$$

где φ – угол раствора ионного пучка в плоскости, перпендикулярной H .

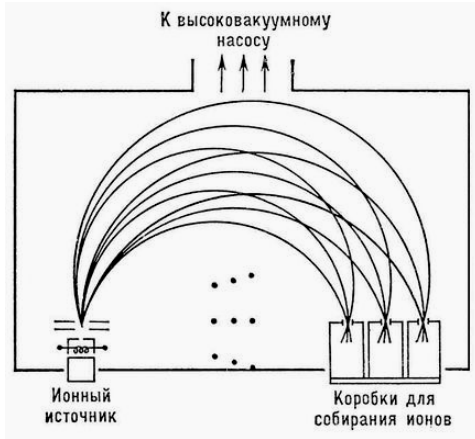
Изотопное разделение возможно только при $\delta < d$, т.е. в однородном поле H – при $\varphi < 2 \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^{1/2}$. Для

увеличения φ и обеспечения тем самым большей производительности разделительной установки применяют неоднородные магнитные поля, с помощью которых удаётся хорошо фокусировать пучки ионов с $\varphi = (25-30)^\circ$ и энергией ионов 25-40 кэВ. Производительность Q разделительной установки связана с силой тока I пучка однозарядных ионов выражением:

$$Q = 0,89 A C_0 I \text{ (г/сутки)},$$

где A – атомная масса разделяемого элемента, C_0 – относительная концентрация выделяемого изотопа в исходной смеси (I в А).

Рис. 190. Схема электромагнитного разделительного устройства; точки показывают направление магнитного поля, перпендикулярное плоскости рисунка.



Этот метод позволяет разделять любые комбинации изотопов, обладает очень высокой степенью разделения. Обычно достаточно двух проходов для получения степени обогащения выше 80% из бедного вещества (с исходным содержанием желаемого изотопа менее 1%).

Производительность электромагнитных установок определяется значением ионного тока и эффективностью улавливания ионов. На больших установках (типичные размеры вакуумной камеры 3·1,5·0,4 м³) ионный ток колеблется от десятков до сотен ma , что даёт возможность получать до нескольких граммов изотопов в сутки. В лабораторных сепараторах производительность в 10 - 100 раз ниже.

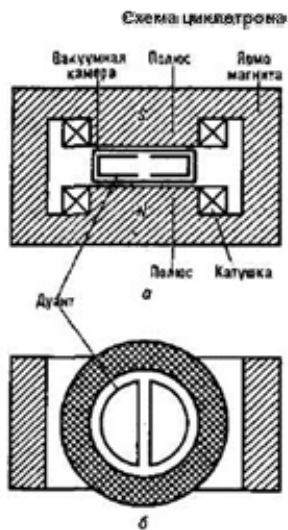


Рис. 191. Схема циклотрона.

Электромагнитный метод характеризуется высоким α и возможностью одновременного разделения всех изотопов данного элемента. Обычно на больших промышленных установках для одной ступени разделения $\alpha = C/C_0$ 10-100, в лабораторных - в 10-100 раз выше. В большинстве случаев при разделении электромагнитным методом достаточно одной ступени, редко производится повторное разделение предварительно обогащенных изотопных материалов для получения изотопов особо высокой частоты.

Основные преимущества метода: высокий коэффициент обогащения в одном цикле; возможность одновременного разделения всех изотопов; универсальность, позволяющая переключать одну и ту же установку для разделения стабильных и радиоактивных изотопов.

Электромагнитное разделение плохо приспособлено для промышленного производства: большая часть веществ осаждается внутри циклотрона, так что его приходится периодически останавливать на обслуживание. Недостатки метода: малые производительность и коэффициенты использования вещества; большие энергетические и эксплуатационные затраты, сложность и дороговизна технического обслуживания, низкая производительность.

Электромагнитным методом осуществляется разделение как стабильных, так и радиоактивных изотопов. Электромагнитным методом осуществлено разделение практически всех стабильных изотопов. В случае короткоживущих изотопов ($T_{1/2} < 20$ мс) первичные ионы, создаваемые в ядерных реакциях, вводятся непосредственно в масс-сепаратор.

Основная сфера применения метода - получение небольших количеств чистых изотопов для лабораторного применения. Они используются для получения радиоактивных изотопов, необходимых для ядерной спектроскопии, для изучения взаимодействия ионов с твёрдым телом (при ионном внедрении и для других целей).

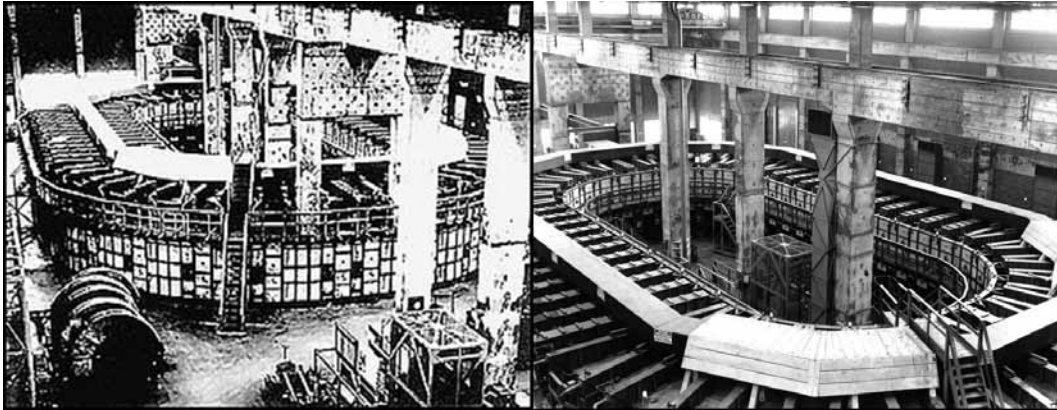


Рис. 192. Калютрон (California University Cyclotron) на заводе Y-12 в Оак-Ридже (на этом циклотроне был наработан обогащённый уран для бомбы «Малыш», сброшенной на Хиросиму).

В 1940 году под руководством Эрнста Лоуренса в Калифорнийском университете начались исследования по разделению изотопов урана электромагнитным методом. Необходимо было найти такие физические процессы, которые позволили бы разделять изотопы, пользуясь разностью их масс. Лоуренс предпринял попытку разделить изотопы, используя принцип масс-спектрографа - прибора, с помощью которого определяют массы атомов. Принцип его действия сводился к следующему: предварительно ионизированные атомы ускорялись электрическим полем, а затем пропускались через магнитное поле, в котором они описывали окружности, расположенные в плоскости, перпендикулярной направлению поля. Так как радиусы этих траекторий были пропорциональны массе, легкие ионы оказывались на окружностях меньшего радиуса, чем тяжелые. Если на пути атомов размещали ловушки, то можно раздельно собирать различные изотопы. В лабораторных условиях метод дал неплохие результаты. Но строительство установки, на которой разделение изотопов могло бы производиться в промышленных масштабах, оказалось чрезвычайно сложным. Однако Лоуренсу удалось преодолеть все трудности. Результатом его усилий стало появление калютрона, который был установлен на гигантском заводе в Ок-Ридже. Этот электромагнитный завод был построен в 1943 и оказался едва ли не самым дорогостоящим детищем «Манхэттенского проекта». Метод Лоуренса требовал большого количества сложных, еще не разработанных устройств, связанных с высоким напряжением, высоким вакуумом и сильными магнитными полями. Калютрон имел гигантский электромагнит, длина которого достигала 75 м при весе 4000 тонн. На обмотки для этого электромагнита пошло несколько тысяч тонн серебряной проволоки. Большая часть оборудования ок-ридджского завода превосходила по масштабам и точности изготовления все, что когда-либо разрабатывалось в этой области техники.

Электромагнитный метод впервые позволил получить килограммовые количества ^{235}U . Электромагнитный завод в Ок-Ридже (США) имел 5184 разделительные камеры - «калютроны». Вследствие высокой универсальности и гибкости электромагнитные установки с мощными источниками ионов используются для разделения изотопов ~50 элементов периодической системы в количествах от мг до сотен г.

Метод разделения изотопов, использующий **ионно-циклотронный резонанс (ИЦР)**, является универсальным и из-за своей высокой эффективности одноступенчатым. По энергоэффективности и производительности он уступает методам, использующим центрифуги и газовую диффузию, однако, позволяет работать с малыми количествами веществ и широкой номенклатурой. Суть метода заключается в селективном ИЦР-нагреве резонансных ионов многоизотопной плазме, получаемой в плазменном источнике и транспортируемой в однородном магнитном поле с последующим разделением горячих и холодных ионов. Диапазон разделяемых масс - вся таблица элементов, переход с одних масс на другие может происходить как при изменении частот ВЧ-генератора, так и изменении величины магнитного поля.

Для реализации метода последовательно осуществляются операции: ионизация паров элемента, изотопы которого необходимо разделить; создание потока спокойной плазмы с замагниченными ионами в достаточно протяженном однородном магнитном поле; селективное ускорение ионов выделяемого изотопа; разделение и сбор ускоренных ионов.

В однородном магнитном поле \mathbf{H} ион с энергией $E_{\text{и}}$ и массой M движется по круговой орбите с циклотронной частотой Ω и радиусом

$$r_{\text{H}} = \frac{\sqrt{\frac{2E_{\text{и}}}{M}}}{\Omega}$$

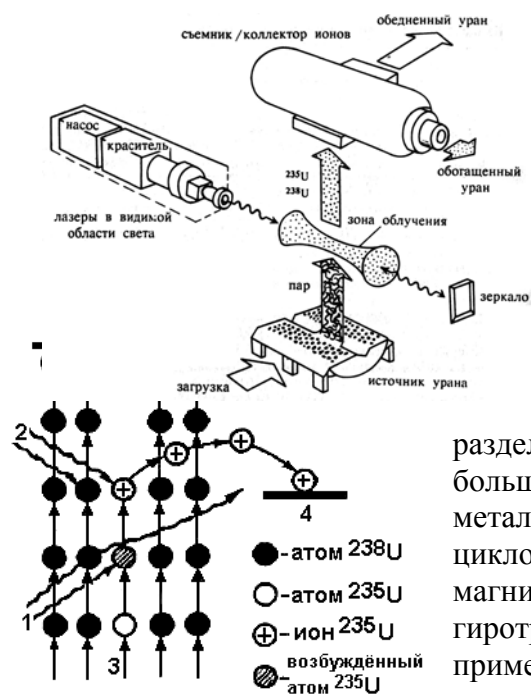
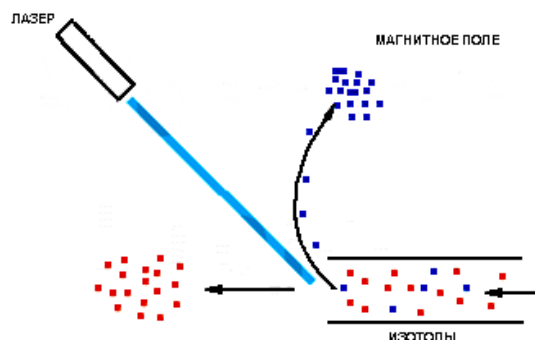


Рис. 193. Схема лазерного обогащения ^{235}U фотоионизацией: 1 — излучение возбуждающего лазера; 2 — возбуждение ионизирующего лазера; 3 — поток атомных паров; 4 — коллектор ионов; 5 — конденсатор пара.

Другим примером может служить установка «МЦИРИ» (Магнитный Циклотронный Ионный Резонанс Изотопов). На этой установке можно методом ИЦР разделять изотопы любых элементов — металлов.

В методе **плазменного разделения изотопов** используя вращение плазмы под действием силы Лоренца или магнитное сжатие плазмы бегущей высокочастотной волной. В плазменной центрифуге могут быть получены высокие центробежные ускорения (до 10^8 м/с^2), но при очень высокой температуре (например, 50000K). Для изотопов Kr, Ar, Ne, U $\alpha \approx 1,1 - 1,3$.

Оптические методы основаны на изотопическом сдвиге спектральных линий поглощения



электромагнитного излучения. Если длина волны λ падающего на изотопную смесь атомов или молекул монохроматического света совпадает с линией поглощения одного из изотопов, то свет поглощают только атомы этого изотопа, переходя в возбужденное состояние. Возбужденные атомы отделяют от невозбужденных фотохимическими и физическими методами (фотоионизация, фотолиз). Ввиду избирательности поглощения значение α может быть высоким.

Рис. 194. Схема метода лазерного испарения

Для оптического изотопного разделения используются **лазеры**. Лазерное излучение можно применять для селективного возбуждения электронных уровней атомов и колебательных уровней молекул. Если электронный уровень выше порога диссоциации, для распада молекулы достаточно одного фотона (одноступенчатый фотолиз); пример — обогащение D и ^{13}C при фотолизе формальдегида. При возбуждении на уровень (электронный или колебательный) ниже порога диссоциации необходим второй фотон с λ , достаточной для диссоциации (двухступенчатый фотолиз); примеры: обогащение ^{14}N , ^{15}N и ^{10}B и ^{11}B при фотолизе NH_3 и BCl_3 под действием ИК-излучения CO_2 -лазера и прошедшего через оптический фильтр УФ-излучения искры или лампы-вспышки; фотолиз UF_6 с помощью ИК- излучения и УФ- лазеров.

Для многоатомных молекул возможна многофотонная диссоциация под действием только ИК-излучения; примеры: обогащение изотопами при воздействии излучения CO_2 -лазера на SF_6 (^{32}S , ^{34}S), BCl_3 (^{10}B , ^{11}B) и др. При возбуждении на электронный или колебательный уровень выше порога химической реакции возможно ускорение реакции; примеры: обогащение ^{14}N , ^{15}N в реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2$ и ^{10}B , ^{11}B в реакции $\text{BCl}_3 + \text{H}_2\text{S}$.

Рис. 195. Схема процесса разделения изотопов с помощью лазера в атомных парах (ALVIS).

Для изотопного разделения с использованием атомарных паров металла необходимы лазер на красителях и УФ- лазер. Первый (излучающий обычно в видимой части спектра) производит селективное возбуждение одного изотопа, второй – ионизацию возбуждённых атомов. Полученные ионы отклоняются электромагнитным полем к коллектору. Нейтральные пары собирают на другом коллекторе. Процесс лазерной фотоионизации атомов применён для изучения изотопного разделения Rb, Li, Ca, Nd, Sm, Eu, Cd, Dy, Er, Yb, U.

Достоинства лазерного изотопного разделения: универсальность, возможность воздействия только на один изотоп.

Лазерный метод разделения изотопов основан на том, что различные изотопы поглощают свет с немного различной длиной волны. При помощи точно настроенного лазера можно избирательно ионизировать атомы какого-то определенного изотопа. Получившиеся ионы можно легко отделить, допустим, магнитным полем.

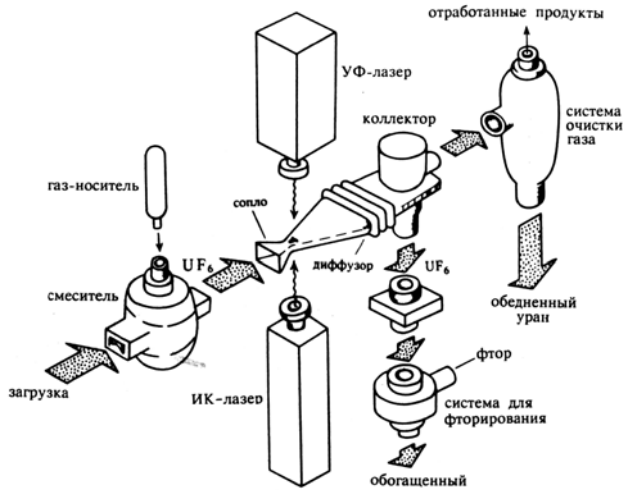


Рис. 196. Схема процесса разделения изотопов с помощью молекулярного лазера.

Изотопы урана удаётся разделить в атомных парах лазерным способом AVLIS (atomic vapor laser isotope separation), включающим селективную фотоионизацию атомов урана путём одновременного фокусирования излучения от лазера с перестраиваемой частотой на красителе родамиде-6G и ультрафиолетового света от ртутной лампы на струю паров металлического урана. Атомы ^{235}U могут селективно возбуждаться с образованием положительных ионов, которые затем собираются на отрицательном электроде.

Лазерные методы разделения изотопов все шире внедряются в промышленность. Этому способствует разработка новых типов лазеров, специально приспособленных для этой цели. Одним из важных направлений здесь является фотоионизационное разделение изотопов в атомных парах, основанное на двух и трехступенчатой ионизации и бесстолкновительной изотопоселективной диссоциации многоатомных молекул в поле лазерного излучения. Другое направление основано на лазерном стимулировании изотопоселективных химических реакций, включающее изотопоселективное лазерное воздействие на химический процесс и использование изотопоселективного колебательно-колебательного обмена, инициирующего химическую реакцию.

В последнее время в промышленное разделение изотопов стали внедряться системы с бегущим магнитным полем, плазменные центрифуги и плазменные методы разделения изотопов, основанные на ионном циклотронном резонансном нагреве целевого изотопа.

13.4.2 Виды обогащённого урана

Малообогащённый уран (МОУ) имеет концентрацию ^{235}U в пределах 0.9% - 2%. Он используется как замена топлива на естественном уране (ЕУ) в некоторых реакторах, например в канадских тяжелых водных реакторах CANDU, что снижает затраты, т.к. реактор тогда потребляет меньше топлива и требует меньшего числа сборок, и удешевляет менеджмент отработанного топлива. Возвращенный, т.е. выделенный из отработанного топлива легководных реакторов, уран (ВУ) – вариант МОУ. ВУ можно использовать как топливо в реакторах, обычно работающих на ЕУ.

Низкообогащённый уран (НОУ) имеет концентрацию ^{235}U ниже 20%.

Топливо энергетических легководных водных реакторов - самый распространенных атомных реакторов в мире - уран обогащен до 3 - 5 % ^{235}U . НОУ исследовательских реакторах обычно обогащается на 12% - 19,75%. Именно эту концентрацию стремятся достигнуть при разбавлении высокообогащённого урана (ВОУ) с целью использования НОУ как топлива.

Высокообогащенный уран (ВОУ) имеет концентрацию ^{235}U (или ^{233}U) выше 20%. Компоненты ядерного оружия обычно содержат уран, обогащённый ^{235}U до 85 % или выше – оружейный уран. Уран, обогащённый в интервале 20 – 85%, называется ураном, годным к оружейному использованию, поскольку из него можно изготовить плохое, неэффективное, но всё же атомное оружие. (Существует мнение, что и из урана, обогащённого ^{235}U можно при грамотной организации имплозии изготовить атомное оружие, но

Gas centrifuges, machines that spin at high speeds, concentrate uranium-235, a key ingredient for nuclear reactions.

Key levels of U-235

90%
Level needed to produce a nuclear weapon; requires 1,500 cascading centrifuges operating for a year.

3.5%
Level needed for civilian purposes; Iran used 164 centrifuges to achieve this level.

0.7%
Naturally-occurring level.

Sources: Institute for Science and International Security, USA TODAY

By Anne R. Carey and Ron Coddington, USA TODAY

поскольку критическая масса резко возрастает с уменьшением обогащения, такое событие маловероятно). ВОО со степенями обогащения выше 90% используется для изготовления компонентов ядерного оружия, а со степенями обогащения 50-90% как топливо быстрых реакторов атомных подводных лодок.

13.4.3 Промышленное обогащение урана

Для целей ядерной энергетики и ядерного военного комплекса требуется уран, способный поддерживать цепную реакцию деления не только в чистом металле, но и в его соединениях, например, оксидах. Концентрация урана-235, делящегося нейтронами любых энергий, в природном уране низка - 0,711вес%. Поэтому требуется обогащение природного урана до 2,4-25% для энергетических ядерных реакторов и выше 90% для военных целей.

Для разделения изотопов урана используются следующие технологии: электромагнитное разделение, газовая диффузия, жидкостная термодиффузия, газовое центрифугирование, аэродинамическая сепарация. Определенного внимания такие методы, как испарение с использованием лазера и химическое разделение. Гексафторид урана является наиболее подходящим химическим соединением для изотопного обогащения природного урана.

Электромагнитный метод основан на том, что два иона, имеющие одну и ту же энергию, но различные массы, фокусируются в разных точках плоскости, если они проходят через однородное магнитное поле, перпендикулярное их траектории. Помещая источник ионов в центр однородного магнитного поля так, чтобы использовать несколько ионных лучей в разных направлениях можно добиться эффективного использования большого магнита. Коллекторы располагаются таким образом, что они пересекают каждый луч и собирают по отдельности два главных изотопа ^{235}U и ^{238}U с довольно большой степенью чистоты. Метод дает в одной установке большое разделение. Коэффициент разделения приближается к 100%, но производительность одной установки невелика. Общая производительность может быть увеличена за счет увеличения концентрации ^{235}U в исходном продукте.

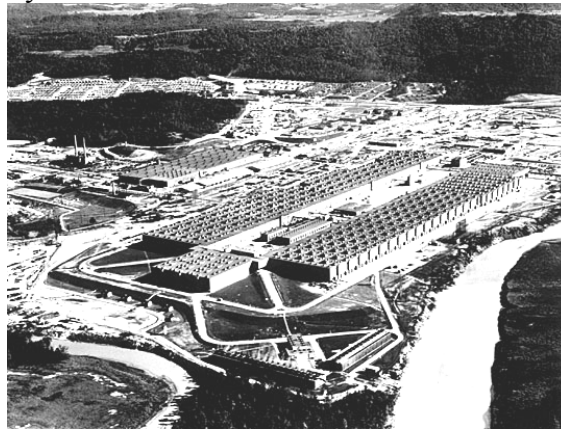


Рис. 197. Завод К-25 в Ок-Ридже (США) по разделению изотопов урана.

В США во время Манхэттенского проекта базовым методом разделения изотопов урана был выбран **метод электромагнитной сепарации**, разрабатываемый А.О.Ниром из Университета штата Миннесота. До 1940 метод был крайне мало производителен, так что не было никакой надежды наработать на нём до конца войны количество оружейного урана, достаточное для создания атомной бомбы: одному масс-спектрометру требовалось 27000 лет для наработки 1 г урана-235. Э.Лоуренс предложил кардинальную модификацию лабораторного масс-спектрометра. В 1941 он разобрал свой 37-дюймовый циклотрон в Беркли и на базе его электромагнита построил препаративный масс-спектрометр. В масс-спектрометре, как и в циклотроне, используется комбинация электрического и магнитного полей, но не для ускорения частиц, а для пространственного разделения их по различным траекториям в зависимости от масс и электрических зарядов. Так как массы изотопов несколько отличаются, изотопы движутся по близким, хотя и несовпадающим траекториям (^{235}U сильнее отклоняется магнитным полем, чем ^{238}U), поэтому могут быть разделены. Успех, достигнутый О.Лоуренсом, оказался достаточно внушительным для того, чтобы вся работа по разделению изотопов была поручена его лаборатории. В Ок-Ридже (штат Теннесси) в рамках Манхэттенского проекта на Электромагнитном заводе Y-12 были построены сотни масс-спектрометров по образцу и подобию циклотрона в Беркли с 184-дюймовым магнитом (разделительные камеры назывались «калутронами» (акроним от английских слов California University cyclotron) - *Калифорния-Университет-циклотрон* - в русской версии почему-то – *калютроны*). Происхождение названия связано с тем, что опытные системы сепараторов изотопов испытывались с магнитами циклотронов диаметром 184 и 37 дюймов, которые имелись в Калифорнийской радиационной лаборатории (в настоящее время известна как Лаборатория Лоуренса в Беркли).

Два вида калютронов (α - и β -калютроны) использовались на установке, расположенной на площадке Y-12 в Ок-Ридже. α -калютроны применялись для обогащения природного урана, β -калютроны – для конечного выделения ^{235}U из предварительно обогащённого на α -калютроне продукта. Отдельные сепараторы объединялись в большие магнитные системы, называемые «рейстрекками». (*Рейстрек – тип кольцевого магнита-ускорителя заряженных частиц. Кольцо магнита составлено из нескольких секторов, разделённых промежутками, где магнитное поле отсутствует*). На двух α -установках (αI и αII) использовались 758 и 1920 ионных пучков. β -калютроны, установленные в четырёх зданиях, обеспечивали вместе работу на максимум 576 ионных пучков.

Материалом в процессе электромагнитного разделения служил тетрахлорид урана, который получали при взаимодействии многокилограммовых количеств UO_3 с тетрахлоридом углерода. Тетрахлорид урана поступал в разрядные камеры калютронов. После электромагнитного разделения карманы приёмников, внутренние стенки вакуумных камер и ионные источники промывались таким образом, чтобы вместе собирались только материалы одинакового или почти одинакового изотопного состава.

Двух этапов разделения достаточно для обогащения урана до 80-90%. Почти весь уран в бомбе «Малыш», сброшенной в августе 1945 г. на Хиросиму, был получен Лоуренсом и его сотрудниками в Беркли. Применение метода электромагнитного разделения не ограничивалось отделением ^{235}U от ^{238}U . С помощью этого метода были выделены ещё более редкие изотопы урана: ^{234}U и ^{236}U .

Два остальных метода, доступных в то время – газовая диффузия, жидкостная термодиффузия – применялись для начального обогащения урана и увеличения выхода электромагнитного сепаратора по отношению природного урана. В связи с высокими накладными расходами Y-12 был закрыт в 1946. В более позднее время только Ирак пытался использовать этот метод в своей атомной программе.

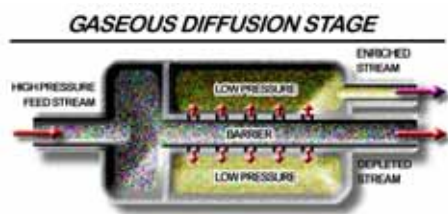


Рис. 198. Диффузионное разделение изотопов урана.

Первая практически применяемая в промышленных масштабах технология разделения ^{238}U и ^{235}U была основана на **газопроницаемости пористых оболочек**. В основу метода газовой диффузии положено различие скоростей теплового движения молекул изотопных веществ.

Единственное соединение урана, обладающее свойствами, необходимыми для осуществления газовой диффузии, является гексафторид урана UF_6 . Давление насыщенных паров этого соединения достигает атмосферы при 56° .

Несмотря на требование наличия для сильного обогащения тысяч ступеней, по затратам это более выгодный метод, чем электромагнитное разделение. Газодиффузионные предприятия по обогащению ^{235}U огромны и имеют большую производственную мощность. Главная трудность – создание надежных газодиффузионных барьеров, способных противостоять коррозионному действию UF_6 . Есть два основных типа таких барьеров: тонкие пористые мембраны и барьеры, собранные из отдельных трубочек. Мембраны представляют собой пленки с образованными травлением порами. Например, азотная кислота протравливает сплав 40/60 Au/Ag (Ag/Zn). Электролитическим травлением алюминиевой фольги можно получить хрупкую алюминиевую мембрану. Составные барьеры собираются из маленьких дискретных элементов, упакованных в относительно толстую пористую перегородку.

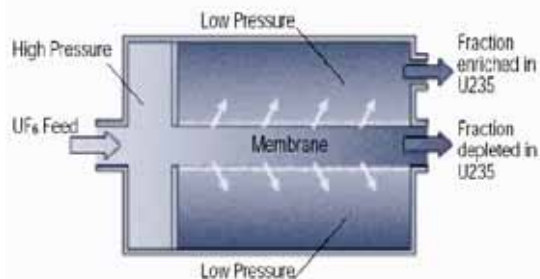


Рис. 199. Схема диффузионного разделения изотопов урана.

Во времена Манхэттенского проекта барьеры изготавливались из спеченного никелевого порошка, попытки создать мембраны из электролитически вытравленного алюминия провалились. К-25 изначально содержал 162000 м^2 мембранной поверхности.

Гексафторид урана, получаемый фторированием естественной смеси изотопов урана, с «диффузионной» точки зрения можно рассматривать как смесь двух газов с очень близкими молекулярными массами – 349 ($235 + 19.6$) и 352 ($238 + 19.6$). Максимальный теоретический коэффициент разделения на одной диффузионной ступени для газов, столь незначительно отличающихся по молекулярной массе, равен всего 1,0043. В реальных условиях эта величина ещё меньше. Получается, что повысить концентрацию урана-235 от 0,72 до 99% можно только с помощью нескольких тысяч диффузионных ступеней. Поэтому заводы по разделению изотопов урана занимают территорию в несколько десятков гектаров. Площадь пористых перегородок в разделительных каскадах завода – величина того же порядка.



Рис. 200. Цех завода по диффузионному обогащению урана.

Проектирование диффузионного производства связано с решением сложных проблем, обусловленных самой природой диффундирующего газа. В разделительном процессе должно использоваться летучее соединение урана: единственное же известное подходящее соединение – это гексафторид урана UF_6 . При комнатной температуре гексафторид урана – твёрдое вещество, поэтому процесс разделения должен проводиться при повышенных температурах и давлениях, т.е. условиях, когда UF_6 переходит в газовую фазу. Поскольку тройная точка UF_6 находится при 55° , то в системе должна поддерживаться температура $70-80^\circ$. UF_6 – термически устойчивое соединение, однако чрезвычайно активно взаимодействует с водой, обладает сильным коррозионным воздействием на большинство металлов и несовместимо с неорганическими материалами, например, с обычными смазочными маслами. По этой причине должны применяться специальные смазки, рабочие жидкости для насосов и фторированные материалы для прокладок. Химическая активность UF_6 заставляет использовать для изготовления оборудования такие материалы, как никель и алюминий, каскадная установка должна быть герметичной и чистой. Коррозия, вызываемая газом, обуславливает дополнительные затруднения при выборе материалов для фильтров, поскольку фильтры должны обеспечить неизменные параметры разделения в течение длительных периодов времени.

В Ок-Ридже в начале 40-х было построено мощнейшее предприятие – газодиффузионный завод К-25 – в то время – крупнейший промышленный объект в мире. Построен он по технологии, разработанной в Англии и модифицированный в 1940 Дж.Дюннингом из Колумбийского университета. Производство К-25 состояло из 3024 ступеней обогащения.

На заводе в Ок-Ридже природный и частично обеднённый уран предварительно обогащались до концентрации 2-3% ^{235}U , конечный продукт содержал 4,0% ^{235}U , хвосты 0,2%. На завод в Падьюке поступал только частично обеднённый материал, который обогащался по ^{235}U до 0,96% (хвосты 0,2% ^{235}U). Конечные продукты заводов в Ок-Ридже и в Падьюке поступали на завод в Портсмуте, где проводилось обогащение до 97,65% ^{235}U . С помощью дополнительных конвертеров при необходимости достигали обогащения более 99% ^{235}U .

Несмотря на то, что сложности с диффузионными барьерами сильно задержали пуск газодиффузионных заводов, они всё же успели внести вклад в накопление ^{235}U для атомной бомбы «Малыш» (Little Boy), сброшенной на Хиросиму. Этим способом произвели большую часть всего урана для армии США в шестидесятых годах прошлого века. С усовершенствованием газодиффузионных барьеров производительность возросла в 23 раза.

Диффузионное производство потребляет гораздо меньше электроэнергии по сравнению с электромагнитным, но расход энергии всё равно остается достаточно большим. В 1981 оно имело удельную потребляемую мощность на уровне 2370 кВт·ч/МПП-кг. Несмотря на то, что уран низкого обогащения – ценное сырьё для производства высокообогащенного урана, газодиффузионные установки низкого обогащения трудно переделать для производства урана высокого обогащения. Высокое обогащение требует много меньших по размеру ступеней, из-за резкого снижения коэффициента обогащения и проблем с критичностью (накопление критической массы урана) у больших по размеру блоков. Огромные размеры обогатительной системы ведут к длительному времени заполнения её обогащаемым веществом, до начала выхода продукта. Время установления равновесия составляет 1-3 месяца. Технология газовой диффузии широко использовалась во множестве стран, даже Аргентина создала действующее обогатительное предприятие для своей тайной оружейной программы (в настоящее время прекращенной). В 1979 98% всего урана производилось с использованием этого процесса. К середине 1980-х эта доля сократилась до 95% с освоением метода центрифугирования.



Рис. 201. Газовая центрифуга завода в Ок-Ридже.

Явление изменения диффузионного равновесия газа при наличии перепада температур, также широко используется в практике разделения изотопов. Термодиффузионное разделение изотопов урана происходит в жидком UF_6 , находящемся под большим давлением между двумя поверхностями – горячей и холодной. Благодаря разности масс изотопов урана и сложным межмолекулярным силам, происходит разделение изотопов.

Жидкостная термодиффузия оказалась первой технологией, на которой были получены существенные количества низкообогащенного урана. Она применялась в США во время Манхэттенского проекта для увеличения КПД сепаратора Y-12. Это самый простой из всех методов разделения, но предельная степень обогащения по ^{235}U всего $\sim 1\%$ (завод S-50 в Ок-Ридже производил 0.85-0.89% урана-235 в конечном продукте). Серьезным недостатком этого метода является большое потребление энергии.

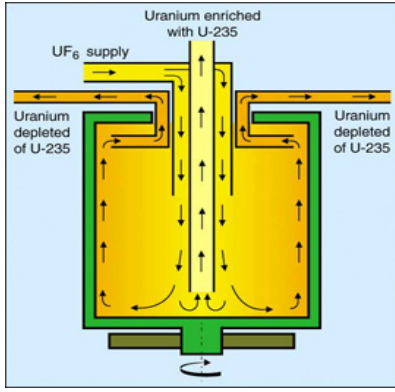


Рис. 202. Разделение изотопов урана методом центрифугирования.

Хотя уже существующие мощности – по большей части газодиффузионные, доминирующим способом разделения изотопов для новых производств является газовое центрифугирование.

В СССР первые центрифуги для разделения изотопов урана были изготовлены под руководством немца доктора Стейнбека. Процесс обогащения урана на газовых центрифугах использует большое количество вращающихся цилиндров. Включённые последовательно и параллельно, они образуют газоразделительные каскады. В этом процессе, газообразный UF_6 газ под сильным разрежением находится во вращающемся с большой скоростью цилиндре. Вращение создает большую центробежную силу, под действием которой более тяжелые газовые молекулы, содержащие ^{238}U , движутся к внешней стороне цилиндра, а более легкие молекулы, содержащие ^{235}U , собираются в центре цилиндра. Поток, слегка обогащенного по ^{235}U -гексафторида урана, подаётся на следующую центрифугу более высокой, тогда как поток слегка обеднённого вещества подаётся назад на более низкую ступень обогащения. Степень обогащения на одной центрифуге намного больше, чем на одной, диффузионной ячейке.

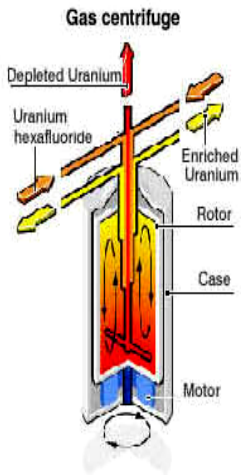


Рис. 203. Центрифуга для обогащения урана.

Центрифуга Зиппе (Zippe) - усовершенствованная газовая центрифуга, отличительной особенностью которой является использование высокой температуры. Основание вращающихся цилиндров нагревается, вызывая интенсивные конвекционные потоки, которые перемещают ^{235}U в верхнюю часть цилиндра, где его забирают ковшами.

Каждая центрифуга обеспечивает гораздо больший коэффициент разделения, чем одна газовая ступень. Требуется меньше ступеней, всего около тысячи, правда стоимость каждой центрифуги существенно превышает стоимость диффузионного модуля. Зато потребляемая им электроэнергия составляет одну десятую от энергии, требующейся газовой диффузии (энергопотребление 100-250 кВт-ч/МПП-кг) и обеспечивает более легкое наращивание масштаба производства.

Замечание. Проектируемая сейчас американская центрифуга AC100 потребует на 95% меньше энергии, чем американская же газо-диффузионная машина.

Из развивающихся ядерных стран достаточно сложной газо-центрифужной технологией владеют Пакистан и Индия.

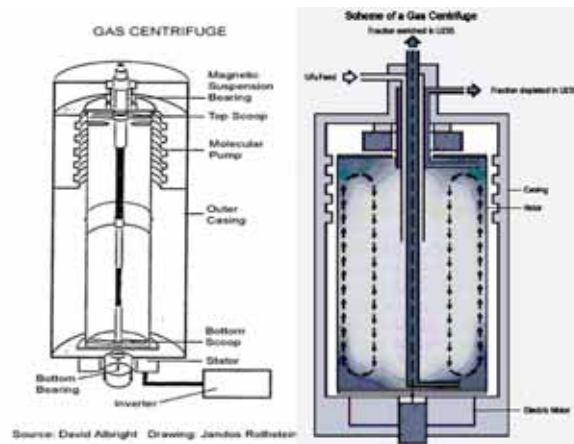


Рис. 204. Схемы газовых центрифуг.



Химическое разделение урана разрабатывалось в Японии и Франции, но, как и AVLIS, никогда не применялась. Французский метод Chemex использует противоток в высокой колонне двух несмешиваемых жидкостей, каждая содержащая растворенный уран. Японский метод Asahi использует реакцию обмена между водным раствором и

мелкоизмельченной смолой, через которую медленно просачивается раствор. Оба способа нуждаются в катализаторах для ускорения процесса концентрации. Процесс Chemex нуждается в электричестве на уровне 600 кВт-ч/МПП-кг. Ирак разрабатывал эту технологию (в виде смешанного производства Chemex/Asahi) для обогащения U-235 до 6-8% и последующем дообогащением в калютроне.

Рис. 205. Усовершенствованная центрифуга Зиппе, для разделения изотопов урана (сочетание вращения и нагрева).

Приблизительные энергетические эффективности указанных методов по отношению к газовой диффузии: менее 0.01 – AVLIS (если доведена до промышленного употребления), 0.10-0.04 – газовое центрифугирование, 0.30 – химическое разделение, 1.00 – газовая диффузия, 1.50 – аэродинамическая сепарация. Перспективно электромагнитное разделение, а также жидкостная термодиффузия.

Помимо низкого коэффициента разделения, трудности обогащения урана связаны с большой химической активностью гексафторида урана – соединения, использующегося для разделения изотопов. Коррозия труб, насосов, емкостей, взаимодействие со смазкой механизмов – создают большие трудности при создании оборудования для заводов. При завершении процесса обогащения урана, обычно в отходах остается 0.25-0.4% ^{235}U , так как извлекать этот изотоп до конца экономически невыгодно (дешевле закупать большее количество сырья). Если обогащенный уран – несомненно полезный продукт, то обедненный уран, получаемый на уран-разделительных заводах в больших количествах, полезным назвать трудно, т.к. использование его в современной промышленности весьма ограничено. Сегодня только 5% производимого в мире обедненного урана находит применение.



Рис. 206. Газовые центрифуги в цеху по разделению изотопов урана.

Обогащенный изотопом ^{235}U поток UF_6 гидролизуют водными растворами, осаждают и прокаливают осадок, либо подвергают восстановительному пирогидализу влажным H_2 до UO_2 или металлического урана. Полученные продукты используют для изготовления компонентов атомных и нейтронных бомб, или топлива для промышленных (наработка оружейного плутония), транспортных или энергетических реакторов. Обедненный изотопом ^{235}U UF_6 восстанавливают до UF_4 и далее до металла, либо подвергают пирогидализу до U_3O_8 . Обедненный уран используют как материал контейнеров источников излучения или для производства бронебойных снарядов.

Замечание. В процессе сепарации, уран обогащается не только ураном-235, но и другим природным изотопом – ураном-232. Для оружейного урана это не является серьезной помехой, но для реакторного урана, особенно, при повторном использовании отработанного топлива, обогащение урана легкими изотопами может вылиться в крупную неприятность. Её мы обсудим позже.

13.4.4 Выход продукта и затраченная работа

Разделительная способность обогатительного завода измеряется в единицах массы переработанного вещества (МПП) за единицу времени, например МПП-кг/год или МПП-тонн/год. Выход обогащенного продукта с предприятия заданной мощности зависит от концентрации нужного изотопа во входной породе, выходных отходах и конечном продукте. Исходное содержание полезного изотопа определено природным его содержанием. Зато два остальных параметра можно изменять. Если уменьшить степень извлечения изотопа из исходного вещества, можно увеличить скорость его выхода, но платой за это будет увеличение требуемой массы сырья, согласно отношению:

$$P = \frac{U}{V(N_p) + \frac{N_p - N_F}{N_F - N_w} V(N_w) - \left(1 + \frac{N_p - N_F}{N_F - N_w}\right) \cdot V(N_F)}$$

где P - выход продукта, U - разделительная способность, N_p , N_F , N_w - молярные концентрации изотопа в конечном продукте, сырье и отходах. $V(N_p)$, $V(N_w)$, $V(N_F)$ разделительные потенциальные функции для каждой концентрации.

Они определяются как:

$$V(N) = (2N - 1) \ln \left(\frac{N}{1 - N} \right)$$

Принимая остаточную концентрацию в 0.25%, завод с производительностью 3100 МПП-кг/год произведет 15 кг 90% ^{235}U ежегодно из природного урана. Если взять в качестве сырья трехпроцентный ^{235}U (топливо для АЭС) и концентрацию 0.7% в отходах производства, тогда достаточно мощности 886 МПП-кг/год для того же выхода.

Единица работы разделения (Separative Work Unit, SWU, по-русски ЕРР) - функция количества переработанного урана, состава исходного материала, и степени обогащения; она пропорциональна полному времени работы установки, требуемому для её достижения.

ЕРР (SWU) - единица работы разделения - условная единица, рассчитанная на основании энергозатрат на обогащение 1 кг урана.

Работа разделения, выполненная на отдельной ступени, определяется как концентрационное увеличение, достигнутое на этой ступени и выраженное в виде отношения потоков на выходе и входе.

Замечание. Современные центрифужные установки потребляют 50-60 кВт-ч электроэнергии на ЕРР. Для получения 1 кг урана с обогащением 3,6% (1,48 кг обогащенного гексафторида урана) необходимо затратить 4,5 ЕРР, для обогащения 8 кг природного урана с обогащением 0,7% (11,9 кг гексафторида урана с природным обогащением) с получением на выходе 7 кг обедненного урана с обогащением 0,3% (10,4 кг обедненного UF_6). Для получения 1 кг урана с природным обогащением 0,7% (1,48 кг обогащенного гексафторида урана) необходимо затратить 0,7 ЕРР, для обогащения 6,4 кг отвального урана с обогащением 0,3% (9,5 кг отвального гексафторида урана) с получением на выходе 5,4 кг более обедненного урана с обогащением 0,22% (8,1 кг обедненного UF_6).

Работа разделения выражается в SWU – кг SW или кг UTA (от немецкого Urantrennarbeit, т.е. на уран требуемая работа):

$$1 \text{ SWU} = 1 \text{ кг} = 1\text{-кг UTA}$$

$$1 \text{ kSWU} = 1 \text{ т SW} = 1 \text{ т UTA}$$

$$1 \text{ MSWU} = 1 \text{ кт SW} = 1 \text{ кт UTA}$$

Единица ЕРР строго называется: **Единица работы, затраченная на разделения одного килограмма**, и показывает энергию, задействованную в обогащении, если количества исходного вещества, хвостов и полученного продукта выражены в килограммах. Работа WSW затрачена на разделения массы F исходного вещества, представленной как, x_f , с получением массы P продукта, представленной как, x_p , и хвостов массы T, представленной как x_t . Она равна числу единиц работы на разделение, задаваемому выражением:

$$W_{\text{SWU}} = P \cdot V(x_p) + T \cdot V(x_t) - F \cdot V(x_f)$$

где $V(x)$ – функция, определяемая как

$$V(x) = (1 - 2x) \cdot \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)$$

Отношение исходного вещества к продукту:

$$\frac{F}{P} = \frac{x_p + x_t}{x_f - x_g}$$

а отношение хвостов к продукту:

$$\frac{T}{P} = \frac{x_p - x_f}{x_f - x_t}$$

Если, например, на разделение поступает 100 кг природного урана, то требуется 61 ЕРР, чтобы произвести 10 кг низкообогащённого урана с содержанием ^{235}U 4.5% и хвосты с содержанием 0.3%. Число Единиц Работы Разделения, обеспеченных обогатительной установкой, непосредственно связано с суммой энергий, ею потребляемой. Современные газо-диффузионные заводы потребляют 2400 - 2500 киловатт-часов (8600 - 9000 МДж или 9 ГДж) электричества на SWU, в то время как газо-центрифужные заводы потребляют только 50 - 60 киловатт-час (180 - 220 МДж) электричества на ЕРР.

Пример: АЭС электрической мощностью 1300 МВт ежегодно потребляет 2000 кг НОУ с концентрацией ^{235}U 3.75 %. Такое количество топлива получено из 210000 кг природного урана с затратой 120 000 SWU. Обоганительный завод мощностью 1000 kSWU/год, способен обеспечить подобным топливом восемь больших АЭС.

Кроме Единиц Работы Разделения (ЕРР), производимых обогатительной установкой, следует учитывать другой важный параметр – массу природного урана, требуемую для производства нужного количества обогащённого урана. Как и в случае ЕРР, количество требуемого материала зависит от уровня обогащения и от количества ^{235}U в обеднённом уране. Однако, в отличие от ЕРР, потребных в ходе обогащения, увеличивающейся с уменьшением содержания ^{235}U в обеднённом уране, количество необходимого природного урана уменьшается с уменьшением концентрации ^{235}U в обедненном ураном продукте.

Например, в обогащении до НОУ, используемым в лёгком водном реакторе, принято, чтобы обогащенный уран содержал 3.6% ^{235}U (по сравнению с 0.7 % в природном уране, а обеднённый уран содержал 0.2- 0.3% ^{235}U). Чтобы произвести один килограмм этого НОУ, потребовалось бы 8 кг природного

урана и 4.5 SWU, если бы обеднённый уран имел 0.3% ^{235}U . С другой стороны, если бы обеднённый уран имел только 0.2% ^{235}U , то это потребовало бы только 6.7 килограммов природного урана, но зато 5.7 SWU обогащения. Поскольку требования количества природного урана и ЕРР противоречат друг друга, то если природный уран дешёв, а обогащение дорогое, то заводы будут стремиться оставлять больше ^{235}U в обеднённом уране, тогда как, если природный уран сравнительно дорог, а обогащение довольно дешёво, то заводы выберут противоположный сценарий.

Табл. 51. Эффективности различных методов разделения водорода, углерода и урана

Метод разделения	H/D	C-12/13	U-235/238
Химическое обогащение	1.2-3	1.02	1.0015
Дистилляция	1.05-1.6	1.01	-
Газовая диффузия	1.2	1.03	1.00429
Центрифугирование (250 м/с)	1.01	1.01	1.026
Центрифугирование (600 м/с)	-	-	1.233
Электролиз	7	-	-

13.4.5 Программа ВОУ-НОУ

Противоположность обогащения – обеднение. Избыточный ВОУ разбавляют до НОУ, с целью использования последнего как топлива медленных энергетических реакторов. ВОУ может содержать нежелательные изотопы урана: ^{234}U - изотоп, имевшийся в небольших количествах в природном уране; в течение процесса обогащения, его концентрация увеличивается, но остается значительно ниже 1%. ^{236}U - побочный продукт реакторного облучения - возникает в ВОУ при некоторых способах его получения. ВОУ, полученный переработкой оружейного материала из промышленных реакторов (содержание ^{235}U примерно 50%) может содержать высокие, вплоть до 25%, концентрации ^{236}U , что приводит к концентрациям 1.5% ^{236}U в конечном НОУ. ^{236}U - нейтронный яд; поэтому концентрация ^{235}U в НОУ следует повысить, чтобы скомпенсировать отрицательное влияние изотопа ^{236}U . Разбавителем ВОУ, может быть как естественный, так и обеднённый уран, но предпочитают использовать малообогащённый уран, содержащий 1.5вес% ^{235}U . Концентрации ^{234}U и ^{236}U в НОУ в некоторых случаях могли бы превысить требования ГОСТов для ядерного топлива, если бы использовался естественный или обеднённый уран. Поэтому разбавление ВОУ не может решить проблему утилизации обеднённого урана.

Согласно совместному США-Россия проекту ВОУ-НОУ (программа Мегатонны в Мегаватты) советский оружейный высокообогащённый уран перерабатывается в низкообогащённый и далее – в топливо реакторов американских АЭС. Проект рассчитан на 20 лет (окончание 2013), стоимость его 8 миллиардов долларов США, цель - переработка 500 тонн ВОУ в НОУ (эквивалент 20000 боеголовок). Американскую сторону представляет компания USEC, российскую – TENEX. К концу 2008 350 т оружейного урана было переработано в 10160 т низкообогащённого урана (эквивалент 14010 ядерных боеголовок).

Первоначальное предложение купить российский уран оружейного качества из демонтированного ядерного оружия было сделано правительству США в 1991 физиком Томасом Неффом из Массачусетского технологического института. Формальные переговоры начались летом 1992 и в феврале 1993 правительства США и России подписали рамочное соглашение, определяющее задачи и область действия российско-американского соглашения по ВОУ. В соответствии с этим соглашением США приобретут 500 т ВОУ, извлечённого из российского ядерного оружия, в течение 20 лет. Материал будет преобразован в топливо с низкообогащенным ураном и продано коммерческим атомным электростанциям. Основной задачей соглашения было «обеспечение быстрой и безопасной утилизации для мирных целей высокообогащенного урана, освободившегося при сокращении ядерного оружия». Вслед за подписанием рамочного соглашения правительства США и России выбрали исполнительных агентов: со стороны США - обогатительную компанию USEC (в то время государственное учреждение; сегодня USEC - частная компания), а со стороны России - предприятие Минатома «Тенекс».

Как только в России начали параллельно разрабатывать технологию разбавления ВОУ из оружия в НОУ для энергетических реакторов, возникла техническая проблема. Было обнаружено, что российский ВОУ, большая часть которого была произведена из переработанного урана – топлива промышленных реакторов, загрязнен актинидами и другими химическими примесями, представляющими проблемы по охране труда и по качеству, которые строго контролируются международными стандартами). Другую проблему представляли нежелательные изотопы ^{232}U , ^{236}U и ^{234}U .

Замечание. Поскольку российский ВОУ изготавливается из переработанного урана, в нём содержатся следы трансурановых элементов (плутония, америция, кюрия) и продуктов деления. Дополнительные количества америция и плутония могли появиться из-за диффузии в металле в составных боеприпасах из ВОУ и плутония. Первоначально (в 1994) российские эксперты предполагали, что приемлемым уровнем α -активности (от Pu-238/239 и ^{237}Np) для НОУ, полученного из ВОУ, будет 0,1 Бк/г урана; предложенный предел для γ -активности от продуктов деления был равен

1,1.105 МэВ/сек кг урана. Образующийся в реакторе изотоп ^{232}U представляет проблему для охраны труда, поскольку он распадается на ^{212}Bi и ^{208}Tl , которые излучают γ -кванты высоких энергий. В ядерном реакторе также образуется ^{236}U , который является нейтронным ядом, и его присутствие в ядерном топливе должно быть скомпенсировано более высоким уровнем обогащения ^{235}U . ^{234}U является природным изотопом. Его концентрация в ВОУ, однако, относительно высока из-за предпочтительного обогащения легкими изотопами. Поскольку ^{234}U является сильным γ -излучателем, имеются ограничения на его концентрацию в уране. Предложение России заключалось в установлении следующих пределов для разбавленного ВОУ: 0,002 мкг ^{232}U на грамм урана и 11000 мкг ^{234}U на грамм ^{235}U (предел, накладываемый американским стандартом для коммерческого урана, равен 10000 мкг ^{234}U на грамм ^{235}U), и 10000 мкг ^{236}U на грамм ^{235}U . Если только ВОУ не разбавляется ураном, обедненным по ^{234}U (таким, как уран, полученный из отвалов обогащения урана), концентрация ^{234}U в полученном НОУ будет выше, чем у НОУ, полученного из природного урана.

Было предложено решение, заключающееся в понижении концентрации примесей посредством радиохимической обработки ВОУ, и использование для разбавления урана из отвалов с пониженным содержанием ^{234}U , повторно обогащенного до 1,5%. (Разбавление ВОУ обогащенным ураном увеличивает количество конечной продукции, и, таким способом, увеличивает фактор разбавления). Первоначальные производственные мощности были созданы в Северске (окисление и очистка) и Новоуральске (фторирование и разбавление) и разбавление промышленного масштаба началось в 1994. Первая поставка урана по российско-американскому соглашению по ВОУ была произведена в 1995. В 1995 в USEC поставлено 156 т НОУ (полученных из 6,1 т ВОУ). В 1996 разбавлено 12 т ВОУ, в 1997 - 18 т, в 24 т - 1998, и 30 т в каждом последующем году. В 2002 контракт был продлен с покрытием поставок по 30 т ВОУ в год до 2013. В 1998 в работах по разбавлению ВОУ было задействовано 8000 человек.

В настоящее время работы, связанные с разбавлением ВОУ, проводятся на каждом из четырех обогащающих предприятиях, а также на комплексе «Маяк» в Озерске. Химические и металлургические заводы в Озерске и Северске, ранее построенные для изготовления компонентов ядерного оружия из ВОУ и плутония, проводят механическую резку и термическое окисление деталей из металлического ВОУ. Фторирование порошкового оксида ВОУ производится в Зеленогорске и в Северске, разбавление - в Новоуральске, Зеленогорске и Северске. На каждом из четырех обогащающих предприятий производится также уран для разбавления, обогащенный до 1,5%. На разбавление ВОУ приходится 30% работы разделения в России (28,9% в 2000), или 5,78 миллиона ЕРР в год. (Примечательно, что этот процесс утилизации потребляет больше работы разделения, чем понадобится для производства того же количества НОУ из природного урана.)

Возможно, соглашение по ВОУ было одним из наиболее важных двусторонних инициатив по нераспространению после холодной войны. Утилизация 500 т ВОУ – конечная цель соглашения – будет значительным достижением в нераспространении. (Хотя в краткосрочной перспективе обработка и перевозка больших количеств ВОУ создала дополнительный риск кражи материала и его отвлечения.) Соглашение по ВОУ уже принесло важные преимущества для нераспространения. Кроме того, оно стало источником стабильных и предсказуемых доходов для российского ядерного комплекса. Доходы от ВОУ сыграли важнейшую роль в предотвращении коллапса ядерного комплекса в середине 1990-х. (что могло бы быть серьезнейшей угрозой для безопасности.) Они, вместе с другими поступлениями от работ по обогащению, оставались важными для поддержки социальной стабильности комплекса Минатома, российских внутренних усилий по сокращению инфраструктуры производства ядерного оружия, и программ по усилению защиты, контроля и учёта ядерных материалов.

В процессе ВОУ-НОУ важное значение имеет повторное обогащение отвалов обедненного урана. Отвалы - стратегический источник урана, который особенно важен из-за потери советского производства урана в Средней Азии и Украине и ожидаемого уменьшения производительности существующих урановых рудников в России. Повторное обогащение отвалов также критично для разбавления ВОУ по соглашению 1993.

С середине 1990-х Россия начала повторно обогащать отвалы для производства разбавителя со степенью обогащения 1,5% для соглашения по ВОУ. В конце 1990-х Минатом подписал также контракты по обогащению отвалов с Urenco и Cogema. По этим контрактам эти компании поставляют в Россию 5000 – 7000 т обедненного урана (содержащего 0,3 – 0,35% U-235) в год. Россия возвращает 1100 т урана, обогащенного до 0,711%; Cogema получает также 110 т урана, обогащенного до 3,5%. Соглашение с Urenco/Cogema выгодно для Минатома, поскольку оно предоставляет нужные чистые отвалы для разбавителя по ВОУ-НОУ и является очень важным источником урана для Минатома (оцениваемого в 3300 т эквивалента природного урана в год). В 2000 для этой цели использовалось 12,9% российских мощностей по обогащению (2,58 миллиона ЕРР). В настоящее время отвалы хранятся в стальных резервуарах на всех обогащающих предприятиях, и они могут безопасно сохраняться в течение более 100 лет. Планируется, что повторное обогащение отвалов (иностранных и собственных) останется одной из основных работ обогатительного комплекса и после 2010.

Коротко остановимся теперь на технологии разбавления ВОУ.



Рис. 207. Американская центрифуга.

В работах по разбавлению по соглашению 1993 по ВОУ используется процесс с UF_6 . Производство разбавителя: 8 555 т обедненного урана (0,25%) + 5,34 миллиона ЕРР → 916,6 т 1,5% НОУ (отвалы 0,1%). Разбавление ВОУ и степень обогащения: 30 т 93% ВОУ + 916,6 т 1,5% НОУ → 946,6 т 4,4% НОУ = 5,52 миллиона ЕРР + 9 000 т природного урана. Основными этапами процесса являются размельчение, очистка, фторирование, и разбавление низкообогащённым UF_6 . Компоненты оружия размельчаются в стружку, берутся и анализируются образцы материала. Стружка ВОУ окисляется в специальных печах, оксид размалывается и просеивается для получения однородного порошка. Берутся образцы порошка, и, если уровень примесей является неприемлемым, то производится очистка экстракционным методом. Перед транспортировкой на установку фторирования чистый оксид перегружался в транспортные контейнеры (по 6 кг в контейнере) и взвешивался. Транспортные контейнеры помещались в дополнительную опечатываемую тару и тяжелые защитные устройства для перевозки по железной дороге.

На установке фторирования порошок оксида ВОУ получается и взвешивается. Проводится анализ качества образцов материала. Оксид ВОУ фторируется в пламенных реакторах и UF_6 конденсируется в 6-литровых сосудах. Жидкий UF_6 переводится в 12-литровые сосуды, взвешивается и анализируется для определения концентрации ^{235}U . Шлаки ВОУ, которые образуются при фторировании, отправляются обратно на установку окисления для извлечения ВОУ. 12-литровые сосуды перевозятся на завод обогащения, где высокообогащенный UF_6 направляется в устройство с Т-образными трубами для смешивания с UF_6 , обогащенным до 1,5%. После смешивания образующийся НОУ в виде UF_6 закачивается в устройство десублимации. После взятия образцов НОУ загружается в стандартные баллоны 30-В для отправки в Соединенные Штаты.

13.4.6 Изотопное обогащение урана в мире

В настоящее время следующие страны владеют технологиями изотопного обогащения урана: Аргентина, Бразилия, Китай, Франция, Германия, Индия, Иран, Япония, Нидерланды, Пакистан, Россия, Великобритания и Соединенные Штаты. Израиль и Северная Корея подозреваются в наличии программ обогащения. Бельгия, Иран, Италия и Испания поддерживают инвестиционный интерес во французском обогатительном заводе Eurodif; в этом же холдинге Иран имеет право на 10% обогащенного урана. Ливия и ЮАР - имели программы обогащения в прошлом, хотя Ливии не удалось реализовать эту технологию. Австралия активно исследует возможности лазерного обогащения. Атомную энергетику используют 30 стран. Большая часть мирового спроса на обогащённый уран удовлетворяется четырьмя главными поставщиками: USEC, Urenco, Eurodiff, и Tenex.

Обогащение урана для энергетических реакторов в США началось в 1960-ых, когда правительство передало часть производств из военного в гражданское ведомство. В начале 1990-ых была создана компания USEC (United States Enrichment Corporation), как правительственная корпорация, но в 1998 она была приватизирована. USEC Inc. - энергетическая компания, единственный в США производитель, обогащённого уранового топлива для реакторов АЭС. Обеспечивает половину топливного рынка США и четверть мирового рынка. Располагает газо-диффузионным обогатительным заводом Paducah в Кентукки. Строит новый газо-центрифужный завод в Piketon, Огайо, на котором предполагается установка каскада новых, разработанных американскими учёными, центрифуг. В 2008 было завершено проектирование центрифуги AC100 ежегодной мощностью 350 ЕРР и начато производство 40 - 50 штук для демонстрационного каскада, пуск которого намечен на весну 2009. Ожидается, что к 2011 на заводе будет установлено 11500 центрифуг общей производительностью $3.8 \cdot 10^6$ ЕРР. Исполнительный агент по российско-американскому межправительственному соглашению о поставках в США низкообогащенного урана, получаемого из высокообогащенного урана, извлекаемого при демонтаже ядерных боеголовок (соглашение «ВОУ-НОУ»).

Англо-голландско-германский концерн **Urenco** владеет газо-центрифужной технологией обогащения урана, обеспечивая 23% мировой потребности в обогащённом топливе для АЭС. Акционеры компании: британское государственное предприятие British Nuclear Fuels, правительство Голландии и немецкие концерны Eon и RWE. Главная контора – в Marlow, Великобритания, которая управляет заводами в Великобритании (Sapenhurst), Нидерландах (Almelo), Германии (Gronau и Jülich), Франции (Tricastin) и США (Юнис), строит завод в Нью-Мексико, США (пуск 2009).



Рис. 208. Каскад центрифуг концерна Urenco.

EURODIF - консорциум пяти государств: Франции, Бельгии, Испании, Франции, Бельгии, Испании, Италии и Ирана, построивший в 1979 завод по обогащению урана в ядерно-энергетическом центре Трикастене (Tricastin в Pierrelatte, Drôme, юг Центральной Франции). Мощность завода имеет 10,8 млн ЕРР, из которых 23 тыс. позволяют обогатить 300 т урана, что достаточно для первоначальной загрузки топливом легководного реактора мощностью в 1000 МВт. Консорциум образован в 1973 Францией, Бельгией, Испанией, Италией и Швецией. В 1974 Швеция вышла из проекта и передала свои 10% Ирану. Газо-диффузионный завод, названный Georges Besse, в честь его основателя, убитого в

1986, обеспечивает топливом 40 АЭС, в том числе – EDF - самую большую АЭС Франции. Технология – газо-диффузионная; планируется в 2020 полностью перейти на газо-центрифужную.



Рис. 209. Цикл TENEX.

ОАО «Техснабэкспорт» (Россия) - торговая марка **TENEX** - открытое внешнеэкономическое акционерное общество, 100% акций которого принадлежит ОАО «Атомэнергопром» - интегрированной компании гражданского сектора российской атомной отрасли. Крупнейший экспортер российских товаров и услуг ядерного топливного цикла на мировом рынке, на долю которого приходится значительная часть всего внешнеторгового оборота отрасли. Поставки российской урановой продукции, обеспечивают треть реакторных потребностей АЭС США, Западной Европы и стран АТР. Исполнительный агент по российско-американскому межправительственному соглашению о поставках в США низкообогащенного урана, получаемого из высокообогащенного урана, извлекаемого при демонтаже ядерных боеголовок (соглашение «БОУ-НОУ»). Имеет дочерние компании в Германии, Корее и Японии.

Российская промышленность по обогащению урана основана в конце 1940-х для производства высокообогащенного урана (ВОУ) для советской программы ядерного оружия. В 1950-60 она начала также производить уран для реакторов морских энергетических установок, исследовательских реакторов, и реакторов атомных электростанций. Производство ВОУ для оружия было прекращено в конце 1980-х и в настоящее время обогатительные предприятия работают для удовлетворения внутреннего и экспортного спроса на обогащенный уран и оказания услуг по разделению изотопов.

Российские предприятия по обогащению урана управляются Росатомом и состоят из четырех крупных обогатительных комплексов: Уральского электрохимического комбината (УЭХК) в Новоуральске, Электрохимического завода (ЭХЗ) в Зеленогорске, Сибирского химического комбината (СХК) в Северске, и Ангарского электролизного и химического завода (АЭХК) в Ангарске, Иркутская область. Все четыре завода первоначально были организованы как газодиффузионные заводы. В настоящее время они используют высокоэффективную технологию разделения изотопов на центрифугах, которая позволяет им производить обогащенный уран и оказывать услуги по обогащению по очень низкой цене. На СХК и АЭХК работают также промышленные предприятия по производству UF_6 , которые поставляют обогатительным предприятиям исходное сырье.

Российская обогатительная промышленность и ее технологии также важны с точки зрения международной безопасности. Например, обогатительные заводы играют основную роль в соглашении России и США по ВОУ, возможно, наиболее важной инициативы между двумя странами для нераспространения, контроля над вооружениями, и ядерной прозрачности после окончания холодной войны.

Исследования по использованию метода центрифуг в России были начаты в середине 1930-х Фрицем Ланге, беженцем из Австрии после аншлюса. Более целенаправленные исследования были предприняты в конце 1940-х – начале 1950-х группой немецких ученых, работавших в СССР. Критический прорыв был достигнут в начале 1952, когда советские специалисты предложили концепцию короткой подкритической центрифуги, которая включала элементы, общие с современными газовыми центрифугами: нижний подшипник с тонкой иглой магнитный верхний подшипник, неподвижные лопасти для удаления газа, и корпус, который одновременно служит молекулярным насосом.

Замечание. В молекулярном насосе высокая вращательная скорость ротора передает импульс молекулам газа; поэтому действие насоса достигается на молекулярном уровне за счет колебаний молекул газа между ротором и статором. В центрифуге роль статора играет точно подогнанная муфта со спиральными канавками, установленная вокруг верхней части ротора центрифуги (который также служит ротором насоса). Эта система молекулярного насоса отсасывает весь вытекающий газ UF_6 в верхнюю часть центрифуги, откуда газ удаляется внешней вакуумной системой.

Новая центрифуга стала прототипом для серии промышленно изготовленных центрифуг, которые в конце концов включили восемь поколений подкритических машин. Подкритические центрифуги стали технологией, выбранной для обогащения урана в СССР, поскольку было решено, что советская промышленность лучше приспособлена для массового производства относительно простых, но высококачественных и надежных устройств.

Промышленное применение технологии центрифуг началось в 1950-х. В 1955 было принято решение построить в Новоуральске опытный завод с 2435 центрифугами для оценки надежности и качества центрифуги, и контрольно-измерительных приборов и систем. За опытным заводом последовала промышленная установка, которая была создана в одном из зданий газодиффузионного завода в Новоуральске и оборудована центрифугами первого поколения. На основании этого 22.08.1960 приняло решение построить в Новоуральске большое производство с центрифугами, которое было введено в строй в 1964, на нём работали центрифуги второго и третьего поколения, которые впервые были установлены в несколько ярусов. Впоследствии это расположение позволило установить большое количество центрифуг в цехах бывших газодиффузионных заводов.

Замечание. Вращение довольно длинной трубки малого диаметра приводит к появлению изгибных (поперечных) резонансов. Эти резонансы появляются при критической скорости, которая определяется конструкцией ротора и характеристиками материалов, из которых изготовлен ротор (плотностью и упругостью). Центрифуга, работающая при скорости ниже первого изгибного резонанса (короткая центрифуга), называется подкритической. Центрифуга, работающая при скоростях выше этого резонанса, называется «сверхкритической». Сверхкритический ротор с высоким отношением длины к диаметру при разгоне до своей проектной скорости должен пройти через несколько критических резонансов. Если ротор недостаточно сбалансирован, или если колебания не контролируются с использованием демпфирующих средств, то при прохождении этих критических частот ротор может разрушиться.

В течение 1960-х – 1970-х в атомном комплексе проводились дальнейшие исследования и разработки по центрифугам, оценки надежности центрифуг второго, третьего и четвертого поколений, и стендовые испытания центрифуг пятого поколения. Эта работа включала оптимизацию геометрии центрифуги и увеличение скорости вращения, которое, в свою очередь, требовало более прочных материалов для изготовления роторов центрифуг. В 1970-х советский атомный комплекс начал модернизацию всех четырех основных обогатительных предприятий для завершения перехода от газодиффузионной к центрифужной технологии. Эти усилия базировались на центрифугах пятого поколения, которые были установлены в массовом порядке в 1971-1975, и центрифугах пятого поколения, установка которых началась в 1984. Разработка машин пятого и шестого поколений позволила обогатительному комплексу прекратить использование газодиффузионной технологии в конце 1980-х. В результате потребление электроэнергии для работ по обогащению сократилось на порядок величины при увеличении производственных мощностей обогащения в 2 – 3 раза. В конце 1980-х производственные мощности достигли уровня в 20 миллионов ЕРР (единиц работы разделения). В конце 1990-х обогатительный комплекс был оборудован одинаковым количеством центрифуг пятого и шестого поколений. Машины пятого поколения, большое количество которых было установлено в начале 1970-х, достигли конца срока своей работы и стали ненадежными. К 2010 все машины пятого поколения будут демонтированы. В 1997, Минатом начал новый цикл модернизации комплексов УЭХК и ЭХЗ с заменой машин пятого поколения на машины седьмого поколения.

В 1998 российские специалисты начали разработку центрифуг восьмого поколения, которые позволят увеличить производительность до 26 – 27 миллионов ЕРР в год. Однако, центрифуги восьмого поколения будут последней подкритической моделью, поскольку потенциал улучшений конструкции и материалов исчерпан. Будущее расширение производительности будет включать сверхкритические машины. Возможны три варианта конструкции сверхкритической машины: (а) жесткие роторы, соединенные упругими стальными сильфонами, (б) роторы из композитных материалов с композитными сильфонами, и (в) усиленные «жесткие» роторы на металлической основе.

Во время холодной войны четыре обогащающих завода работали в едином комплексе. Заводы в Новоуральске, Северске и Зеленогорске производили ВОУ, предприятие в Ангарске производило ВОУ,

который направлялся в каскады ВОУ других заводов. Советское правительство осуществляло строгий вертикальный контроль над обогащающими предприятиями, определяя производственные квоты и ресурсы, разрабатывая техническую политику, и координируя отношения с поставщиками, потребителями, и вспомогательными институтами. Комплекс получал щедрое финансирование. Окончание холодной войны и социальные и экономические неурядицы России после развала СССР в 1991 вызвали в атомной промышленности глубокий кризис. В результате в начале 1990-х комплекс обогащения эксплуатировал чуть больше половины своей мощности. Положение начало изменяться в середине 1990-х, когда комплекс обогащения стал получать преимущества от новых возможностей. В результате российская обогащающая промышленность не только выжила в постсоветскую эру, но и стала важным игроком на международном рынке ядерного топлива и важнейшим элементом российской атомной промышленности. В настоящее время она покрывает 40% спроса на обогащение (включая 15% от НОУ, получаемого из ВОУ), в том числе 100% спроса в странах бывшего СССР и Восточной Европы.

Действительно, большие возможности по разделению и малая стоимость производства – 20\$ за ЕРР (против 70\$ за ЕРР в США) – которая стала возможной благодаря высокоэффективной центрифужной технологии, и доступу к дешевой электроэнергии, материалам и рабочей силе, сделали российские обогащающие предприятия весьма конкурентоспособными. Полагают, что российский обогащающий комплекс работает почти на номинальной мощности примерно в 20 миллионов ЕРР в год, которая используется для выполнения следующих основных задач: производство обогащенного урана для поставленных Россией реакторов и западных электростанций, повторное обогащение урана из урановых отвалов, и разбавление ВОУ по российско-американскому соглашению 1993.

Российский обогащающий комплекс является основным поставщиком обогащённого урана для реакторов российской конструкции в бывшем СССР и Восточной Европе. Годовой спрос на обогащение в реакторах бывшего СССР и Восточной Европы оценивается 5,3 миллиона ЕРР в год. В 2000 Россия использовала 40,8% своих мощностей (8 миллионов ЕРР в год) для производства обогащенного урана для реакторов российской конструкции.

Россия становится также крупным поставщиком услуг по обогащению для Запада. В 1968 советское правительство заявило о своей готовности предоставлять услуги по обогащению на экспорт. Решение о выходе на рынок обогащения совпало с краткосрочным падением мощностей обогащающих предприятий США, которая была монопольным поставщиком для западного мира. В 1968 заводы США перестали принимать новые заказы, вызвав образование новых обогатительных компаний в Европе (Eurodif и Urenco) и интерес к советскому предложению. СССР вышел на рынок в 1971, подписав контракт с Францией. Работа по обогащению была поручена Новоуральскому комбинату, который в течение многих лет оставался основной организацией для экспортных операций. Строительство комплекса «Челнок» для перекачки ожиженного низкообогащенного UF_6 в западные контейнеры типа 30-B позволило Новоуральскому комплексу произвести поставки во Францию в 1973. (Аналогичные установки впоследствии были построены и на трех других площадках.)

Экспорт услуг по обогащению продолжал расти в 1980-х и 1990-х. В дополнение к использованию поставленных потребителем исходных материалов, Россия начала продавать обогащенный уран, произведенный из собственного урана. Обогастительный завод в Северске стал обогащать переработанный уран для французской компании Cogema. Новые контракты были подписаны с атомными электростанциями Западной Европы, Южной Африки, Южной Кореи и других стран. Уровень экспорта возрос с 1,3 миллиона ЕРР в год в начале 1990-х до 3,5 миллиона ЕРР в год в 2002 (в 2000 для этой цели использовалось 17,4% от всех мощностей, что соответствует 3,48 миллиона ЕРР в год).

В будущем Россия хотела бы увеличить экспорт услуг по обогащению для атомных электростанций в Западной Европе и на Дальнем Востоке. Она также хочет продавать услуги по обогащению в США в дополнение к продаже НОУ, полученного из ВОУ. И, наконец, она собирается поставлять обогащенный уран для спроектированных в России реакторов, строящихся в Индии, Иране и Китае. Несмотря на надежность поставок и низкие цены, предлагаемые Минатомом, значительный рост экспорта представляется маловероятным из-за конкуренции с другими поставщиками, импортными ограничениями агентства по закупкам Евратома и продолжающихся торговых ограничений в США.

Однако в будущем российские обогащающие предприятия с их большими и дешевыми производственными мощностями могут сыграть важную роль в обеспечении безопасности поставок обогащенного урана. Безопасность поставок ядерного топлива имеет стратегическое значение для США, Европы и Восточной Азии, сильно зависящих от атомной энергетики. Безопасность поставок включает уверенность в том, что свежее ядерное топливо будет доставляться на ядерные реакторы по графику и по приемлемым ценам. Обогащающая промышленность имеет особую важность, поскольку расходы на обогащение составляют заметную часть стоимости ядерного топлива. Реальные мировые производственные мощности сегодня довольно близки к спросу (40 против 37 миллионов ЕРР в год). Большая часть мирового

спроса удовлетворяется четырьмя главными поставщиками: Обогащающей корпорацией США (USEC), Urenco, Eurodiff, и Минатомом. Проблема, возникшая у одного из них (например, крупная авария), приведет к значительному нарушению поставок топлива. Диверсификация поставок, способность обогащающих предприятий резко увеличить производство, и доступность запасов могут понизить этот риск.

Финансовый кризис и разочарования 1990-х привели Минатом к проектам, включающим прямой экспорт российской центрифужной технологии. Проект в Китае был относительно успешным. Он был начат 18.12.1992 межправительственным соглашением «О кооперации при строительстве на территории КНР газового центрифужного завода для обогащения урана для атомной энергетики». В 1993 стороны подписали контракт о сооружении центрифужного завода на 500000 ЕРР в год на площадке вблизи Ханжонга в провинции Шэньси. В 1994 Минатом ввел в строй опытный центрифужный каскад для подготовки китайских рабочих. В 1996 подписан протокол к соглашению 1992, предусматривающий расширение поставленных Россией мощностей до 1-1,5 миллиона ЕРР в год. В 1997 была введена в строй первая очередь завода в Шэньси (200000 ЕРР в год). Вторая очередь завода в Шэньси (300000 ЕРР в год) начала работу в 1998. Завод в Ланчжоу начал работу в 2001. Построенные Россией центрифужные заводы в Китае, признанной ядерной державе, не являются проблемой для нераспространения. Кроме того, в соответствии с трёхсторонним соглашением между Россией, Китаем и МАГАТЭ, эти предприятия доступны для международного мониторинга. Новоуральск и Ангарск являются основными предприятиями, занимающимися строительством китайских заводов. Проект довольно выгоден: в 1995 стоимость контракта оценивалась в 150 млн. долл. Кроме того, контракт является частью пакетной сделки, по которой Китай согласился купить российские реакторы ВВЭР-1000 и 30% топлива для электростанции, которая строится в Китае Францией.

Следует отметить, что центрифужная технология представляет особую проблему для нераспространения. Высокая разделительная способность индивидуальных центрифуг, малые запасы материала в процессе, и низкие требования к потреблению энергии и охлаждению делают ее предпочтительной технологией для небольшой секретной обогатительной установки. Из-за модульной конструкции завода и короткого времени установления равновесия в каскаде центрифужная технология обогащения также подходит для несанкционированного производства ВОУ на формально гражданском обогатительном предприятии. Заводы российской конструкции, особенно подозрительны из-за относительно простой конфигурации каскадов, которая может быть достигнута манипуляцией с клапанами. Имеется опасность того, что Россия, с десятками тысяч специалистов по центрифугам, огромной научно-исследовательской и производственной базой, и большими запасами центрифуг, вспомогательного оборудования, и компонентов, может стать источником оборудования и «ноу-хау» для стран, стремящихся получить ядерное оружие.

Российское правительство предпринимает усилия для укрепления своего экспортного контроля и стремится предотвратить несанкционированную передачу технологии центрифуг.

Работы по обогащению урана ежегодно приносят России сотни миллионов долларов (728 миллионов долларов доходов в 2001). Соглашение по ВОУ дает 450-500. Экспорт услуг по обогащению для Западной Европы, Восточной Азии, и Южной Африки приносит 300 млн. долл. Повторное обогащение отвалов для Urenco и Cogema менее выгодно с финансовой точки зрения. Эти отвалы, однако, критичны для выполнения соглашения по ВОУ и являются значительным источником урана. Производство обогащенного урана для изготовления топлива для поставленных Россией реакторов, является менее значительным источником дохода для комплекса обогащения. Обоганительные заводы передают этот уран (в виде UF_6) на заводы концерна ТВЭЛ, изготавливающие топливо. ТВЭЛ возмещает обогатительным предприятиям стоимость производства по ценам, устанавливаемым государством. Предполагая, что затраты на обогащение составляют 70% от стоимости топливного цикла, стоимость работы по обогащению для производства этого топлива может быть оценена примерно в 325 миллионов.

В 2007 в рамках создания глобальной инфраструктуры поддержки развития атомной энергетики в мире при соблюдении режима нераспространения ядерного оружия, на базе Ангарского электролизного химического комбината (АЭХК) был создан первый в мире Международный центр по обогащению урана (МЦОУ). Создателями выступили Россия и Казахстан, но присоединиться к нему может любая страна, без каких-либо политических условий. Возможно вступление в этот Центр Армении и Украины. Ожидается, что создание МЦОУ даст возможность мировому сообществу избежать опасности распространения ядерного оружия, одной из серьёзнейших угроз современного мира. На базе Центра планируется создание гарантированного запаса ядерного топлива, достаточного для двух перегрузок энергоблока мощностью 1000 мВт. Запас (в виде низкообогащённого UF_6) будет находиться под гарантиями и контролем МАГАТЭ и он в любой момент может быть передан любой стране, которая соответствует международным требованиям по нераспространению и безопасности.



Рис. 210. В Международном центре по обогащению урана

Замечание. «Ангарский электролизный химический комбинат» - крупнейший в мире уранообогащительный комбинат. Основные направления деятельности: производство обогащенного гексафторида урана, производство химических соединений (фтористый водород, фторорганические соединения, озонобезопасные хладоны) и приборов (комплексы индивидуального дозиметрического контроля). На долю комбината приходится 10% российских разделительных мощностей, т.е. 2

млн ЕРР в год и 20 тыс метрических тонн урана. К 2012-2015 мощности АЭХК вырастут в 4 раза и составят 10 млн ЕРР. В 2008 Ангарский электролизный химический комбинат перешёл с ФГУП на ОАО, 100% акций ОАО "АЭХК" находятся в собственности государства. ОАО "АЭХК" вошёл в состав ОАО "Атомэнергопром", консолидирующий в себе все активы, связанные с невоенной тематикой отрасли в рамках реализации Федеральной целевой программы развития атомной отрасли. Генеральный директор ФГУП Белоусов.

14. УРАН В ПРОИЗВОДСТВЕ ОРУЖЕЙНЫХ НУКЛИДОВ

Высокообогащённый уран изготавливается для производства компонентов ядерного оружия и топлива для реакторов подводных лодок и некоторых исследовательских реакторов. К началу 21-го века в мире имелось 2000 т обогащённого урана. Производство сначала велось на заводах по разделению изотопов урана, затем – на промышленных реакторах, вообще говоря, приспособленных для других цели – наработке оружейного плутония. Связано это с тем, что при переработке облучённого в промышленном реакторе урана получается не только плутоний и нептуний, но и уран, обогащённый по урану-235 примерно до 50%. Следует учитывать, что ураны оружейного качества, полученные на заводах методом рециклинга и методом обогащения, отличаются друг от друга по изотопному составу.

14.1 Промышленные реакторы

Промышленный реактор (Production reactor) – ядерный реактор, предназначенный главным образом для производства делящихся материалов в промышленном масштабе. Обычно этот термин относится к реакторам для производства плутония, урана-233 и трития.

В СССР промышленные (военные) уран-графитовые реакторы с высокими потоками тепловых нейтронов использовались для наработки оружейного плутония, других делящихся нуклидов (например, урана-233 и трития). Попутно решались ещё две задачи: получение электроэнергии и снабжение теплом близлежащие населенные пункты (В США военные реакторы применяли исключительно для наработки оружейного плутония). К военным реакторам предъявляются такие требования, как 1) большой коэффициент воспроизводства делящегося материала, 2) высокая энергонапряжённость, 3) короткое время удвоения плутония. Нарботка оружейных радионуклидов и расширенное воспроизводство топлива проводится на реакторах-конверторах и реакторах-размножителях.

Реактор-конвертер – ядерный реактор, в процессе работы которого производится новое по изотопному составу ядерное топливо по сравнению со сжигаемым.

В связи с малой производительностью ускорителей, промышленная наработка плутония шла на ядерных реакторах. Первыми промышленными реакторами – наработчиками плутония – были каналные реакторы на тепловых нейтронах с графитовым замедлителем и прямым проточным водным охлаждением, работающие на природном металлическом уране при сравнительно низких температурах. Сокращённо такие реакторы называют ПУГР – промышленный урано-графитовый реактор). Чтобы получать плутоний в достаточном количестве, нужны сильнейшие нейтронные потоки. В принципе, любой атомный реактор является источником нейтронов, но для промышленного производства плутония используется специально разработанный для этого. Помимо высоких потоков нейтронов, особенностью промышленного реактора является возможность удаления облучённого материала без остановки реактора.

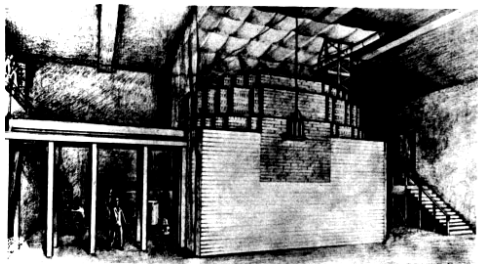


Рис. 211. Первый в мире ядерный реактор CP-1, построенный под руководством Э. Ферми под трибунами университетского стадиона в г. Чикаго (рисунок архитектора).

Коротко остановимся на истории развития промышленных реакторов на урановом топливе.

Самоподдерживающаяся управляемая цепная реакция деления ядер была впервые осуществлена в декабре 1942. Группа физиков Чикагского университета (Э. Ферми, Л. Сциллард, Г. Андерсон, В. Зинн), построила первый в мире ядерный реактор, названный CP-1 (*Chicago Pile-1*). Он состоял из графитовых блоков, специально очищенных от примесей, между которыми были расположены шары из природного урана и его диоксида. Быстрые нейтроны, появляющиеся после деления ядер ^{235}U , замедлялись графитом до тепловых энергий, а затем вызывали новые деления ядер. Реакторы, в которых основная доля делений происходит под действием тепловых нейтронов, называют реакторами на тепловых нейтронах. В их состав входит очень много замедлителя по сравнению с ураном.

Первым в мире экспериментальный реактор, на котором велась наработка плутония, был охлаждаемый воздухом уран-графитовый реактор X-10 (Ок Ридж) вступивший в строй 4.10.1943. Реактор представлял собой большой графитовый блок (длина стороны куба 24 фута), окружённый со всех сторон бетонной стеной толщиной в несколько футов, играющей роль радиационного экрана. Блок пронизывали 1248 горизонтальных ромбовидных каналов, в которых цилиндрические куски металлические урана образовывали длинные стрежни. Охлаждающий воздух циркулировал по каналам, со всех сторон омывая куски урана.

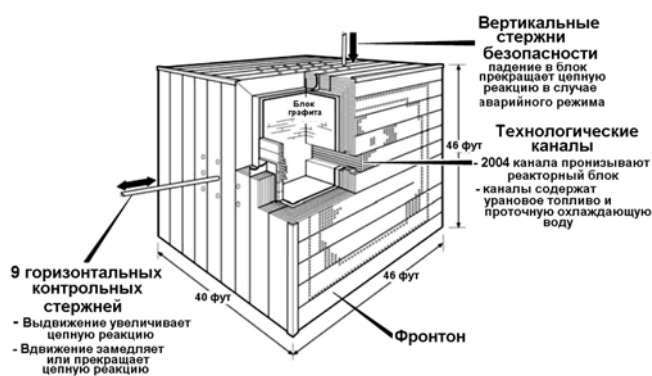


Рис. 212. Схема реактора X-10.

После окончания облучения, кусок свежего урана вставляли в канал с входной стороны, при этом кусок облучённого урана выпихивался из котла и по жёлобу соскальзывал в расположенное под водой ведро. После нескольких недель подводного хранения уран переносили в химический цех для разделения. Реактор X-10 снабдил лабораторию Лос-Аламоса плутонием, достаточным для исследования кинетики его деления и определения критической массы, что существенно повлияло на дизайн

атомной бомбы. Накопленный опыт позволил перейти к проектированию более мощного реактора.

Первым в мире промышленным реактором по производству плутония был уран-графитовый водоохлаждаемый реактор «В» в Хэнфорде (штат Вашингтон, США). Пущен 26.20.1944, мощность - 250 МВт, производительность - 6 кг плутония в месяц. Количество каналов 2002. Он содержал около 200 тонн металлического необогащённого (природного) урана, 1200 тонн графита и охлаждался водой со скоростью 5 м³/мин. Расположение ТВЭЛов – горизонтальное. На этом реакторе был наработан плутоний-239 для бомбы, участвовавшей в испытании «Тринити» и бомбы «Толстяк», сброшенной на г. Нагасаки. Остановлен в 1968. Вскоре на том же заводе были построены промышленные реакторы D и F аналогичной конструкции (начальная мощность каждого реактора 250МВт, конечная 2200 МВт). Всего на территории завода работало 8 промышленных реакторов. Сейчас они остановлены.

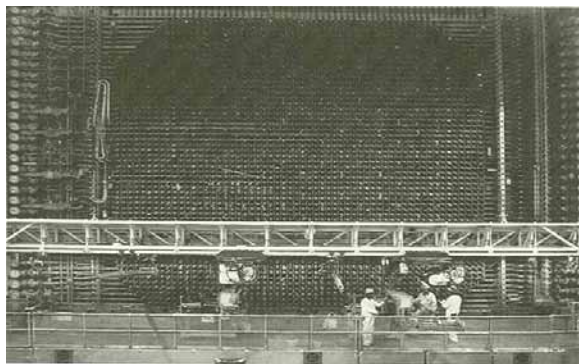


Рис. 213. Промышленный реактор В фирмы Дюпон на заводе «В» в Хэнфорде. Избыток топливных элементов позволял успешно бороться с ксеноновым отравлением реактора.

Около реакторов были построены огромные «каньеноподобные» здания трёх радиохимических заводов E, U и B. Каждое здание имело размеры 800 футов длиной, 65 шириной и 80 высотой и содержало 40 огромных операционных ячеек. Операторы располагались за толстой бетонной стеной и дистанционно, через телевизионные мониторы и перископы на верхней галерее, управляли манипуляторами. Даже при наличии толстой бетонной защиты постоянно приходилось прибегать к мерам по защите от лучевого поражения.

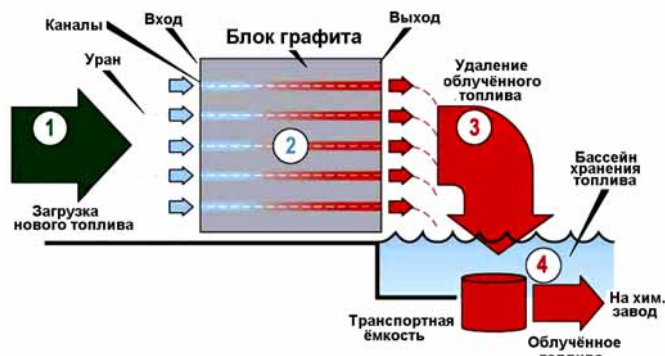


Рис. 214. Схема операций на реакторе «В» (США).

1 - топливные элементы, загружаемые в каналы с фронта; 2 - топливо, облучаемое в реакторе; 3 - облучённое топливо извлекаемое на обратной стороне и опускающееся в водный бассейн; 4 - топливо, транспортируемое в защитных контейнерах на химический завод для выделения плутония.

В СССР теоретические и экспериментальные исследования особенностей пуска, работы и контроля реакторов были проведены группой физиков и инженеров под руководством академика И.В.Курчатова. Первый советский реактор Ф-1 (физически первый) был выведен в критическое состояние, при котором имела место самоподдерживающаяся цепная реакция, 25.12.46. Реактор был набран из графитовых блоков и имел форму шара диаметром 7,5 м. В центральной части шара по отверстиям в графитовых блоках размещены урановые стержни. Реактор содержал 34800 кг чистого металлического урана природного изотопного состава, 12900 кг чистого диоксида урана и 420000 кг чистого графита. Активная зона реактора окружена слоем нейтронной изоляции из графита. Сначала из графитовых блоков собирали модели таких сфер в порядке увеличения их диаметра. Таких моделей было сложено и разобрано четыре, пятая стала реактором (**Рис. 190**). Сам реактор располагался в бетонированном котловане, на дно которого были уложены восемь слоев графитовых брусков. Над ними укладывались слои с отверстиями-гнездами, в которые были вставлены блоки из урана. Были также сделаны три канала для кадмиевых стержней регулирования реакции и аварийной остановки и ряд горизонтальных каналов различной формы и размеров для измерительной аппаратуры и экспериментальных целей. Общее число слоев из графитовых брусков составило шестьдесят два. Пуск Ф-1 позволил измерить основные ядерные константы, определить оптимальную конструкцию для первого промышленного реактора, строившегося на

заводе № 817, уточнить его расчетные характеристики, изучить вопросы управления и регулирования, безопасности и средств защиты от излучения. Кроме того, на нём удалось наработать плутоний, в количествах достаточных для надёжного определения его ядерно-физических характеристик.



Рис. 215. Одна из пяти уран-графитовых сфер первого советского ядерного реактора (Ф-1)

Исторически первыми промышленными реакторами – наработчиками плутония – были канальные реакторы на тепловых нейтронах с графитовым замедлителем и прямым проточным водным охлаждением.

Физический пуск первого в СССР уран-графитового реактора (ПУРГ) «А-1» («Аннушка») на комбинате № 817 в г. Челябинск-40 (г. Озерск Челябинской обл., Южный Урал), предназначенного для наработки оружейного плутония) состоялся 8.06.1948, а 19 июня он был выведен на проектную мощность (100 МВт). Именно этот день считается днем рождения Химического комбината ПО «Маяк». В состав предприятия входили: уран-графитовый реактор на естественном (природном) уране (завод «А»); радиохимическое производство по выделению плутония-239 из облученного в реакторе естественного (природного) урана (завод «Б»); химико-металлургическое производство по получению особо чистого металлического плутония (завод «В»). В реакторе А-1 в качестве топлива использовался металлический необогащенный уран (вертикальное расположение ТВЭЛов), в качестве замедлителя – графит. Охладителем служила вода. Реактор (главный конструктор - Н.А.Доллежал, изготовитель - Опытное конструкторское бюро машиностроения им. И.И.Африкантова) представлял собой сложное инженерно-техническое сооружение, в нём смонтировано: 5000 т металлоконструкций и оборудования, 230 км трубопроводов разного диаметра, 165 км электрического кабеля, 5745 единиц запорно-регулирующей арматуры, 3800 приборов. Реактор "А" имел 1124 рабочих ячейки и 17 ячеек системы управления и защиты реактора (СУЗ), разделённые на две независимые группы. Диаметр активной зоны реактора - 520 см, высота - 357 см. Первый промышленный уран-графитовый реактор находился в эксплуатации и нарабатывал плутоний в течение 39 лет. В 1949 была завершена наработка и выделение необходимого для изготовления первой бомбы количества плутония; 23.09.49 проведено испытание первой атомной бомбы. Кроме наработки плутония в реакторе "А" нарабатывались и другие изотопы. Реактор остановлен 16.06.1987.

Табл. 52. Основные параметры первого промышленного реактора СССР (Реактор А-1).

Тепловая мощность	100 МВт
Геометрические размеры графитовой кладки:	
Диаметр	9,2
Высота	9,2
Масса графита в кладке	1050 т
Количество каналов в кладке:	
Рабочих каналов с ураном	1124
Каналов аварийной защиты	18
Каналов управления	8
Количество урановых блоков в канале	74
Общее количество урановых блоков	83000
Общая масса загрузки урана	150 т
Температура воды на выходе из канала	85 – 90°C
Температура графита	220°C
Общий расход воды	2500 м ³ /час

Второй уран-графитовый реактор-наработчик плутония АВ-1 мощностью около 1000 МВт введён в строй на «Маяке» в 1950. Третий подобный реактор АВ-2 мощностью 300 МВт пущен в 1951. Позднее его мощность была увеличена до 1400 МВт. В 1952 запущен четвертый уран-графитовый реактор-наработчик плутония АВ-3 мощностью 1000 МВт. Всего на комбинате «Маяк» в разные годы были введены в эксплуатацию 10 реакторов разной модификации, 8 из которых остановлены до 1991.

Вторым предприятием, на котором были построены ПУРГ был Сибирский химический комбинат (СХК, г.Северск, Томской области). В 1955 году на Сибирском химическом комбинате был пущен новый, существенно более мощный промышленный реактор И-1 (ЭИ-2, Сибирская АЭС) с первоначальной мощностью в 300 МВт, которая со временем была увеличена в пять раз.

Реакторы типа АДЭ (электрическая мощность 1600 МВт, тепловая 1900 МВт) позволяли не только нарабатывать плутония, но и производить электроэнергию и тепло для городов Северск и Томск. Топливом служили цилиндрические ТВЭЛы на природном (необогащенном) уране в виде металла. В качестве материала для технологических каналов и оболочки урановых ТВЭЛов применялись сплавы на основе алюминия. Теплоноситель — вода, для продувки графитовых кладок использовался азот высокой чистоты.

Построенные затем реакторы серии АДЭ были предназначены для наработки плутония, выработки электроэнергии и теплоснабжения Северска и Томска. Реакторы были запущены, соответственно, в 1955, 1958, 1961, 1964, 1965. В настоящее время все они остановлены (последний – в 2008).

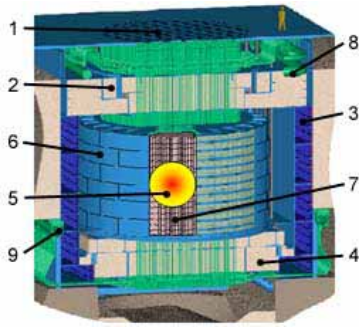


Рис. 216. Промышленный уран-графитовый реактор типа АДЭ. 1- Настил реактора, 2 - Верхняя защита, 3 - Боковая защита, 4 - Нижняя защита, 5 - Активная зона, 6 - Корпус реактора, 7 - Графитовая кладка, 8 - Трубопроводы, подводящие теплоноситель, 9 - Трубопроводы, отводящие теплоноситель

Третьим заводом, на котором построены реакторы по наработке плутония, был Красноярский горно-химический комбинат (КГХ, Железногорск, Красноярск-26). Первый уран-графитовый реактор АДЭ введен в эксплуатацию в 1958 (эксплуатировался 33 года), второй - в 1961 (эксплуатировался 35 лет). Эти реакторы работали в проточном режиме, со сбросом охлаждающей воды в реку Енисей. Проточные реакторы выведены из эксплуатации. Третий реактор, АДЭ-2 с замкнутым контуром, пущен в эксплуатацию в 1964. Тепло с этого атомного реактора используется для выработки электрической энергии и нагрева сетевой воды, которая с 1966 подается для горячего водоснабжения и отопления жилого массива, школ, больниц, промышленных предприятий Железногорска. Реактор АДЭ-2 вырабатывает 1 млрд киловатт-часов электроэнергии и 1 млн гигакалорий. Оружейный реактор АДЭ будет работать до 2010 года. И столько же лет будет продолжаться наработка оружейного плутония, правда, со сниженной на 20% мощностью.

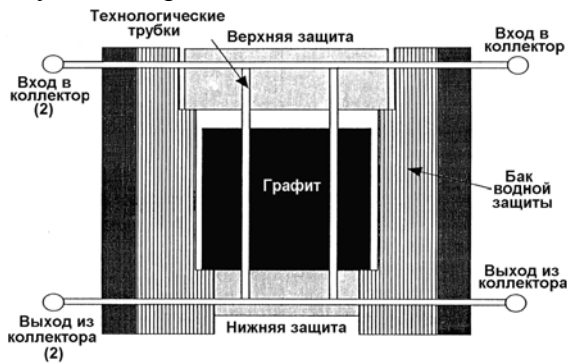


Рис. 217. Принципиальная схема реактора типа АДЭ.

В лучшие времена реакторы АДЭ-2, АДЭ-4 и АДЭ-5 вместе нарабатывали в год 1500 кг плутония.

В первых промышленных реакторах использовалась проточная схема охлаждения, когда вода забиралась из водоема, после очистки охлаждала активную зону и сбрасывалась для охлаждения в другую часть водоема. В 1950 были начаты исследования по возможности перехода на замкнутый контур охлаждения, что позволяет существенно сократить выход радиоактивности в окружающую среду. Такой двухконтурный уран-графитовый реактор ЭИ-2 был разработан в НИКИЭТ (НИИ-8), и с 1958 он действовал на СХК. Эта линия развития промышленных реакторов стала основной и была использована в новых реакторах типа АДЭ, которые были построены как на СХК, так и на Красноярском ГХК.

Существуют и промышленные реакторы на обычной воде. Пример - реактор «Руслан», пущенный на «Маяке» в 1985. Это реактор бассейнового типа, в котором теплоносителем и замедлителем одновременно является обычная (лёгкая) вода высокой степени очистки (бидистиллят). Отвод тепла осуществляется по двухконтурной схеме. Реактор используется для наработки плутония и радиоактивных изотопов. Работает в режиме кампаний. По окончании каждой кампании производится перегрузка топлива, а в течение кампании делается несколько остановок для перегрузки поглотителей и выполнения ремонтных работ.

Наработка плутония первоначально проводилась на уран-графитовых реакторах, но впоследствии к ним подключились мощные реакторы на тяжёлой воде.

В 1944 осуществлён пуск первого ядерного реактора на природном уране с тяжелой водой в качестве замедлителя (Аргоннская национальная лаборатория. США). В 1949 осуществлён пуск первого советского тяжеловодного реактора (А.И.Алиханов). В 1951 на «Маяке» были пущен промышленный тяжеловодный реактор ОК-180. Подобные реакторы использовались сначала для наработки плутония для атомных зарядов, потом одновременно плутония и трития – одного из компонентов водородной бомбы, а в настоящее время с их помощью производят широкую номенклатуру радиоактивных изотопов, легирование кремния и т.п.

В СССР первый реактор на тяжёлой воде ДК - дейтонный (тяжеловодный) котёл (реактор) был пущен 26.04.1949 в Лаборатории № 3 (теперь Институт теоретической и экспериментальной физики) под руководством академика А.И.Алиханова. Первый на евразийском континенте тяжеловодный реактор содержал 2,5 т металлического урана и 4 т тяжёлой воды. Первоначально реактор работал на мощности 500 кВт, в 1957 его мощность повышена до 2,5 МВт. На реакторе выполнено большое число измерений физических характеристик тяжеловодных систем, которые были использованы при проектировании промышленных тяжеловодных реакторов. Остановлен в 1986.

Преимущество тяжёлой воды заключается в том, что она быстрее замедляет нейтроны (то есть для замедления необходимо меньше замедлителя), а замедлившиеся нейтроны реже бесполезно поглощаются, чем в графите. Это приводит к тому, что размеры ДК значительно меньше размеров графитового котла.

Важна и возможность наработки делящегося урана-233 из тория, что значительно расширяет ресурсную базу атомного оружия. Недостаток – трудности получения тяжёлой воды (обычную воду следует обогатить в 6000 раз). В 1945–1948 построены цеха и установки по производству тяжёлой воды на Чирчикском электрохимическом комбинате, Днепродзержинском, Горловском, Березниковском и Кировоканском азотно-туковых заводах, Богословском алюминиевом заводе, Норильском комбинате.

Два реактора на тяжёлой воде, предназначенные для одновременной наработки плутония и трития, были пущены на «Маяке». Реактор ОК-180 представлял собой первый в стране промышленный тяжеловодный реактор, предназначенный для получения плутония и ряда изотопов. Топливо – природный уран, тяжёлая вода как замедлитель и теплоноситель. Строительство реактора начато 6.06.1949, закончено 23.09.1951. Основной трудностью при монтаже было обеспечение необходимой плотности коммуникаций и оборудования. Реактор с обслуживающими системами размещён в здании, имеющем подземное исполнение с относительно небольшим заглублением. Основным узлом реактора являлся герметичный корпус из алюминиевого сплава диаметром 2,8 м и высотой 3,4 м с верхней защитной крышкой, через которую производилась установка и извлечение технологических каналов, а также их загрузка рабочими блоками. Выгрузка рабочих блоков осуществлялась вниз с последующей их передачей в транспортную галерею для выдержки перед отправкой на радиохимический завод. Охлаждение рабочих блоков осуществлялось тяжёлой водой, циркулирующей по замкнутому контуру. Нагретая тяжёлая вода охлаждалась в теплообменниках простой водой (дистиллятом) второго контура, который, в свою очередь, отдавал своё тепло озёрной воде. Таким образом, теплопередающая система реактора ОК-180 состояла из трёх контуров: двух замкнутых и одного разомкнутого, исключая попадание радиоактивности в озеро.

Особенности реактора ОК-180 по сравнению с ПУРГ заключались в том, что: общая загрузка урана составила 14,4 т против 115-120 т в реакторе «А» при той же мощности. Вследствие этого теплонапряжённость металла в ОК равна 8,3 тыс. кВт-т, что в 5,5 раза выше, чем в агрегате „А“; теплосъём с 1 кв.м поверхности блока равен 1000000 калорий, что значительно выше удельного теплосъёма, принятого в реакторной технике. В тяжеловодном реакторе можно более глубоко вырабатывать уран-235 из природного урана, тем самым удельный расход урана на тонну выпускаемой продукции будет меньшим, чем в агрегате типа „А“. Реактор ОК способен работать на отработанном топливе реактора „А“. ОК обеспечивает возможность работы по получению урана-233 или иттрия при работе на обогащённом уране. В режиме производства плутония реактор эксплуатировался до 1953, затем был переведён в ториевый режим для накопления урана-233 с загрузкой блоками 2%-го обогащения и ториевыми блоками, а потом перешёл на наработку трития. Остановлен в 1965.

Реактор ОК-190 представлял собой развитие реактора ОК-180 (его диаметр и высота корпуса были на 0,5 м больше). Строительство реактора ОК-190 было начато 6.10.1953 и закончено 29.10.1955. Он был размещён в подземном здании, примыкавшем к зданию реактора ОК-180, что удешевляло их эксплуатацию за

счёт использования общих вспомогательных систем. Работал до 1965 в режиме накопления плутония, трития и различных изотопов.

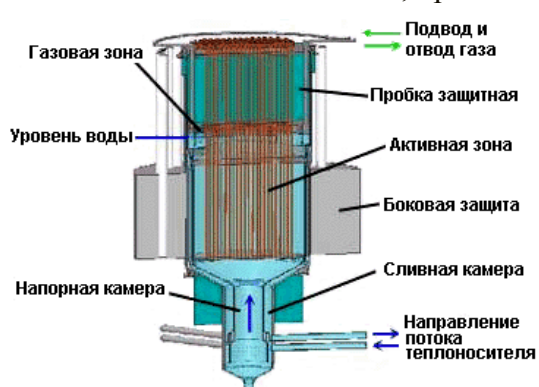


Рис. 218. Схема тяжеловодного реактора «Людмила».

Третий реактор ОК-190М пущен в апреле 1966. Параметры этого реактора позволяли кроме плутония получать различные радиоактивные изотопы, используемые в народном хозяйстве и идущие на экспорт. Остановлен 16.04.86.

Реактор «Людмила» был очередным тяжеловодным реактором с двухконтурной схемой охлаждения. Пущен 31.12.1967.

Подбором оптимальной величины "pH" удалось снизить температуру оболочки блоков, что позволило превысить проектный уровень мощности более чем на 15% без превышения регламентированных параметров. В отличие от своих предшественников, реактор имеет стальной корпус, который работает до сих пор без замечаний.



Рис. 219. Пульт управления реактора «Людмила».

В конце 20-го века в России на различных стадиях жизненного цикла находилось 18 промышленных реакторов, размещенных на трех предприятиях ЯТЦ Минатома (13 реакторов в стадии снятия с эксплуатации и пять эксплуатируется). Среди них: на СХК г. Северска реакторы И-1, ЭИ-2, АДЭ-3 в стадии снятия с эксплуатации. реакторы – АДЭ-4 (1964) и АДЭ-5 (1965) в эксплуатации (производство

электроэнергии и тепла); на ГХК г. Железногорска реакторы АД и АДЭ-1 в стадии снятия с эксплуатации. Реактор АДЭ-2 в эксплуатации (1964) (производство электроэнергии и тепла); на ПО «Маяк» г. Озерска реакторы А, АВ-1, АВ-2, АВ-3, АИ, ОК-180, ОК-190 и ОК-190М в стадии снятия с эксплуатации. Реакторы Р-1 (1979 г.) и ЛФ-2 (1988 г.) в эксплуатации. После 2008 в работе оставались два промышленных реактора – в ГХК и Маяке.

В США венгерским ученым Л.Сцилардом в январе 1943 была высказана идея о расширенном воспроизводстве ядерного горючего. Первый промышленный бридер - экспериментальный реактор 1 (**тепловые нейтроны**, тепловая мощность 0,2 МВт) был введен в действие 20.12.1951 в ядерном центре в Айдахо, США. Более перспективными оказались бридеры на **быстрых нейтронах**, обеспечивающие превращение «балластного» урана-238 (делящегося под действием только быстрых нейтронов) в уран-235, способному к делению нейтронами любых энергий). С 1949 в СССР под руководством А.И.Лейпунского велась исследовательская работа по созданию реакторов на быстрых нейтронах. Быстрый реактор введен в эксплуатацию в г.Обнинске в 1955. В 1956 началось сооружение 65 МВт демонстрационного реактора-бридера «Ферми-1» (г.Детройт, США). Первый промышленный бридер БН-350 был построен на берегу Каспийского моря (г. Шевченко) для снабжения энергией установки опреснения воды.

С середины 1949 в России начался период интенсивной работы по созданию водородной бомбы. Теоретические основы термоядерного оружия разрабатывались практически одновременно с работой над первой советской атомной бомбой. Проработки научных коллективов показали, что именно тритий является наиболее энергетически эффективной «взрывчаткой» для этого вида оружия. Первая водородная бомба («слойка» Сахарова) РДС-6 требовала такие материалы как тритий, литий-6, дейтерид лития, тритид урана.

С целью промышленной наработки трития, на ПО «Маяк» был построен (1951) уран-графитовый реактор на обогащенном топливе «АИ» (реактор «А изотопный») мощностью 40 МВт. Топливо: уран-магниева керамика, обогащение урана 2%, охладитель – вода. Для улучшения теплотехнических характеристик реактора, это топливо вскоре было заменено на интерметаллид, содержащий 10%-й диоксид урана, обогащенный до 80 - 90%. Главной целью реактора «АИ» на первом этапе его эксплуатации являлось производства трития для термоядерного оружия. В периферийную часть активной зоны загружались сырьевые блоки с солью лития (Li_2SO_4). Сырьевые блоки также загружались в каналы с обогащенным топливом сверху и снизу основной загрузки. Это было сделано для того, чтобы максимально использовать нейтроны, рождавшиеся в центральной зоне, т. е. нейтроны утечки. В реакторе имела центральная часть активной зоны, которая являлась источником нейтронов, и периферийная зона, в которую устанавливались каналы с сырьевыми блоками (частокол) для улавливания нейтронов утечки и эффективного накопления трития.

В России помимо реактора АИ тритий нарабатывали на реакторе АВ-3, а затем - на тяжеловодных реакторах (реактор ОК-180, Людмила и др.) и на легководном реакторе Руслан.

Замечание. В США тритий сначала нарабатывали на уран-графитовых реакторах в Ханфорде, но затем перешли на тяжеловодные реакторы.

14.2. Радиохимическое производство

Радиохимическое производство (и сопровождающие его методы радиохимического анализа и радиометрического контроля) – важная часть ядерной индустрии. Методами радиохимии осуществляется добыча природного ядерного топлива, синтез искусственного топлива и компонентов атомного оружия.

После открытия плутония и синтеза нескольких его изотопов (Г.Сиборг А. Валь, Дж. Кеннеди, Э. Сегре), и после обнаружения возможности деления нейтронами любых энергий (причём с большим сечением и с большим выходом нейтронов, чем ^{235}U , что обещало существенно меньшую критическую массу), создание ядерного оружия пошло по двум независимым направлениям: наработка оружейного (высокообогащенного по урану-235) урана и наработка плутония-239. Обе задачи были решены радиохимиками в содружестве с физиками – ядерщиками.

После создания методов разделения изотопов и организации производства обогащенного по ^{235}U урана, тяжёлой воды и трития, усилия радиохимиков были направлены на разработку оптимального уранового топлива для промышленных реакторов и мишеней для производства ^{239}Pu из ^{238}U и ^{233}U из ^{232}Th . Что касается топлива промышленных реакторов, то поскольку использование природного, необогащенного урана требовало высокой концентрации урана в элементарной ячейке, основное топливо могло быть только чистым металлом. С развитием обогатительных техник, реакторы стали переводиться на уран, обогащенный до 5% ^{235}U , используемый теперь в топливе в виде оксидов, интерметаллидов или других соединений. Это позволило создать высокопоточные реакторы, улучшить управляемость реактора, повысить химическую стойкость топлива. Урановые мишени также стали изготавливать из обогащенного (до 90%, см. **Рис. 220**) урана, что резко повысило плотность нейтронов на ^{238}U . В отличие от топлива урановая мишень должна быть легко растворимой в кислотах и щелочах.

Облучение урановой мишени интенсивными потоками нейтронов поставило перед радиохимиками такие задачи, как выделение, концентрирование и очистка оружейного урана, оружейного плутония и нептуния. При этом важно, чтобы все продукты имели требуемый изотопный состав.

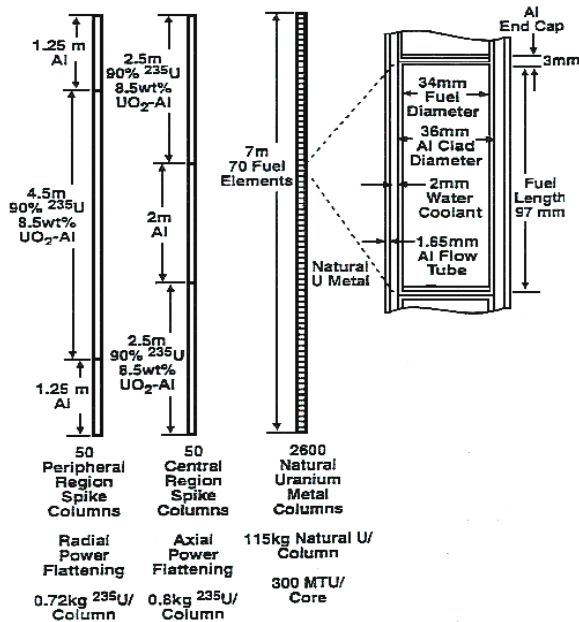


Рис. 220. Схема загрузки каналов промышленного уран-графитового реактора типа АДЭ.

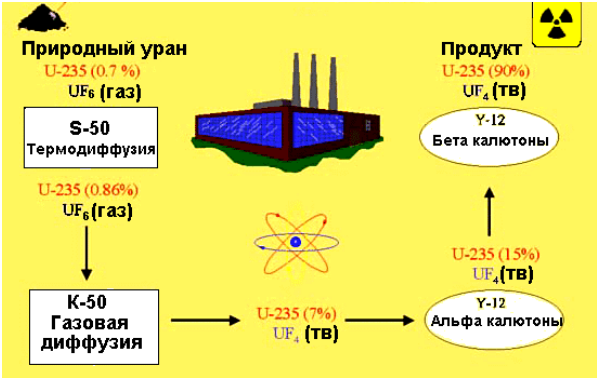


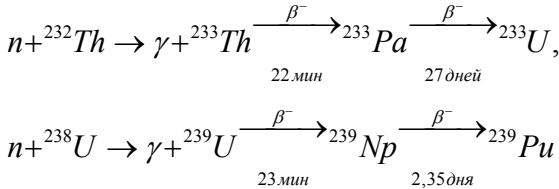
Рис. 221. Схема производства оружейного урана Ок-Зидж – 1944 – 45 гг

Основные процессы, происходящие в мишенях, облучаемых интенсивными потоками нейтронов в промышленных реакторах, направлены на превращение «сырьевых» нуклидов, в «оружейные» (в ядерной энергетике последние называются «топливными», поскольку они способны делиться нейтронами любых энергий). В Табл. 53 приведены характеристики наиболее распространенных тяжелых нуклидов, способных делиться под действием нейтронов.

Табл. 53.

Нуклид	²³² Th	²³³ U	²³⁵ U	²³⁸ U	²³⁹ Pu
Промежуточное ядро	²³³ Th	²³⁴ U	²³⁶ U	²³⁹ U	²⁴⁰ Pu
Энергетический барье, МэВ	5,9	5,5	5,75	5,85	5,5
Энергия связи нейтрона, МэВ	5,07	6,77	6,4	4,76	6,38

Нуклиды ²³³U, ²³⁵U и ²³⁹Pu являются топливными нуклидами, а ²³²Th и ²³⁸U – сырьевыми. Переработка сырьевых нуклидов в топливные основана на реакции радиационного захвата нейтрона:



В то время как оружейные нуклиды в тепловой области имеют сечения ~1000 барн, а сырьевые вообще не делятся, в быстрой области сырьевые нуклиды имеют на один – два порядков меньшее сечение.

В годы войны в США производство оружейного урана шло по схеме, представленной на Рис. 221. Урановая руда, перерабатывалась сначала в жёлтый кэк (смешанный оксид урана), затем в газообразный UF₆, предварительно обогащалась ²³⁵U на термодиффузионном сепараторе (0,7% до 0,86%), потом (более сильно) на диффузионных мембранных колоннах (до 7%) и, наконец, поступала на магнитные сепараторы (масс-спектрометры – калютроны). Калютроны были разбиты на две линии: первая (альфа-калютроны) вела обогащение до 15% (на выходе был твёрдый UF₄, вторая (бета-калютроны) – выдавала готовую продукцию – твёрдый UF₄ (90% ²³⁵U), который шёл на изготовление металлического урана оружейного качества.

Второе направление радиохимической промышленности – производство оружейного плутония.

При наработке реакторного плутония оружейного качества возникло две проблемы. Первая из них заключалась в выборе оптимального времени облучения урана. Дело в том, что составляющий основную часть естественного урана изотоп ^{238}U захватывает нейтроны, образуя ^{239}Pu , тогда как ^{235}U поддерживает цепную реакцию деления в реакторе. Поскольку для образования тяжелых изотопов плутония необходим дополнительный захват нейтронов, то их количество в уране растёт медленнее, чем количество ^{239}Pu . Уран, облучённый в реакторе короткое время, содержит небольшое количество ^{239}Pu , зато – более чистого, чем при длительных выдержках, так как вредные тяжёлые изотопы не успели накопиться. Однако, ^{239}Pu сам подвержен делению, поэтому при увеличении его концентрации в реакторе, скорость его трансмутации возрастает. Поэтому уран надо извлекать из реактора максимум через несколько дней облучения.



Рис. 222. Здание радиохимического завода (технология Королева Мэри, США).

Второй проблемой является количественное отделение небольших количеств плутония от больших количеств продуктов деления и непрореагировавшего урана. Содержание радиоактивных продуктов деления ^{235}U нужно уменьшить до концентрации менее одной части на 10^7 частей плутония. Эта стадия необходима для уменьшения интенсивности γ -радиации, исходящей от продуктов деления, что должно способствовать

более безопасному обращению с плутонием, а также для удаления примесей, активно поглощающих нейтроны.

В 1960-ых основной технологией переработки облучённого в промышленном реакторе с целью наработки оружейного плутония (а в последствии – урана, годного к оружейному использованию) стал ПРЕКС-процесс (PUREX -plutonium/uranium/recovery/extraction). Этот процесс позволяет извлекать из облучённого урана плутоний, уран, нептуний и другие элементы путём непрерывной экстракции органическими растворителями. После растворения в азотной кислоте, нитраты плутония и урана переходят в органическую фазу, тогда как продукты деления удаляются с водной фазой.

Более подробно радиохимические методики переработки облучённого урана мы рассмотрим позднее в главах, посвящённых переработке отработанного ядерного топлива энергетических реакторов.

Как уже упоминалось, первый советский промышленный реактор «А» для наработки плутония на комбинате «Маяк» был пущен в 1948. Одновременно был построен и подготовлен к эксплуатации радиохимический завод «Б» для выделения плутония с высокой степенью химической чистоты (свыше 99%). Добытый и переработанный природный уран, помещенный в оболочку из алюминия (урановые «блочки»), загружали в активную зону реактора-наработчика. После образования в урановых «блочках» достаточного количества плутония они выгружались из активной зоны, и некоторое время выдерживались в специальных емкостях под слоем воды (для снижения уровня радиоактивности), а затем поступали для переработки на радиохимический завод «Б». Технология выделения оружейного плутония предусматривала растворение урановых блочков в азотной кислоте. Затем по висмут-фосфатному методу (см. наш обзор ПЛУТОНИЙ) выделялся химически чистый ^{239}Pu , пригодный для военных целей. В основу технологии очистки его от примесей и продуктов деления положен окислительно-восстановительный процесс ацетатного осаждения уранил-триацетата урана. В ходе реакции использовались марганцевая кислота, азотнокислая ртуть, бихромат калия, бисульфит натрия, фтор. Технология требовала большого количества воды, которая в ходе производства насыщалась радиоактивными элементами и вредными химическими веществами. Из 1 т урановых блочков выделялось 100 г плутония и 115 г радиоактивных продуктов деления урана. Неиспользованный уран тщательно очищали от следов плутония и высокоактивных продуктов деления. Из этого урана производился другой вид ядерной взрывчатки — высокообогащенный ^{235}U . С этой целью в поселке Верхне-Нейвинском на Среднем Урале был построен специальный завод (комбинат № 813). Полученный на заводе Б концентрированный раствор плутония подвергался затем дополнительной очистке, чтобы уменьшить его β - и γ -излучение. После чего он поступал на завод «В», где из него получали металлический плутоний, пригодный для изготовления сердечников атомных бомб.

14.3 Радиохимические заводы СССР (России)

В СССР было организовано несколько крупных производств, на которых были задействованы радиохимические технологии. Ниже перечислены некоторые заводы по производству делящихся материалов в историческом контексте.

Производственное объединение "Маяк" (Комбинат №817) пущен в городе Челябинск-40 (Озерск) в 1948. В состав комбината входили первый промышленный реактор для наработки плутония (объект "А"), радиохимический завод по переработке ОЯТ и выделению плутония (завод "Б") и завод по производству металлического плутония (завод "В"). Всего на комбинате пущено 10 реакторов, на которых велась наработка оружейного плутония (в частности для испытания первой атомной бомбы РДС) и трития для первых образцов водородных бомб.

Радиохимический завод "Б" на ПО «Маяк», пущен в эксплуатацию в 1948. В 1952 было принято решение о строительстве дублирующего радиохимического предприятия - завода "ДБ", первая очередь которого пущена в 1959. В связи с тем, что радиохимические заводы страны обеспечивали необходимый объем потребностей в переработке ОЯТ промышленных реакторов, то встал вопрос о реконструкции завода "Б". В качестве нового вида работ предприятия была определена переработка ОЯТ ядерных реакторов АЭС и энергетических установок флота. Новый завод РТ-1, созданный на базе завода "Б", вступил в действие в 1977. В 1987 на заводе пущен комплекс отверждения и остекловывания жидких высокоактивных отходов.

В 1949 году начал действовать химико-металлургический завод "В" по производству высокочистого оружейного плутония. На этом же заводе выпускались необходимые детали из плутония, а также из высокообогащенного урана.

Сибирский химический комбинат – СХК начался строиться в городе Томск-7 (Северск) 1949. На комбинате должны производились работы по получению основных ядерных оружейных материалов, включая: наработку плутония в промышленных ядерных реакторах; получение диоксида плутония и металлического плутония; получение гексафторида урана и производство обогащения урана по изотопу ^{235}U ; получение металлического обогащенного урана; производство деталей из оружейного плутония и оружейного урана. Для выполнения этих работ на комбинате были построены пять промышленных ядерных реакторов, завод по производству гексафторида урана (1954), завод по обогащению урана методом газовой диффузии (1953), радиохимический завод для переработки ОЯТ и получения чистых соединений плутония и урана (1961), химико-металлургический завод для получения металлических заготовок из плутония и урана и изготовления из них деталей (1961). На территории СХК действует специальная система обращения с радиоактивными отходами. За время работы комбината его основное производство неоднократно модернизировалось. Так, например, была существенно увеличена мощность промышленных ядерных реакторов, завод по обогащению урана перешел на центрифужную технологию, были введены новые технологии выделения плутония. Производство высокообогащенного урана прекращено в 1988, и завод по обогащению урана сейчас используется для производства низкообогащенного урана, необходимого для ядерного топлива АЭС.

Красноярский горно-химический комбинат КГХК (Комбинат №815) в городе Красноярск-26 (Железногорск) начался строиться в 1950. Основная задача комбината - наработка оружейного плутония в промышленных реакторах и его выделение на радиохимическом заводе. Особенность КГХК - размещение его основных производств глубоко под землей в скальных породах, что диктовалось необходимостью создания производства ядерных материалов, способного сохраниться в условиях ядерной войны. В состав комбината входили: реакторное производство на базе трех промышленных реакторов, радиохимический завод по выделению плутония и урана и металлургический завод по производству металлического плутония. За время работы комбината мощность его ядерных реакторов была увеличена в 2,2 раза. Была модернизирована и технология выделения плутония. Сейчас идёт строительство завода РТ-2 для временного хранения и радиохимической переработки ОЯТ реакторов ВВЭР-1000.

Уральский электрохимический комбинат – УЭХК (Комбинат №813) создан в 1949 в г. Свердловск-44 (Новоуральск). Это - первое промышленное предприятие по разделению изотопов урана газодиффузионным методом (Завод «Д-1»). Затем были построены заводы Д2-Д5, что позволило увеличить выход продукции в 100 раз. В 1955 году было принято решение о создании на комбинате участка с разделением изотопов урана газовыми центрифугами, которые изготавливались здесь же на специальном заводе (с 1961). В 1964 на УЭХК построен первый в мире крупный завод центрифужного обогащения урана. Опыт его эксплуатации подтвердил технологические преимущества этого метода, его экономичность и надежность. В 1966 была начата последовательная замена газодиффузионной технологии обогащения центрифужной технологией. С 1988 производство оружейного урана прекратилось и обогатительное производство было переориентировано на производство низкообогащенного урана. В 1994 введено в действие производство по разобогащению оружейного урана.

Ангарский электролизный химический комбинат (г. Ангарск) пущен в 1954 Комбинат представлял собой комплекс заводов по получению гексафторида урана и газодиффузионному способу его обогащения (завод "Д-8", 1957). В период с 1962 по 1985 производилась и модернизация завода по производству гексафторида урана, который стал в середине 80-х годов крупнейшим производителем этого продукта в мире. В конце 80-х

годов на АЭХК были начаты работы по освоению технологии обогащения урана центрифужным методом (1991).

Красноярский электрохимический завод (ЭХЗ) по обогащению урана в г.Красноярск-45 начал строиться в 1956, вступил в действие в 1962. Основная задача - производство высокообогащенного урана для оружейных целей. Использовался газодиффузионный метод разделения изотопов урана. В 1988 производство оружейного урана было прекращено, и комбинат полностью переориентировался на производство низкообогащенного урана для атомной энергетики. С 1990 обогащение урана на ЭХЗ производится с помощью высокоэффективных и экономичных газовых центрифуг. Важным направлением работ комбината является производство широкого спектра стабильных и радиоактивных изотопов различных элементов, разработка оборудования на основе центробежной технологии.

Кирово-Чепецкий химический комбинат (завод №752, г.Кирово-Чепецк) предназначался для выпуска продукции на основе хлора и фтора, прежде всего гексафторида урана (1950). В 1952 в связи с началом программы создания термоядерного оружия на заводе было начато производство обогащенного лития. Другим направлением работ комбината явилось создание производства органических соединений, которые получили широкое распространение при создании различных видов гражданской (медицинской) и военной продукции (в том числе - средств защиты растений (гербициды) и минеральных удобрений).

Новосибирский завод химических концентратов (НЗХК, завод №80) начал строиться в 1948. Назначение - производство ядерного топлива для ядерных реакторов. Сначала он производил ядерное топливо на основе природного урана, которое использовалось в промышленных реакторах для наработки плутония. На заводе существовал полный технологический цикл от переработки уранового сырья до выпуска ТВЭЛов. В 60-х годов завод начал производство нового вида продукции - ТВЭЛов для исследовательских ядерных реакторов. Важным направлением деятельности завода стало создание производства ТВЭЛов и ТВС для реакторов ВВЭР-1000, в том числе для первого реактора этого типа на Нововоронежской АЭС.

Машиностроительный завод (г. Электросталь) В 1945 г. завод No. 12 Наркомата боеприпасов перепрофилировался в химико-металлургический завод для решения задач атомной программы и, прежде всего, выпуска блоков из металлического урана. В 1945-49 год на заводе были освоены переработка уранового сырья, получение металлического урана и выпуск на его основе блоков для первых ядерных реакторов. В 1953 году завод начал производство ТВЭЛов для первой АЭС, а затем для других видов ядерных энергетических реакторов, исследовательских реакторов и ядерных энергетических установок. В 1954 году завод начал работы по созданию производства обогащенного лития. В конце 40-х годов завод освоил производство фильтров для газодиффузионных машин. В начале 60-х годов было освоено производство феррито-бариевых магнитов для центрифуг - основы нового промышленного способа разделения изотопов урана.

Чепецкий механический завод создан на базе завода №544 (г. Глазов) в 1946 с целью производства металлического урана для ядерных реакторов. Первый металлический уран на заводе получен в 1948. В связи с переработкой рудного сырья на заводе было освоено получение концентратов радия и протактиния. В номенклатуру продукции завода в 60-е годы входили: слитки из металлического урана, тетрафторид урана, диоксид урана, ТВЭЛы, продукция из обедненного урана. На заводе созданы производства металлического кальция высокой чистоты, необходимой компоненты для выпуска основной продукции, металлического циркония и сплавов на его основе, а в конце 60-х годов - циркониевых труб и другой циркониевой продукции энергетических ядерных реакторов.

Одновременно с созданием в СССР промышленности по производству делящихся материалов, решалась проблема серийного изготовления атомных боеприпасов. Первый институт по проектированию атомной бомбы (руководитель Ю.Б.Харитон) и заводы по её производству начали строиться в 1946 на территории разорённого монастыря Серафима Саровского недалеко от г. Арзамас. Лаборатория «В», потом КБ-11, сейчас ГНЦ РФ «Физико-энергетический институт».

Электромеханический завод «Авангард». В 1949 началось строительство серийного производства атомных бомб на территории зоны КБ-11 (Арзамас-16, г.Саров, ныне КБ-11 называется РФЯЦ-ВНИИЭФ)), в была изготовлена первая атомная бомба. Предприятие получило условное обозначение «Ремонтный цех объекта №550» или «Ремонтный цех Приволжской конторы Главгорстроя СССР». До ввода в действие первого серийного завода изготовление и создание ядерных боезапасов производилось заводами No. 1 и No. 2 КБ-11. Основные производственные здания сданы в эксплуатацию в 1951 г. В течение последующих 6 лет завод находился в составе КБ-11 и именовался «Союзный завод №551», для внутреннего пользования использовалось название «Завод №3». В 1966 Завод №551 стал называться электромеханическим заводом "Авангард" (ЭМЗ "Авангард"). Завод обеспечил Советскую Армию и Флот ядерным оружием, в частности, он начал выпускать 20 бомб типа РДС-1 в год. В 1951 первые три серийные атомные бомбы типа РДС-1 "вышли" с завода. Вскоре был создан ряд производств такого рода в различных регионах страны, с большим территориальным разбросом - Урал (Свердловская и Челябинская области) и центр России (г. Пенза). После

образования в 1953 Министерства среднего машиностроения СССР, были построены новые предприятия, ряд заводов переданы из других отраслей промышленности: с 1949 года - завод 48 (ПО "Молния"); с 1949 - объект 551 (ЭМЗ "Авангард"); с 1950 - комбинат «Электрохимприбор»; с 1955 - Приборостроительный завод (Приборостроительный завод, Трехгорный); с 1956 - Пензенский приборостроительный завод (ПО «Старт»); с 1957 - Новосибирский приборостроительный завод (ПО «Север»). Ученые и разработчики ядерного оружия обеспечили разработку ядерных боеприпасов для всех родов войск, а серийное производство обеспечило их изготовление в необходимых количествах. В 1966 в 3 раза увеличены объемы производства специзделий. В начале 80-х годов СССР догнал и перегнал США по количеству ядерных боеприпасов. Расширение номенклатуры и увеличение количества выпускаемых ядерных боеприпасов потребовали расширения сборочного производства. В 1954 было принято решение о начале строительства приборостроительного завода в Пензе-19, специализирующегося на выпуске электромеханических, электронных и радиотехнических узлов ядерного оружия. Необходимая для широкомасштабного производства ядерных боеприпасов и производственная база была создана в Уральском регионе и Сибири (Челябинске-70, Свердловске-45, Златоусте-36, Новосибирске). В конце 50-х годов был расширен завод №48 в Москве (ПО «Молния»), занимавшийся производством баллистических корпусов и блоков автоматики.

15. ЯДЕРНОЕ ОРУЖИЕ

15.1 Деление урана

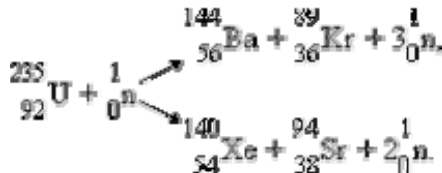
15.1.1 Деление атомных ядер

Деление ядер – процесс, при котором из одного атомного ядра возникают два (реже 3 или 4) ядра – осколка, близких по массе. Этот процесс энергетически выгоден для всех бета-стабильных ядер с массовым числом $A > 100$.

Спонтанное (самопроизвольное) деление – радиоактивный распад, при котором ядро расщепляется без всякого внешнего вмешательства, т.е. без привнесения энергии. Как и любой другой вид радиоактивного распада, спонтанное деление характеризуется периодом полураспада (периодом деления).

Индукированное (вынужденное) деление ядер – деление после слабого возбуждения атомного ядра. Этот вид деления представляет собой один из видов распада находящихся в возбужденном состоянии ядер, т.е. один из видов выделения энергии составным ядром.

Примером индукированного деления является реакция деления урана, которое может осуществляться по нескольким каналам



и сопровождается интенсивным тепловыделением.

Деление ядер обнаружено в 1939, когда О.Ган и Ф.Штрассман однозначно доказали, что в результате взаимодействия нейтронов с ядрами урана появляются радиоактивные ядра с массами и зарядами примерно вдвое меньшими, чем масса и заряд урана. В том же году Л.Майтнер и О.Фриш для обозначения этого процесса ввели термин «деление ядер» и отметили, что при этом выделяется огромная энергия, а Ф.Жолио-

Кюри и одновременно Э.Ферми обнаружили, что при делении происходит испускание нескольких нейтронов. Это послужило основой для выдвижения идеи самоподдерживающейся ядерной цепной реакции деления и использования деления ядер в качестве источника энергии.

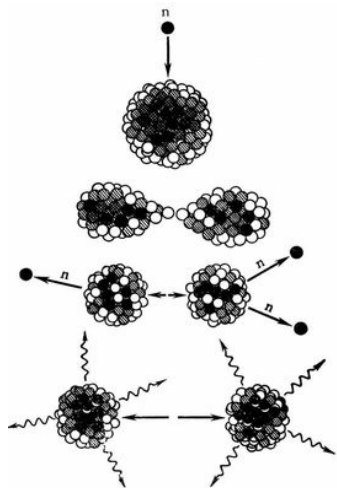


Рис. 223. Иллюстрация процесса деления ядра в рамках капельной модели.

Деление ядер под действием тепловых нейтронов возможно только для четно-нечетных или нечетно-нечетных ядер с $Z > 90$. ${}^{235}\text{U}$ способен к делению под действием **нейтронов** любых энергий, в том числе – тепловых. Реакции деления других тяжелых нуклидов имеют барьер; например, для деления ${}^{238}\text{U}$ и ${}^{232}\text{Th}$ необходимы нейтроны с энергией выше 1 МэВ. Большинство элементов, более тяжелых, чем висмут, делятся под воздействием **протонов**, если энергия протонов достаточно велика, чтобы преодолеть кулоновское отталкивание ядра. Ядра с $Z < 90$ делятся под действием нейтронов только вынужденным способом, причем энергия возбуждения, необходимая для деления, растет с уменьшением параметра деления Z^2/A . Вынужденное деление происходит практически мгновенно ($\tau = 10^{-14}$ сек). Способностью делиться и участвовать в цепной реакции деления обладают ${}^{235}\text{U}$, ${}^{233}\text{U}$, ${}^{239}\text{Pu}$, ${}^{241}\text{Pu}$ и некоторые другие нуклиды трансурановых элементов. Нечётные изотопы урана и плутония делятся нейтронами любой энергии, чётные (${}^{238}\text{U}$, ${}^{240}\text{Pu}$) имеют энергетический порог, слабо делятся в спектре нейтронов деления и совсем не делятся, если нейтроны замедлены.

Деление ядер урана сопровождается выделением энергии около 200 МэВ, или 1 МэВ на нуклон.

Пример. Пусть, например, ядро урана ${}^{238}\text{U}$ делится на два одинаковых ядра с массовыми числами 119. У этих ядер удельная энергия связи порядка 8,5 МэВ/нуклон. Удельная энергия связи ядра урана 7,6 МэВ/нуклон. Следовательно, при делении ядра урана выделяется энергия, равная 0,9 МэВ/нуклон или более 200 МэВ на один атом урана.

При делении ядра на два осколка изменяются поверхностная энергия $E_{\text{п}} = a_2 A^{2/3}$ и кулоновская энергия $E_{\text{к}} = a_3 Z^2 / A^{1/3}$, причем поверхностная энергия увеличивается, а кулоновская энергия уменьшается. Деление возможно в том случае, когда энергия, высвобождающаяся при делении $E > 0$.

$$E \approx a_3 \frac{Z_1^2}{A_1^{1/3}} 0,37 - a_2 A_1^{2/3} 0,26 > 0.$$

Здесь $A_1 = A/2$, $Z_1 = Z/2$. Деление энергетически выгодно, если $Z^2/A > 17$. Величина Z^2/A называется параметром делимости. Энергия E , освобождающаяся при делении, растет с увеличением Z^2/A .

При большой энергии возбуждения потенциальная энергия ядра ведёт себя подобно энергии деформации равномерно заряженной капли. Чтобы ядру разделиться, т.е. приобрести форму, предшествующую разрыву, оно должно преодолеть энергетический барьер, называемый барьером деления.

Эту энергию в случае вынужденного деления ядро получает извне, например, при захвате нейтрона. В случае спонтанного деления происходит просачивание через барьер (туннельный эффект).

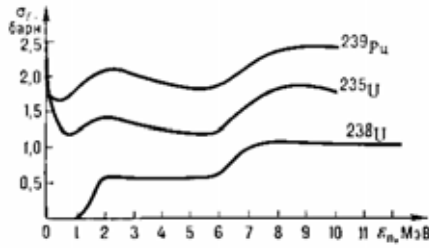


Рис. 224. Зависимость сечения деления ядер от энергии налетающих нейтронов.

Деление ядер нейтронами конкурирует с другими ядерными реакциями под действием нейтронов. Вероятность вынужденного деления определяется отношением сечения деления σ_f к полному сечению захвата нейтрона σ . Вероятность вынужденного деления зависит от энергии возбуждения образующегося составного ядра, которая пропорциональна энергии налетающей частицы. Эта зависимость имеет пороговый характер, причём для чётно-чётного ядра ^{238}U порог превышает на 1 МэВ энергию связи нейтрона в ядре, а для чётно-нечётных ядер ^{235}U и ^{239}Pu порог деления примерно совпадает с энергией связи нейтрона. Это приводит к большому сечению деления ^{235}U и ^{239}Pu при малой кинетической энергии бомбардирующих нейтронов (**Рис. 224**), что используется в ядерных реакторах на тепловых нейтронах.

Вероятность ядерной реакции характеризуют **эффективным** поперечным **сечением** или просто сечением, σ .

$$\sigma = n/n_0 N,$$

где n -число ядерных реакций в 1 времени; n_0 -поток бомбардирующих ядерных частиц в 1 времени; N -число ядер на 1 см^2 мишени. Сечение выражают в единицах – барнах.

Барн (сокращение: б, бн) - в ядерной физике единица для измерения эффективного поперечного сечения ядерных реакций. Имеет размерность площади, 1 барн численно равен $10^{-28} \text{ м}^2 = 10^{-24} \text{ см}^2 = 10 \text{ Фм}^2$ (примерный размер атомного ядра).

Захват ядром нейтрона приводит к возбуждению ядра, и, если энергия возбуждения достаточна, происходит деление. Величина сечения деления $\sigma_{\text{дел}}$ всегда меньше величины сечения захвата $\sigma_{\text{захв}}$, так как существуют другие каналы распада возбужденных ядер.

Эффективное сечение деления ядер нейтронами может быть записано в следующем виде:

$$\sigma_{\text{дел}} = \sigma_{\text{захв}} \frac{\Gamma_{\text{дел}}}{\sum_i \Gamma_i}$$

где $\Gamma_{\text{дел}}$ - вероятность деления ядра после захвата нейтрона, а Γ_i - вероятность распада этого ядра по i -ому каналу.

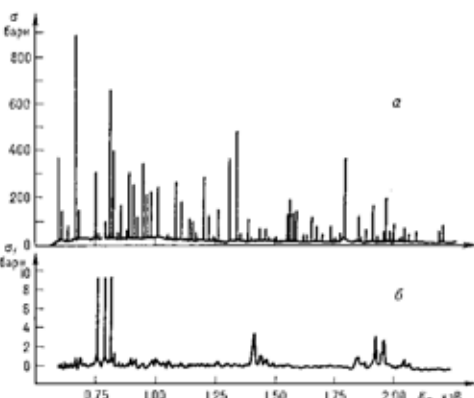
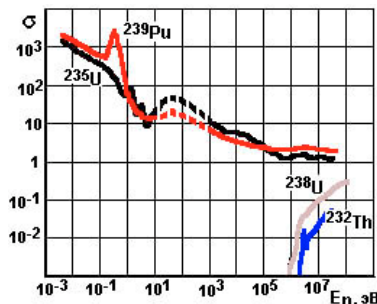
Наиболее существенными каналами распада помимо деления являются испускание γ -квантов и нейтронов.

Поскольку с уменьшением скорости нейтронов вероятность нахождения их вблизи ядра возрастает, сечение реакций захвата нейтронов σ обычно обратно пропорционально скорости нейтронов (закон $1/v$):

$$\sigma \approx \frac{1}{v} \approx \frac{1}{\sqrt{E}}.$$

В реальности этот закон выполняется только в области низких энергий нейтронов.

Рис. 225. Зависимость от энергии сечения деления ^{235}U и ^{238}U , ^{239}Pu и ^{232}Th (пунктиром обозначена область резонансов).



В некоторых случаях наблюдается немонотонный ход зависимости сечения деления от энергии налетающей частицы, обусловленный резонансной зависимостью вероятности деления образующегося составного ядра от энергии его возбуждения. При бомбардировке нейтронов малых энергий удаётся наблюдать расщепление широких резонансов на несколько более узких, что позволяет определять уровни составного ядра.

Рис. 226. Резонансная структура сечения деления ^{240}Pu нейтронами: а – полное сечение реакции захвата ядром нейтрона; б – сечение деления.

Из сравнения энергетической зависимости полного сечения захвата нейтрона ядром ^{240}Pu (**Рис. 226а**) и сечения деления (**Рис. 226б**) следует, что уровни составного ядра с большими делительными ширинами образуют группы. В сечение деления ^{240}Pu возникает чётко выраженная

резонансная структура, которая наблюдается и для некоторых других ядер.

Основным типом деления является деление на два осколка.

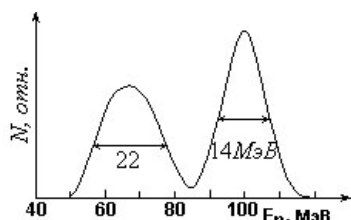


Рис. 227. Распределение осколков деления ^{235}U по энергиям (интервал высоких энергий нейтронов).

Энергетический спектр осколков имеет асимметричный характер: поскольку образующиеся осколки имеют различные массы, то, следовательно, имеют различную величину кинетической энергии. Распределение осколков по энергиям для случая деления ^{235}U быстрыми нейтронами представлено на **Рис. 227**, а тепловыми нейтронами – на **Рис. 228**.

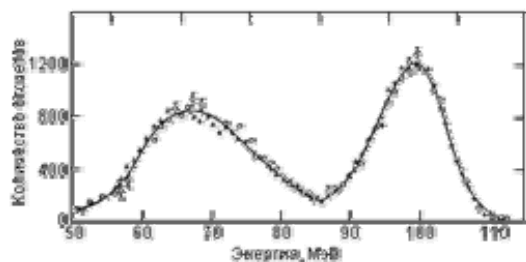


Рис. 228. Распределение по энергии осколков деления ^{235}U тепловыми нейтронами.

Между кинетическими энергиями E осколков и их массами M существует следующее соотношение, вытекающее из закона сохранения импульса:

$$E_{\text{л}}/E_{\text{т}} = M_{\text{т}}/M_{\text{л}}$$

где $E_{\text{л}}$ и $M_{\text{л}}$ относятся к легкому осколку, а $E_{\text{т}}$ и $M_{\text{т}}$ - к тяжелому. Пользуясь этим соотношением, можно из распределения осколков по энергии (**Рис.**) получить массовое распределение осколков. Параметры энергетического распределения, а также некоторые другие характеристики осколков деления ^{235}U тепловыми нейтронами приведены в **Табл. 54**.

Табл. 54. Характеристики легкого и тяжелого осколков для наиболее вероятного деления ^{235}U тепловыми нейтронами

Характеристика	Легкий осколок	Тяжелый осколок
Массовое число A	95	139
Электрический заряд Z	38	54
Кинетическая энергия E , МэВ	100	67
Пробег в воздухе при нормальных условиях, мм	27	21

Кинетическая энергия осколков деления сравнительно мало зависит от энергии возбуждения делящегося ядра, так как излишняя энергия обычно, идет на возбуждение внутреннего состояния осколков.

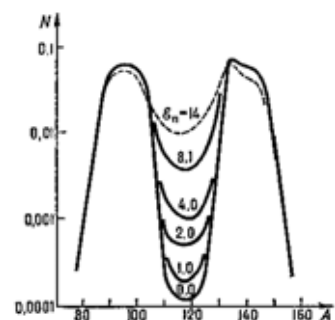
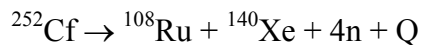


Рис. 229. Распределение осколков по массе для деления $^{235}\text{U}+n$ в зависимости от энергии нейтронов (в МэВ); N – процентное содержание ядер – с данным A (выход массы).

При делении образуется несколько десятков пар осколков преимущественно неравной массы, т.е. наиболее характерная особенность деления при небольшой энергии возбуждения – асимметрия распределения осколков по массе. Для деления ^{235}U наиболее вероятным ($\sim 6 \div 7\%$) оказывается выход осколков с массовыми числами 95 и 141, т.е. массы осколков относятся как 2:3. Вероятность симметричного деления в 600 раз меньше. В этом случае распределение осколков по массам имеет двугорбый вид. С увеличением энергии возбуждения возрастает вероятность симметричного деления, а вероятность асимметричного изменяется слабо. Для большей энергии возбуждения наиболее вероятным становится симметричное деление, т.е. распределение по массам становится одногорбым.

Отношение выхода масс в «пике» и «провале» распределения зависит также от Z^2/A делящегося ядра. Для деления нейтронами ^{230}Th оно $5 \cdot 10^4$, для ^{235}U – $6 \cdot 10^{26}$ для спонтанного деления ^{254}Cf – 150. С ростом Z и A делящегося ядра «пик» тяжёлого осколка в массовом распределении стоит на месте, а «пик» лёгкого осколка приближается к «пику» тяжёлого. Для спонтанного деления ^{258}Fm наблюдается одногорбое распределение, т.е. наиболее вероятно симметричное деление.

При делении ядра обычно образуются два осколка с массовыми числами A_1 и A_2 и зарядами Z_1 и Z_2 , а также γ -излучение, нейтрино и в среднем от двух до трех нейтронов. Примером может служить реакция:



Ядра одного типа могут делиться различным образом (например, при делении урана могут возникнуть ^{56}Ba , ^{36}Kr , ^{54}Xe , ^{38}Sr и т.п.).

Выделение энергии на 1 акт деления тяжёлого ядра велико и при делении на два осколка распределяется в соответствии с данными:

Делящееся ядро	^{235}U	^{252}Cf
Кинетическая энергия осколков, МэВ	168	183
Кинетическая энергия нейтронов, МэВ	5	9
Энергия γ -квантов, МэВ	7	8
Энергия β -распада, МэВ	8	8
Полное энерговыделение, МэВ	188	208

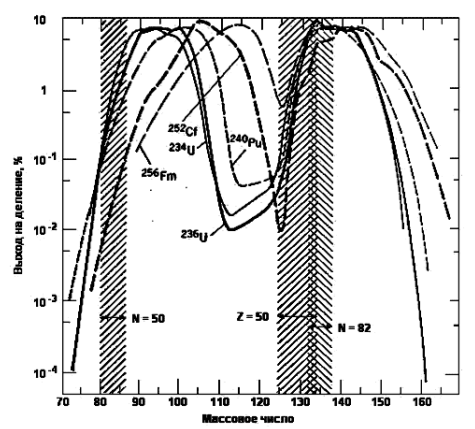


Рис. 230. Массовые распределения осколков деления тепловыми нейтронами ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu и спонтанного деления ^{252}Cf , ^{256}Fm . Заштрихованные области указывают приблизительное расположение ядер с замкнутыми оболочками

Основной вклад в энерговыделение вносит кинетическая энергия осколков и, следовательно, пропорциональна величине $Z^2/A^{1/3}$ делящегося ядра. Средняя суммарная кинетическая энергия осколков практически не зависит от энергии возбуждения. В момент образования осколки сильно деформированы и избыток потенциальной энергии деформации переходит в энергию возбуждения осколков. Это возбуждение снимается «испарением» нейтронов и излучением γ -квантов. Среднее число нейтронов, испускаемое каждым осколком, $\bar{\nu}_{\text{ср}}$, сильно зависит от массы осколка. Для всех ядер с Z в области Th, Cf $\bar{\nu}_{\text{ср}}$ в общем растёт с массой как для лёгкого, так и тяжёлого осколка. Наименьшим $\bar{\nu}_{\text{ср}}$ обладает тяжёлый осколок с массой, близкой к массе дважды магического ядра ($A=132$, $Z=50$). Полное $\bar{\nu}_{\text{ср}}$ от массы зависит слабо. Наблюдается сильная корреляция $\bar{\nu}_{\text{ср}}$ и суммарной кинетической энергии осколков. Величина $\bar{\nu}_{\text{ср}}$ увеличивается с ростом Z делящегося ядра. Для спонтанного деления $\bar{\nu}_{\text{ср}}$ увеличивается от 2 для Pu до 4 для Fm.

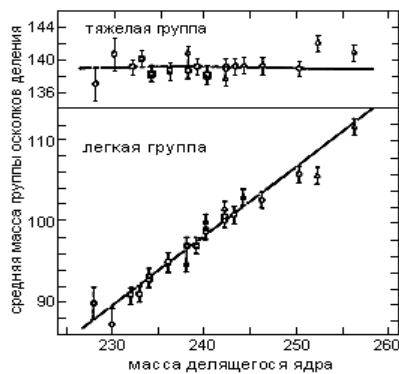


Рис. 231. Зависимость средних масс легкой и тяжелой групп осколков от массы делящегося ядра

Образующиеся при делении осколки должны быть β -радиоактивными и могут испускать нейтроны. Это следует из того, что по мере увеличения заряда ядра отношение числа нейтронов в ядре к числу протонов увеличивается из-за увеличения кулоновской энергии протонов. Поэтому ядра-осколки будут иметь при делении такое же отношение N/Z , как, скажем, у урана, то есть будут перегружены нейтронами, а такие ядра испытывают β -распад (ввиду большой перегрузки нейтронами продукты этого распада также β -активны, так что осколки деления дают начало достаточно длинным цепочкам из радиоактивных ядер). Кроме того, часть энергии может уноситься в результате непосредственного испускания нейтронов деления или вторичных нейтронов. Средняя энергия нейтронов деления составляет около 2 МэВ.

Среднее число нейтронов $\bar{\nu}$, испускаемых за один акт деления, зависит от массового числа делящегося ядра и растёт с ростом Z . Если для ядра ^{240}Pu $\bar{\nu} = 2.2$, то уже для ^{252}Cf $\bar{\nu} = 3.8$. Так как ^{252}Cf к тому же достаточно быстро распадается (по отношению к спонтанному делению $T=85$ лет, однако реально его время жизни определяется α -распадом и составляет 2.64 года), то он является интенсивным источником нейтронов.

Большинство нейтронов деления испускается за время $< 4 \cdot 10^{-14}$ с. Эти нейтроны, называемые мгновенными, испаряются из осколков изотропно. Из-за движения осколков, угловое распределение нейтронов относительно импульса лёгкого осколка анизотропно. Около $10^{-15}\%$ мгновенных нейтронов имеет изотропное распределение. Обычно эти нейтроны либо вылетают в момент образования осколков, либо испаряются не полностью ускоренными осколками. В лабораторной системе координат энергетический спектр описывается максвелловским распределением. После «испарения» нейтронов у осколков остаётся энергия возбуждения, которая уносится γ -квантами.

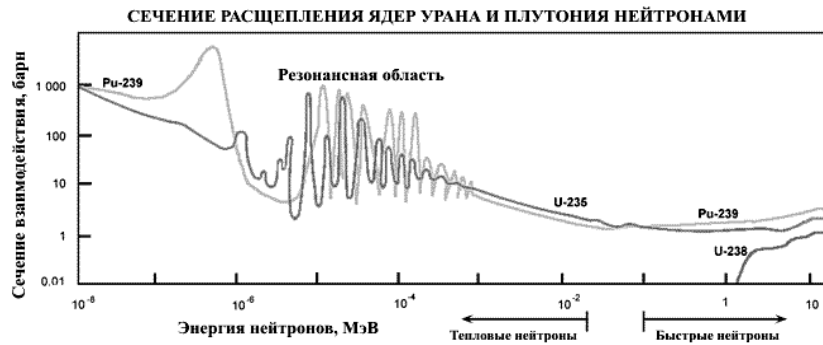


Рис. 232. Сечение деления ядер урана и плутония нейтронами.

После «испарения» мгновенных нейтронов как лёгкие, так и тяжёлые осколки всё ещё перегружены нейтронами. Поэтому каждый осколок претерпевает в среднем 3-4 акта β -распада, которые могут сопровождаться запаздывающими нейтронами и γ -квантами. Запаздывающие нейтроны составляют 1% всех нейтронов. Они вылетают из осколков с задержкой от 1 мин до несколько сотых 1 с. Эти нейтроны возникают при β -распаде некоторых осколков, например, ^{87}Br и ^{137}I , у которых энергия β -распада больше энергии связи нейтрона.

Остановимся несколько подробнее на делении нейтронами изотопов ^{238}U , ^{235}U и плутония.

При увеличении энергии нейтронов сечение захвата $\sigma_{\text{захв}}$, а следовательно, и сечение деления $\sigma_{\text{дел}}$ уменьшается, причем всегда $\sigma_{\text{дел}} < \sigma_{\text{захв}}$. Сечение деления ^{235}U быстрыми нейтронами не велико (1.5 барн). Изотоп урана ^{238}U , как упоминалось, делится быстрыми нейтронами с энергией >1 МэВ. Сечение деления ^{238}U быстрыми нейтронами примерно в два раза меньше, чем для ^{235}U .

Важным обстоятельством является тот факт, что сечения деления рассматриваемых здесь нуклидов в широком интервале энергий имеет резонансный характер (Рис.). ^{235}U делится под действием нейтронов любой энергии. Энергия возбуждения ядра ^{235}U после захвата теплового нейтрона превышает высоту потенциального барьера, в то время как для ^{238}U энергия возбуждения меньше высоты барьера на 1 МэВ. Поэтому тепловые нейтроны не вызывают деления ^{238}U . Минимально возможная кинетическая энергия, которой должен обладать нейтрон, чтобы вызвать деление ядра ^{238}U , равна разности высоты барьера и энергии отделения нейтрона в ядре ^{238}U , т.е. 1 МэВ.

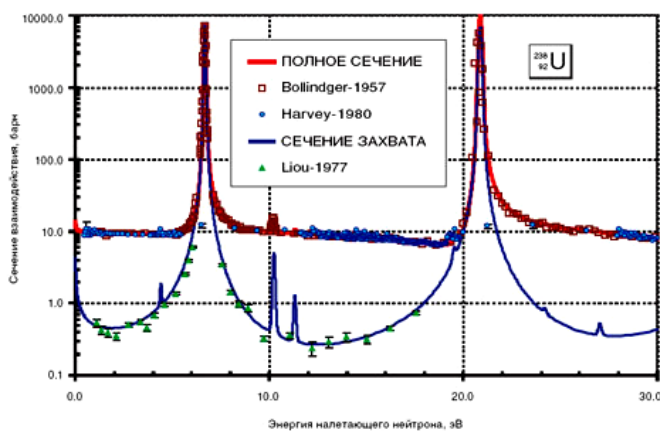


Рис. 233. Энергетическая зависимость полного сечения взаимодействия ядер ^{238}U с нейтронами и сечение радиационного захвата.

Различие в делении этих изотопов урана объясняется двумя обстоятельствами.

Так как Z^2/A для ^{238}U меньше, чем для ^{235}U (нужно рассматривать деление ядра, захватившего нейтрон), то величина барьера для первого из этих изотопов будет больше. При захвате теплового нейтрона энергия возбуждения конечных ядер ^{235}U и ^{238}U различна. Эта энергия равна энергии отделения нейтрона в конечном ядре (очень малой кинетической энергией теплового нейтрона можно пренебречь). Так как ядро ^{235}U - чётно-чётное, а ^{238}U - нечётно-чётное, то энергия отделения нейтрона в ^{235}U больше, чем в ^{238}U (6.5 МэВ против 4.8 МэВ).

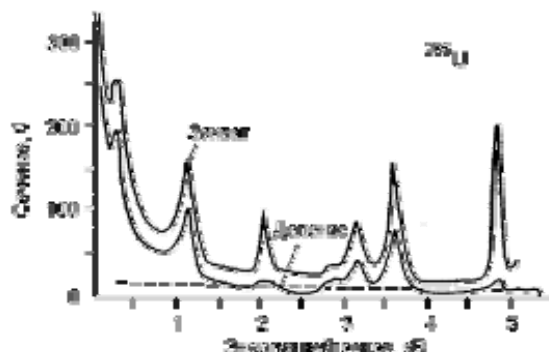


Рис. 234. Зависимость сечения захвата и сечения деления ^{235}U нейтронами от их энергии (верхняя линия - сечение захвата, нижняя - сечение деления). Пунктир - сечение рассеяния нейтронов.

Сечение захвата тепловых нейтронов для природной смеси изотопов урана (барн/атом) составляет 7,68, а для ²³⁸U - 2,74 (Для сравнения, сечение деления ²³⁵U равно 582). При бомбардировке урана медленными нейтронами число нейтронов на 1 акт деления $\nu \sim 2,5$. Для более тяжёлых элементов ν увеличивается. Значительное превышение ν над 1 - чрезвычайно важный факт. Именно это обстоятельство позволяет осуществлять ядерную цепную реакцию и накапливать в ядерных реакторах энергию, выделяющуюся при делении атомных ядер в макроскопических масштабах. Значения ν для некоторых нуклидов приведены в **Табл. 55**.

Табл. 55. Число вторичных нейтронов, возникающих при делении некоторых нуклидов.

Вынужденное деление	²³³ U	²³⁵ U	²³⁹ Pu
	2,58	2,47	3,05
Спонтанное деление	²⁴⁰ Pu	²⁴⁴ Cm	²⁵² Cf
	2,26	2,80	3,87

При делении урана вторичные нейтроны уносят в среднем 5 МэВ энергии. Величина ν зависит от энергии нейтронов (**Табл. 56**). Не каждый захват нейтрона ядром приводит к делению ядра. Некоторую часть нейтронов ядра захватывают по реакции (n, γ) без какого-либо деления. Сечение такого процесса σ_c . Поэтому число нейтронов η , идущих на деление, меньше ν и определяется отношением поперечного сечения процесса деления σ_f к общему поперечному сечению $\sigma_f + \sigma_c$ (**Табл. 56**).

Табл. 56. Ядерные свойства делящихся изотопов

Изотоп	0,025 эВ				1 МэВ			
	σ_f барн	σ_c барн	ν	η	σ_f барн	σ_c барн	ν	η
²³⁹ Pu	740	290	2,9	2,1	2	0,1	3	3
²³³ U	530	60	2,5	2,3	2	0,1	2,5	2,5
²³⁵ U	580	110	2,5	2,1	1,3	0,1	2,5	2,5
²³⁸ U	0	2,7	0	0	0,5	0,15	-	-
Природный уран	3,9	3,5	2,5	1,3	0,01	0,15	2,5	0,2

Поперечные сечения много меньше для нейтронов высокой энергии, особенно по отношению к (n, γ) захвату, т.е. при высокой энергии нейтронов большая часть их захватывается делящимся материалом и вызывает деление, а меньшая часть остаётся в топливе за счёт (n, γ) захвата.

В **Табл. 57** представлены основные параметры делящихся изотопов. Полное сечение характеризует вероятность взаимодействия любого типа между нейтроном и данным ядром. Сечение деления характеризует вероятность деления ядра нейтроном. От того, какая доля ядер не участвует в процессе деления, зависит выход энергии на один поглощенный нейтрон. Число нейтронов, испускаемых в одном акте деления, важно с точки зрения поддержания цепной реакции. Число новых нейтронов, приходящихся на один поглощенный нейтрон, важно, поскольку характеризует интенсивность деления. Доля запаздывающих нейтронов, испускаемых после того, как деление произошло, связана с энергией, запасённой в данном материале.

Табл. 57. Характеристики делящихся изотопов

Изотоп	Уран-235		Уран-233		Плутоний-239	
Энергия нейтрона	1 МэВ	0,025 эВ	1 МэВ	0,025 эВ	1 МэВ	0,025 эВ
Полное сечение	6,6 \pm 0,1	695 \pm 10	6,2 \pm 0,3	600 \pm 10	7,3 \pm 0,2	1005 \pm 5
Сечение деления	1,25 \pm 0,05	581 \pm 6	1,85 \pm 0,10	526 \pm 4	1,8 \pm 0,1	751 \pm 10
Доля ядер, не участвующих в делении	0,077 \pm 0,002	0,174 \pm 0,01	0,057 \pm 0,003	0,098 \pm 0,004	0,08 \pm 0,1	0,37 \pm 0,03
Число нейтронов, испускаемых в одном акте деления	2,6 \pm 0,1	2,43 \pm 0,03	2,65 \pm 0,1	2,50 \pm 0,03	3,03 \pm 0,1	2,84 \pm 0,06
Число нейтронов на один поглощенный нейтрон	2,41 \pm 0,1	2,07 \pm 0,02	2,51 \pm 0,1	2,28 \pm 0,02	2,8	2,07 \pm 0,04
Доля запаздывающих нейтронов, %	(0,64 \pm 0,03)	(0,65 \pm 0,02)	(0,26 \pm 0,02)	0,26 \pm 0,01	0,21 \pm 0,01	0,22 \pm 0,01
Энергия деления, МэВ	200		197		207	

Все сечения приведены в барнах (10⁻²⁸ м²).

Данные таблицы показывают, что каждый делящийся изотоп имеет свои преимущества. Например, в случае изотопа с наибольшим сечением для тепловых нейтронов (с энергией 0,025 эВ) нужно меньше топлива для достижения критической массы при использовании замедлителя нейтронов. Поскольку наибольшее число нейтронов на один поглощенный нейтрон возникает в плутониевом реакторе на быстрых

нейтронах (1 МэВ), в режиме воспроизводства лучше использовать плутоний в быстром реакторе или ^{233}U в тепловом реакторе, чем ^{235}U в реакторе на тепловых нейтронах. ^{235}U более предпочтителен с точки зрения простоты управления реактором, поскольку у него больше доля запаздывающих нейтронов.

Табл. 58.

Мгновенное	Кинетическое деление осколков	16
энерговыведение,		8
	Энергия вторичных нейтронов деления	5
Мэв	Энергия мгновенных γ -квантов	7

Полное энерговыведение на один акт деления ядра ^{235}U равно примерно 200 Мэв. Такое энерговыведение определяет огромную теплотворную способность ядерного топлива, превышающую в миллионы раз теплотворную способность химического топлива. Так, например, для получения 1 МВт/сут расходуется всего 1,05 г ^{235}U . Вторичные нейтроны поддерживают цепную реакцию. Общая энергия, высвобождающаяся при делении урана-235, равна 195 МэВ. Энергия распределяется между осколками деления, γ -излучением, испускаемым в момент деления, и энергией распада радиоактивных продуктов деления в соотношении, показанном в Табл. 59.

Табл. 59. Распределение энергии, высвобожденной при делении ^{235}U тепловыми нейтронами.

Виды энергии	Мэв	%
Кинетическая (осколков деления)	162	83
Кинетическая (нейтронов)	6	3,1
γ -излучение в момент деления	6	3,1
γ -излучение продуктов деления	5	2,6
β - распад продуктов деления	5	2,6
Нейтрино, связанное с β -распадом	11	5,6
Всего	195	100

15.1.2 Ядерная цепная реакция деления

Ядерные цепные реакции - ядерные реакции, в которых частицы, вызывающие их, образуются как продукты этих реакций. Осуществляются, если при делении ядра вылетает больше 1 нейтрона.

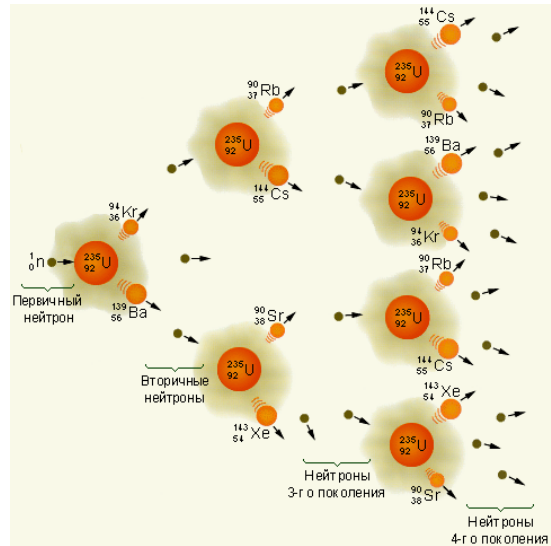
Замечание. В ядерной физике цепные процессы вовсе не всегда связаны с делением. В 1934 (т.е. задолго до открытия деления, но вскоре после открытия искусственной радиоактивности и нейтрона) венгерский ученый Лео Сцилард взял английский секретный патент на первую атомную бомбу, основанную на любой ядерной реакции, в которой взамен затраченной частицы возникает две или больше. Конкретно он имел ввиду взрыв в результате цепной реакции размножения нейтронов в бериллии: $n+^9\text{Be}\rightarrow^8\text{Be}+2n$. На практике эту реакцию реализовать не удалось, поскольку в ней энергия не выделяется, а поглощается.

Как уже упоминалось, в процесс деления ядер под действием нейтронов освобождается 2 или 3 нейтрона. При благоприятных условиях эти нейтроны могут попасть в другие ядра и вызвать их деление. На этом этапе появятся уже от 4 до 9 нейтронов, способных вызвать новые распады ядер урана и т.д. Такой лавинообразный процесс называется *цепной реакцией*. Благодаря большой скорости процесса деления число делящихся ядер за короткое время доходит до огромной величины, в результате чего выделится колоссальная внутриядерная энергия.

Возникновение вторичных нейтронов в процессе деления тяжелых ядер нейтронами позволяют осуществить процесс цепной реакции деления. Цепной процесс характерен тем, что в его основе лежит

экзоэнергетическая реакция, возбуждаемая нейтроном, которая порождает вторичные нейтроны. В этом случае появление нейтрона в делящейся среде вызывает цепь следующих друг за другом реакций деления, которая продолжается до обрыва вследствие потери нейтрона – носителя процесса. Основных причин потерь две: поглощение нейтрона ядром без испускания вторичных нейтронов (например, радиационный захват) или уход нейтрона за пределы объема вещества (называемый активной зоной), в котором протекает цепной процесс деления. Если в результате реакции возникает более одного нейтрона, которые в свою очередь вызывают деление, то такая реакция является разветвленной реакцией.

Рис. 235. Схема развития цепной реакции деления



Средняя длина пробега нейтрона от точки рождения до точки, в которой нейтрон производит деление, является макроскопической величиной. Поэтому цепная

реакция деления является макроскопическим процессом. Каждый нейтрон, участвующий в цепном процессе, проходит цикл обращения: рождается в реакции деления, некоторое время существует в свободном состоянии, затем либо теряется, либо порождает новый акт деления и дает нейтроны следующего поколения. Нейтрону необходимо, хотя и малое, но конечное время для прохождения через цикл обращения. Среднее время τ , полученное усреднением по большому числу нейтронных циклов деления, называется временем нейтронного цикла или средним временем жизни нейтронов. Таким образом, цепной процесс деления можно представить как последовательность следующих друг за другом лавин или поколений, разделенных промежутком времени τ :

$$N_0 \rightarrow N_1 \rightarrow N_2 \rightarrow \dots \rightarrow N_i \rightarrow N_{i+1} \rightarrow \dots, \quad (1)$$

где N – число нейтронов в данном поколении. Отношение числа нейтронов последующего поколения к их числу в предшествующем поколении во всем объеме активной зоны называется коэффициентом размножения нейтронов:

$$k = N_{i+1} / N_i. \quad (2)$$

Величины τ и k полностью определяют развитие цепного процесса во времени. Действительно, число нейтронов в следующем поколении $N_{i+1} = kN_i$, затем, через промежуток времени τ количество нейтронов $N_{i+2} = k N_{i+1} = k^2 N_i$, через время 2τ количество нейтронов составит $N_{i+3} = kN_{i+2} = k^2 N_{i+1} = k^3 N_i$ и т.д. Количество нейтронов в поколении под номером m (число нейтронных циклов) составит

$$N_m = N_0 k^m, \quad (3)$$

если число нейтронов в начальный момент времени наблюдения равно N_0 . Время наблюдения при этом составит $t = m\tau$, что позволяет записать зависимость (3) в явном виде от времени:

$$N(t) = N_0 k t / \tau. \quad (4)$$

Однако, полученные выражения верны только приблизительно, поскольку случаи рождения и исчезновения нейтронов происходят случайным образом, и в любой момент времени в активной зоне присутствуют нейтроны из разных поколений, т.е. процесс изменения числа нейтронов в активной зоне происходит непрерывно.

Приращение числа нейтронов в цепном процессе за бесконечно малый промежуток времени dt составит:

$$dN = Nk - N = N(k - 1), \quad (5)$$

а скорость изменения числа нейтронов будет равна

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N(k-1)}{\tau}. \quad (6)$$

Уравнение (6) называется точечным уравнением кинетики без запаздывающих нейтронов. Разделяя в (6) переменные получаем решение этого уравнения:

$$N(t) = N_0 \exp\left(\frac{k-1}{\tau} t\right), \quad (7)$$

где $N_0 = N(t=0)$ - число нейтронов в начальный момент наблюдения.

Если $k > 1$, то число нейтронов в активной зоне будет непрерывно увеличиваться и процесс цепной реакции, раз возникнув, будет сам собой развиваться во времени. Процесс с $k > 1$ носит название надкритического режима. При $k = 1$ количество нейтронов в активной зоне и число происходящих в единицу времени делений не изменяются со временем и остаются постоянными. Такой режим носит название критического режима. Наконец, если $k < 1$, то процесс размножения нейтронов затухает и называется соответственно подкритическим режимом.

Для протекания самоподдерживаемой цепной реакции деления необходимо, чтобы $k \geq 1$. Для определения возможности осуществления цепной реакции обычно рассматривают коэффициент k_∞ размножения в среде с бесконечным объемом, когда можно пренебречь утечкой нейтронов через поверхность активной зоны. Тогда для активной зоны конечных размеров

$$k = \kappa k_\infty, \quad (8)$$

где κ – вероятность нейтрону избежать утечки из активной зоны конечного объема. Если существует некоторый конечный объем, то конфигурация, состав и масса активной зоны, при которых выполняется условие

$$k = \kappa k_\infty \geq 1, \quad (9)$$

называются критическими параметрами. Величина k зависит от многих параметров: нуклидного состава активной зоны, ее формы и размера, от энергетического спектра нейтронов, вызывающих деление. Расчет величины k является сложной инженерно-физической задачей и требует знания огромного числа констант, определяющих протекание цепного процесса.

Рассмотрим цепной процесс, у которого время нейтронного цикла $\tau \approx 10^{-3}$ с. Такая величина τ характерна для реакторов на тепловых нейтронах. Если коэффициент размножения $k=1,005$, то за одну секунду число нейтронов, согласно (7), увеличится в

$$\frac{N(t)}{N_0} = \exp\left(\frac{k-1}{\tau}t\right) = e^5 \approx 150 \text{ раз} \quad (10)$$

В такое же число раз возрастет количество делений в единицу времени и, следовательно, мощность установки. Управлять таким процессом невозможно и в контролируемой установке превышение k над единицей всего на 0,5% недопустимо. Приведенная оценка не учитывает запаздывающих нейтронов и поэтому является завышенной. Действительно, число нейтронов в активной зоне в данный момент времени может быть представлено следующим образом:

$$N_{i+1} = N_p + N_d, \quad (11)$$

где: N_p – количество мгновенных нейтронов (p – prompt), возникших непосредственно в момент деления ядер; N_d – количество запаздывающих нейтронов (d – delay), возникших из осколков деления в результате запаздывающего энерговыделения. Разделив равенство (11) слева и справа на количество нейтронов N_i в предыдущем цикле и учитывая определение (2), получим, что коэффициент размножения может быть представлен в виде суммы двух слагаемых:

$$k = k_p + k_d, \quad (12)$$

из которых первое является коэффициентом размножения на мгновенных нейтронах, а второе – коэффициентом размножения на запаздывающих. Тогда в цепном процессе, идущем в ^{235}U под действием тепловых нейтронов

$$k_p = k(1-\beta) = 1,005(1 - 0,0065) = 0,9985, \quad (13)$$

$$k_d = k\beta = 1,005 \cdot 0,0065 = 0,00653. \quad (13)$$

где β – доля запаздывающих нейтронов в полном числе вторичных нейтронов деления.

Цепной процесс на одних только мгновенных нейтронах является подкритическим, и управление процессом осуществляется с помощью изменения количества запаздывающих нейтронов. Если k_p становится равным или больше единицы, что соответствует $k \geq (1+\beta)$, то цепной процесс становится неконтролируемым. Найдем среднее время τ_0 нейтронного цикла с учетом запаздывающих нейтронов. По правилу нахождения среднего

$$\tau_0 = (1 - \beta)\tau_p + \beta\tau_d, \quad (14)$$

где τ_p – среднее время жизни мгновенных нейтронов, а τ_d – запаздывающих. Например, среднее время жизни запаздывающих нейтронов для ^{235}U составляет 13 с и для $\tau_p \approx 10^{-3}$ с получаем

$$\tau_0 = 10^{-3} + 0,085 \approx 0,085 \text{ с}. \quad (15)$$

Из приведенного примера следует важный вывод о том, что среднее время нейтронного цикла цепного процесса определяется средним временем жизни запаздывающих нейтронов и не зависит от времени жизни быстрых, но при условии $k < (1 + \beta)$. Используя в примере (10) время $\tau = \tau_0 = 0,085$ с получим, что за одну секунду мощность цепного процесса увеличится всего на 6%, что не представляет проблем для регулирования. В теории регулирования цепного процесса обычно используется величина T , называемая периодом реактора, которая есть время, в течение которого количество нейтронов в активной зоне увеличивается в «е» раз. Из (7) имеем

$$T = \frac{\tau}{k-1}. \quad (16)$$

Если опять же принять $k = 1,05$, а $\tau = 0,085$ с, то период реактора $T=17$ с. При $k \rightarrow 1$ $T \rightarrow \infty$, что следует непосредственно из (16).

Рассмотрим кинетику цепного процесса с учетом запаздывающих нейтронов. Скорость приращения мгновенных нейтронов, по аналогии с (6), будет равна

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{kN(1-\beta) - N}{\tau}, \quad (17)$$

а скорость приращения запаздывающих в соответствии с законом радиоактивного распада осколков относительно испускания запаздывающих нейтронов (λ – постоянная такого распада) равна

$$\frac{dN_d}{dt} = \lambda c, \quad (18)$$

где c – количество накопившихся в предыдущих поколениях ядер предшественников запаздывающих нейтронов. Полная скорость изменения числа нейтронов

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_p}{dt} + \frac{dN_d}{dt} = \frac{kN(1-\beta) - N}{\tau} + \lambda c. \quad (19)$$

Это уравнение необходимо дополнить уравнением для скорости образования ядер предшественников:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k\beta N}{\tau} - \lambda c. \quad (20)$$

Уравнения (19) и (20) образуют систему связанных линейных дифференциальных уравнений точечной кинетики с учетом запаздывающих нейтронов. При более точном рассмотрении учитывают шесть временных групп запаздывающих нейтронов и получают систему из семи уравнений.

Покажем, что на тепловых нейтронах можно организовать цепной процесс деления на уране природного состава: относительное атомное содержание ^{238}U составляет 99,28 %, ^{235}U – 0,714 % и ^{234}U – 0,006%. Тепловыми нейтронами делятся только нуклиды ^{235}U и ^{234}U . Ввиду ничтожного содержания ^{234}U его участие в цепном процессе учитывать не будем. Среднее число η вторичных нейтронов на один акт поглощения теплового нейтрона ураном природного состава будет равно (дробь определяет вероятность нейтрону произвести деление):

$$\eta = \bar{\nu} \frac{{}^5n \cdot {}^5\sigma_f}{{}^5n \cdot {}^5\sigma_a + {}^8n \cdot {}^8\sigma_a} = \bar{\nu} \frac{{}^5\sigma_f}{{}^5\sigma_a + \frac{{}^8n}{{}^5n} \cdot {}^8\sigma_a}, \quad (21)$$

где: $\bar{\nu}$ – среднее число вторичных нейтронов на один акт деления; n – концентрация ядер нуклида ^{235}U или ^{238}U (с соответствующими верхними индексами); σ_a – сечение захвата нейтронов ядрами ^{235}U или ^{238}U ; $5\sigma_f$ – сечение деления ядер ^{235}U нейтронами. Для тепловых нейтронов эти величины равны: $\bar{\nu} = 2,44$; $\sigma_a = 694$ барн для ядер ^{235}U ; $\sigma_a = 2,8$ барн для ядер ^{238}U ; $5\sigma_f = 582$ барн для ядер ^{235}U . Для природного урана $8n/5n = 99,28/0,714 = 139$. Подставив эти значения в формулу (21), получим $\eta = 1,31$. Таким образом, цепной процесс на ядрах ^{235}U в составе природного урана возможно осуществить, если при замедлении вторичных нейтронов деления до тепловых энергий потерять в среднем не более 0,3 нейтрона.

Однако самопроизвольный цепной процесс деления в природном уране произойти не может и вот почему. При делении ядер средняя энергия вторичных нейтронов составляет ~2 МэВ. Для нейтронов с такой энергией входящие в формулу (21) величины равны: $\bar{\nu} = 2,65$; $\sigma_a = 2,1$ барн для ядер ^{235}U ; $\sigma_a \approx 0,1$ барн для ядер ^{238}U ; $5\sigma_f = 2$ барн для ядер ^{235}U . Подставив эти величины в формулу (21) получим $\eta(^{235}\text{U}) \approx 0,33$. Теперь необходимо учесть деление быстрыми нейтронами ядер ^{238}U . Сечение деления $8\sigma_f$ ядер ^{238}U при энергии $2 \div 6$ МэВ составляет ~0,5 барна и имеет фактически порог, равный 1,4 МэВ. Доля нейтронов в спектре деления, энергия которых превышает 1,4 МэВ, составляет 60%. Максимально возможное сечение взаимодействия нейтронов с ядрами в области энергий $2 \div 6$ МэВ не превышает геометрического сечения ядра $\sigma\Sigma = \pi R^2 = \pi(1,4 \cdot 10^{-13} \cdot 238 \cdot 1/3)^2 \approx 2,4$ барн. Таким образом

$$\eta(^{238}\text{U}) = \bar{\nu} \frac{{}^8\sigma_f}{\sigma_\Sigma} \cdot 0,6 = 2,5 \frac{0,5}{2,4} \cdot 0,6 \approx 0,3. \quad (22)$$

Полное число нейтронов на один захваченный составит $\eta = \eta(^{235}\text{U}) + \eta(^{238}\text{U}) = 0,3 + 0,3 = 0,6 < 1$.

Существует возможность самоподдерживаемой цепной реакции деления ядер ^{235}U , возбуждаемой быстрыми нейтронами. Если в формулу (21) подставить величины для нейтронов с энергией ~2 МэВ: $\bar{\nu} = 2,65$; $\sigma_a = 2,1$ барн для ядер ^{235}U ; $\sigma_a \approx 0,1$ барн для ядер ^{238}U ; $5\sigma_f = 2$ барн для ядер ^{235}U ; то получим, что при $8n/5n < 30$ (соответствует обогащению по ^{235}U до 3 % и более) полное число вторичных нейтронов на один захваченный первичный превысит единицу даже без учета деления ядер ^{238}U .

Цепная реакция на ^{235}U активно развивается под действием тепловых нейтронов. Однако при делении на тепловых нейтронах рождаются быстрые нейтроны, которые, прежде чем замедлиться до тепловой энергии, могут поглотиться. Сечение радиационного захвата ^{238}U имеет резонансный характер, т. е. достигает очень больших значений в определённых узких интервалах энергии. В однородной смеси вероятность резонансного поглощения слишком велика, чтобы цепная реакция на тепловых нейтронах могла осуществиться. Эту трудность обходят, располагая уран в замедлителе дискретно, в виде блоков, образующих правильную решётку. Резонансное поглощение нейтронов в такой гетерогенной системе резко уменьшается по двум причинам: 1) сечение резонансного поглощения столь велико, что нейтроны, попадая в блок, поглощаются в поверхностном слое, поэтому внутренняя часть блока экранирована и значительная часть атомов урана не принимает участия в резонансном поглощении; 2) нейтроны резонансной энергии, образовавшиеся в замедлителе, могут не попасть в уран, а, замедляясь при рассеянии на ядрах замедлителя, "уйти" из опасного интервала энергии. Замедляясь, избежавшие поглощения нейтроны диффундируют из графитового в урановый блок, где и вызывают деление ^{235}U .

Так как число делений и, следовательно, число вторичных нейтронов в размножающей среде пропорционально её объёму, а их вылет (утечка) пропорционален поверхности окружающей среды, то ядерная цепная реакция возможна только в среде достаточно больших размеров. Например, для шара радиуса \sqrt{R} отношение объёма к поверхности равно $R/3$, и, следовательно, чем больше радиус шара, тем меньше

утечка нейтронов. Если радиус размножающей среды становится достаточно большим, чтобы в системе проходила стационарная цепная реакция, т. е. $R-1 = 0$, то такую систему называют критической, а её радиус критическим радиусом.

Ядерная цепная реакция осуществляется на уране, обогащенном ^{235}U , и в чистом ^{235}U . В этих случаях она идёт и на быстрых нейтронах. При поглощении нейтронов в ^{238}U образуется ^{239}Np , а из него после двух β -распадов - ^{239}Pu , который делится под действием тепловых нейтронов, с $\nu = 2,9$. При облучении нейтронами ^{232}Th образуется делящийся на тепловых нейтронах ^{233}U . Кроме того, цепная реакция возможна в ^{231}Pu и изотопах Cm и Cf с нечётным массовым числом. Из ν нейтронов, образующихся в 1 акте деления, один идёт на продолжение цепной, и, если снизить потери, для воспроизводства ядерного горючего может сохраниться больше одного нейтрона, что может привести к расширенному воспроизводству горючего.

15.1.3 Жизненный цикл нейтронов

В «быстрых» реакторах и в атомной бомбе осуществляется ядерная цепная реакция на **быстрых** нейтронах. При взаимодействии быстрых нейтронов деления с ядрами ^{235}U , ^{233}U и ^{239}Pu преобладающим видом взаимодействия является деление: упругое и неупругое рассеяние не препятствует делению этих ядер, т.к. они могут делиться и нейтронами, испытывающими рассеяние и потерявшими часть энергии. Единственный процесс обрыва цепей – уход нейтронов за пределы блока из делящегося вещества.

Рассмотрим "пакет" из $N_0 = 100$ нейтронов рожденных со средней энергией 2 МэВ. Часть нейтронов, сталкиваясь с изотопом ^{238}U , вызовет его деление. Число нейтронов возрастет до $N_0 \cdot \mu$, где μ - коэффициент размножения на быстрых нейтронах. Замедлившись до резонансных значений энергии часть нейтронов поглотится ядрами ^{238}U , и их общее число составит: $N_0 \cdot \mu \cdot \varphi_8$, где φ_8 - вероятность избежать резонансного захвата ядрами ^{238}U . Замедлившись до тепловых энергий часть нейтронов поглотится в изотопе урана ^{235}U , эта часть составляет: $N_0 \cdot \mu \cdot \varphi_8 \cdot \theta_5$, где θ_5 - вероятность поглощения нейтронов в ^{235}U .

Коэффициент размножения - важнейшая характеристика цепной реакции деления, показывающая отношение числа нейтронов данного поколения к числу нейтронов предыдущего поколения в бесконечной среде. Часто используется и другое определение коэффициента размножения - отношение скоростей генерации и поглощения нейтронов.

Коэффициент размножения эффективный (коэффициент критичности) - отношение числа нейтронов данного поколения к числу нейтронов предыдущего поколения в реакторе. Он определяет динамику цепной ядерной реакции: при $k=1$ реакция идет с постоянной скоростью, при $k>1$ ускоряется, при $k<1$ затухает. Состояние системы, при котором эффективный коэффициент размножения $K_{\text{эфф}}=1$ называется критическим. Состояния с $K_{\text{эфф}}>1$ и $K_{\text{эфф}}<1$ называются соответственно надкритическим и подкритическим.

Самоподдерживающаяся цепная реакция деления - цепная реакция в среде, для которой коэффициент размножения больше или равен единице.

На каждый поглощенный нейтрон приходится в среднем ν_{f5} рожденных нейтронов. В результате количество нейтронов второго поколения составит: $N_2 = N_0 \cdot \mu \cdot \varphi_8 \cdot \theta_5 \cdot \nu_{f5}$, где ν_{f5} - количество нейтронов деления на один акт захвата нейтрона ядром ^{235}U . В данном случае мы не рассматривали потери нейтронов связанные с вылетом за пределы среды размножения (утечку нейтронов), поэтому данная формула справедлива только для бесконечной среды.

Коэффициент размножения:

$$K_{\text{бес}} = \frac{N_0 \cdot \mu \cdot \varphi_8 \cdot \theta_5 \cdot \nu_{f5}}{N_0} = \mu \cdot \varphi_8 \cdot \theta_5 \cdot \nu_{f5}$$

$K_{\text{бес}}$ - формула четырех сомножителей - характеризует среду в которой происходит размножение если $K_{\text{бес}} < 1$ то цепная реакция невозможна, ни при каких условиях. Если $K_{\text{бес}} > 1$ то можно подобрать размеры и массу среды таким образом, чтобы реакция была осуществима, поскольку от размеров и массы зависит количество нейтронов вылетающих за пределы среды и не участвующих в цепной реакции. Если обозначить за $P_{\text{ут}}$ - вероятность нейтрона избежать утечки из реактора то условием протекания реакции является: $K_{\text{эфф}} = P_{\text{ут}} \cdot K_{\text{бес}} = 1$ или $P_{\text{ут}} = 1 / K_{\text{бес}}$.

Приведем возможные значения коэффициентов: для среды с параметрами $\mu = 1.05$; $\varphi_8 = 0.823$; $\theta_5 = 0.823$; $\nu_{f5} = 2.071$; коэффициент размножения $K_{\text{бес}} = 1.54$, чтобы в такой среде протекала цепная реакция, вероятность избежать утечки должна быть не менее $P_{\text{ут}} = 0.65$. В этом случае количество нейтронов во втором поколении составит: $N_2 = N_0 \cdot K_{\text{бес}} \cdot P_{\text{ут}} = 100 \cdot 1.54 \cdot 0.65 = 100$ следовательно $K_{\text{эфф}} = 1$.

Величина утечки определяет критическую массу и критические размеры. Эти параметры зависят также от формы среды (например, заряда в атомной бомбе). Для шара они меньше чем для цилиндра или параллелепипеда.

В процессе замедления и, следовательно, в процессе диффузии в замедлитель часть нейтронов выходит из активной среды, причём, чем меньше размер активной среды, тем больше число нейтронов

теряется. Эта потеря может быть уменьшена путём окружения активной зоны отражателем, часто изготовленным из того же самого материала, что и замедлитель, с той целью, чтобы отразить обратно некоторую часть выходящих нейтронов и поддержание самоустанавливающейся цепной реакции в активной зоне.

15.1.4 Критическая масса

Критическая масса – минимальная масса делящегося вещества, обеспечивающая протекание самоподдерживающейся ядерной цепной реакции деления. Критическая масса тем меньше, чем меньше период полураспада деления и чем выше обогащение рабочего элемента делящимся изотопом.

Критическую массу могут образовывать только нечётные изотопы. Лишь ^{235}U встречается в природе, а ^{239}Pu и ^{233}U – искусственные, они образуются в ядерном реакторе (в результате захвата нейтронов ядрами ^{238}U и ^{232}Th с двумя последующими β - распадами).

Остановимся на некоторых подходах к расчёту критической массы урана.

Необходимым условием для осуществления цепной реакции является наличие достаточно большого количества делящегося вещества (например, ^{235}U), так как в образцах малых размеров большинство нейтронов пролетает сквозь образец, не попав ни в одно ядро. Цепная реакция ядерного взрыва возникает при достижении делящимся веществом некоторой критической массы. Пусть имеется кусок вещества, способного к делению, например, ^{235}U , в который попадает нейтрон. Он либо вызовет деление, либо бесполезно поглотится веществом, либо, продиффундировав, выйдет через наружную поверхность. Важно, что будет на следующем этапе – уменьшится или уменьшится число нейтронов в среднем, т.е. ослабнет или разовьётся цепная реакция, т.е. будет ли система в подкритическом или в надкритическом (взрывном) состоянии. Так как вылет нейтронов регулируется размером (для шара – радиусом), то возникает понятие критического размера (и массы). Для развития взрыва размер должен быть больше критического.

Критический размер делящейся системы можно оценить, если известна длина пробега нейтронов в делящемся материале.

Нейтрон, летая по веществу, изредка сталкивается с ядром, он как бы видит его поперечное сечение. Размер поперечного сечения ядра $\sigma=10^{-24} \text{ см}^2$ (барн). Если N - число ядер в кубическом сантиметре, то комбинация $L=1/N\sigma$ даёт среднюю длину пробега (путь) нейтрона по отношению к ядерной реакции. Длина пробега нейтрона – единственная размерная величина, которая может послужить отправной точкой оценки критразмера. В любой физической теории используются методы подобия, которые, в свою очередь, строятся из безразмерных комбинаций размерных величин, характеристик системы и вещества. Таким безразмерным числом является отношение радиуса куска делящегося материала к длине пробега в нём нейтронов. Если принять, что безразмерное число порядка единицы, а длина пробега при типичном значении $N=10^{23}$, $L=10 \text{ см}$ (для $\sigma=1$) (обычно σ обычно намного выше 1, так что критическая масса меньше нашей оценки). Критическая масса зависит от сечения реакции деления конкретного нуклида. Так, для создания атомной бомбы необходимо примерно 3 кг плутония или 8 кг ^{235}U (при имплозивной схеме и в случае чистого ^{235}U). При ствольной схеме атомной бомбы требуется примерно 50 кг оружейного урана (При плотности урана $1,895 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$ радиус шара такой массы равен примерно 8,5 см, что на удивление хорошо совпадает с нашей оценкой $R=L=10 \text{ см}$).

Выведем теперь более строгую формулу для расчёта критического размера куска делящегося материала.

Как известно, при распаде ядра урана образуется несколько свободных нейтронов. Часть из них покидает образец, а часть поглощается другими ядрами, вызывая их деление. Цепная реакция возникает, если число нейтронов в образце начинает лавинообразно расти. Для определения критической массы можно использовать уравнение диффузии нейтронов:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C + \beta C$$

где C - концентрация нейтронов, $\beta > 0$ – константа скорости реакции размножения нейтронов (аналогично постоянной радиоактивного распада имеет размерность 1/сек, D - коэффициент диффузии нейтронов,

оператор Δ зависит от геометрии системы, например, для пластины $\Delta = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$

Пусть образец имеет форму шара радиусом R . Тогда нам надо найти решение исходного дифференциального уравнения (1), удовлетворяющее краевому условию:

$$C(R, t) = 0.$$

Сделаем замену $C = v e^{\beta t}$, тогда

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial t} e^{\beta t} + \beta e^{\beta t} v = D\Delta v e^{\beta t} + \beta v e^{\beta t}$$

Получили классическое уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D \Delta v$$

Решение этого уравнения хорошо известно

$$v(r,t) = \frac{1}{r} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin \frac{\pi n}{R} r e^{-\frac{\pi^2 n^2}{R^2} D t}$$

$$\text{значит } C(r,t) = \frac{1}{r} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin \frac{\pi n}{R} r e^{\left(\beta - \frac{\pi^2 n^2}{R^2} D \right) t}.$$

Цепная реакция пойдёт при условии (то есть $C(r,t)|_{t \rightarrow \infty} \rightarrow \infty$), что хотя бы при одном n коэффициент в показателе степени положителен.

Если $\beta - \frac{\pi^2 n^2}{R^2} D > 0$, то $\beta > \frac{\pi^2 n^2}{R^2} D$ и критический радиус сферы: $R = \pi n \sqrt{\frac{D}{\beta}}$.

Если $\pi \sqrt{\frac{D}{\beta}} \geq R$, то ни при каком n не будет растущей экспоненты

Если $\pi \sqrt{\frac{D}{\beta}} < R$, то хотя бы при одном n мы получим растущую экспоненту.

Ограничимся первым членом ряда, $n=1$:

$$R = \pi \sqrt{\frac{D}{\beta}}$$

Критическая масса: $M = \rho V = \rho \frac{4}{3} R^3$.

Минимальное значение радиуса шара, при котором возникает цепная реакция, называется **критическим радиусом**, а масса соответствующего шара - **критической массой**.

Подставив значение для R , получим формулу для расчета критической массы:

$$M_{кр} = \rho \pi^4 \frac{4}{3} \left(\frac{D}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Величина критической массы зависит от формы образца (в нашем случае это шар), коэффициента размножения нейтронов и коэффициента диффузии нейтронов. Их определение является сложной экспериментальной задачей, поэтому полученная формула используется для определения указанных коэффициентов, а проведенные выкладки являются доказательством существования критической массы.

Роль размеров образца очевидна: с уменьшением размеров процент нейтронов, вылетающих через ее поверхность, увеличивается, так что при малых (ниже критических!) размерах образца цепная реакция становится невозможной даже при благоприятном соотношении между процессами поглощения и образования нейтронов.

Для высокообогащенного урана значение критической массы составляет около 52 кг, для оружейного плутония - 11 кг. В нормативных документах по охране ядерных материалов от хищения указываются критические массы: 5 кг ^{235}U или 2 кг плутония (для имплозивной схемы атомной бомбы). Для пушечной схемы, естественно, критические массы намного больше. На базе этих значений строится интенсивность защиты делящихся веществ от нападения террористов.

Замечание. Критическая масса системы из металлического урана 93,5% обогащения ($93,5\% \text{ } ^{235}\text{U}$; $6,5\% \text{ } ^{238}\text{U}$) равна 52 кг без отражателя и 8,9 кг, когда система окружена отражателем нейтронов из оксида бериллия. Критическая масса водного раствора урана – примерно 5 кг.

В зависимости от конкретного вида делящегося вещества количество материала, которое составляет критическую массу, может изменяться в широком диапазоне и зависит от плотности, характеристик (вид материала и толщина) отражателя. Критическую массу можно существенно уменьшить, окружив образец делящегося вещества слоем материала, отражающего нейтроны (бериллий, природный уран, вольфрам, свинец, железо). Отражатель возвращает значительную часть нейтронов, вылетающих через поверхность образца. Например, если использовать отражатель толщиной в 5 см, изготовленный из таких материалов, как уран, железо, графит, критическая масса составит половину от критической массы «голого шара». Более толстые отражатели будут далее уменьшать требуемую критическую массу. Особенно эффективен бериллий, обеспечивающий критическую массу в 1/3 от стандартной критической массы.

При прочих равных условиях минимальные критические размеры должны быть у установок сферической формы. Система на тепловых нейтронах имеет самый большой критический объем и минимальную критическую массу.

Важную роль играет степень обогащения по делящемуся нуклиду. Например, при разбавлении урана до уровня обогащения ниже 94% влияние состава на критическую массу достаточно сильное. Например, критическая масса урана с обогащением ^{235}U 50% составляет 160 кг (в 3 раза больше массы 94%-го урана), а критическая масса 20%-го урана составляет 800 кг (т. е. в ~15 раз больше, чем критическая масса 94%-го урана). Ситуация аналогична и с оксидом урана. Критическая масса зависит от природы и процентного содержания любых присутствующих инертных разбавителей (кислород в оксиде урана, ^{238}U в частично обогащенном ^{235}U или химические примеси). Ещё сильнее критическая масса зависит от типа и состава сплавов урана (с фольфрамом, алюминием, плутонием), поскольку допирующие примеси не только улучшают механические и химические свойства материала атомного заряда, но и модифицируют его ядерные характеристики. Естественно, что критическая масса зависит от химической формы оружейного материала (металл, оксид, нитрид и т.п.), от вида и концентрации легирующих компонентов, от плотности и морфологических характеристик сплава. Для сравнения приведем следующие примеры критических масс:

10 кг ^{239}Pu , металл в альфа-фазе (плотность 19,86 г/см³);

52 кг 94%-го ^{235}U (6% ^{238}U), металл (плотность 18,72 г/см³);

110 кг UO_2 (94% ^{235}U) при плотности в кристаллическом виде 11 г/см³;

35 кг PuO_2 (94% ^{239}Pu) при плотности в кристаллическом виде 11,4 г/см³.

Критическая масса обратно пропорциональна квадрату плотности материала, что позволяет, например, при увеличении плотности вдвое, уменьшить критическую массу в четыре раза. Нужную степень подкритичности можно получить уплотнением делящегося материала за счет взрыва заряда обычного взрывчатого вещества, выполненного в виде сферической оболочки, окружающей ядерный заряд. Поскольку вероятность захвата нейтронов пропорциональна концентрации ядер, увеличение плотности образца, например, в результате его сжатия, способно привести к возникновению в образце критического состояния. Именно этот способ и применяется в ядерных взрывных устройствах, в которых масса делящегося вещества, находящаяся в подкритическом состоянии переводится в сверхкритическое с помощью направленного взрыва, подвергающего заряд сильной степени сжатия. Минимальное количество делящегося вещества, необходимого для осуществления цепной реакции, зависит в основном от достижимой на практике степени сжатия. Степень и скорость сжатия массы делящегося вещества определяют не только количество расщепляющегося материала, необходимого для создания взрывного устройства, но и мощность взрыва. Использование имплозии позволяет вовлечь в создание ядерного оружия слабо обогащенный и плохоочищенный уран, что способствует распространению в мире оружия массового поражения.

Дело в том, что энергия, выделяющаяся в ходе цепной реакции, приводит к быстрому разогреву массы делящегося вещества и, как результат, к разлету этой массы. Через некоторое время заряд теряет критичность и цепная реакция останавливается. Поскольку полная энергия взрыва зависит от количества ядер, успевших претерпеть деление за время, в течение которого заряд находился в критическом состоянии, для получения достаточно большой мощности взрыва необходимо удерживать массу делящегося вещества в критическом состоянии как можно дольше. На практике это достигается путем быстрого сжатия заряда с помощью направленного взрыва, так что в момент начала цепной реакции, масса делящегося вещества обладает очень большим запасом критичности.

Поскольку в процессе сжатия заряд находится в критическом состоянии, необходимо устранить посторонние источники нейтронов, которые могут дать начало цепной реакции еще до достижения зарядом необходимой степени критичности. Преждевременное начало цепной реакции приведёт, во-первых, к уменьшению скорости выделения энергии, а во-вторых, к более раннему разлету заряда и потере им критичности. После того как масса делящегося вещества оказалась в критическом состоянии, начало цепной реакции могут дать акты спонтанного деления ядер урана или плутония. Однако, интенсивность спонтанного деления оказывается недостаточной для того, чтобы обеспечить необходимую степень синхронизации момента начала цепной реакции с процессом сжатия вещества и для обеспечения достаточно большого количества нейтронов в первом поколении. Для решения этой проблемы в ядерных взрывных устройствах применяют специальный источник нейтронов, который обеспечивает «впрыск» нейтронов в массу делящегося вещества. Момент «впрыска» нейтронов должен быть тщательно синхронизован с процессом сжатия, так как слишком раннее начало цепной реакции приведет к быстрому началу разлета делящегося вещества и к значительному уменьшению энергии взрыва.

Замечание. Критическая масса отнюдь не мировая константа. Приведённые выше значения носят «теоретический», оценочный характер. Начать с того, что реальный заряд никогда не бывает сферой, в лучшем случае это сферическая оболочка, заполненная внутри чем-то полезным. Чистые металлы тоже никогда не используются, обычно это сплавы, причём специального состава: направленно вводимые добавки изменяют энергетический спектр нейтронов в нужную сторону, размножают и увеличивают плотность нейтронов. Большое значение имеет

использование отражающих экранов, которые не просто отражают нейтроны, а размножают их (известны элементы, которые при поглощении одного нейтрона, способны выдать 3). Не менее важно агрегатное состояние заряда (твёрдое тело, раствор, расплав). В результате реальные критические массы намного меньше приводимых в учебной литературе: вышеприведённые значения смело можно уменьшать в разы, а то и на порядок. Именно химический состав заряда является основным секретом атомной бомбы.

15.2 Диагностика ядерных материалов

Системы учета и контроля специальных ядерных материалов (в первую очередь – оружейных) необходимы на всех этапах технологического процесса. Они же используются в системах радиационной безопасности населения. За последние годы методы неразрушающего контроля стали важными аналитическими средствами для определения количественных характеристик ядерных материалов.

Методы неразрушающего контроля основаны на калибровочных эталонах. С помощью калибровки можно определить абсолютную или относительную зависимость между откликом прибора и массой ядерного материала или отношением нуклидов в образце. При построении калибровочной зависимости учитываются такие факторы как эффективность детектора, присутствие коллиматора, наличие поглотителей и другие факторы, которые могут повлиять на отклик системы. Эталоны неразрушающего контроля должны иметь такие свойства, которые являются представительными для измеряемых материалов по характеристикам, которые могут повлиять на проведение неразрушающего анализа. Только с помощью эталонов можно судить, что в результате измерений действительно получаются данные требуемого качества.

Основной задачей анализа урана, его сплавов (в первую очередь – с плутонием) и соединений является определение степени его изотопного обогащения. Сделать это проще всего методами спектроскопии ядерных излучений.

Радиоактивный изотоп ^{235}U распадается, испуская α -частицы с образованием возбужденных ядер ^{231}Th , которые, в свою очередь, испускают γ -лучи с различными энергиями. Яркая выраженная γ -линия имеет энергию 185,7 кэВ. Если урановый образец достаточно большой, то γ -излучение, образующееся в атомах ^{235}U в глубине образца, полностью поглощается и не даёт никакого вклада в γ -излучение, наблюдаемое на поверхности образца. Таким образом, с увеличением толщины образца поток γ -лучей с 186 кэВ на поверхности достигает равновесного значения, которое практически не зависит от физической формы образца. Для чистых урановых составов это значение пропорционально значению обогащения по ^{235}U образца. Такой «неинтуитивный» метод называется «enrichment meter» («обогащинометр»).

Гамма-спектрометрическое определение обогащения ^{235}U образцов требует точного измерения количества 186-кэВ фотонов, испускаемых из образца в единицу времени для фиксированной геометрии набора данных. Следовательно, все измерительные параметры, которые влияют на наблюдаемую скорость счета, должны контролироваться, и на них должны быть сделаны поправки. Эталоны обогащения должны удовлетворять следующим требованиям:

- Образец должен быть «квази-бесконечно толстым» для γ -излучения с энергией 186 кэВ. Это условие ограничивает применение метода и ведет к его использованию для относительно толстых образцов.
- Образец должен быть однородным по отношению обогащения по ^{235}U . Когда анализируются материалы, состоящие из смеси материалов с различными значениями обогащения, материал образца должен быть приведен в однородное состояние перед измерением.
- Толщина стенок контейнера должна быть относительно небольшая, чтобы поправка на ослабление сигнала стенкой была относительно небольшой. Если стенка контейнера толстая, тогда поправка на ослабление γ -сигнала должна определяться экспериментально.

Облучённый в промышленном реакторе уран с радиометрической точки зрения представляет собой смесь нескольких изотопов урана с несколькими изотопами плутония. Для таких материалов методики анализа урана и плутония применяются совместно.

Метод неразрушающих измерений изотопного состава материалов, содержащих плутоний, с использованием γ -спектроскопии (**Рис.**) является наиболее разработанным и не требует калибровки с помощью эталонов. Здесь используются известные значения фундаментальных физических констант и внутренняя калибровка. Этот подход позволяет проводить измерения изотопного состава плутония в образцах различного размера, формы и физического и химического состава внутри контейнеров с неизвестными размерами и химическим составом, а также геометрии измерений, которую не требуется воспроизводить.

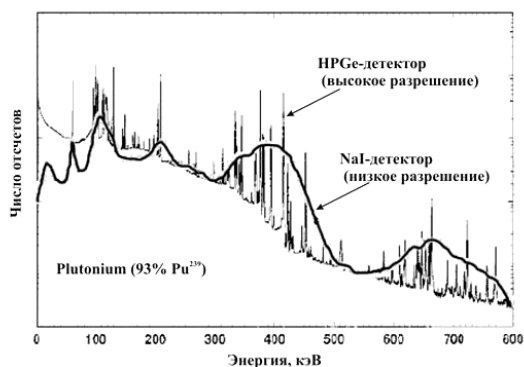


Рис. 236. Гамма-спектр плутония при низком и высоком энергетическом разрешении.

Площадь фотопика $C(E_j^i)$ для изолированной линии гамма-излучения j с энергией E_j , испускаемого изотопом i , может быть записана в следующем виде:

$$C(E_j^i) = \lambda^i N^i BR_j^i \varepsilon(E_j) \quad (1)$$

где λ_i - константа распада изотопа i , ($\lambda_i = \ln 2 / T_{1/2}^i$, где $T_{1/2}^i$ - период полураспада изотопа i), N^i - количество атомов изотопа i , BR_j^i - значение ветвления (γ -излучение/распад) γ -излучения j изотопа i , $\varepsilon(E_j)$ - полная эффективность регистрации линии гамма-излучения с энергией E_j (включает эффективность детектора, геометрию измерений, самопоглощение образцом, и ослабление в материале, находящемся между образцом и детектором).

Когда это выражение применяется к γ -линии j от изотопа i и второй γ -линии m от второго изотопа k , то атомное отношение двух изотопов i и k определяется следующим образом:

$$\frac{N^i}{N^k} = \frac{C(E_j^i) T_{1/2}^i}{C(E_m^k) T_{1/2}^k} \frac{BR_m^k}{BR_j^i} \frac{\varepsilon(E_m)}{\varepsilon(E_j)} \quad (2)$$

В формулах (1) и (2) площади фотопиков $C(E)$ являются измеряемыми величинами, а периоды полураспада $T_{1/2}$ и значения ветвлений BR являются известными ядерными величинами. Отношение полных эффективностей $\varepsilon(E)$ в формуле (2) можно выразить через отношение относительных эффективностей $RE(E)$:

$$\frac{\varepsilon(E_m)}{\varepsilon(E_j)} = \frac{RE(E_m)}{RE(E_j)}. \quad (3)$$

При этом отношение относительной эффективности включает только самопоглощение образцом, ослабление в материалах между детектором и образцом и эффективность детектора, а геометрические факторы уничтожаются. Использование отношения эффективности делает ненужным использование воспроизводимой геометрии, что позволяет использовать метод для образцов произвольного размера, формы и состава.

Относительная эффективность, фигурирующая в формуле (3), является функцией энергии. Из формулы (1), с точностью до геометрического фактора получаем:

$$RE(E_j) = (\lambda^i N^i)^{-1} \frac{C(E_j^i)}{BR_j^i}. \quad (4)$$

В формуле (4) член в скобках является константой для данного изотопа; относительная эффективность как функция энергии может быть получена из изменчивости значения $\frac{C(E_j^i)}{BR_j^i}$ с энергией для набора γ -линий j

от изотопа i . Эта изменчивость по энергии является одной и той же для всех изотопов в образце и “кривые” для нескольких изотопов могут быть нормированы друг к другу для обеспечения большего количества данных о кривой относительной эффективности. Кривая относительной эффективности является уникальной для каждой комбинации детектор - образец - измерение и, следовательно, может быть получена напрямую из данных измерений для каждого конкретного образца. Как только относительная эффективность определена с помощью формулы (4), и все члены в формуле (2) известны, то для каждого измерения известно отношение изотопа i к изотопу j . Причем этот результат не зависит от калибровки и эталонов. Если использовать формулу (2) для определения отношения каждого изотопа к какому-либо общему изотопу, то могут быть получены и абсолютные доли изотопов.

Счетчики для регистрации совпадений тепловых нейтронов интенсивно используются для неразрушающего контроля ядерных материалов. Детекторы - пропорциональные счетчики с ^3He с замедлителем из полиэтилена. Быстрые нейтроны из образца замедляются в полиэтилене и захватываются ядрами ^3He . Преимущество - скоррелированные по времени нейтроны напрямую соответствуют процессу деления и, следовательно, количеству ядерного материала.

Электроника, способная обрабатывать импульсы, позволяет различать нейтроны, скоррелированные по времени, и импульсы, поступающие от случайных нейтронов. Счетчики совпадений используются в пассивном режиме для анализа чётных, спонтанно делящихся изотопов плутония (^{238}Pu , ^{240}Pu , и ^{242}Pu) и в активном режиме для анализа вынужденно делящихся изотопов, преимущественно ^{235}U в ядерных материалах. При работе в пассивном режиме не требуется внешний источник нейтронов. А при работе в активном режиме используются источники AmLi для вызывания деления в ^{235}U .

Пассивные счетчики совпадений хорошо служат для измерения довольно плотных материалов, содержащих плутоний, например, чистый металл и оксид, на широком диапазоне масс. Величины случайной и систематической погрешностей лучше для чистых материалов, чем для материалов “скрапа”. Для чистого оксида плутония имеются два первичных источника нейтронов и один вторичный источник. Два первичных источника - это спонтанное деление и реакция (α, n) . Несколько плутониевых изотопов распадаются с большим выделением α -частиц, некоторые из которых вступают в реакцию с кислородом, в результате

которой происходит образование одиночных нейтронов. Вторичный источник нейтронов в оксиде плутония - это быстрые нейтроны вынужденного деления, которые образуются во всех плутониевых изотопах. Для чистого металлического плутония источник нейтронов (α, n) равен нулю из-за отсутствия элементов с низким Z .

Для пассивного анализа плутониевых материалов методом обычного счета совпадений тепловых нейтронов калибровка выполняется с использованием эталонов для построения кривой зависимости скорости счета действительных совпадений - R от массы ^{240}Pu (эффект.). В значение массы ^{240}Pu (эффект.) входит и значения от ^{238}Pu и ^{242}Pu : это представляет собой такую массу ^{240}Pu , от которой была бы получена такая же скорость счета совпадений, которая была получена от всех чётных изотопов в образце. Если бы не было вынужденного деления в образце, то калибровочная кривая зависимости R от массы ^{240}Pu была бы линейной, и изготовление эталонов было бы довольно простым делом. Влияния вариаций, вызванных наличием примесей, геометрии измерений и плотности были бы сравнительно незначительны. Однако существования вынужденного деления (и размножения) в образце приводит к тому, что эти явления должны быть учтены при подготовке эталонов и для калибровки счетчиков.

Активные счетчики совпадений являются подходящими для измерений материалов, содержащих уран, например, металлический высокообогащенный уран, пластины и слитки из урана с алюминием, “бусины” из урана, тория и углерода, порошок U_3O_8 , UF_4 , UO_2 и реакторные топливные элементы. В принципе, каждая из категорий материалов требует проведения отдельной калибровки с использованием эталонов, которые надлежащим образом покрывают весь требуемый диапазон в плане содержащегося ^{235}U , кроме того, эти эталоны должны походить на неизвестные образцы, насколько это возможно. Для большинства применений проводится одиночное активное измерение с использованием AmLi изотопных источников нейтронов. Источник AmLi производит нейтроны за счет реакций (α, n) со средней энергией нейтронов ~ 300 кэВ. При активном измерении регистрируются совпадения нейтронов в основном от вынужденного деления в ^{235}U , но

может присутствовать небольшое число совпадений и от ^{238}Pu . В некоторых топливных элементах со свежим топливом этот компонент довольно значительно выражен и является основанием для проведения отдельного пассивного измерения.

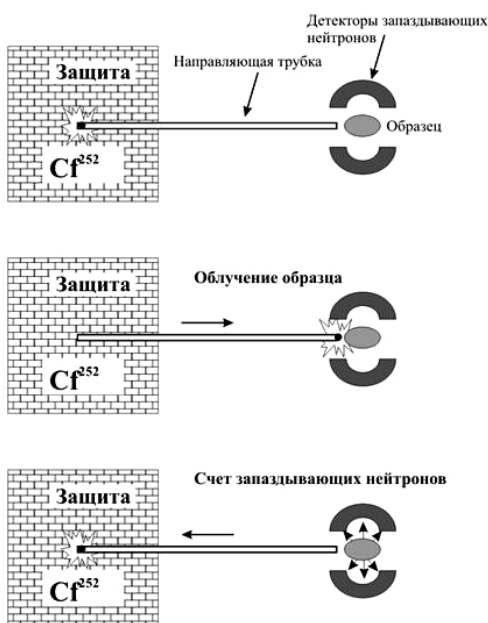


Рис. 237. Принципиальная схема работы прибора «Шаффлер». (1) – облучающий источник хранится в надежной защите. (2) – облучающий источник быстро перемещается в положение вблизи анализируемого ядерного материала и остается в таком положении несколько секунд. (3) - облучающий источник возвращается назад в защиту, после чего нейтронные детекторы регистрируют запаздывающие нейтроны наведенного деления.

Прибор “Шаффлер” с источником калифорния может выполнять пассивный и активный методы анализа нейтронного излучения для делящихся материалов. Пассивный анализ для плутония выполняется точно также как и на других приборах, специально предназначенных для проведения только пассивного анализа. Активный анализ проводится для урана (или любого другого делящегося материала), периодическим облучением образца нейтронами от источника ^{252}Cf , который резко убирается после каждой такой операции. Далее осуществляется регистрация запаздывающих нейтронов (запаздывающие нейтроны излучаются осколками деления спустя секунды или минуты после деления). Время проведения анализа составляет от 10 мин. до 16 мин., включая регистрацию фоновой радиации в течение 3-4 минут и 20-35 перемещений источника ^{252}Cf для облучения образца. Материал, анализируемый с помощью такого прибора, может быть от нескольких миллиграмм в урановых отходах до нескольких килограмм очищенного урана. Смеси урана и плутония также могут подвергаться анализу в “Шаффлере” с использованием методов пассивного и активного анализа нейтронов.

Благодаря периодическому движению облучающего источника из защиты и назад прибор и получил свое название “Шаффлер” (Shuffler – тасующий карты).

При калориметрическом анализе радиоактивных материалов для определения массы ядерного материала внутри контейнера используется показатель тепловой мощности, производимой в результате радиоактивного распада. Тепло, производимое в образце регистрируется тепловым датчиком из термически чувствительной проволоки. Образец для измерений помещается в полость для анализа и закрывается изолирующей пробкой. Поток тепла из контейнера измеряется с помощью теплового датчика. Тепловой датчик размещается так, чтобы он мог зарегистрировать репрезентативную часть всего тепла, выделяемого образцом. В результате этого калориметрические измерения являются независимыми от свойств образца, таких как плотность матрицы, химический состав, неоднородность, удельная теплоемкость или

теплопроводность. Для наиболее учитываемых ядерных материалов со значительной тепловой мощностью калориметр регистрирует почти 100% энергии распада, преобразованной в тепло. Для измерения количества ядерного материала или трития в образце нужно определить тепло, вырабатываемое образцом и удельную мощность радиоактивных изотопов в образце. Для образцов, имеющих в своем составе несколько изотопов, удельная мощность может быть определена определением изотопного состава образца и знанием основных констант ядерного распада. Для калориметрических измерений требуется эталонный источник тепла, который бы производил известное количество тепловой мощности.

Связь между удельной тепловой мощностью ядерного материала и его массой в образце определяется согласно следующей формуле:

$$W = 2119.3 Q M / T_{1/2} A, \quad (5)$$

где W - мощность в Ваттах, производимая измеряемым объектом, Q - общая энергия расщепления излучателей альфа-частиц в МэВ или средняя энергия бета-частиц в МэВ, M - масса радионуклида в граммах, $T_{1/2}$ - период полураспада радионуклида в годах, A - вес радионуклида в атомных единицах массы. Формула (5) может быть преобразована для вычисления массы анализируемого материала:

$$M = W / P, \quad (6)$$

где P - удельная мощность радионуклида в Вт/г. Например, эта величина равняется 0,3240 Вт/г для трития и 0,0019288 Вт/г для ^{239}Pu .

Для смеси радионуклидов мощность образца определяется как сумма значений мощности отдельных изотопов

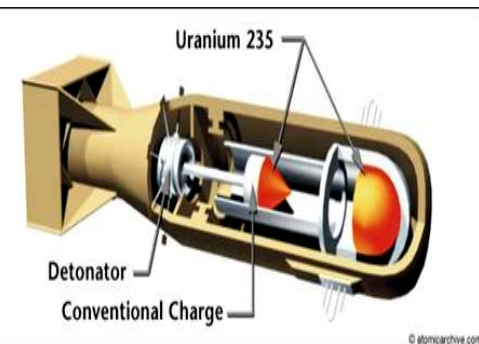
$$W = \sum_i W_i = \sum_i M_i P_i = M \sum_i R_i P_i = M P_{\text{eff}}, \quad (7)$$

где M - масса анализируемого элемента, R_i - присутствие данного изотопа i (из изотопов, производящих тепло) по отношению к массе элемента и P_{eff} - удельная мощность образца для образцов из нескольких изотопов.

Формула анализа:

$$M = W / P_{\text{eff}}. \quad (8)$$

Наличие изотопов в материалах, содержащих плутоний, обычно определяется с помощью гамма-спектроскопической системы высокого разрешения с использованием детектора на германии. Масс-спектропия и альфа-спектроскопия используются для определения присутствия изотопов плутония для тепловых эталонов ^{238}Pu .



15.3 Атомная бомба

Ядерное оружие (или **атомное оружие**) - взрывное устройство, в котором источником энергии является синтез или деление атомных ядер – ядерная реакция. В узком смысле – взрывное устройство, использующее энергию деления тяжёлых ядер. Ядерное оружие включает как ядерные боеприпасы, так и средства их доставки к цели и средства управления; относится к оружию массового поражения. В боеприпасе ядерного оружия в момент взрыва происходит ядерная реакция деления тяжёлых элементов с образованием более

лёгких; иногда выделяют так называемые «чистые» ядерные заряды, снижающие до минимума радиоактивное заражение местности. Нейтронное оружие - ядерный заряд малой мощности, дополненный механизмом, обеспечивающим выделение большей части энергии взрыва в виде потока быстрых нейтронов; его основным поражающим фактором является нейтронное излучение и наведённая радиоактивность.

Мощность ядерного заряда измеряется в тротиловом эквиваленте - количестве тринитротолуола, которое нужно подорвать для получения взрыва той же энергии. Обычно его выражают в килотоннах (кт) и мегатоннах (Мт). Тротиловый эквивалент условен, поскольку распределение энергии ядерного взрыва по различным поражающим факторам существенно зависит от типа боеприпаса и, в любом случае, сильно отличается от химического взрыва.

Принято делить ядерные боеприпасы по мощности на пять групп:

сверхмалые (менее 1 кт);

- малые (1 — 10 кт);
- средние (10 — 100 кт);
- крупные (большой мощности) (100 кт - 1 Мт);
- сверхкрупные (сверхбольшой мощности) (свыше 1 Мт).

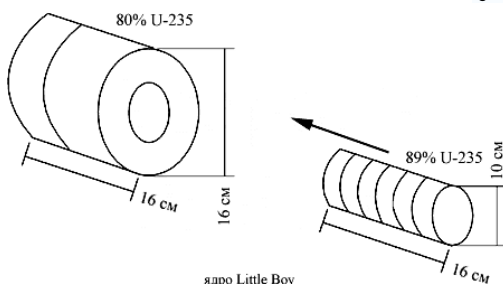


Рис. 238. Столовая (инжекторная) схема урановой атомной бомбы (например, Little Boy).

В основу ядерного оружия положена неуправляемая цепная

реакция деления ядра. Существуют две основные схемы: «пушечная» (баллистическая) и имплозионная. «Пушечная» схема характерна для самых примитивных моделей ядерного оружия первого поколения, а также артиллерийских и стрелковых ядерных боеприпасов, имеющих ограничения по калибру оружия. Суть её заключается в «выстреливании» навстречу друг другу двух блоков делящегося вещества докритической массы. Данный способ детонации возможен только в урановых боеприпасах, так как плутоний имеет более высокий нейтронный фон, что приводит к увеличению требующейся скорости соединения частей заряда, превышающий технически достижимые. Вторая схема подразумевает получение сверхкритического состояния путём обжатия делящегося материала сфокусированной ударной волной, создаваемой взрывом обычной химической взрывчатки, которой для фокусировки придаётся весьма сложная форма и подрыв производится одновременно в нескольких точках с прецизионной точностью.

Устройство и принцип работы урановой атомной бомбы поясним на примере бомбы «Малыш» ('Little boy'), сброшенной американцами на японский город Хиросиму. Собрана она по пушечной схеме.

Урановый заряд в бомбе состоит из двух частей: мишени и снаряда. Снаряд диаметром 10 и длиной 16 сантиметров представляет собой набор из шести урановых колец. В нём содержится около 25.6 кг - 40% всего урана. Кольца в снаряде поддерживаются диском из карбида вольфрама и стальными пластинами и находятся внутри стального корпуса. Мишень массой 38.46 кг сделана в форме полого цилиндра диаметром 16 см и длиной 16 см. Она выполнена в виде двух отдельных половинок. Мишень вмонтирована в корпус, служащий отражателем нейтронов. Использованное в бомбе количество урана дает критическую массу и без отражателя, однако его наличие, как и изготовление снаряда из более обогащенного урана (89% ^{235}U) чем мишень (~80% ^{235}U), позволяет увеличить мощность заряда. Для производства "Малыша" потребовалось 64 кг обогащенного урана, что составляет ~2.5 критические массы. Главный недостаток урановой бомбы, собранной по пушечной схеме, - трудность обеспечения высокой надкритичности делящегося вещества, и, как следствие, низкая эффективность оружия (за первую секунду взрыва успевает разделиться всего 5% критической массы. Остальная часть заряда бомбы испаряется без всякой пользы). Преимущество – простота устройства, позволившая боевое применение её без каких-либо предвзятительных испытаний.

Для предотвращения случайного возникновения цепной реакции в мишени содержится боровая заглушка, а снаряд вложен в боровую оболочку. Бор является хорошим поглотителем нейтронов, таким образом увеличивается безопасность при перевозке и хранении снаряженного боеприпаса. Когда снаряд достигает цели, его оболочка отлетает, а заглушка в мишени выбрасывается из нее. Собранная оболочка бомбы состоит из корпуса из карбида вольфрама (служащим отражателем нейтронов), окруженного стальной рубашкой диаметром примерно 60 см. Общая масса такой конструкции - около 2.3 т. В просверленное в рубашке отверстие установлен карбидный корпус, в который вмонтирована мишень. В днище отверстия находится один или несколько бериллиево-полониевых инициаторов.

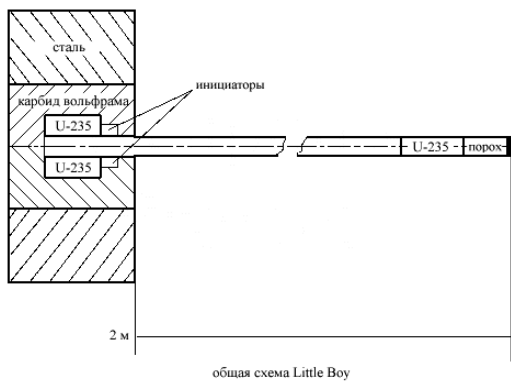


Рис. 239. Общая схема Little Boy.

Ствол, по которому перемещается урановый снаряд прочно крепится на резьбе к стальному корпусу мишени, позаимствован он от 75-мм зенитного орудия и расточен по размеру снаряда до 100 мм. Длина ствола составляет примерно 2 м, масса - 450 кг, а казенной части - 34 кг. В качестве метательного взрывчатого

вещества используется бездымный порох. Скорость движения снаряда в стволе достигает около 300 м/с, для приведения его в движение требуется действие силы не менее 300 кН.



Рис. 240. Стволовая схема в действии. Соединение заряда и интенсивное облучение его нейтронами вызывает цепную реакцию, в результате которой в первую же секунду температура возрастает до 1 миллиона градусов.

Little Boy был чрезвычайно небезопасной в хранении и транспортировке бомбой. Детонация, пусть даже и случайная, метательного взрывчатого вещества (приводящего в движение снаряд), вызывает ядерный взрыв. По этой причине воздушный наблюдатель и специалист по вооружению С. Парсонс принял решение загрузить порох в бомбу только после взлета. Впрочем, при достаточно сильном ударе при падении снаряд может прийти в движение и без помощи пороха, что способно привести к взрыву от нескольких тонн до полной мощности. Little Boy представляет опасность и при попадании в воду. Уран, находящийся внутри - несколько критических масс, разделен воздухом. При попадании внутрь воды, она может сыграть роль посредника, приводя к цепной реакции. Это приведет к быстрому расплавлению или небольшому взрыву с выбросом большого количества радиоактивных веществ.

Мощность ядерного заряда, работающего исключительно на принципах деления тяжёлых элементов, ограничивается сотнями килотонн. Создать более мощный заряд, основанный только на делении ядер, если и возможно, то крайне затруднительно: увеличение массы делящегося вещества не решает проблему, так как начавшийся взрыв распыляет часть топлива, оно не успевает прореагировать полностью и оказывается бесполезным, лишь увеличивая массу боеприпаса и радиоактивное поражение местности. Самый мощный в мире боеприпас, основанный только на делении ядер, испытан в США 15.10.52, мощность взрыва 500 кт.



Рис. 241. Little Boy перед применением в Хиросиме.

(Крупногабаритная авиационная бомба с атомным зарядом из сильно обогащенного урана-235. Длина 3 м, диаметр - 62 см, вес - 4,1 т).

При использовании в качестве делящегося материала плутония для вызова цепной ядерной реакции применялся принцип имплозии, «взрыва во внутрь». С помощью системы специальных линз расходящиеся взрывные волны преобразовывались в сходящуюся сферически симметричную ударную волну, резко сжимающую шарик из делящегося материала. Эта схема подразумевает получение сверхкритического состояния путём обжатия делящегося материала сфокусированной ударной волной, создаваемой взрывом обычной химической взрывчатки, которой для фокусировки придаётся весьма сложная форма и подрыв производится одновременно в нескольких точках с прецизионной точностью. По этой схеме работала бомба "Толстяк" (FatMan), сброшенная на японский город Нагасаки.

Применение схемы имплозии к урану позволило создать компактное тактическое оружие – артиллерийские снаряды, мины и т.п.



Рис. 242. Самый малогабаритный ядерный боеприпас - артиллерийский 152-миллиметровый снаряд. Выдерживает перегрузки артиллерийского выстрела без разрушений и потери характеристик. Разработан в обводах штатного осколочно-фугасного снаряда к самоходной пушке.

Для создания имплозивного ядерного боеприпаса требуется менее 15 кг оружейного урана (обогащение более 90%). Однако для создания ядерного оружия можно использовать менее обогащённый уран, если прибегнуть к схеме имплозии.

15.4 Нейтронное оружие

Нейтронное оружие – разновидность ядерного оружия, в котором искусственно увеличена доля энергии взрыва, выделяющаяся в виде нейтронного излучения. Предназначено для поражения живой силы и вооружения противника при ограничении поражающих воздействий ударной волны и светового излучения. Относится к оружию массового поражения.

Нейтронный заряд конструктивно представляет собой обычный ядерный заряд малой мощности, к которому добавлен блок, содержащий небольшое количество термоядерного топлива (смесь дейтерия и трития). При подрыве взрывается основной ядерный заряд, энергия которого используется для запуска термоядерной реакции. Большая часть энергии взрыва при применении нейтронного оружия выделяется в результате запущенной реакции синтеза. Конструкция заряда такова, что до 80% энергии взрыва составляет энергия потока быстрых нейтронов, и только 20% приходится на остальные поражающие факторы (ударную волну, электромагнитное и световое излучение).

Мощный поток нейтронов не задерживается обычной стальной бронёй и намного сильнее проникает сквозь преграды, чем рентгеновское или γ -излучение, не говоря уже об α - и β - частицах. Благодаря этому нейтронное оружие способно поражать живую силу противника на значительном расстоянии от эпицентра взрыва и в укрытиях, даже там, где обеспечивается надёжная защита от обычного ядерного взрыва. Поражающее действие нейтронного оружия на технику обусловлено взаимодействием нейтронов с конструкционными материалами и радиоэлектронной аппаратурой, что приводит к появлению наведённой радиоактивности и, как следствие, нарушению функционирования. В биологических объектах под действием излучения происходит ионизация живой ткани, приводящая к нарушению жизнедеятельности отдельных систем и организма в целом, развитию лучевой болезни. На людей действует как само нейтронное излучение, так и наведённая радиация. В технике под действием потока нейтронов могут образовываться мощные и долго действующие источники радиоактивности, приводящие к поражению людей в течение длительного времени после взрыва. Так, например, экипаж танка Т-72, находящегося в 700 м от эпицентра нейтронного взрыва мощностью в 1 кт, мгновенно получит безусловно смертельную дозу облучения и погибнет в течение нескольких минут. Но если этот танк после взрыва начать использовать снова (физически он почти не

пострадает), то наведённая радиоактивность приведёт к получению новым экипажем смертельной дозы радиации в течение суток. Из-за сильного поглощения и рассеивания нейтронов в атмосфере дальность поражения нейтронным излучением, по сравнению с дальностью поражения незащищённых целей ударной волной от взрыва обычного ядерного заряда той же мощности, невелика. Поэтому изготовление нейтронных зарядов высокой мощности нецелесообразно - излучение всё равно не дойдёт дальше, а прочие поражающие факторы окажутся снижены. Нейтронные боеприпасы имеют мощность не более 1 кт. Подрыв такого боеприпаса даёт зону поражения нейтронным излучением радиусом около 1,5 км (незащищённый человек получит опасную для жизни дозу радиации на расстоянии 1350 м). Вопреки распространённому мнению, нейтронный взрыв вовсе не оставляет материальные ценности невредимыми: зона сильных разрушений ударной волной для того же килотонного заряда имеет радиус около 1 км.

С точки зрения урановых технологий, изготовление зарядов нейтронных бомб имеет ряд особенностей, но мы здесь на них останавливаться не будем. Не станем мы рассматривать и роль урана в системах накачки военных гамма- и рентгеновских лазеров. Интересующимся этими вопросами можно рекомендовать просмотр курса ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ.

16. УРАНОВЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ

16.1 Современные ядерные топливные циклы

Помимо оружейного применения урана, важное значение имеет использование урана в энергетике и на транспорте (в основном – морском).

Ядерный топливный цикл (ядерный реакторный цикл) - совокупность технологических процессов, связанных с получением энергии на ядерных установках (в ядерных реакторах).

В зависимости от ядерного горючего возможно осуществление трех типов циклов: 1) урановый топливный цикл, в котором делящимся материалом служит уран-235, а фертильным материалом (воспроизводящим, сырьевым) – уран-238. Урановое горючее изготавливают из природного урана (0,72% ^{235}U), низкообогащенного урана (1-5% ^{235}U) или высокообогащенного урана (до 93% ^{235}U). Первые два вида топлива используют в реакторах на тепловых нейтронах, третий - в реакторах на быстрых нейтронах, работающих в конвертерном режиме. 2) Уран-плутониевый топливный цикл. Горючее для этого цикла состоит из природного или обедненного (0,2-0,3% ^{235}U) урана с добавкой ^{239}Pu в количестве, эквивалентном соответствующему обогащению по ^{235}U . Это горючее может быть использовано как в реакторах на тепловых нейтронах, так и в реакторах на быстрых нейтронах. Сырьевым материалом здесь также служит ^{238}U . 3) Уран-ториевый топливный цикл. Делящийся материал - ^{235}U или ^{233}U , сырьевой - ^{232}Th . В промышленном масштабе используется в основном урановое горючее.

Все способы производства топлива для ядерных энергетических реакторов, подготовки его к использованию и утилизации отработанного топлива вместе взятые составляют топливный цикл. Уже сам термин «топливный цикл» предполагает, что отработанное ядерной топливо может повторно использоваться на ядерных установках в свежих тепловыделяющих элементах после специальной обработки. Таким образом, ядерный топливный цикл описывает путь, по которому топливо попадает в ядерный реактор, и по которому его покидает.

В настоящее время в ядерной энергетике наибольшее распространение получил урановый цикл, который точнее называть уран-плутоний-нептуниевым ядерно-энергетическим топливным циклом, поскольку именно эти элементы (равно как некоторые другие важные трансплутониевые нуклиды) нарабатываются в реакторах на урановом топливе. Любой ядерный топливно-энергетический цикл подразделяется на два вида: **открытый**, нацеленный на захоронение отработанного топлива и радиоактивных отходов, и **закрытый**, предусматривающий достаточно полную переработку отработанного топлива и других отходов предприятий ядерной индустрии с целью выделения ценных элементов.

В данной главе мы коротко рассмотрим основные особенности конкретных типов ядерного-топливного цикла с точки зрения их технологической, экономической и экологической целесообразности, а также с учетом актуальной проблемы нераспространения ядерного оружия.

Ядерный топливный цикл (Nuclear fuel cycle) - комплекс мероприятий для обеспечения функционирования ядерных реакторов, осуществляемых в системе предприятий, связанных между собой потоком ядерного материала и включающих урановые рудники, заводы по переработке урановой руды, конверсии урана, изотопному обогащению и изготовлению топлива, ядерные реакторы, заводы по переработке отработанного горючего хранилища отработанного топлива, заводы по переработке отработанного топлива и промежуточные хранилища и могильники радиоактивных отходов, полигоны для захоронения отходов.



Рис. 243. Основные этапы обращения с ядерным топливом

Применительно к урану, ядерный топливный цикл (ЯТЦ) – совокупность технологических операций на предприятиях атомной энергетики, включающих добычу урановой руды, изготовление уранового концентрата (в форме октооксида урана (III) U_3O_8 или диураната натрия $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$); конверсию урана (производство гексафторида урана UF_6 и его обогащение ^{235}U); изготовление топлива (металлического урана, оксидов или нитридов урана, керамики), тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и топливных сборок (ТВС) для ядерных реакторов; сжигание уранового топлива в атомных реакторах с целью производства тепловой и электроэнергии; переработку (хранение или захоронение) отработанного ядерного топлива (ОЯТ), наработку радионуклидов для науки, промышленности и медицины, перевозку (транспорт) радионуклидов, переработку радиоактивных отходов, хранение, захоронение или трансмутацию (уничтожение) радиоактивных отходов, снятие с эксплуатации ядерных реакторов, демонтаж реакторов АЭС, АПЛ и других объектов ядерной индустрии, дезактивация и рекультивация местности.

За исключением последнего этапа, ядерный топливный цикл проходит те же стадии, что и производство оружейного урана. Различие состоит в степени изотопного обогащения урана и в степени очистки. Кроме того, в топливе уран содержится в более разнообразных химических формах, чем в

оружейных компонентах. Дореакторные стадии мы рассмотрели в предыдущих главах и здесь мы на них останавливаться не будем. Исключение сделаем только для ТВЭЛов энергетических реакторов, поскольку они отличаются от ТВЭЛов оружейных реакторов.

Для атомной энергетики различают два вида ЯТЦ – открытый (разомкнутый) и закрытый (замкнутый). **Замкнутый ядерный топливный цикл** - ядерный топливный цикл, в котором отработавшее ядерное топливо, выгруженное из реактора, перерабатывается для извлечения урана и плутония для повторного изготовления ядерного топлива.

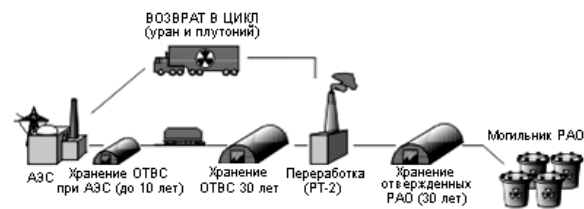


Рис. 244. Закрытый ядерный топливный цикл.

А) Блок-схема замкнутого ЯТЦ (РТ-2 – завод по переработке ТВЭЛов любых реакторов, который собираются построить в России, ОТСВ – отработанные тепловыделяющие сборки)

В замкнутом ЯТЦ на радиохимических предприятиях осуществляется переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) с целью возврата в цикл невыгоревшего ^{235}U , почти всей массы ^{238}U , а также изотопов энергетического плутония, образовавшихся при работе ядерного реактора (Рис. 211). Из ядерного топлива выделяют ценные компоненты, которые используют для изготовления нового ядерного горючего. При этом активность отходов, подлежащих окончательному захоронению, минимизируется. Замкнутый ЯТЦ второго типа предполагает утилизацию энергетического и оружейного плутония посредством развития производства смешанного уран-плутониевого топлива (МОКС-топлива) из диоксидов урана и плутония (UO_2 , PuO_2) для реакторов на быстрых и тепловых нейтронах. Повышение эффективности использования ядерного топлива и возможность вовлечения в ЯТЦ плутония как ценного энергоносителя являются основными аргументами в пользу замкнутого цикла. В замкнутом топливном цикле ядерное топливо урановых реакторов рассматривается как важнейший сырьевой компонент, т.к. ОЯТ содержит значительное количество делящихся изотопов, возвращение которых в ЯТЦ после переработки расширит сырьевую базу ядерной энергетики.

После удаления топлива из реактора, топливные стержни проходят обработку на перерабатывающих заводах, где они дробятся и растворяются в кислоте. Из отработанного топлива выделяют два ценных продукта: плутоний и неиспользованный уран. 3% топлива остается в качестве высокоактивных отходов.

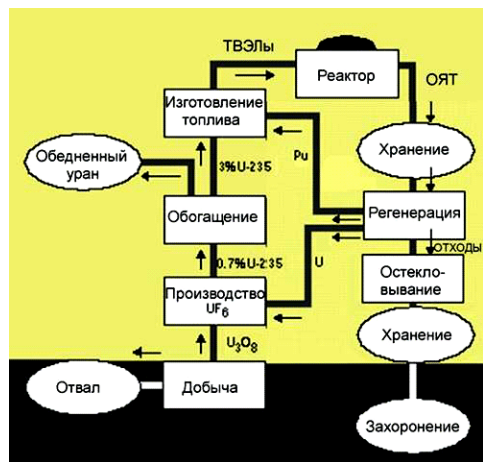


Рис.245. Замкнутый урановый топливный цикл.

После остекловывания эти высокорadioактивные материалы подлежат длительному захоронению. 96% урана, который используется в реакторе, остается в истощенном топливе (в реакторе расходуется не более 1% ^{235}U). Оставшаяся часть топлива преобразуется в теплоту и радиоактивные продукты распада, а некоторая часть в плутоний и другие актиниды. Следовательно, переработка отработанного ядерного топлива может иметь некоторые экономические выгоды при восстановлении неиспользованного урана и плутония, который был произведен в

реакторе.

Это уменьшает объем высокорadioактивных и опасных отходов, которые необходимо надлежащим образом хранить, что также имеет определенную экономическую целесообразность. В отработанном ядерном топливе содержится примерно 1% плутония. Это очень хорошее ядерное топливо, которое не нуждается ни в каком процессе обогащения, оно может быть смешано с обедненным ураном (так называемое смешанное оксидное топливо или МОХ-топливо) и поставляться в виде свежих топливных сборок для загрузки в реакторы. Его можно использовать для загрузки в будущие реакторы-размножители.



Рис. 246. Разомкнутый (открытый) ядерный топливный цикл

Восстановленный уран может возвращаться на дополнительное обогащение, или поставляться в виде свежего топлива для действующих реакторов. Замкнутый топливный цикл эффективной системой максимального использования урана без его дополнительной добычи на рудниках (в энергетических единицах экономия составляет, примерно, 30%).

Однако, подобные схемы переработки отработанного ядерного топлива не получили широкого распространения в значительной степени из-за довольно низких цен на уран.

В разомкнутом (открытом) ЯТЦ отработанное ядерное топливо считается высокоактивными радиоактивными отходами и вместе с остаточными делящимися изотопами исключается из дальнейшего использования (Рис. 247 и 248) – поступает на хранение или захоронение. Поэтому разомкнутый ЯТЦ характеризуется низкой эффективностью использования природного урана (до 1%).

Незамкнутый ядерный топливный цикл (Once-through fuel cycle) - ядерный топливный цикл, в котором отработавшее ядерное топливо, выгруженное из реактора, не перерабатывается и рассматривается как радиоактивные отходы.

В некоторых странах проблема переработки отработанного ядерного топлива связана не столько с энергетическими проблемами, сколько с необходимостью решения важных военных задач, хотя возможность наработки оружейных нуклидов для «хорошей» атомной бомбы весьма проблематична. ^{239}Pu (наряду с другими изотопами плутония) образуется в ядерных реакторах из урана. Параллельно получается большое количество высокорadioактивных продуктов деления урана и нептуний. Задача переработки уранового горючего, в котором накопился плутоний и продукты деления, сводится к отделению плутония и регенерации урана.



Рис. 247. Схема этапов в замкнутом ЯТЦ

Расширенное воспроизводство ядерного топлива (Nuclear fuel breeding) - воспроизводство ядерного топлива с коэффициентом конверсии, большим 1. В этом случае, делящегося материала нарабатывается больше, чем "сгорает" в реакторе.

В течение последних 20 лет в России осуществлялась (на заводе РТ-1) радиохимическая переработка отработанного ядерного топлива АЭС с реакторами типа ВВЭР-440, исследовательских реакторов и реакторов судовых энергетических установок гражданского и военно-морского атомных флотов. Однако переработка ОЯТ реакторов типа РБМК и ВВЭР-1000 (т.е. основных реакторов энергетики России) не проводилась, т.к. считается экономически нецелесообразной, хотя технически это возможно. В целом для российской ядерной энергетики характерно наличие разомкнутого ЯТЦ. Строится завод РТ-2, на котором предполагается переработка отработанных ТВЭЛов любых

энергетических реакторов России, проводятся работы по переводу реакторов АЭС на уран-плутониевое топливо. Продолжается разработка реактора-наработчика топлива на быстрых нейтронах на базе реактора типа БН в целях замыкания ядерного топливного цикла (включая эффективное сжигание оружейного плутония).

Разные страны придерживаются разных национальных программ, предусматривающих либо переработку ОЯТ, либо захоронение, либо «отложенное решение», то есть длительное хранение отработанных ТВЭЛов. Безопасность и относительная простота «сухого» хранения позволяют держать «открытыми» оба варианта обращения с ОЯТ.

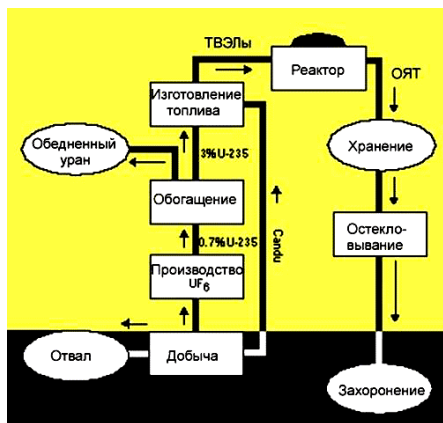


Рис. 248. Открытый урановый топливный цикл (включая реактор Канду, работающий на природном уране).

Из 34 стран в настоящее время лишь 5 государств (Индия, Япония, Англия, Россия, Франция) перерабатывают ОЯТ на своих предприятиях. Большинство стран, включая Канаду, Финляндию, ФРГ, Италию, Нидерланды, Швецию, Швейцарию, Испанию, США и КНР, предпочитают либо хранить ОЯТ, пока не будет найден эффективных метод переработки, либо передают ОЯТ на переработку другим странам. Во Франции последовательно реализуется концепция замкнутого ЯТЦ реакторов PWR. Ядерная энергетика Франции ежегодно нарабатывает 1100 тонн ОЯТ. Большая его часть перерабатывается. Регенерированный уран и плутоний используется в реакторах PWR, их объемы постепенно увеличиваются. Поскольку в результате радиохимической переработки отработанного ядерного топлива образуется большой объем РАО, то большинство стран ориентируются на долговременное (до 50 лет) хранение ОЯТ, что дает возможность подготовиться к окончательному захоронению, но не исключает возможности его переработки в дальнейшем. Так, в Швеции принято решение о закрытии ядерной энергетики к 2010 и последовательной реализации концепции открытого ЯТЦ. Ядерная энергетика Швеции ежегодно нарабатывает 250 тонн ОЯТ. ОЯТ накапливаются в бетонном бассейне на глубине 30 м в центральном хранилище для всех АЭС. В Германии реализуется вариант замкнутого ЯТЦ на основе реакторов LWR. ОЯТ немецких АЭС перерабатывается на мощностях COGEMA (Франция) и BNFL (Великобритания). Выделенный при переработке плутоний в виде МОКС-топлива (т.е. уран-плутониевого топлива) загружается в немецкие реакторы.

Франция, Германия, Великобритания, Россия и Япония развивают технологии закрытого топливного цикла для окисных топлив, а в Европе 35 реакторов способны частично использовать МОХ-топливо (от 20 до 50%), содержащего до 7% пригодного для реакторов плутония.

В настоящее время лишь Великобритания (компания BNFL – с 1964), Франция (компания COGEMA – с 1966, BNFL и COGEMA) и Россия перерабатывают ОЯТ других государств. Зарубежные компании расширяют производственные мощности. BNFL имеет заказы на переработку 3700 тонн ОЯТ с АЭС в Великобритании и 6000 тонн ОЯТ из других стран. COGEMA должна переработать 8 тыс. тонн французского и 16 тыс. тонн чужого ОЯТ. В Японии вводится в эксплуатацию завод по переработке ОЯТ производительностью 1200 тонн в год. В течение 20 лет в Россию планируется ввести из-за рубежа 20 тыс. тонн ОЯТ.

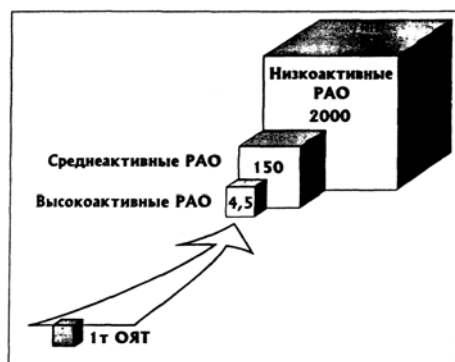


Рис. 249. Увеличение объема РАО в ходе переработки ОЯТ (в м³)

Наиболее последовательно замкнутый ЯТЦ осуществляет Франция. Согласно французской точки зрения, переработка ОЯТ в сочетании с возвратом в топливный цикл плутония и вводом реакторов на быстрых нейтронах обеспечат сохранение запасов природного урана. Распределение урана по всему миру гарантирует геополитическую стабильность, является фактором устойчивого развития, однако не решает проблему долгосрочного обеспечения энергетическими ресурсами. Дело в том, что в современных легководных реакторах сжигается только 1% содержащегося в топливе природного урана, а остальные 99% либо отправляются на промежуточное хранение, либо утилизируются как отходы. Если не исправить эту ситуацию, то в условиях растущих потребностей в электроэнергии, запасы дешёвого урана иссякнут. Облученное ядерное топливо – это не отходы, в нем содержится огромное количество ценных энергетических продуктов. Переработка ОЯТ важна также и с точки зрения утилизации радиоактивных отходов, поскольку позволяет снизить их радиотоксичность.

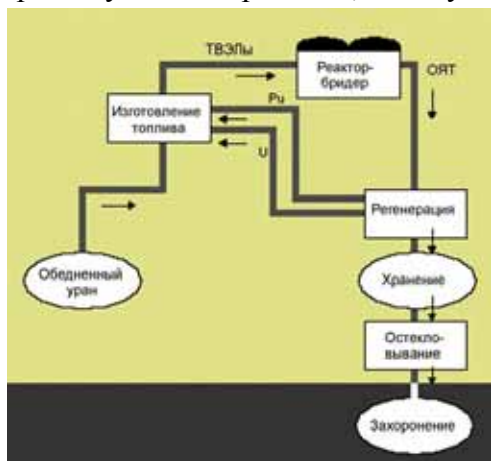


Рис. 250. Ядерный топливный цикл на быстром реакторе – бридере.

Эта точка зрения подтверждается деятельностью французских радиохимических заводов. Так, за последние 15 лет на перерабатывающем предприятии на мысе Аг (Франция) было переработано 15 тыс. тонн ОЯТ. Уже сегодня осуществим возврат в топливный цикл легководных реакторов плутония, причем не только в форме МОКС-топлива. Использование новых достаточно экономичных технологий позволяет постепенно увеличить количество

сжигаемого плутония и в течение 20-30 лет стабилизировать его запасы. Кроме того, следуя этой стратегии, можно подготовиться переходу к эксплуатации «быстрых» реакторов.

Любой ядерный топливный цикл – дорогостоящее и опасное производство. Выбор оптимального варианта ЯТЦ – серьезная проблема для страны и мира в целом. Поэтому сравнительному анализу перспектив открытого и закрытого вариантов ЯТЦ уделяют большое внимание. Варианты сравнивали по экономическим и экологическим критериям, а также по критерию нераспространения ядерного оружия. Если ЯТЦ разделить на два этапа: 1) дореакторная часть и 2) послереакторная часть, то по первому этапу особых разногласий нет, а по второму – имеется большой разброс мнений.

К плюсам замкнутого ЯТЦ относят возврат в энергетику делящихся материалов - урана и плутония, что обеспечит энергетику топливом на тысячелетие при любом росте потребностей. Кроме того, объёмы радиоактивных отходов, предназначенных для вечного захоронения, будут гораздо меньше после переработки ОЯТ, чем объёмы отработавших тепловыделяющих сборок без их переработки. Но схема открытого варианта ЯТЦ значительно короче и проще. Отсутствует основной источник загрязнения окружающей среды радионуклидами - радиохимический завод, т. е. отсутствует наиболее радиационно опасное производство. Радиоактивные вещества постоянно находятся в твёрдом состоянии в герметичной упаковке, не происходит их «размазывание» по огромным площадям в виде растворов, газов при «штатных» и нештатных выбросах и т.д. Исчезают все проблемы, связанные со строительством и выводом из эксплуатации радиохимического завода: финансовые и материальные затраты на строительство и эксплуатацию завода, в том числе на зарплату, электро-, тепло-, водоснабжение, на огромное количество защитного оборудования и техники, химических реагентов, агрессивных, ядовитых, горючих и взрывоопасных веществ (кислот, щелочей, органических жидкостей) и т.д. Исчезает необходимость закачивания под землю трития, устраняются проблемы с утилизацией йода, жидких и газообразных отходов, выбросов и т.д. Сроки контролируемого хранения ОЯТ (50–60 лет) оказываются такими же, как и суммарные сроки контролируемого хранения отверждённых высокоактивных отходов в первом варианте. Правда, потребуется сооружение дополнительного хранилища для контролируемого хранения отработанного топлива. И, наконец, «вечное» захоронение отработанного топлива не означает полное и вечное исключение из оборота ядерных материалов. Ибо «могильник» - это искусственное компактное месторождение урана и плутония, к «разработке» которого всегда можно вернуться при необходимости - когда появятся новые принципы подхода к использованию ядерных материалов, новые технологии по переработке ОЯТ, снизится активность осколочных радионуклидов и т.д.

Завершающая часть ядерного топливного цикла (Nuclear fuel cycle back-end) - деятельность, включающая транспортировку, хранение, переработку отработавшего ядерного топлива, обращение с радиоактивными отходами и их захоронение.

К недостаткам открытого цикла относят большую стоимость долговременных хранилищ и полигонов для захоронения, трудности обеспечения долговременной изоляции ТВС от биосферы (существует опасность освобождения радионуклидов в случае разрушения ТВЭЛов при хранении), необходимость постоянной вооруженной охраны захоронений (возможность хищения делящихся нуклидов из захоронений террористами также представляется реальной).

Табл. 60. иллюстрирует особенности подходов разных стран к проблеме переработки отработанного ядерного топлива.

Табл. 60. Обращение с отработанным ядерным топливом в странах мира (2000)

Страна	Принцип хранения и переработки	Тип хранилища
Аргентина	Хранение не менее 10 лет. затем переработка и захоронение остеклованных отходов в глубокие геологические формации	-
Бельгия	Хранение в бассейнах выдержки. Переработка и захоронение остеклованных отходов после 50—75-летнего хранения	-
Бразилия	Хранение, затем переработка и захоронение остеклованных отходов в глубокие геологические формации	-
Великобритания	Хранение в бассейнах выдержки при АЭС, последующая переработка. В проекте – строительство центрального хранилища ОЯТ усовершенствованных газоохлаждаемых реакторов. Захоронение остеклованных высокоактивных отходов после 50-летней выдержки в глубокие геологические формации	3 модульных сухих хранилища на 83 т ОЯТ реакторов. Теплоотвод осуществляется естественной конвекцией
Индия	Хранение в бассейнах выдержки, последующая переработка. Остеклованные высокоактивные отходы	-

	захораниваются в глубокие геологические формации	
Испания	Хранение в бассейнах выдержки на АЭС 10-20 лет, затем в сухом хранилище 10-20 лет. В проекте - прямое захоронение в геологические формации	-
Италия	Переработка в других странах с возвратом высокоактивных отходов для захоронения в геологические формации после 50-летнего хранения. В проекте—сухое хранилище с компактным размещением ТВС и демонстрационная установка	Модульный бетонный контейнер при АЭС на 12 ТВС реактора с водой под давлением
Канада	Хранение в бассейнах выдержки и сухих бетонных контейнерах около 50 лет. затем подготовка к захоронению в геологические формации. Химическая переработка — в случае экономической целесообразности	4 бетонных контейнера для «сухого» хранения 370 т урана
Корея (Респ Корея)	Промежуточное хранение, затем 50-летнее хранение в централизованном сухом хранилище .В настоящее время отработанные ТВС находятся в хранилище с тесной решеткой	-
Нидерланды	Хранение в бассейнах выдержки переработка в других странах с возвратом остеклованных отходов для захоронения в геологические формации после 50-100 лет выдержки	Проектируется сухое хранилище на 5 тыс т всех видов РАО, в т.ч. ОЯТ
Россия	Хранение до 3 лет при реакторах, до 10 лет в отдельно стоящем хранилище на территории АЭС. затем частичная переработка	Хранилище ОЯТ реакторов типа ВВЭР-1000 объемом боте 6 тыс. т ОЯТ (Горно-химический комбинат)
США	Хранение в бассейнах выдержки, сухих хранилищах или контейнерах не менее 5 лет. в проекте — захоронение в геологические формации	4 контейнера при АЭС, 3 сухих хранилища при АЭС
Тайвань	Промежуточное хранение при АЭС. затем 50-летнее хранение в центральном хранилище в сухих защитных контейнерах. В настоящее время отработанные ТВС помещаются в хранилище с тесной решеткой	-
Финляндия	Хранение в бассейнах выдержки на АЭС не менее 5 лет, затем возврат зарубежным поставщикам или передача другим странам для переработки и возможного захоронения Не исключено захоронение в геологические формации на территории страны.	-
Франция	Хранение не более года, затем переработка Остеклованные отходы выдерживаются не менее 20 лет, затем захораниваются в глубокие геологические формации	Хранилище на 150-200 т урана и бассейн –хранилище
ФРГ	Хранение в бассейнах выдержки и сухих контейнерах при АЭС 5-10 лет, затем переработка и захоронение остеклованных отходов в геологические формации	3 хранилища, возможно, в будущем хранение ОЯТ в сухих контейнерах.
Швейцария	Передача в другие страны на переработку, затем возврат высокоактивных отходов для захоронения В настоящее время отработанные ТВС находятся в хранилище с тесной решеткой	Испытывается сухое хранилище
Швеция	Хранение полгода на площадке АЭС. Затем в центральном хранилище вне АЭС 40 лет с последующим захоронением в геологические формации	Центральное хранилище на 3 тыс т урана (в проекте – увеличение объема до 9 тыс т урана) близ АЭС
Япония	Передача в другие страны на переработку (до создания собственных заводов). В проекте — создание центрального промежуточного хранилища, захоронение высокоактивных отходов в геологические формации после 30-60 лет хранения	Испытывается сухое хранилище, совершенствуется сухое хранилище-контейнер

Табл. 61. Современные и прогнозируемые мощности по переработке ОЯТ (тТМ/год).

Страна	Тип реактора	Годы						
		1998	1999	2000	2005	2010	2015	2020
Китай	LWR				25	25	25	25
Франция	LWR	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600
Индия	PHWR	60	160	160	460	460	460	460
	Исс.реактор	50	50	50	50	50	50	50
Япония	LWR	100	100	100	620	900	900	900
Россия	LWR,FBR	400	400	400	400	400	400	400
	FBR	10	10	10	10			
	GGR/магнокс	1500	1500	1500	1500	1500		
	LWR/AGR	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200

На данном этапе экономически оба варианта обращения с ОЯТ - переработка с последующим вечным хранением радиоактивных отходов или вечное хранение ОЯТ без переработки - примерно равноценны. Поэтому при выборе варианта ЯТЦ на первый план выходят вопросы экологической, энергетической, социальной, медицинской целесообразности осуществления замкнутого или открытого ЯТЦ.

Какому топливному циклу будет отдано предпочтение в конкретной стране, зависит от критериев, которые будут использоваться при оценке вариантов решения проблемы локализации уже накопленных и будущих отходов (включая ОЯТ). Этих критериев пять: степень риска для здоровья людей и окружающей среды; стоимость переработки ОЯТ, строительства хранилищ и т. п.; соответствие законодательству страны по ввозу ОЯТ из-за рубежа; соответствие целям нераспространения ядерного оружия и ядерных материалов; информированность населения.

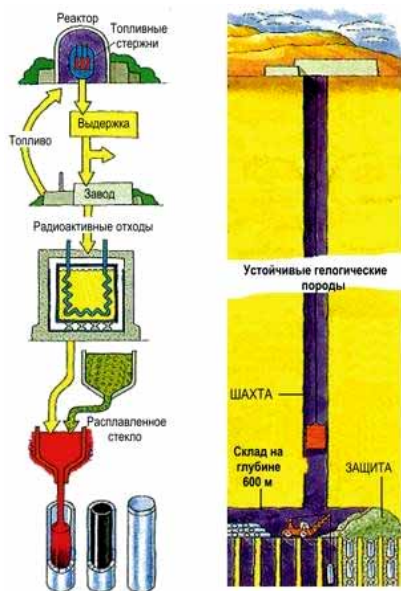


Рис. 251. Хранение и захоронение ядерных отходов.

Химическая переработка ОЯТ проектируется исходя из условий безопасности. Сопоставляя степени риска при внутренней аварии и внешнем воздействии на предприятиях ЯТЦ, специалисты оценивают химическую регенерацию ОЯТ как сопряженную с наибольшим риском из всех стадий цикла. Современный уровень химической технологии регенерации ОЯТ не отвечает требованиям экологической безопасности и отработанные ТВЭЛы целесообразно целиком закладывать на длительное хранение. Кроме того, переработка ОЯТ связана с образованием значительного количества радиоактивных отходов.

В России до 2020 ядерная энергетика будет развиваться в основном в разомкнутом (открытом) топливном цикле, поскольку, учитывая значительные запасы уранового сырья России, нецелесообразно с экономической точки зрения расширять переработку отработанного топлива. Сейчас идет подготовка технической и производственной базы для перехода к замкнутому ядерному топливному циклу. Постепенный переход на закрытый вариант ЯТЦ диктуется не только внутренней потребностью России, но и необходимостью переработки ОЯТ зарубежных АЭС. Общий объем планируемого ввоза на переработку и хранение отработанного ядерного топлива (ОЯТ) с зарубежных объектов использования атомной энергетики составит 20000 тонн. Совокупную мощность предприятий России по переработке ОЯТ к 2010 можно оценить в 1900 т/год 400 т/год (РТ-1) и 1500 т/год (при пуске завода РТ-2).

Отработавшее ядерное топливо, перерабатываемое на предприятиях топливного цикла России, представляет собой:

- ТВС, отработавшие свой ресурс в энергетических реакторах типа ВВЭР-440, БН-350, БН-600 или в транспортных ядерных установках;
- ТВЭЛы промышленных реакторов, содержащие уран, обогащенный на 90% изотопом ^{235}U ;
- ядерное топливо промышленных реакторов в виде ТВЭЛов (блоков) на основе металлического урана природного обогащения, предназначенное для наработки плутония.

Единственный в России завод по переработке отработанного ядерного топлива РТ-1 действует на территории комплекса, ранее производившего оружейный плутоний (Челябинск-65). Завод РТ-1 перерабатывает в год 200 т ТВС (проектная мощностью 400 т тяжелого металла в год). Он является компонентом замкнутого ЯТЦ. Имеющаяся здесь технология обеспечивает переработку ОЯТ российских

АЭС с реакторами типа ВВЭР-440, БН-600, БН-350 (но не ВВЭР-1000!), а также отработанное топливо ядерных транспортных установок атомного флота и исследовательских реакторов. Регенерированный уран используют для производства топлива реакторов типа РБМК, а плутоний (к 1995 его количество составило 30 т) складывается.

16.2 Энергетические атомные реакторы

В настоящее время основной промышленный способ утилизации ядерной энергии в мирных целях основан на цепной самоподдерживающейся реакции деления некоторых изотопов урана или плутония под действием нейтронов. На практике перевод ядерной энергии в тепловую проводят на устройствах, называемых ядерными реакторами.

Ядерный (атомный) реактор - устройство, в активной зоне которого осуществляется контролируемая самоподдерживающаяся цепная реакция деления ядер некоторых тяжелых элементов под действием нейтронов. Эта реакция представляет собой самоподдерживающийся процесс деления ядер изотопов урана (или делящихся изотопов других элементов) под действием элементарных частиц - нейтронов, которые благодаря отсутствию электрического заряда легко проникают в атомные ядра.

Основными элементами атомного энергетического реактора являются активная зона, отражатель нейтронов, окружающий активную зону, стержни-поглотители нейтронов, обеспечивающие управление реактором (поддержание энергии на нужном уровне и обеспечение равномерности ее распределения по объему реактора) и аварийную защиту, биологическая защита реактора. Реактор заключен в герметичный металлический корпус (здесь же находится теплообменник). Активная зона реактора содержит в себе ядерное горючее (в реакторах на тепловых нейтронах активная зона содержит также замедлитель нейтронов и некоторые другие компоненты). В ней протекает управляемая цепная ядерная реакция и выделяется энергия деления (в основном – в виде тепловой). Выделенная энергия отводится с помощью теплоносителя. При необходимости, тепловая энергия превращается в электрическую либо с помощью тепловых преобразователей, смонтированных непосредственно в реактор, или с помощью специального теплоносителя, уносящего тепло к внешнему электрогенератору.

Основные типы энергетических ядерных реакторов:

- электрические ядерные реакторы АЭС (используются для выработки тепловой энергии, преобразующейся с помощью турбогенераторов в электрическую)
- электроэнергетические (термоэлектрические или термоэмиссионные) ядерные реакторы (с безмашинным преобразованием тепловой энергии в электрическую);
- высокотемпературные теплоэнергетические ядерные реакторы (производят высокопотенциальную тепловую энергию, непосредственно используемую в химической или металлургической промышленности для осуществления различных химических реакций, опреснения морской воды или получения энергоносителей, например, водорода);
- теплоэнергетические ядерные реакторы (производят тепловую энергию на атомных станциях теплоснабжения, предназначены для промышленной и бытовой теплофикации)

К энергетическим реакторам относятся также судовые, или транспортные ядерные реакторы; реакторы ядерных ракетных двигателей; двухцелевые электроэнергетические реакторы - размножители, вырабатывающие тепловую энергию и ядерные материалы, которые могут быть использованы для производства нового ядерного топлива; термоэмиссионные реакторы-преобразователи космических ядерно-энергетических установок (в том числе – генерирующих лазерное излучение).

В большинстве энергетических реакторов в качестве теплоносителя используется вода, либо под давлением, либо кипящая. Упомянем основные из них:

Реактор с водой под давлением. В таких реакторах замедлителем и теплоносителем служит вода. Нагретая вода перекачивается под давлением в теплообменник, где тепло передается воде второго контура, в котором вырабатывается пар, вращающий турбину.

Кипящий реактор. В таком реакторе кипение воды происходит непосредственно в активной зоне реактора и образующийся пар поступает в турбину. В большинстве кипящих реакторов вода используется и как замедлитель, но иногда применяется графитовый замедлитель.

Реактор с жидкометаллическим охлаждением. В таком реакторе для переноса теплоты, выделяющейся в процессе деления в реакторе, используется жидкий металл, циркулирующий по трубам. Почти во всех реакторах этого типа теплоносителем служит натрий. Пар, образующийся на другой стороне труб первого контура, подается на обычную турбину. В реакторе с жидкометаллическим охлаждением могут использоваться нейтроны со сравнительно высокой энергией (реактор на быстрых нейтронах) либо нейтроны, замедленные в графите или оксиде бериллия. В качестве реакторов-размножителей более предпочтительны реакторы на быстрых нейтронах с жидкометаллическим охлаждением, поскольку в этом случае отсутствуют потери нейтронов, связанные с замедлением.

Газоохлаждаемый реактор. В таком реакторе теплота, выделяющаяся в процессе деления, переносится в парогенератор газом – CO_2 или гелием. Замедлителем нейтронов служит графит. Газоохлаждаемый реактор может работать при гораздо более высоких температурах, нежели реактор с жидким теплоносителем, а потому пригоден для системы промышленного теплоснабжения и для электростанций с высоким КПД. Газоохлаждаемые реакторы отличаются повышенной безопасностью в работе, в частности отсутствием риска расплавления реактора.

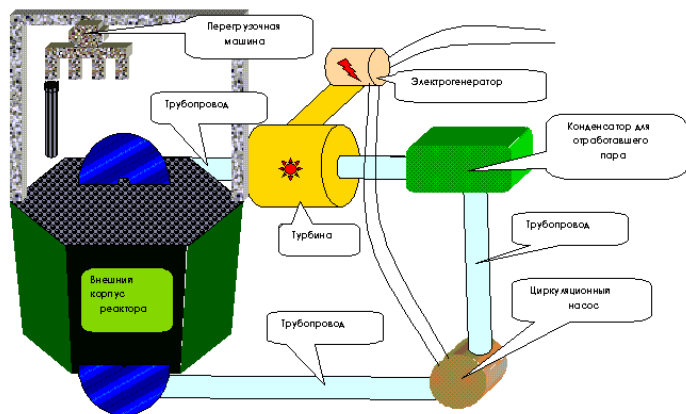
Гомогенные реакторы. В активной зоне гомогенных реакторов используется однородная жидкость, содержащая делящийся изотоп урана. Жидкость обычно представляет собой расплавленное соединение урана. Она закачивается в большой сферический сосуд, работающий под давлением, где в критической массе происходит цепная реакция деления. Затем жидкость подается в парогенератор. Гомогенные реакторы не получили распространения из-за конструктивных и технологических трудностей.

16.2.1 Уран-графитовый реактор канального типа

Это - бескорпусной реактор с графитовым замедлителем, теплоноситель - вода, тепловыделяющие элементы расположены в вертикальных каналах графитовой кладки. Реакторы такого типа мощностью 1000 МВт и более в России называются РБМК (реактор большой мощности канальный).

***РБМК** - тепловой одноконтурный энергетический реактор с кипением теплоносителя в каналах и прямой подачей насыщенного пара в турбины. В роли теплоносителя выступает "легкая" вода, а замедлителем является графит.*

Замечание. Тепловая мощность реактора РБМК-1000 3200 МВт, а электрическая мощность реакторной установки 1000 МВт.



Реактор работает на тепловых нейтронах, в качестве теплоносителя используется обычная вода (гетерогенный реактор).

Рис. 252 Схема АЭС с одноконтурным канальным реактором типа РБМК.

В одноконтурном канальном энергетическом уран-графитовом реакторе вода при прохождении через активную зону нагревается до температуры кипения. В верхней части активной зоны образуется пар (именно кипение воды в активной зоне реактора принципиально

отличает РБМК от ВВЭР). Пароводная смесь поступает в сепаратор, где делится на воду, возвращающуюся на вход реактора, и пар, идущий на турбину. Конденсат пара из конденсатора турбины направляют через подогреватели низкого давления в деаэратор, а затем в реактор. Неконденсирующиеся газы из конденсатора турбины выбрасывают в систему вентиляции.

Канальные кипящие реакторы типа РБМК состоят из цилиндрической графитовой кладки замедлителя, размещаемой в бетонной шахте, через которую проходят специальные каналы для органов регулирования и технологические каналы с урановым топливом, охлаждаемым водой. Проходя через технологические каналы, вода сначала подогревается, а затем частично испаряется. Пароводная смесь по индивидуальным трубопроводам направляется в барабан - сепаратор, где пар осушается, а затем транспортируется в турбину. Конденсат пара смешивается с теплоносителем из барабан - сепаратора и циркуляционным насосом возвращается в реактор.

Основные технические характеристики РБМК следующие.



В самом общем виде реактор представляет собой цилиндр составленный из графитовых блоков, помещенный в бетонную шахту. Реактор окружен боковой биологической защитой в виде кольцевого бака с водой. Этот цилиндр пронизывают 1693 топливных канала, представляющих собой трубки из сплава циркония диаметром 88 мм и толщиной 4 мм. В топливном канале устанавливается тепловыделяющая сборка (ТВС). Активная зона реактора - вертикальный цилиндр диаметром 11,8 метров и высотой 7 метров. По периферии активной зоны, а также сверху и снизу расположен боковой отражатель - сплошная графитовая кладка толщиной 0,65 метра. Собственно активная зона собрана из графитовых шестигранных колонн (всего их 2488), составленных из блоков сечением 250х250 мм. По центру каждого блока сквозные отверстия диаметром 114 мм для размещения технологических каналов и стержней управления защитой.

Рис. 253. Реакторный зал установки РБМК-1000.

Ядерным топливом служит диоксид урана (UO₂), обогащенный ²³⁵U до 2%, в виде таблеток диаметром 11,5 мм запрессованных в ТВЭЛы - трубки из сплава на основе циркония с наружным диаметром 13,6 мм с толщиной стенок 0,9 мм. 18 таких ТВЭЛов смонтированы в одну общую тепловыделяющую сборку. ТВС в РБМК состоят из двух частей верхней и нижней. Помимо ТВЭЛов, ТВС содержит крепежные детали из сплава циркония и несущий стержень их оксида ниобия. Две последовательно соединенных тепловыделяющих сборки, длина каждой из которых (т.е. высота столбика таблеток) 3,5 м образуют тепловыделяющую кассету. Стенки кассеты плотно фиксированы к графитовой кладке. Кассета помещается в вертикально расположенную трубу (технологический канал), по ней прокачивается охлаждающая вода, которая превращается в пар непосредственно в ядерном реакторе.

Схема реактора РБМК-1000 представлена на **Рис. 254**. Система теплосъема реактора одноконтурная - вырабатываемый пар под давлением 65 атм и при температуре 280⁰ подается на турбины. Активная зона имеет высоту 7 м, диаметр около 12 м, в ней находится 1690 рабочих каналов, содержащих примерно 200 т урана. Тепловая мощность реактора - 3200 МВт, электрическая - 1000 МВт. Одним из преимуществ РБМК пред ВВЭР, является возможность перегрузки выгоревшего топлива без остановки реактора. Загрузка топлива в реактор осуществляется с помощью разгрузочно-загрузочной машины.

Характерная особенность канальных реакторов - возможность регулирования и контроля расхода теплоносителя по каждому каналу. Это позволяет получать на выходе всех каналов примерно одинаковые теплотехнические параметры и иметь минимально необходимый расход теплоносителя через реактор.

Теплоноситель, вода, движется в каналах с низу в верх, омывая ТВС и снимая тепловую энергию. Реакторная установка РБМК- 1000 является **одноконтурной** по теплоносителю, поскольку вода пройдя реактор, нагревшись и частично испарившись, в виде пара поступает в турбину и, совершив работу, снова возвращается в реактор. Но в тепловой схеме функционируют **два тепловых контура**, со своими источниками и потребителями тепловой энергии.

Рис. 254 Разрез реактора РБМК-100

Основные характеристики реактора РБМК-1000 приведены в **Табл. 62**.

Табл. 62. Основные характеристики реактора РБМК-1000

Мощность	
Электрическая	1000
Тепловая	3200
Размеры активной зоны, мм	
Эквивалентный диаметр	11 800
Высота	7 000
Шаг топливных каналов, мм	250
Число топливных каналов	1693
Максимальная мощность теплового канала, кВт	3000
Тип ТВЭЛа	стержневой
Материал оболочки	циркониевый сплав
Паропроизводительность реактора, т/ч	5800
Параметры пара перед турбиной	
Давление, МПа	6.38

Температура, град С	280
Температура теплоносителя в каналах реактора	
Вход	270
Выход	284
Расход воды через реактор, т/ч	37500
Среднее массовое паросодержание на выходе, %	14,5

Первоначально проект РБМК был разработан на электрическую мощность 1000 МВт и тепловую 3200 МВт. Путем интенсификации теплообмена удалось увеличить предельно допустимую мощность канала в 1,5 раза до 4500 кВт при одновременном повышении допустимого паросодержания до нескольких десятков процентов. Необходимая интенсификация теплообмена достигнута благодаря разработке ТВС, в конструкции которой предусмотрены интенсификаторы теплообмена. При увеличении допустимой мощности канала до 4500 кВт тепловая мощность реактора РБМК повышена до 4800 МВт, чему соответствует электрическая мощность 1500 МВт. Такой реактор РБМК-1500 работает на Игналинской АЭС (Литва).

16.2.2 Легко-водный реактор

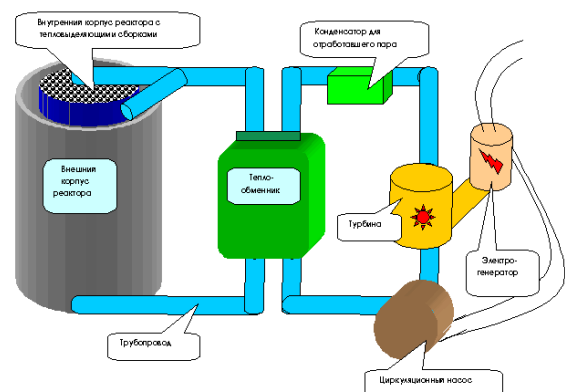
Это - корпусной реактор, использующий в качестве замедлителя и теплоносителя обычную воду. В России это реакторы типа ВВЭР-1000 (водо-водяной энергетический реактор).

Реакторы водо-водяного типа с обычной («легкой») водой под давлением нашли широкое развитие в России. Весьма привлекательны дешевизна используемого в них теплоносителя-замедлителя и относительная безопасность в эксплуатации, несмотря на необходимость использования в этих реакторах обогащенного урана. Реактор ВВЭР-1000 представляет собой второе поколение легководных реакторов большой мощности. Электрическая мощность энергоблоков составляет 1000 МВт. Ядерные реакторы этого типа установлены на Кольской, Калининской, Балаклавской АЭС (Россия), Запорожской, Ровенской, Хмельницкой, Южно-Украинской АЭС (Украина), также на АЭС Болгарии, Чехии, Финляндии.

Реактор с водой под давлением - легководный реактор, в котором вода находится под давлением, достаточным для предотвращения ее закипания и в то же время обеспечивающим высокую температуру теплоносителя (более 300°C). Тепловая энергия, вырабатываемая в активной зоне реактора, передается от твэлов теплоносителю (воде) первого контура. Теплоноситель поступает в теплообменники (парогенераторы), где отдает энергию во второй контур. Образующийся во втором контуре пар приводит в действие турбогенератор. В западных странах этот тип реактора обозначают PWR. Эксплуатирующиеся в России водо-водяные энергетические реакторы (ВВЭР) относятся к типу реакторов с водой под давлением.

ВВЭР - водо-водяной энергетический реактор. Корпусной энергетический реактор, теплоносителем и замедлителем, в котором служит некипящая вода под давлением.

Рис. 255. Блок-схема реактора ВВЭР



двухконтурная схема теплоотвода (**Рис. 255**). В первом контуре циркулирует вода под давлением 160 атм при температуре на выходе из реактора 325°C. В парогенераторах тепло передается воде второго контура, которая превращается в пар, подаваемый под давлением 60 атм на турбины.

Первый контур, реакторный, полностью изолирован от второго, что уменьшает радиоактивные выбросы в атмосферу. Циркуляционные насосы прокачивают воду через реактор и теплообменник (питание циркуляционных насосов происходит от турбины). Вода реакторного контура находится под повышенным давлением, поэтому, несмотря на ее высокую температуру (293° - на выходе, 267° - на входе в реактор), её закипания не происходит. Вода второго контура находится под обычным давлением, так что в теплообменнике она превращается в пар. В теплообменнике-парогенераторе теплоноситель, циркулирующий по первому контуру, отдает тепло воде второго контура. Пар, генерируемый в парогенераторе, по главным паропроводам второго контура поступает на турбины и, отдавая часть своей энергии на вращение турбины, после чего поступает в конденсатор. Конденсатор, охлаждаемый водой циркуляционного контура (так сказать, третий контур), обеспечивает сбор и конденсацию отработавшего пара.

Конденсат, пройдя систему подогревателей, подается снова в теплообменник. Диаметр активной зоны 3,12 м, высота 3,5 м, загрузка природного урана 66 т, обогащение ^{235}U до 3-4%.

В корпусном кипящем реакторе активная зона размещена в высокопрочном, толстостенном стальном баке (Рис. 256). Реактор состоит из корпуса с крышкой и уплотняющими элементами; корзины, в которой размещаются тепловыделяющие сборки (ТВС) с тепловыделяющими элементами (ТВЭЛами); теплового экрана; органов системы управления; тепловой и биологической защиты.

Корпус реактора является одним из ответственных конструктивных элементов и должен обеспечить абсолютную надежность и полную герметичность как в обычных условиях работы, так и при возможных аварийных ситуациях. Корпус полностью заполнен водой под высоким давлением (12,5 МПа и более). Корпус должен быть прочным, хорошо противостоять коррозионному и эрозионному воздействию теплоносителя и ионизирующих излучений.

Рис. 256. Разрез реактора ВВЭР-1000. 1 — верхний блок; 2 — привод СУЗ; 3 — шпилька; 4 — труба для загрузки; 5 — уплотнение; 6 — корпус реактора; 7 — блок защитных труб; 8 — шахта; 9 — выгорodka; 10 — топливные сборки. а — теплоизоляция реактора; b — крышка реактора; c — регулирующие стержни; d — топливные стержни.

Вода подается в реактор снизу под давлением. Сверху реактор закрыт стальной крышкой, герметизирующей его корпус и являющейся биозащитой. Для предотвращения перегрева топлива в случае обезвоживания активной зоны смонтирована система, позволяющая быстро залить активную зону водным раствором борной кислоты. При этом не только охлаждаемая сама активная зона, но и прекращается цепная реакция деления. Активная зона состоит из 163 ТВС шестигранной формы ТВЭЛами.

ТВэлы реактора собирают в тепловыделяющие сборки, ТВС, для удобства их перегрузки и транспортировки. ТВС шестигранной формы (163 штуки) расположены в середине активной зоны с шагом 20 - 25 см. Все ТВС в активной зоне монтируются в корзине. Корзина удерживает ТВС в определенном положении и распределяет поток теплоносителя через них. Некоторые ТВС дополнены сверху поглотителем из бороциркониевого сплава и нитрида бора и способны находится в активной зоне или бороциркониевой частью, или урановой - таким образом осуществляется регулирование цепной реакции. Между ТВС активной зоны размещают устройства, поглощающие нейтроны, - это стержни системы регулирования (в 61 ТВС установлены органы регулирования реактора, каждый из 18 поглощающих элементов).

В Табл. 63 приведены основные технические характеристики ядерного реактора ВВЭР-1000.

Табл. 63 Технические характеристики ВВЭР

Параметр	Значение
Мощность тепловая номинальная, МВт	3000
Продолжительность работы между перегрузками топлива, месяц	12
Внутренний диаметр корпуса реактора, м	4,136
Количество насосов первого контура, шт.	4
Давление теплоносителя первого контура, МПа	15,7
Общий расход теплоносителя первого контура, м ³ /час	84800
Температура теплоносителя первого контура на входе в реактор, °С	290
Температура теплоносителя первого контура на выходе из реактора, °С	320
Количество парогенераторов, шт.	4
Давление пара, МПа	6,27
Температура пара, °С	278,5
Паропроизводительность, т/час	1470
Количество гидроемкостей системы аварийного охлаждения, шт.	4
Количество высоконапорных насосов системы аварийного охлаждения, шт.	3
Количество низконапорных насосов системы аварийного охлаждения, шт.	3
Количество генераторов надежного электропитания, шт.	3

16.2.3 Реактор на быстрых нейтронах

Fast breeder reactor (ядерный реактор-размножитель на быстрых нейтронах, FBR) - ядерный реактор, в котором основное число делений вызвано быстрыми нейтронами. Не имеет замедлителя. В качестве теплоносителя используется жидкий металл (натрий). В России действует энергетический быстрый реактор БН-600 на Белоярской АЭС.

БН - ядерный реактор, на быстрых нейтронах. Корпусной реактор-размножитель. Теплоносителем первого и второго контуров обычно является натрий. Теплоноситель третьего контура - вода и пар. В быстрых реакторах замедлитель отсутствует.

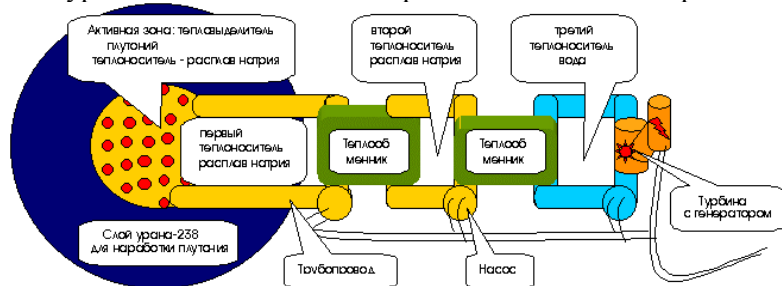


Рис. 257 Блок-схема реактора на быстрых нейтронах

К достоинствам быстрых реакторов можно отнести большую степень выгорания топлива (т.е. большой срок кампании), а к недостаткам – дороговизну, из-за невозможности использования

простейшего теплоносителя – воды, конструкционной сложности, высоких капитальных затрат и высокой стоимости высокообогащенного топлива.

Внедрение реакторов на быстрых нейтронах (быстрых реакторов-размножителей или реакторов-бридеров) в энергетику могло бы почти в 100 раз увеличить эффективность использования урана. Этот тип реакторов может работать на плутониевом топливе, произведенном в обычных реакторах, и эксплуатироваться в замкнутом цикле с собственным заводом по переработке отходов. Каждый такой реактор, загруженный первоначально естественным ураном, очень быстро достигает стадии, когда каждая тонна руды выдает в 60 раз больше энергии, чем в обычном реакторе.

Переход к серийному сооружению АЭС с БН осложнен многими неотработанными в промышленном масштабе технологическими процессами и нерешёнными вопросами оптимальной организации ядерного топливного цикла, который должен базироваться на плутонии и может быть только замкнутым с очень коротким (до 1 года) временем внешнего цикла (химическая переработка отработавшего топлива и дистанционно управляемое изготовление свежего топлива). Удельные капиталовложения в АЭС с БН в 1,5 - 2 раза превышают удельные капиталовложения в АЭС с реакторами на тепловых нейтронах. Сдерживающее влияние на развитие БН оказывает также пока благополучное положение в мире с ресурсами относительно дешевого урана. В настоящее время реакторы на быстрых нейтронах широкого распространения не получили, в основном из-за сложности конструкции и проблемы получения устойчивых конструкционных материалов.

Быстрые реакторы (БР) позволяют осуществлять: непрерывное производство энергии безопасным и экологически приемлемым способом; трансмутацию радиационно опасных отходов ядерной энергетики, в том числе экологически наиболее опасных долгоживущих актинидов; БР являются также наиболее эффективными потребителями плутония, в том числе экс-оружейного. Надежность БР, высокий КПД, определяющий меньшее тепловое загрязнение; высокий уровень внутренне присущей ядерной безопасности, низкий уровень радиационного воздействия на персонал и окружающую среду подтверждаются многолетним безаварийным опытом эксплуатации быстрых реакторов с натриевым теплоносителем.

БН-600 - реактор на быстрых нейтронах с электрической мощностью 600 МВт. Корпусной реактор - размножитель с интегральной компоновкой оборудования. Тепловая схема блока трехконтурная (Рис.): в первом и втором контурах теплоносителем является натрий, в третьем - вода и пар. Отвод тепла от активной зоны осуществляется тремя независимыми петлями циркуляции, каждая из которых состоит из главного циркуляционного насоса 1 контура, двух промежуточных теплообменников, главного циркуляционного насоса 2 контура с буферной емкостью на входе и с баком аварийного сброса давления, парогенератора, конденсационной турбины со стандартной тепловой схемой и генератора. Использование натриевого теплоносителя обусловило применение ряда таких специальных систем, как: электрообогрев оборудования и трубопроводов, электромагнитных насосов, фильтр-ловушек очистки натрия, диагностики протечек воды в натрий, локализации продуктов взаимодействия натрия с водой при межконтурных неплотностях парогенератора, пожаротушения натрия, отмывки оборудования и ТВС от натрия, очистки инертного защитного газа аргона.

Ядерный реактор БН-600 выполнен с «интегральной» компоновкой оборудования, при которой активная зона и оборудование первого контура (главные циркуляционные насосы и промежуточные теплообменники) размещены в корпусе реактора. Корпус реактора - бак цилиндрической формы с эллиптическим днищем и конической верхней крышкой, выполненной с одиннадцатью горловинами - для поворотной пробки, насосов первого контура, промежуточных теплообменников, элеваторов системы перегрузки тепловыделяющих сборок. Цилиндрическая часть корпуса соединена с днищем путем сварки

через переходное опорное кольцо, на котором установлен опорный пояс, являющийся основой несущей конструкции внутри корпуса реактора; он образует системой радиальных ребер три сливные камеры для натрия, выходящего из теплообменников. На опорном поясе смонтировано все внутрикорпусное оборудование: напорная камера с ТВС активной зоны, зоны воспроизводства и внутреннего хранилища ТВС, первичная радиационная защита, промежуточные теплообменники, главные циркуляционные насосы первого контура. Реактор размещен в бетонной шахте диаметром 15 м. В центре верхней части реактора смонтировано поворотное устройство, состоящее из большой и малой поворотных пробок, эксцентричных друг относительно друга, на малой поворотной пробке смонтирована колонна системы управления защитой, несущая исполнительные механизмы систем управления и защиты, перегрузки ТВС, контроля активной зоны. Корпус реактора заключен в страховочный кожух, исключающий возможность вытекания натрия из реактора даже при разрывах его корпуса.

Активная зона и зона воспроизводства собираются из шестигранных ТВС кассетного типа с размерами «под ключ» 96 мм. Тепловыделяющая сборка состоит из ТВЭлов, кожуха, головки для захвата ТВС при перегрузках и хвостовика, с помощью которого ТВС устанавливается в гнездо напорного коллектора и поддерживается вертикально. ТВЭлы соединены между собой элементами крепления и ограждены чехлом, связывающим в единое целое все части ТВС. ТВЭлы заполнены по длине активной зоны втулками из обогащенной окиси урана (или смеси окиси урана) и окиси плутония, а выше и ниже активной зоны расположены торцевые экраны из брикетов окиси "отвального" урана. ТВЭлы зоны воспроизводства заполнены брикетами из "отвального" урана. Газовые полости над уровнем натрия в реакторе заполнены аргоном.

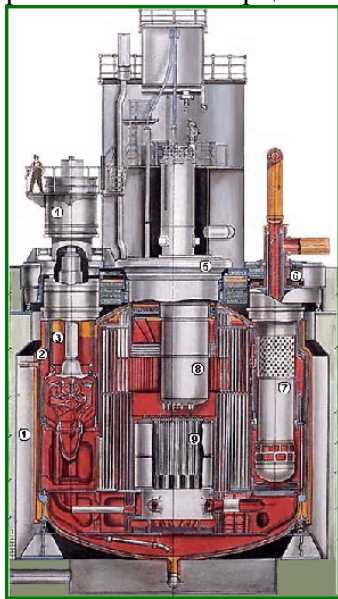
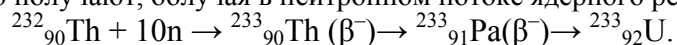


Рис. 258. Конструкция реактора БН-600: 1-Шахта; 2-Корпус; 3-Главный циркуляционный насос 1 контура; 4-Электродвигатель насоса; 5-Большая поворотная пробка; 6-Радиационная защита; 7-Теплообменник "натрий-натрий"; 8-Центральная поворотная колонна с механизмами СУЗ; 9-Активная зона.

Активная зона БН окружена в радиальном и осевом направлениях зонами воспроизводства (бланкетом), заполненными воспроизводящим материалом — обедненным ураном, содержащим 99,7 - 99,8 % ^{238}U (Рис.). Главная же особенность использования уран-плутониевого топлива в БН состоит в том, что в его активной зоне процесс деления ядер быстрыми нейтронами сопровождается большим выходом (на 20 - 27 %) вторичных нейтронов, чем в реакторах на тепловых нейтронах. Это создает основную предпосылку для получения высокого значения коэффициента воспроизводства и обеспечивает расширенное воспроизводство ядерного топлива в реакторах-размножителях.

Замечание. В данном обзоре мы рассматриваем базовый цикл современной ядерной энергетики – уран-плутониевый. Возможны и другие циклы, в которых также участвует уран, но не ^{235}U и ^{238}U , а уран-233 – активный элемент торий-уранового топливного цикла. Его получают, облучая в нейтронном потоке ядерного реактора природный торий-232:



^{233}U , как изотоп нечетный, делится тепловыми нейтронами. И самое главное, в реакторах с ^{233}U может происходить (и происходит) расширенное воспроизводство ядерного горючего, причём это осуществляется в обычном реакторе на тепловых нейтронах. Расчеты показывают, что при выгорании в ториевом реакторе килограмма ^{233}U в нем же должно накопиться 1,1 кг нового ^{233}U (в результате захвата нейтронов ядрами тория). Уран-ториевый цикл в реакторах на тепловых нейтронах – главный конкурент уран-плутониевого цикла воспроизводства ядерного горючего в реакторах на быстрых нейтронах. Однако на пути внедрения уран-ториевого цикла в энергетику существует несколько труднопреодолимых препятствий. Мы их подробно рассмотрим в учебном пособии «ТОРИЙ».

16.3 ТВЭЛы энергетических реакторов

Ядерное горючее – вещество, в котором протекают ядерные реакции деления с выделением полезной энергии.

Топливом ядерных энергетических реакторов является либо естественный уран, в котором концентрация урана-235 составляет 0,7 % либо обогащенный уран, т.е. уран, в котором концентрация изотопов урана-235 достигает нескольких процентов. Ядерное топливо бывает металлическим, керамическим, дисперсионным, керметным и др. Ядерное горючее для гетерогенных атомных реакторов изготавливается в виде порошка, сфер или таблеток.

Ядерное топливо должно удовлетворять следующим требованиям: обогащение по ^{235}U должно обеспечить поддержание самопроизвольной цепной реакции на протяжении расчётной кампании с учётом поглощения неделящими ядрами активной зоны (^{238}U , теплоносителя, поглотителя, конструкционного материала) с максимальной глубиной выгорания; оболочки тепловыделяющих элементов должны обладать минимально возможными поглощающими нейтроны свойствами; оболочки тепловыделяющих элементов должны обладать высокой температуростойкостью и выдерживать высокие внутренние и внешние давления,

обеспечивая при этом герметичность; конструкция сборки ТВЭЛов в составе активной зоны должна обеспечивать эффективный отвод тепла теплоносителю; композиция таблетки ядерного делящегося материала должна обеспечивать высокую температуростойкость, прочность, теплопроводность, устойчивость к фазовым изменениям при температуре и радиационном преобразовании в процессе деления составляющих её ядер ^{235}U . При любых режимах эксплуатации, включая аварийные, должно быть обеспечено нераспространение радиоактивных продуктов, возникающих при делении ядер ^{235}U в пределах тепловыделяющих элементов.

Изготовление реакторного топлива включает выпуск тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), состоящих из топливного сердечника в виде спеченных таблеток, помещенных в цилиндрическую оболочку. Зазор между сердечником и оболочкой заполняется гелием или смесью гелия и аргона. ТВЭЛы собираются в кассеты, называемые тепловыделяющими сборками (ТВС). В зависимости от типа ядерных реакторов и их назначения топливные таблетки могут быть изготовлены из металлического урана, его керамических соединений (оксиды, карбиды, нитриды) и твердых дисперсий (гетерогенной смеси делящегося материала с инертным разбавителем). В настоящее время в большинстве энергетических ядерных реакторов мира в качестве топлива используется обогащенный диоксид урана с оболочкой из циркониевых сплавов.

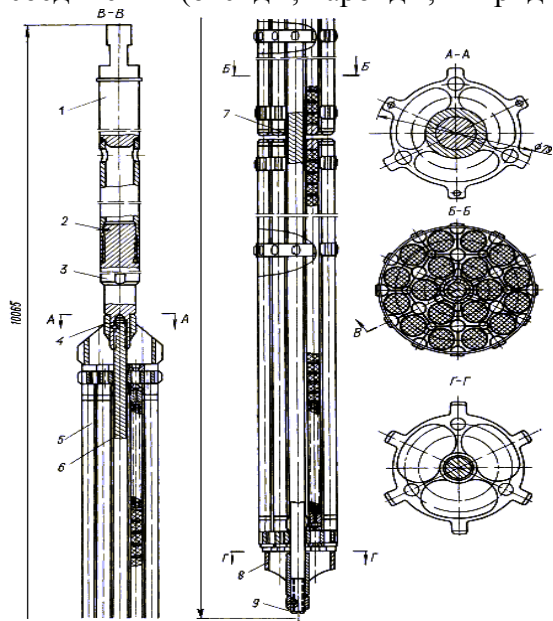


Рис. 259. Тепловыделяющая кассета РБМК-1000: 1 - подвеска, 2 - штифт, 3 - переходник, 4 - хвостовик, 5 - ТВЭЛ, 6 - несущий стержень, 7 - втулка, 8 - наконечник, 9 - гайки.

Сырье для получения ядерного топлива различается в зависимости от типа ядерного реактора, для которого предназначено топливо. В большинстве реакторов применяется обогащенный уран, а исходным соединением для его обогащения является гексафторид урана. Менее распространены реакторы типа «Magnox», топливом которых служит металлический уран с природным соотношением изотопов. На АЭС с энергетическими блоками «CANDU» в качестве горючего используется диоксид урана, также с природным соотношением изотопов.

Замечание. С целью улучшения управления реактором и продления кампании реактора, топливо для реакторов «Magnox» и «CANDU» в настоящее время всё же слегка обогащается.

В качестве топлива в реакторах РБМК используется диоксид урана ^{235}U . В природном уране содержится 0,8 % изотопа ^{235}U . Для уменьшения размеров реактора содержание ^{235}U в топливе предварительно повышается до 2,0 или 2,4 %. Загрузка реактора ураном – 200 тонн. Среднее выгорание топлива 22,3 МВтсут/кг. ТВЭЛ - циркониевая трубка высотой 3,5 м и толщиной стенки 0,9 мм с заключенными в нее таблетками диоксида урана высотой 15 мм и диаметром 9 мм. Две соединенные последовательно тепловыделяющие сборки, содержащие по 18 ТВЭЛов каждая, образуют топливную кассету длиной 7 м. Топливная кассета устанавливается в технологический канал. Вода подается в каналы снизу, омывает ТВЭЛы и нагревается, причем часть ее при этом превращается в пар. Образующаяся пароводяная смесь отводится из верхней части канала.

Топливом для реактора РБМК-1000 служат таблетки из диоксида урана с добавками оксида эрбия (диаметр 11,48, высота 12 – 15 мм, материал оболочки – сплав $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$). Введение в таблетки керамического ядерного топлива для реакторов РБМК 0.2 - 0.6 масс. % оксида эрбия в качестве выгорающего поглотителя нейтронов позволяет улучшить экономические показатели работы реактора, повысить его безопасность за счет уменьшения реактивности топлива на начальных стадиях выгорания. Между цилиндрической и торцевой поверхностью топливной таблетки имеется фаска, предназначенная для уменьшения сколообразования в процессе снаряжения и эксплуатации ТВЭЛа. На торцевой поверхности топливной таблетки сформирована лунка, предназначенная для аккумуляции продуктов деления ядерного топлива и для компенсации объемных изменений таблетки в процессе работы реактора (стабилизация структуры таблетки в течение всего цикла работы). В реакторе типа ВВЭР в качестве ядерного топлива используется спеченный диоксид урана с начальным обогащением ^{235}U от 2.4 до 4.4 % (масс). Масса загрузки UO_2 в одном ТВЭЛе 1565 г. Гарантированный срок работы – 4 года. Полная загрузка реактора топливом – 75 тонн. ТВС ВВЭР-1000 представляет собой пучок ТВЭЛов, размещенных по треугольной решетке с шагом 12,76 мм (пучок заключен в чехол из циркониевого сплава). Некоторые характеристики ТВС приведены в **Табл. 64**. В свою очередь, ТВС также собраны в треугольную решетку с шагом 147 мм (ВВЭР-440) и 241 мм (ВВЭР-1000).

Табл. 64. Характеристики ТВЭЛ ВВЭР-1000

Размер оболочки ТВЭЛов, мм		9.1x0.65
Диаметр топливной таблетки, мм		7.53
Диаметр осевого отверстия в топливной таблетке, мм		1.4
Обогащение топлива, %	в двухлетнем цикле	3.3
	в трёхлетнем цикле	4,4
Масса загрузки UO_2 в одном ТВЭЛе, кг		1.565

Высота ТВС с пучком регулирующих стержней 4665 мм. ТВС содержит 317 ТВЭлов, 12 направляющих каналов для стержней регулирования, один канал для датчика замера энерговыделения и полую центральную трубку. В центре шестигранной головки ТВС находится цилиндрическая втулка, в которой крепятся 12 направляющих каналов для поглощающих элементов и канал для датчика замера энерговыделений. Масса топлива в кассете 455,5 кг. Втулка соединяется с шестью углами головки ТВС ребрами, в которых располагаются подпружинные штыри, служащие для зажатия сборки в реакторе, компенсации температурных расширений и технологических допусков. По граням головки расположены окна для выхода теплоносителя из ТВС. В отличие от мировых аналогов, базирующихся на прямоугольной форме, ТВС ВВЭР-1000 имеет гексагональное сечение и поле распределения твэлов. Такая схема обеспечивает высокую равномерность потока теплоносителя и более благоприятное водно-урановое соотношение в активной зоне. Гексагональная форма гарантирует сохранность ТВС при транспортно-технологических операциях в производстве и на АЭС.

**Рис. 260.** Разрез ТВС реактора ВВЭР.

Со времени пуска в эксплуатацию АЭС с ВВЭР конструкции ТВС претерпели значительные изменения. На первоначальном этапе проектирования и эксплуатации ТВС были с защитной оболочкой, т. е. чехловые (типа ВВЭР-440), затем появились сборки с перфорированным чехлом. В настоящее время преимущество отдано бесчехловым ТВС, что улучшило перемешивание теплоносителя в активной зоне, уменьшило зазор между соседними ТВС и позволило разместить в одном и том же объеме корпуса большее количество ТВС, увеличив мощность реактора; снизить неравномерность энерговыделения за счет плотной упаковки твэлов. Одновременно было уменьшено гидравлическое сопротивление ТВС; повышена надежность охлаждения в аварийных режимах, связанных с течью теплоносителя за счет поперечной растечки воды из системы аварийного охлаждения, увеличено количество регулируемых стержней на одну ТВС с целью повышения прочностных свойств силового каркаса сборки и снижения количества приводов системы управления защитой, а также снижено количество дорогостоящего материала (циркония), применяемого в ТВС.

Компенсация выгорания и медленных изменений реактивности производится варьированием концентрации борной кислоты в теплоносителе. В 42 периферийных ТВС установлены стержни с выгорающим поглотителем (B_4C , 1% по массе естественного бора в циркониевой матрице, оболочка поглощающего элемента - нержавеющая сталь). Они предназначены для выравнивания поля энерговыделения и снижения размножающих свойств у периферийных ТВС, с обогащением топлива 4,4 % в начале кампании. Общее количество ТВС в активной зоне ВВЭР-1000 шт., из них с регулируемыми стержнями 109 шт. В топливных таблетках для реакторов ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 в качестве выгорающего поглотителя используется гадолиний (содержание оксида гадолиния варьируется в интервале 3 – 8% масс). Существующая технология позволяет добиться однородного распределения гадолиния по топливной таблетке и образованием твердого раствора оксида гадолиния в оксиде урана.

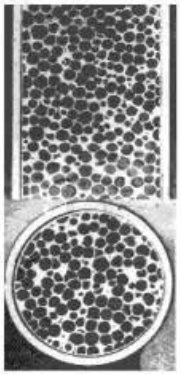
Активная зона и зона воспроизводства реактора на быстрых нейтронах БН-600 собираются из шестигранных ТВС кассетного типа с размерами "под ключ" 96 мм. Тепловыделяющая сборка состоит из ТВЭЛов, кожуха, головки для захвата ТВС при перегрузках и хвостовика, с помощью которого ТВС устанавливается в гнездо напорного коллектора и поддерживается вертикально. ТВЭЛы соединены между собой элементами крепления и ограждены чехлом, связывающим в единое целое все части ТВС. ТВЭЛы заполнены по длине активной зоны втулками из обогащенного оксидом урана, а выше и ниже активной зоны расположены торцевые экраны из брикетов оксида "отвального" урана. ТВЭЛы зоны воспроизводства заполнены брикетами из "отвального" урана.

В реакторах на быстрых нейтронах при подборе конструкционных и технологических материалов избегают применения веществ с низким массовым числом, которые могут замедлить нейтроны. Сечение поглощения быстрых нейтронов мало и захват нейтронов в таком реакторе представляет меньшую опасность по сравнению с тепловыми реакторами. Возможности для выбора материалов шире. Но для реактора на быстрых нейтронах необходимо обогащенное топливо, содержащее не менее 15-25% делящегося вещества. В

связи с небольшими размерами активной зоны реакторов на быстрых нейтронах возрастают требования к теплоотводу.

В реакторах на быстрых нейтронах обычно используют высокообогащённое по ^{235}U топливо в виде диоксида или (чаще) нитрида урана. В последнее время предложено использовать топливо на основе смеси оксидов плутония и урана (МОКС-топливо). В новом поколении реакторов на быстрых нейтронах используют не только оксиды плутония и урана (МОКС-топливо), но и нитридное топливо (UN-PuN). Смешанное уран-плутониевое нитридное топливо является наиболее перспективным для быстрых реакторов. В основу процесса синтеза порошков нитридов урана из слитков металла положены следующие операции: перевод металла в порошок через ряд циклов гидрирования и дегидрирования; азотирование порошка урана и оставшегося гидрида газообразным азотом до получения UN_x . Полученные порошки нитрида урана (UN_x) содержат от 6,2 до 8,3 мас.% азота. Площадь удельной поверхности находится в пределах 0,40-0,67 м²/г, а насыпная плотность образцов - в пределах 2,5 - 3,9 г/см³.

В настоящее время технология ядерного топлива развивается в сторону повышения его безопасности, надёжности – за счёт создания дополнительных барьеров на пути распространения радиоактивных продуктов деления, а также обеспечения сохранности этих барьеров в любых режимах работы. Одно из перспективных направлений совершенствования легководных реакторов связано с внедрением керметного (т.е. керамическо-металлического) микро топлива. Оно представляет собой сферы их обогащённого керамического UO_2 , покрытого герметичной оболочкой из циркониевого сплава (Рис. 229). При этом гомогенно перемешанные в силумине микротвэлы диаметром 0,4–0,6 мм располагаются таким образом, что исключается касание любых двух соседних микротвэлов. Конструктивно устройство оболочки тепловыделяющего элемента не изменяется, но керметно-топливной композицией заполняет весь объём оболочки ТВЭЛ без зазоров и пустот.



Силумин – лёгкие литейные сплавы алюминия (основа) с кремнием (3 – 13%, иногда до 26%) и некоторыми другими элементами (Cu, Mn, Mg, Zn, Ti, Be).

Рис. 261. Гранулированное микро топливо.

Такая конструкция обеспечивает наибольшую теплопроводность от топлива теплоносителю, снижая максимальную температуру внутри ТВЭЛ до 600°C, повышая тем самым безопасность реактора. Улучшаются условия эксплуатации реактора ВВЭР. Создаётся дополнительный барьер безопасности на пути распространения продуктов деления (герметичная и прочная оболочка микротвэла), что улучшает сохранность оболочек микротвэлов, предотвращая выход продуктов деления при разгерметизации оболочки тепловыделяющего элемента (выход радиоактивных осколков деления снижается на 2 – 3 порядка). Максимальная глубина выгорания повышается вдвое – до 120 МВт-сут/кг UO_2 . Уменьшается в два раза аккумуляция тепла в ядерном топливе, снижается расход воды на аварийное охлаждение.

Обладая рядом достоинств, легководные реакторы с керметным топливом имеют один серьёзный недостаток: пониженное содержание урана-238 в топливе приводит к ослаблению температурных обратных связей, реализуемых через резонансный захват. Более того, в определенных ситуациях возможно возникновение положительной обратной связи по температуре теплоносителя. Имеется два пути преодоления неблагоприятного эффекта: увеличение уран-водного отношения, например, за счет увеличения диаметра ТВЭЛов, либо использование в той или иной форме выгорающих поглотителей. Неблагоприятный эффект может быть уменьшен за счет перемещения поглотителя (например, ^{10}B) из теплоносителя в топливо.

Типичное топливо для легководного реактора содержит UO_2 , обогащённый по ^{235}U до 6,3%, кермет (в виде силумина) и ^{10}B (0,25 или 0,75%). В реакторе коэффициент реактивности сдвинут в благоприятном направлении ценой увеличения концентрации бора в топливе с соответствующим ухудшением показателей использования топлива.

Современное ядерное топливо, в виде шариков, изготовленных из диоксида урана слегка обогащённого ^{235}U , вполне безопасно, но оно плохо проводит тепло при высоких температурах, ограничивая тем самым допустимую мощность реактора и способствуя повреждению топливных элементов. Это требует их замены прежде, чем всё ядерное горючее будет использовано для выработки электроэнергии. Из-за плохой теплопроводности материала температура в центре топливного шарика намного выше, чем по краям, откуда система охлаждения реактора отводит тепло. Для улучшения характеристик топлива смешивают оксид урана с оксидом бериллия. Такое топливо обладает на 50% более высокой теплопроводностью. Это уменьшает разницу между температурой в центре шарика с ядерным топливом и температурой снаружи топливных сборок, что снижает риск расплавления и повреждения ядра реактора и позволяет дольше держать топливо в работе, т. е. - полнее его использовать.

Таблетки керамического ядерного топлива для тяжеловодных реакторов типа CANDU изготавливаются из природного урана (в виде оксида урана). В английских газовых реакторах также используется природный уран, но в виде металла. В некоторых реакторах используется топливо с таблетками

из UO_2 с добавкой 0,25% алюмосиликата, что повышает устойчивость ТВЭЛа к разрушению по механизму РСІ-эффекта (взаимодействие топливной таблетки с металлической оболочкой ТВЭЛа приводит к разрушению последнего).

В настоящее время разрабатываются ТВЭЛы на базе МОКС-топлива. Мы ими займёмся не здесь, а в обзоре ПЛУТОНИЙ.

16.4 Отработанное ядерное топливо энергетических реакторов

Начальная стадия послереакторного этапа ЯТЦ одинакова для открытого и закрытого циклов ЯТЦ. Она включает в себя извлечение ТВЭЛов с отработанным ядерным топливом из реактора, хранение его в пристанционном бассейне («мокрое» хранение в бассейнах выдержки под водой) в течение нескольких лет и затем транспортировка к заводу переработки. В открытом варианте ЯТЦ отработанное топливо помещают в специально оборудованные хранилища («сухое» хранение в среде инертного газа или воздуха в контейнерах или камерах), где выдерживают нескольких десятилетий, затем перерабатывают в форму, предотвращающую хищение радионуклидов и подготавливают к окончательному захоронению.

Замечание. Насколько можно судить сейчас ТВЭЛы и ТВС нигде в мире не захоранивают.

В закрытом варианте ЯТЦ отработавшее топливо поступает на радиохимический завод, где перерабатывается с целью извлечения делящихся ядерных материалов.

Отработанное ядерное топливо (ОЯТ) - особый вид радиоактивных материалов – сырьё для радиохимической промышленности.

Облученные тепловыделяющие элементы, извлеченные из реактора после их отработки, обладают значительной накопленной активностью. Различают два вида ОЯТ: 1) ОЯТ промышленных реакторов, которое имеет химическую форму как самого топлива, так и его оболочки, удобную для растворения и последующей переработки и 2) ТВЭЛы энергетических реакторов. ОЯТ промышленных реакторов перерабатывают в обязательном порядке, тогда как ОЯТ перерабатывают далеко не всегда. Энергетическое ОЯТ относят к высокоактивным отходам, если не подвергают дальнейшей переработке, или к ценному энергетическому сырью, если подвергают переработке. В некоторых странах (США, Швеция, Канада, Испания, Финляндия) ОЯТ полностью относят к радиоактивным отходам (РАО). В Англии, Франции, Японии – к энергетическому сырью. В России часть ОЯТ считается радиоактивными отходами, часть поступает на переработку на радиохимические заводы.

Из-за того, что далеко не все страны придерживаются тактики замкнутого ядерного цикла, ОЯТ в мире постоянно увеличивается. Практика стран, придерживающихся замкнутого уранового топливного цикла показала, что частичное замыкание ЯТЦ легководных реакторов убыточно даже при возможном в последующие десятилетия удорожании урана в 3-4 раза. Тем не менее эти страны замыкают ЯТЦ легководных реакторов, покрывая затраты за счет увеличения тарифов на электроэнергию (надбавка к тарифам АЭС во Франции, связанная с затратами на переработку ОЯТ легководных реакторов составляет 0.3 цент/кВт·ч). Наоборот, США и некоторые другие страны отказываются от переработки ОЯТ, имея в виду будущее окончательное захоронение ОЯТ, предпочитая его длительную выдержку, что оказывается дешевле (надбавка к тарифам АЭС, введенная в США актом 1982 г., составляет 0.1 цент/кВт·ч). Тем не менее, ожидается, что к двадцатым годам переработка ОЯТ в мире увеличится.

Извлеченное из активной зоны энергетического реактора ТВС с отработанным ядерным топливом хранят в бассейне выдержки на АЭС в течение 5-10 лет для снижения в них тепловыделения и распада короткоживущих радионуклидов. В 1 кг отработавшего ядерного топлива АЭС в первый день после его выгрузки из реактора содержится от 26 до 180 тыс. Ки радиоактивности. Через год активность 1 кг ОЯТ снижается до 1 тыс. Ки, через 30 лет—до 0,26 тыс. Ки. Через год после выемки, в результате распада короткоживущих радионуклидов активность ОЯТ сокращается в 11 - 12 раз, а через 30 лет - в 140 - 220 раз и дальше медленно уменьшается в течение сотен лет.

Если в реактор первоначально загружался природный уран, то в отработавшем топливе остается 0,2 - 0,3% ^{235}U . Повторное обогащение такого урана экономически нецелесообразно, поэтому он остается в виде так называемого отвального урана. Отвальный уран в дальнейшем может быть использован как воспроизводящий материал в реакторах на быстрых нейтронах. При использовании для загрузки ядерных реакторов низкообогащенного урана ОЯТ содержит 1% ^{235}U . Такой уран может быть дообогащен до первоначального содержания его в ядерном топливе, и возвращен в ЯТЦ. Восстановление реактивности ядерного топлива может быть осуществлено добавлением в него других делящихся нуклидов - ^{239}Pu или ^{233}U , т.е. вторичного ядерного топлива. Если к обедненному урану добавляется ^{239}Pu в количестве, эквивалентном обогащению топлива ^{235}U , то реализуется уран-плутониевый топливный цикл. Смешанное уран-плутониевое топливо используется как в реакторах на тепловых, так и на быстрых нейтронах. Уран-плутониевое топливо обеспечивает максимально полное использование урановых ресурсов и расширенное воспроизводство делящегося материала.

Для технологии регенерации ядерного топлива чрезвычайно важны характеристики выгружаемого из реактора топлива: химический и радиохимический состав, содержание делящихся материалов, уровень активности. Эти характеристики ядерного топлива определяются мощностью реактора, глубиной выгорания топлива в реакторе, продолжительностью кампании, коэффициентом воспроизводства вторичных делящихся материалов, времени выдержки топлива после выгрузки его из реактора, типом реактора.

Выгорание ядерного топлива - деление ядер урана или плутония с освобождением энергии и образованием осколочных нуклидов. Накопление большого количества продуктов деления приводит к нарушениям работы режима работы реактора. Так, среди осколочных продуктов имеются нуклиды с большим сечением захвата нейтронов (например, ^{135}Xe , ^{149}Sm), которые называют «нейтронными ядами». Накопление этих продуктов приводит к резкому уменьшению плотности потока нейтронов в активной зоне реактора и к прерыванию цепной ядерной реакции. Нарушения режима работы реактора могут наступить из-за накопления в ТВЭЛх газообразных продуктов деления. При высокой температуре внутри реактора накопление их приводит к резкому повышению давления внутри ТВЭЛов, к набуханию и разрушению оболочек ТВЭЛов. Вследствие этого реактор не может работать на одной загрузке до полного выгорания топлива. После определенного периода времени, называемого **кампанией реактора** первоначально загруженное ядерное топливо выгружают из реактора и заменяют свежим. В современных энергетических реакторах на тепловых нейтронах кампания топлива составляет 2-4 года, в реакторах на быстрых нейтронах - меньше года. Отработанное топливо направляется на переработку в целях выделения содержащихся в нем делящихся материалов и очистки от продуктов деления. Очищенные делящиеся материалы можно использовать для изготовления новых ТВЭЛов.

Глубина выгорания топлива определяется как отношение количества израсходованного ядерного топлива к общему количеству первоначально загруженного топливного материала, выраженное в процентах, или как отношение количества выработанной энергии к количеству загруженного топлива.

Учитывая, что тепловая энергия одного акта деления ^{235}U составляет 190 МэВ и что 1 эВ/атом соответствует 23 ккал/моль (1 ккал=4186,8 Дж/моль), можно считать, что при "сгорании" 1 г ^{235}U выделяется энергия:

$$E_{\text{тепл}} = \frac{190 \cdot 10^6 \cdot 23}{235} = 1,86 \cdot 10^7 \text{ ккал / г } ^{235}\text{U}$$

или $E_{\text{тепл}} = 1,86 \cdot 10^7 \cdot 1,16 = 2,15 \cdot 10^7 \text{ Вт.ч/г} = 0,89 \text{ МВт.сут/г} = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ МВт/г}$.

КПД современных энергетических реакторов составляет 30%. Это означает, что для обеспечения электрической мощности 1000 МВт необходим реактор с тепловой мощностью 3300 МВт, т.е. в течение одного года должно выгореть 1,3 т ^{235}U . В реальных условиях уранового топливного цикла это значение ниже, так как существенный вклад в выработку энергии вносит образующийся при работе ядерного реактора ^{239}Pu . По мере его накопления в топливном материале возрастает вероятность деления ядер плутония. При обычных режимах работы реакторов на тепловых нейтронах примерно половина всех актов ядерного деления приходится на долю ^{239}Pu . Таким образом, плутоний становится полноценным ядерным топливом даже при загрузке в реактор чистого уранового топлива. Вклад плутония в вырабатываемую на АЭС энергию составляет $\approx 50\%$. С учетом деления ^{239}Pu можно считать, что для реактора мощностью 1000 МВт (эл.) необходимо загрузить 670 кг/год ^{235}U , что при 3%-ном обогащении соответствует 22 т U. При продолжительности кампании, равной трем годам, загрузка составляет 66 т U. Чтобы при этом обеспечить 3%-ную глубину выгорания, начальное обогащение ^{235}U должно быть выше 3%, т.е. 3,5-4,5%. Загруженные 70 т урана нужно постепенно, в течение трех лет, заменять свежим топливом. Поэтому из легководного реактора мощностью 1000 МВт (эл) выгружается и поступает на переработку 20-30 т U в год. Тепловая энергия реактора составляет 3300 МВт (тепл). $365 = 1,2 \cdot 106 / 30 = 40 \text{ ГВт.сут/т}$. Реактор ВВЭР-1000 мощностью 1 ГВт при загрузке 66 т U с обогащением 3,3-4,4% рассчитан на глубину выгорания топлива 27000-40000 МВт.сут/т U.

Коэффициент воспроизводства - количество вторичного делящегося материала, образующегося в процессе работы, и представляет собой отношение числа образовавшихся делящихся ядер к числу выгоревших из первоначально загруженного топлива. Если коэффициент воспроизводства больше единицы, то в реакторе осуществляется расширенное воспроизводство топлива. Такие реакторы называют реакторами-размножителями. Наибольший коэффициент воспроизводства имеют реакторы на быстрых нейтронах (Для реакторов БН-600 КВ=1,4). Из реакторов на тепловых нейтронах, наибольший коэффициент воспроизводства имеют тяжеловодные реакторы, а также газоохлаждаемые реакторы с графитовым замедлителем (0,7-0,8). Легководные водо-водяные реакторы имеют наименьший коэффициент воспроизводства (0,5-0,6). Указанные значения коэффициента воспроизводства делящихся материалов соответствует их количеству в выгружаемом топливе, т.е. рассчитаны с учетом выгорания вторичного ядерного топлива параллельно с его образованием.

Выгруженное из реакторов отработавшее ядерное топливо передается на переработку только после определенной **выдержки**. Это связано с тем, что среди продуктов деления имеется большое количество

короткоживущих радионуклидов, которые определяют большую долю активности выгружаемого из реактора топлива. Поэтому свежевыгруженное топливо выдерживают в специальных хранилищах в течение времени, достаточного для распада основного количества короткоживущих радионуклидов. Это значительно облегчает организацию биологической защиты, снижает радиационное воздействие на химические реагенты и растворители в процессе переработки обработавшего ядерного топлива и уменьшает набор элементов, от которых должны быть очищены основные продукты. Так, после двух-трехлетней выдержки активность облученного топлива определяют долгоживущие продукты деления: Zr, Nb, Sr, Се и другие РЗЭ, Ru и α-активные трансурановые элементы. 96% ОЯТ – это уран-235 и уран-238, 1% - плутоний, 2-3% - радиоактивные осколки деления.

Табл. 65. Характеристика ядерного топлива энергетических реакторов.

Характеристика топлива	Реакторы на тепловых нейтронах				Реакторы на быстрых нейтронах
	Легководные ВВЭР	Тяжеловодные SGHWR	Газоохлаждаемые HTGR	РБМК	
Вид топлива	UO ₂	UO ₂	(U, ThO ₂)	U _{мет} , UO ₂	UO ₂ , (U, PuO) ₂
Исходное топливо % ²³⁵ U	1,5 – 4,5	1,8 – 2,2	до 93	1,6 – 2,4	20 – 30% PuO ₂
Отработавшее топливо, % ²³⁵ U	0,7 – 1,3	0,8	50	0,3 – 0,4	-
Глубина выгорания, МВт.сут/т	12000-40000	19000-21000	100000-130000	18000-30000	60000 - 120000

Табл. 66. Состав отработанного ядерного топлива.

Состав	Легководные реакторы	Быстрые реакторы
Уран, кг	960	856
Плутоний, кг	7	103
Продукты деления		
Цезий, Ки	142000	152000
Стронций, Ки	70300	162000
Рутений, Ки	72000	1210000
Родий, Ки	72000	1210000
Криптон, Ки	9	9

Примечание: Время выдержки ОЯТ - 3 года для легководных реакторов, 150 суток для реакторов на быстрых нейтронах.

Состав исходного и отработанного топлива для реактора на тепловых нейтронах приведен в **Табл. 65**, а составы ОЯТ быстрых и медленных реакторов – в **Табл. 66**. Основные радионуклиды, определяющие радиационную опасность, собраны в **Табл. 67**.

Табл. 67. Радионуклиды, определяющие активность и токсичность отработанного топлива.

Временной интервал, год	Определяющие радионуклиды
До 100	Fe-55, Co-58, Ni-59, Sr-90, Ru-106, Sb-125, Cs-134,137, Ce-144, Pm-147, Eu-154,155
100-1000	Sm-151, Co-60, Cs-137,Ni-59,63
1000-10000	Pu-239,240, Am-241
10 ⁴ -10 ⁵	Np-237, Pu-239,240, Am-243, C-14, Ni-59, Zr-93, Nb-94
>10 ⁵	I-129, Tc-99, Pu-239



Рис. 262. Изменение изотопного состава ядерного топлива, после сжигания в реакторе АЭС

Табл. 68 Состав отработанного ядерного топлива водо-водяных реакторов.

Показатель	Тип реактора	
	ВВЭР-440	ВВЭР-1000
Объем ОЯТ, выгружаемого в год, т/Гв	35	25
Обогащение ураном 235, %		
Начальное	3,6	3,3-4,4
Конечное	до 0,7	до 1,3
Удельная активность ОЯТ (3 года выдержки), Бк/т		
Содержание в ОЯТ радионуклидов (3 года выдержки), кг/т	$2 \cdot 10^{10}$ - $2,5 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$
Уран		
Плутоний	960	947
Нептуний	9-9,5	9,9
Америций	0,5-0,6	0,7
Кюрий	0,15	0,2
Палладий	0,04	0,06
Технеций	0,7-1,4	0,8 – 1,5
Стронций-90, Бк/т	0,8-0,9	0,9 – 1,0
Цезий-137, Бк/т	$2,4 \cdot 10^{15}$	$3,5 \cdot 10^{15}$
Общее содержание продуктов деления, кг/т	$3,0 \cdot 10^{15}$	$4,8 \cdot 10^{15}$
	30	42

Табл. 69. Содержание некоторых осколочных элементов в топливе водо-водяного реактора, при различных временах выдержки, грамм/1 тонна топлива (выгорание 33 ГВт.сут.т)

Элемент	90 сут	150 сут	1 год	10 лет
Tc	835	835	835	835
Ru	2280	2260	2220	2140
Rh	384	389	392	392
Pd	1280	1290	1330	1410
Ag	60	60	60	60
Ce	2920	2880	2760	2660
Pr	1190	1200	1200	1200
Nd	3870	3910	4000	4150
Pm	112	107	96	8,7
Sm	803	808	824	904
Eu	182	182	180	164
Gd	102	103	105	123

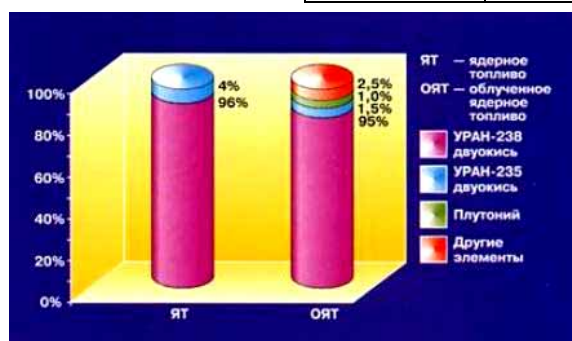


Рис. 263. Изотопный состав свежего и отработанного топлива.

Примечание. Суммарная активность продуктов деления, содержащихся в 1 т ОЯТ ВВЭР-1000 после трех лет выдержки в бассейне выдержки (БВ), составляет 790000 Ки. По своему составу, отработанное топливо быстрых реакторов довольно существенно отличается от состава тепловых реакторов.

Табл. 70. Радиационные характеристики необлученных ТВС БН-600 с различными видами топлива.

Топливо	Интенсивность излучения, с ⁻¹	
	нейтронного	Гамма-излучение
UO ₂	$4,8 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^9$
Смешанное:		

оружейный плутоний	$6,7 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^{12}$
энергетический плутоний	$3,6 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^{12}$



Рис. 264. Динамика изменения радиоактивности отработанного ядерного топлива, после извлечения его из реактора (малые времена).

При хранении ОЯТ в пристанционном хранилище, его активность монотонно уменьшается (примерно на порядок за 10 лет). Когда активность упадет до норм, определяющих безопасность транспортировки ОЯТ по железной дороге, его извлекают из хранилища и перемещают либо в долговременное хранилище, либо на завод по переработке топлива.

16.5 Радиохимическая переработка отработанного ядерного топлива

Переработку облученного ядерного топлива проводят с целью извлечения из него делящихся радионуклидов (прежде всего ^{233}U , ^{235}U и ^{239}Pu), очистки урана от нейтрон поглощающих примесей, выделения нептуния и некоторых других трансурановых элементов, получения изотопов для промышленных, научных или медицинских целей. Под переработкой ядерного топлива понимают переработку ТВЭЛов энергетических, научных или транспортных реакторов, так и переработку бланкетов реакторов-размножителей. Радиохимическая переработка ОЯТ — основная стадия закрытого варианта ЯТЦ, и обязательная стадия наработки оружейного плутония.

Напомним, что в России перерабатывается облученный уран реакторов-бридеров и ТВЭЛы реакторов ВВЭР-440, БН и некоторых судовых двигателей; ТВЭЛы основных типов энергетических реакторов ВВЭР-1000, РБМК (любых типов) не перерабатываются и в настоящее время накапливаются в специальных хранилищах.

Переработка делящегося материала, облученного нейтронами в ядерном реакторе топлива осуществляется для решения таких задач, как

- получение урана и плутония для производства нового топлива;
- получение делящихся материалов (урана и плутония) для производства ядерных боеприпасов;
- получение разнообразных радиоизотопов, находящих применение в медицине, промышленности и науке;
- получение доходов от других стран, которые либо заинтересованы в первом и втором, либо не хотят хранить у себя большие объемы ОЯТ;
- решение экологических проблем, связанных с захоронением РАО.

В настоящее время количество ОЯТ постоянно увеличивается и его регенерация — основная задача радиохимической технологии переработки отработавших ТВЭЛов. В процессе переработки проводится выделение урана и плутония и очистка их от радиоактивных продуктов деления, в том числе от нейтронопоглощающих нуклидов (нейтронных ядов), которые при повторном использовании делящихся материалов могут препятствовать развитию в реакторе цепной ядерной реакции. Как уже упоминалось, для случая деления урана-235 тепловыми нейтронами кривая распределения продуктов деления по массам представляет собой «двугорбую» кривую: максимальные выходы приходятся на изотопы с массами 95 и 140, некоторые из которых — сильные нейтронные яды и их необходимо удалить из топлива.

Среди радиоактивных продуктов деления содержится большое количество ценных радионуклидов, которые можно использовать в области малой ядерной энергетики (радиоизотопные источники тепла для термогенераторов электроэнергии), а также для изготовления источников ионизирующего излучения. Применение находят трансурановые элементы, получающиеся в результате побочных реакций ядер урана с нейтронами. Радиохимическая технология переработки ОЯТ должна обеспечивать извлечение всех нуклидов, полезных с практической точки зрения или представляющих научный интерес.

16.5.1 Стадии переработки

Процесс химической переработки отработавшего топлива связан с решением проблемы изоляции от биосферы большого количества радионуклидов образующихся в результате деления ядер урана. Эта проблема — одна из наиболее серьезных и трудно решаемых проблем развития ядерной энергетики.

Первая стадия радиохимического производства включает подготовку топлива, т.е. в освобождение его от конструкционных деталей сборок и разрушение защитных оболочек ТВЭЛов. Следующая стадия связана с

переводом ядерного топлива в ту фазу, из которой будет производиться химическая обработка: в раствор, в расплав, в газовую фазу. Перевод в раствор чаще всего производят растворением в азотной кислоте. При этом уран переходит в шестивалентное состояние и образует ион уранила, UO_2^{2+} , а плутоний - частично в шести и в четырехвалентное состояние, PuO_2^{2+} и Pu^{4+} соответственно. Перевод в газовую фазу связан с образованием летучих галогенидов урана и плутония. После перевода ядерных материалов соответствующую фазу проводят ряд операций, непосредственно связанных с выделением и очисткой ценных компонентов и выдачей каждого из них в форме товарного продукта.

Переработка (репроцессинг) ОЯТ заключается в извлечении урана, накопленного плутония и фракций осколочных элементов (96 % ОЯТ - это ^{235}U и ^{238}U , около 1% - Pu, 2-3% - радиоактивные осколки деления). В 1 т ОЯТ на момент извлечения из реактора содержится 950—980 кг ^{235}U и ^{238}U , 5,5—9,6 кг Pu, а также небольшое количество α -излучателей (нептуний, америций, кюрий и др.), активность которых может достигать 26 тыс. Ки на 1 кг ОЯТ. Именно эти элементы в ходе замкнутого ЯТЦ необходимо выделить, сконцентрировать, очистить и перевести в необходимую химическую форму.

Технологический процесс переработки ОЯТ включает:

- механическую фрагментацию (рубку) ТВС и ТВЭЛов с целью вскрытия топливного материала;
- растворение;
- очистку растворов балластных примесей;
- экстракционное выделение и очистку урана, плутония и других товарных нуклидов;
- выделение диоксида плутония, диоксида нептуния, гексагидрата нитрата уранила и закиси-оксида урана;
- переработку растворов, содержащих другие радионуклиды, и их выделение.

В основе технологии выделения урана и плутония, их разделения и очистки от продуктов деления лежит процесс экстракции урана и плутония трибутилфосфатом. Он осуществляется на многоступенчатых экстракторах непрерывного действия. В результате уран и плутоний очищаются от продуктов деления в миллионы раз. Переработка ОЯТ связана с образованием небольшого объема твердых и газообразных РАО активностью около 0,22 Ки/год (предельно допустимый выброс 0,9 Ки/год) и большим количеством жидких радиоактивных отходов.

ТВЭЛы энергетических реакторов изготавливают из термостойких UO_2 или PuO_2 , из смешанных уран-плутониевых оксидов ($\text{UO}_2\text{-PuO}_2$). Для реакторов-размножителей на быстрых нейтронах перспективно топливо на основе карбидов UC, PuC, (U, Pu)C и нитридов UN, PuN, (U, Pu)N, имеющее большую чем оксиды теплопроводность. Оболочки ТВЭЛ изготавливают также из термостойких, механически прочных и коррозионно-стойких материалов с высокой теплопроводностью - циркония и его сплавов, нержавеющей стали. Оболочки из циркония позволяют повысить температуру активной зоны реактора до 540°, а из нержавеющей стали - до 800° и выше. Однако большое количество железа в конструкционных материалах приводит к необходимости увеличивать количество делящихся материалов в сердечниках ТВЭЛов, т.е. использовать более высокообогащенное ядерное топливо, так как железо, а также примеси кобальта и никеля имеют большое сечение захвата тепловых нейтронов. Все конструкционные материалы отличаются химической стойкостью, и растворение их представляет серьезную проблему. Кроме делящихся материалов, ТВЭЛы содержат различные накопители и покрытия, состоящие из нержавеющей стали, циркония, молибдена, кремния, графита, хрома и др. При растворении ядерного топлива эти вещества не растворяются в азотной кислоте и создают в полученном растворе большое количество взвесей и коллоидов.

Перечисленные особенности ТВЭЛов обусловили необходимость разработки новых методов вскрытия или растворения оболочек, а также осветления растворов ядерного топлива перед экстракционной переработкой.

Глубина выгорания топлива реакторов для получения плутония существенно отличается от глубины выгорания топлива энергетических реакторов. Если первые имеют глубину выгорания 0,3-0,5 ГВт.сут/т U, то глубина выгорания в энергетических реакторах на тепловых нейтронах составляет 15-40 ГВт.сут/т U, а в активной зоне реакторов на быстрых нейтронах достигает 100 ГВт.сут/т U и выше. Поэтому на переработку поступает материалы с гораздо более высоким содержанием радиоактивных осколочных элементов и плутония на 1 т U. Это приводит к повышению требований к процессам очистки получаемых продуктов и к обеспечению ядерной безопасности в процессе переработки. Трудности возникают из-за необходимости переработки и захоронения большого количества жидких высокоактивных отходов.

Отработанное топливо АЭС транспортируют из бассейнов для промежуточного хранения, расположенных на территории АЭС, затем - в бассейны на перерабатывающем заводе. Далее проводят выделение, разделение и очистку урана, плутония и нептуния тремя экстракционными циклами. В первом цикле осуществляют совместную очистку урана и плутония от основной массы продуктов деления, а затем проводят разделение урана и плутония. На втором и третьем циклах уран и плутоний подвергают дальнейшей раздельной очистке и концентрированию. Полученные продукты - уранилнитрат и нитрат плутония - помещают в буферные ёмкости до передачи их в конверсионные установки. В раствор нитрата плутония

добавляют щавелевую кислоту, образующуюся суспензию оксалата фильтруют, осадок кальцинируют. Порошкообразную окись плутония просеивают через сито и помещают в контейнеры. В таком виде плутоний хранят до того, как он поступит на завод по изготовлению новых ТВЭЛов.

Основные технологические показатели такого процесса: коэффициенты очистки U от Pu - 10^7 ; от U - 10^6 ; U от продуктов деления (ПД) - 10^7 ; Pu от ПД - 10^8 ; извлечение урана и плутония более 99%.

16.5.2 Подготовка отработавшего ядерного топлива к экстракции

На перерабатывающем заводе сборки ТВЭЛов с помощью погрузочно-разгрузочных механизмов перегружаются из контейнеров в заводской буферный бассейн-хранилище. Здесь сборки хранят до тех пор, пока их не направляют на переработку. После выдержки в бассейне в течение срока, выбранного на данном заводе, ТВС выгружают из хранилища и направляют в отделение подготовки топлива к экстракции на операции вскрытия отработавших твэлов.

Отделение материала оболочки ТВЭЛов от топливной оболочки - одна из наиболее сложных задач процесса регенерации ядерного топлива. Существующие методы можно разделить на две группы: методы вскрытия с разделением материалов оболочки и сердечника ТВЭЛов и методы вскрытия без отделения материалов оболочки от материала сердечника. Первая группа предусматривает снятие оболочки ТВЭЛов и удаление конструкционных материалов до растворения ядерного топлива. Водно-химические методы заключаются в растворении материалов оболочки в растворителях, не затрагивающих материалы сердечника. Использование этих методов характерно для переработки ТВЭЛов из металлического урана в оболочках из алюминия или магния и его сплавов. Алюминий легко растворяется в едком натре или азотной кислоте, а магний - в разбавленных растворах серной кислоты при нагревании. После растворения оболочки сердечник растворяют в азотной кислоте.

Однако ТВЭЛы современных энергетических реакторов имеют оболочки из коррозионностойких, труднорастворимых материалов: циркония, сплавов циркония с оловом (циркалой) или с ниобием, нержавеющей стали. Селективное растворение этих материалов возможно только в сильно агрессивных средах. Цирконий растворяют в плавиковой кислоте, в смесях её со щавелевой или азотной кислотами или растворе NH_4F . Оболочку из нержавеющей стали - в кипящей 4-6 М H_2SO_4 . Основной недостаток химического способа снятия оболочек - образование большого количества сильно засолённых жидких радиоактивных отходов.

Чтобы уменьшить объем отходов от разрушения оболочек и получить эти отходы сразу в твёрдом состоянии, более пригодном для длительного хранения, разрабатывают процессы разрушения оболочек под воздействием неводных реагентов при повышенной температуре (пирохимические методы). Оболочку из циркония снимают безводным хлористым водородом в псевдоожигенном слое Al_2O_3 при 350-800°C. Цирконий превращается при этом в летучий ZrCl_4 и отделяется от материала сердечника сублимацией, в затем гидролизует, образуя твердую двуокись циркония. Пирометаллургические методы основаны на прямом оплавлении оболочек или растворения их в расплавах других металлов. Эти методы используют различие в температурах плавления материалов оболочки и сердечника или различие их растворимости в других расплавленных металлах или солях.

Механические методы снятия оболочек включают несколько стадий. Сначала отрезают концевые детали тепловыделяющей сборки и разбирают ее на пучки ТВЭЛов и на отдельные ТВЭЛы. Затем механически снимают оболочки отдельно с каждого ТВЭЛа.

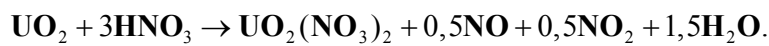
Вскрытие ТВЭЛов может проводиться без отделения материалов оболочки от материала сердечника. При реализации водно-химических методов оболочку и сердечник растворяют в одном и том же растворителе с получением общего раствора. Совместное растворение целесообразно при переработке топлива с высоким содержанием ценных компонентов (^{235}U и Pu) или когда на одном заводе перерабатывают разные виды ТВЭЛов, различающихся размером и конфигурацией. В случае пирохимических методов ТВЭЛ обрабатывают газообразными реагентами, которые разрушают не только оболочку, но и сердечник.

Удачной альтернативой методам вскрытия с одновременным удалением оболочки и методам совместного разрушения оболочки и сердечников оказался метод «рубка-выщелачивание». Метод пригоден для переработки ТВЭЛов в оболочках, нерастворимых в азотной кислоте. Сборки ТВЭЛов разрезают на мелкие куски, обнаружившийся сердечник ТВЭЛа становится доступным действию химических реагентов и растворяется в азотной кислоте. Нерастворившиеся оболочки отмывают от остатков задержавшегося в них раствора и удаляют в виде скрапа. Рубка ТВЭЛов имеет определенные преимущества. Образующиеся отходы - остатки оболочек - находятся в твердом состоянии, т.е. не происходит образования жидких радиоактивных отходов, как при химическом растворении оболочки; не происходит и значительных потерь ценных компонентов, как при механическом снятии оболочек, так как отрезки оболочек могут быть отмыты с большой степенью полноты; конструкция разделочных машин упрощается в сравнении с конструкцией машин для механического снятия оболочек. Недостаток метода рубки-выщелачивания - сложность

оборудования для рубки ТВЭЛов и необходимость его дистанционного обслуживания. В настоящее время исследуют возможность замены механических способов рубки на электролитический и лазерный методы.

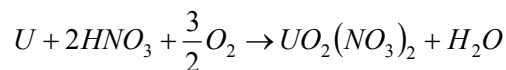
В отработанных ТВЭЛах энергетических реакторов высокой и средней глубины выгорания накапливается большое количество газообразных радиоактивных продуктов, которые представляют серьезную биологическую опасность: тритий, иод и криптон. В процессе растворения ядерного топлива они в основном выделяются и уходят с газовыми потоками, но частично остаются в растворе, а затем распределяются в большом количестве продуктов по всей цепочки переработки. Особенно опасен тритий, образующий тритированную воду НТО, которую затем трудно отделить от обычной воды H_2O . Поэтому на стадии подготовки топлива к растворению вводят дополнительные операции, позволяющие освободить топливо от основной массы радиоактивных газов, сосредоточив их в небольших объемах сбросных продуктов. Куски оксидного топлива подвергают окислительной обработке кислородом при температуре 450-470°. При перестройке структуры решетки топлива в связи с переходом $UO_2-U_3O_8$ происходит выделение газообразных продуктов деления - Т, I, благородных газов. Разрыхление топливного материала при выделении газообразных продуктов, а также при переходе диоксида урана в закись-окись способствует ускорению последующего растворения материалов в азотной кислоте.

Выбор метода перевода ядерного топлива в раствор зависит от химической формы топлива, способа предварительной подготовки топлива, необходимости обеспечения определенной производительности. Металлический уран растворяют в 8-11М HNO_3 , а диоксид урана - в 6-8М HNO_3 при температуре 80-100°C. При этом происходят реакции:



Разрушение топливной композиции при растворении приводит к освобождению всех радиоактивных продуктов деления. При этом газообразные продукты деления попадают в систему сброса отходящих газов. Перед выбросом в атмосферу сбросные газы очищают.

Лучше растворение проводить в присутствии кислорода. В этом случае процесс протекает без выделения газов по уравнению:



Расход кислоты снижается, а радиоактивные ксенон, криптон и пары йода не разбавляются азотом и оксидами азота.

Большая часть негазообразных продуктов деления, растворяется в азотной кислоте с образованием нитратов соответствующих элементов. Однако при высокой степени выгорания топлива, когда количества образующихся продуктов деления достигают килограммов на 1 т U, часть труднорастворимых осколочных элементов полностью в раствор не переходит и образует нерастворимые взвеси. К таким элементам относятся, прежде всего, рутений и молибден. В нерастворенном виде остается часть углерода и кремния, которые могут присутствовать как в материале сердечника, так и в смазочных материалах. Растворение и выщелачивание ядерного топлива осуществляют в периодическом, полунепрерывном и непрерывном режимах. Для каждого из этих режимов разработаны многочисленные конструкции аппаратов-растворителей.

Полученный в процессе растворения азотнокислый раствор ядерного топлива, содержащий все сопутствующие компоненты (продукты деления, конструкционные материалы, примеси), направляют на дальнейшую переработку. Эффективность процесса экстракции и, в частности бесперебойная работа экстракционного оборудования, достижение запланированных коэффициентов очистки ценных компонентов от продуктов деления и получение высоких коэффициентов разделения урана и плутония во многом зависит от состава раствора, поступающего на экстракцию. При этом кроме факторов, непосредственно влияющих на коэффициенты очистки и разделения (общая концентрация солей в растворе, концентрация кислоты, окислителей, восстановителей, присутствие комплексообразователей и т.д.), на ход экстракционных процессов влияют присутствующие в растворе макровзвеси и коллоиды.

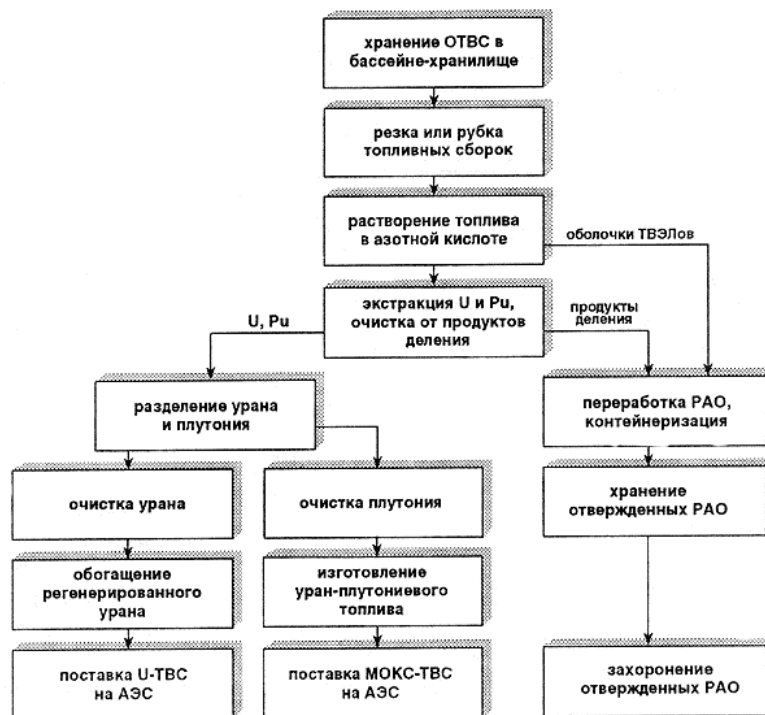


Рис. 265. Общая схема переработки облучённого в реакторе уранового топлива.

Особенно много взвесей образуется при растворении ТВЭЛов с большой глубиной выгорания и содержащих труднорастворимые материалы (сталь, цирконий, кремний, углерод). В процессе экстракции взвеси концентрируются на границе раздела фаз, образуя пленки, стабилизирующие капли эмульсии и уменьшающие скорость расслаивания фаз. При значительном накоплении взвесей в зоне расслаивания образуется объемный осадок, который нарушает режим работы экстракционных аппаратов, снижает их производительность, и длительность бесперебойной работы. Высокое тепловыделение радиоактивных осадков вызывает местные перегревы. Это приводит к усилению разрушения экстрагента, а затем – к образованию стабилизированных эмульсий. Эти осадки захватывают из раствора значительное количество ценных компонентов, что приводит к снижению коэффициентов очистки. Поэтому на стадии подготовки растворов к экстракции серьезное внимание уделяется их осветлению.

Для осветления растворов в промышленных условиях используют центрифугирование или фильтрацию через твердые фильтрующие материалы. Осветление растворов предусматривает удаление не только нерастворенных взвешенных частиц, но и содержащихся в растворе веществ, таких как кремниевая кислота, цирконий, молибден и другие компоненты. Для этого используют их флокуляцию с помощью водорастворимых органических соединений с последующим удалением образующихся осадков вместе с другими взвесями центрифугированием или фильтрованием.

Окончательную подготовку исходного раствора ядерного топлива к экстракции проводят в специальных аппаратах для корректировки кислотности и состава раствора. Аппараты снабжены нагревателем и используются для упаривания. Стадия корректировки исходного раствора включает стабилизацию плутония и непутия в экстрагируемом четырех- и шестивалентном состоянии, которую проводят нитритом натрия или окислами азота. В случае переработки топлива с высоким содержанием плутония целесообразно осуществлять его электрохимическое окисление, чтобы избежать введения в раствор большого количества солеобразующих веществ, увеличивающих объем высокоактивных сбросов.

16.5.3 Процессы экстракции

Для переработки облучённого топлива из нескольких имеющихся методов разделения была выбрана экстракция органическими растворителями. Широко использовались два метода экстракции – пурекс- и редокс-процессы, а также различные их варианты. Урановое горючее растворяется в азотной кислоте с образованием раствора, содержащего уран, плутоний и продукты деления. Методы экстракции основаны на различиях в растворимости этих компонентов в органической жидкости, практически не растворимой в воде.

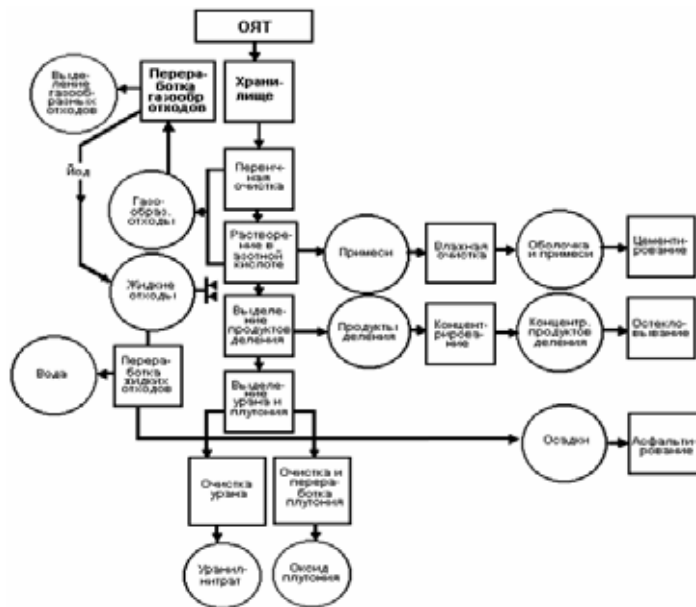


Рис. 266. Общая схема ПУРЕКС – процесса.

В технологической схеме, которая получила название **пюрекс-процесса** (Рис.), раствор, после растворения ТВЭЛ в азотной кислоте, содержащий UVI, PuIV, продукты деления (ПД), экстрагируют раствором ТБФ в керосине. При этом U(VI), Pu(IV), и частично ПД переходят в органическую фазу, а основная часть ПД остается в водной фазе. Затем плутоний восстанавливают гидразином (NH_2OH) до Pu^{3+} , а уран – до U^{4+} . Вновь проводят экстракцию ТБФ в керосине. Уран и четырехвалентные ПД переходят в органическую фазу, трехвалентный плутоний экстрагируется плохо и остается в водном растворе. U^{4+} реэкстрагируют водой.

Пьюрекс-процесс (от англ. *Plutonium-Uranium Recovery by EXtraction (PUREX)* - регенерация урана и плутония посредством экстракции) — технологический процесс переработки облучённого ядерного топлива.

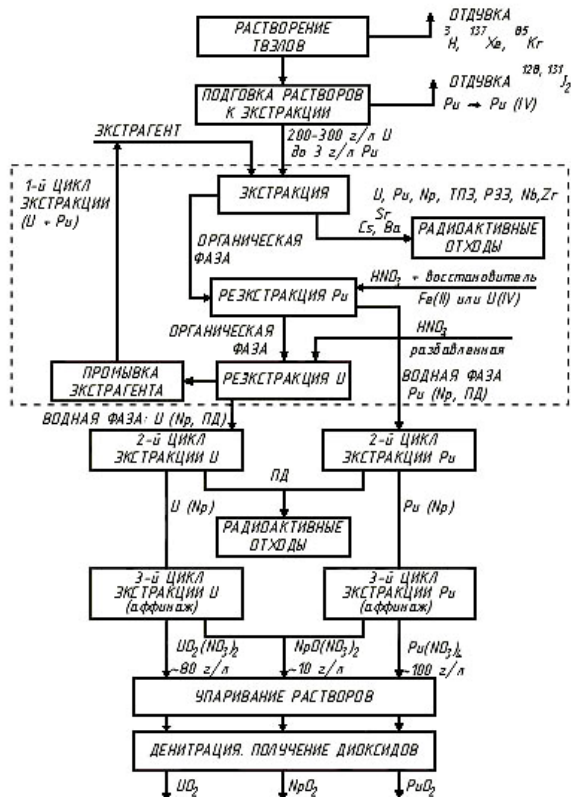


Рис. 267. Химия пьюрекс-процесса.

В этом процессе исходный раствор нитратов урана, плутония и продуктов деления подвергается действию экстрагентов для отделения урана и плутония от основной массы продуктов деления. Органическим растворителем является трибутилфосфат (ТБФ), разбавленный керосином; экстракция ведется при различных типах контактирования потоков. ТБФ, содержащий уран и плутоний, контактирует с разбавленной азотной кислотой в колонне восстановительной реэкстракции, в результате чего плутоний восстанавливается до трехвалентного состояния. При этом плутоний полностью переходит из органической фазы в водную. Дальнейшая очистка плутония достигается за счет окисления его снова до четырехвалентного состояния и реэкстракции ТБФ.

После растворения ТВЭЛов в азотной исходный раствор, в зависимости от глубины, содержит 250-300 г/л U, до 3 г/л Pu и до 100 мг/л Nr. Исходный раствор фильтруют и направляют на стадию подготовки к экстракции, где из раствора отдувают молекулярный йод (I_2), а Pu – переводят, в основном, в состояние

Pu^{4+} для обеспечения разделения элементов в процессе экстракции. В течение первой экстракции (30% раствор ТБФ в керосине) в органическую фазу извлекаются U, Pu, Nr, актиниды Am, Cm и ряд осколочных элементов (PЗЭ, Ru, Zr, Nb и др.). Для повышения коэффициента очистки урана и плутония от примесей органическую фазу промывают растворами азотной кислоты и нитрата аммония: при этом U и Pu остаются в органической фазе, а значительная часть осколочных элементов переходит в рафинат. В процессе реэкстракции происходит разделение U и Pu. Аппарат для разделения состоит из двух зон: зоны разделения и зоны отмывания плутония от захваченного урана. В качестве восстановителя при реэкстракции используют

По третьему методу - ТТА-процессу - плутоний экстрагируется из исходного водного раствора раствором теноилтрифторацетона (ТТА) в бензоле, что обеспечивает отделение от урана и практически от всех продуктов деления, за исключением циркония. ТТА представляет собой хелатное соединение. Следы продуктов деления отмывают из органической фазы разбавленной азотной кислотой. Затем плутоний реэкстрагируют из органической фазы путем промывки восстановителем. Поскольку плутоний (III) не экстрагируется в заметной степени ТТА, он переходит в водную фазу. Цирконий не реэкстрагируется с плутонием и удаляется из экстрагента при промывке смесью щавелевой и азотной кислот. Преимущество - не применяются высаливатели, содержащие ионы тех или иных металлов, поэтому упрощается удаление отходов. Недостаток - экстракция идёт медленно и трудно осуществить непрерывный процесс.

В настоящее время на заводах технологическая схема переработки отработанного ядерного топлива энергетических реакторов на тепловых нейтронах составляет экстракционная технология с легким (синтин) или тяжелым (четырёххлористый углерод) разбавителем.

Синтин – синтетическое жидкое топливо, состоящее в основном из ненасыщенных углеводородов

Схема предусматривает совместную экстракцию U(VI) и Pu(IV, VI) из 1-4М HNO₃ трибутилфосфатом в инертном разбавителе для сброса основной массы продуктов деления, которые остаются в водном растворе. После промывки экстракта U и Pu разделяют селективной реэкстракцией Pu(III) разбавленной азотной кислотой в присутствии восстановителя (восстановительная реэкстракция). При этом плутоний переходит в водную фазу. Оставшийся в органической фазе уран реэкстрагируют разбавленным раствором азотной кислоты. Дальнейшую очистку проводят отдельно в урановой и плутониевых ветвях с помощью повторных циклов экстракции или с привлечением сорбционных процессов.

Практически все экстракционные технологические схемы переработки отработавшего ядерного топлива предусматривают применение в качестве экстрагента для извлечения целевых компонентов трибутилфосфата. Экстракционная система с трибутилфосфатом (ТБФ) может быть применена для переработки любых видов ТВЭЛов.

Трибутилфосфат – три-н-бутиловый эфир ортофосфорной кислоты (C₄H₉O)₃PO.

ТБФ хорошо отвечает технологическим требованиям: малая растворимость в воде, отличная от воды плотность, высокая точка кипения, устойчивость к радиации и химическим реагентам, лёгкая регенерируемость. Но он дорог и при переработке высокоактивных видов топлива, под действием излучения, разлагается с образованием дибутилфосфорной кислоты, затем монобутилфосфорной кислоты и фосфорной кислоты. Дибутилфосфорная кислота образует с цирконием комплексы, частично реэкстрагирующиеся из органической фазы вместе с ураном и плутонием, что приводит к их загрязнению. Монобутилфосфорная кислота и фосфорная кислота взаимодействуют с цирконием с образованием труднорастворимых соединений, выпадающих в осадок на границе раздела фаз. В результате взаимодействия плутония с продуктами разложения ТБФ образуются трудно реэкстрагируемые из органической фазы соединения, что ведет к потерям плутония. Эти недостатки преодолевают путем сокращения времени контакта фаз: используют пульсационные колонны или центробежные экстракторы, вводят эффективные системы очистки экстрагента и разбавителя от продуктов их радиолиза, вводят агенты, образующие комплексы с цирконием, например фторид ионы, оптимизируют процесс экстракции подбором концентрации азотной кислоты, соотношением потоков органической и водной фаз, степени насыщения экстрагента ураном и т.п.

ТБФ используют с различными разбавителями в различных концентрациях. Концентрация ТБФ в растворе экстрагента определяется степенью обогащения перерабатываемого ядерного топлива. Для природного и низкообогащенного урана принята 30%-ная концентрация. В случае переработки высокообогащенного по ²³⁵U топлива или топлива с высоким содержанием плутония концентрацию ТБФ снижают до 2,5-5%, чтобы избежать образования опасных концентраций делящихся нуклидов в экстракте. В качестве разбавителя используют керосин, очищенные углеводороды или четырёххлористый углерод.

Процесс экстракционной очистки состоит из трех основных стадий: экстракции, промывок и реэкстракции. Коэффициенты очистки урана и плутония, потери ценных компонентов с водным раствором, образование межфазных осадков и их эмульгирование существенно зависят от степени насыщения экстрагента и кислотности питающего и промывочного растворов. Повышение степени насыщения экстрагента ураном способствует повышению коэффициентов очистки урана и плутония от осколочных элементов, оказывая на них вытесняющее действие.

Максимально возможная степень насыщения 30%-ого раствора ТБФ (1,1 моль/л ТБФ) составляет 0,55 моль/л U+Pu, или около 130 г U+Pu/л, так как эти металлы экстрагируются в форме соединений, имеющих формулу MO₂(NO₃)₂(ТБФ)₂, где М-U(VI) и Pu(VI), а также M(NO₃)₄(ТБФ)₂, где М - Pu(IV). Содержание U и Pu в экстракте 1 цикла составляет около 85 г U и Pu/л, что соответствует степени насыщения экстрагента, равной 65%.

Повышение насыщения ТБФ ураном и плутонием значительно снижают экстрагируемость большинства продуктов деления, и в особенности церия, рутения и циркония. Увеличение кислотности

водной фазы от 2 М до 3-4 М HNO_3 повышает растворимость в ней продуктов взаимодействия циркония с НТБФ и $\text{H}_2\text{TБФ}$, а скорость их образования снижается. С помощью этих мер можно ограничить процесс образования межфазных осадков, главная часть которых - твердый продукт, содержащий цирконий и дибутилфосфат в отношении 1:2. Повышению коэффициента очистки от циркония, ниобия и рутения способствует также поведение сильноокислотных промывок органической фазы. Улучшение очистки от продуктов деления достигается также повышением температуры на отдельных стадиях процесса.

Разделение урана и плутония во всех технологических схемах осуществляют селективной восстановительной реэкстракцией плутония после операции их совместной экстракции. Для этой цели плутоний переводят из экстрагируемого четырехвалентного состояния в неэкстрагируемое трехвалентное с помощью противоточной промывки экстракта, содержащего уран и плутоний, водным раствором разбавленной азотной кислоты, в которой добавлен восстановитель. В качестве восстановителя плутония опробовано большое количество реагентов: гидразин, гидроксилламин, ион железа (II), добавляемый в виде сульфата, нитрата или ацетата, нитрат урана (IV), азотная кислота, аскорбиновая кислота, водород. Концентрация сульфата железа (II) лежит в пределах 0,02-0,04М, что несколько превышает стехиометрическую величину.

Избыток восстановителя необходим для полноты восстановления плутония и зависит от концентрации плутония в растворе, концентрации нитрат-иона, общей кислотности и времени пребывания раствора в аппарате. Сульфат железа (II) достаточно стабилен в азотнокислых растворах. С помощью этого восстановителя в противоточном экстракторе удастся получить коэффициенты очистки плутония от урана и урана от плутония, равные соответственно 10^6 и 10^4 .

Использование сульфат-иона нельзя считать полностью удовлетворительным, так как этот реактив, разлагаясь, образует серную кислоту, присутствие которой в среднеактивных отходах заставляет решать проблему антикоррозионной защиты аппаратов. Наличие железа в среднеактивных отходах также является недостатком применения этого восстановителя. Осложняется и процесс очистки растворителя. Основным преимуществом U(IV) по сравнению с сульфатом железа (II) является получение бессолевых сбросов. Однако коэффициенты разделения урана и плутония здесь ниже.

Традиционный способ очистки экстрагента от продуктов радиолиза и их соединений с продуктами деления заключается в промывке его водными растворами карбоната натрия, гидроокисью натрия или их смесью. Например, экстрагент промывают в 4-ступенчатом смесителе-отстойнике при 60°C 0,1М раствором Na_2CO_3 и 0,1М раствором NaOH . Химические методы сводятся к образованию воднорастворимых солей дибутил-, монобутилфосфорной и фосфорной кислот с натрием. Недостатком метода является образование значительного количества солесодержащих среднеактивных отходов, которые могут содержать и α -активные изотопы. Завод производительностью 1500 т/год ежегодно от операции промывки трибутилфосфата производит 150 т нитрата натрия (главную часть среднеактивных отходов). Остаточное количество плутония в трибутилфосфате после реэкстракции щелочными растворами может полимеризоваться, выпасть в осадок, который может представлять опасность из-за достижения критической массы. Лучшие результаты дает промывка отработанного экстрагента водным раствором гидрата гидразина в области концентрации 0,1-1М при температуре от 20 до 75°.

16.5.4 Выделение и очистка целевых продуктов

Уран и плутоний, разделенные после первого цикла экстракции, подвергают дальнейшей очистке от продуктов деления, нептуния и друг от друга до уровня, отвечающего техническим условиям ЯТЦ и затем превращают в товарную форму.

Наилучших результатов по дальнейшей очистке урана достигают комбинированием разных методов, например экстракции и ионного обмена. Однако в промышленном масштабе экономичнее и технически проще использовать повторение циклов экстракции с одним и тем же растворителем - трибутилфосфатом. Число циклов экстракции и глубина очистки урана определяются типом и выгоранием ядерного топлива, поступающего на переработку, и задачей отделения нептуния. Для удовлетворения технических условий по содержанию примесных α -излучателей в уране общий коэффициент очистки от нептуния должен быть ≥ 500 . Схема очистки в урановой ветви включает или цикл экстракции 30%-ным раствором ТБФ в инертном разбавителе и сорбцию на силикагеле, или два цикла экстракции ТБФ.

Экстракцию в урановой ветви ведут с межцикловым упариванием, так как при этом на 30% сокращается объем растворов в экстракционной колонне и достигается более высокое насыщение экстрагента ураном (95 гУ/л), что способствует очистке от рутения, циркония и ниобия. Упаривание реэкстракта урана при низкой концентрации азотной кислоты ($\leq 0,3\text{М}$) создает условия для образования неэкстрагируемых гидролизных форм циркония.

После первого цикла уран реэкстрагируется в водный раствор и проводится второй цикл очистки при более высоком насыщении экстрагента ураном (до 92-96%) и низкой кислотности. В этих условиях

повышается очистка от нептуния, а также америция и юрия, которые попадают преимущественно в водные сбросные растворы. Для улучшения очистки от плутония и нептуния добавляют азотную кислоту (предпочтительно в виде газообразной двуокиси азота) или другой восстановитель. Проведение двух циклов экстракционной очистки урана раствором трибутилфосфата в четыреххлористом углероде ветви обеспечивает отделение нептуния от урана на 99%; плутония от урана на 97-98%; коэффициент очистки урана от циркония составляет $2 \cdot 10^3$, от рутения $5 \cdot 10^3$, от редкоземельных элементов более 10^4 , от технеция 2.

Окончательную очистку урана от продуктов деления, главным образом от циркония, проводят с помощью сорбции в колонне с силикагелем. Для этого органическую фазу после второго цикла очистки урана подают в сорбционную колонну, в верхней части которой собираются все нерастворимые примеси, так как колонна работает одновременно и как фильтр. Обычно на пути органического раствора ставят несколько попеременно действующих колонн с силикагелем, с тем чтобы, не прерывая процесса, проводить отмывку колонн от сорбированных β - и γ -активных веществ. Десорбирующим раствором служит щавелевая кислота, хорошо смывающая цирконий и ниобий. Уран после сорбционной очистки реэкстрагируют в водный раствор, который анализируют на чистоту, содержание урана и степень обогащения по ^{235}U .

Завершающая стадия аффинажа урана предназначена для перевода его в оксиды урана - либо осаждением в виде перекиси уранила, оксалата уранила, уранилкарбоната аммония или ураната аммония с последующим их прокаливанием, либо прямым термическим разложением гексагидрата уранилнитрата. Свойства диоксида урана зависят от методов ее получения, а такие свойства, как структура, отношение O/U, удельная поверхность и активность порошков, являются решающими при использовании UO_2 для изготовления ТВЭЛов. Денитрацию растворов уранилнитрата проводят в две стадии: упаривание раствора уранилнитрата с получением гексагидрата уранилнитрата и термическая обработка при $300-500^\circ\text{C}$ упаренного на 70-100% продукта до триоксида урана.

Плутоний после отделения от основной массы урана подвергают дальнейшей очистке от продуктов деления, урана и других актиноидов до собственного фона по γ -и β -активности. В качестве конечного продукта на заводах стремятся получать диоксид плутония, а в дальнейшем в комплексе с химической переработкой осуществлять и производство ТВЭЛов, что позволяет избежать дорогостоящих перевозок плутония, требующих особых предосторожностей особенно при перевозке растворов нитрата плутония. Все стадии технологического процесса очистки и концентрирования плутония требуют особой надежности систем обеспечения ядерной безопасности, а также защиты персонала и предотвращения возможности загрязнения окружающей среды ввиду токсичности плутония и высокого уровня α -излучения. При разработке оборудования учитывают все факторы, которые могут вызвать возникновение критичности: массу делящегося материала, гомогенность, геометрию, отражение нейтронов, замедление и поглощение нейтронов, а также концентрацию делящегося вещества в данном процессе и др. Минимальная критическая масса водного раствора нитрата плутония равна 510 г (при наличии водяного отражателя). Ядерная безопасность при осуществлении операций в плутониевой ветви обеспечивается специальной геометрией аппаратов (их диаметр и объем) и ограничением концентрации плутония в растворе, которая постоянно контролируется в определенных точках непрерывного процесса.

Технология окончательной очистки и концентрирования плутония основывается на проведении последовательных циклов экстракции или ионного обмена и дополнительной аффинажной операции осаждения плутония с последующим термическим превращением его в двуокись. Завершающая стадия плутониевой ветви - денитрация растворов плутония, осуществляемая осаждением оксалатов или термической денитрацией.

Первый цикл экстракции в плутониевой ветви проводят с использованием в качестве экстрагента 30%-ного ТБФ в инертном разбавителе, керосине или н-додекане. Плутоний в реэкстракте после отделения от урана находится в трехвалентном состоянии, поэтому перед проведением следующего цикла экстракции его окисляют либо нитритом натрия, либо газообразными оксидами азота, пропуская их противотоком в насадочной абсорбционной колонне, либо электрохимически. Применение нитрита натрия приводит к образованию солесодержащих среднеактивных отходов, а применение окислов азота требует тщательной очистки как раствора плутония от нитрозных газов, которые в дальнейших операциях приводят к потерям плутония, так и отходящих газов при самой реакции окисления. Непрерывный процесс анодного окисления лишен этих недостатков.

Водный раствор окисленного плутония поступает на экстракционный цикл, осуществляемый в трех экстракционных блоках: в первом идет экстракция плутония трибутилфосфатом и промывка, во втором - восстановительная реэкстракция плутония, в третьем - промывка плутониевого водного раствора трибутилфосфатом. В качестве восстановителя используют нитрат U(IV) , нитрат гидразина или нитрат гидроксиламина. Очистку плутония от нептуния можно улучшить добавлением азотистой кислоты.

Водный раствор плутония после первого цикла очистки в плутониевой ветви снова окисляют и подают на следующий цикл экстракции, который проводят идентично предыдущему. Технологическая схема

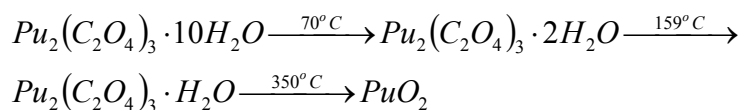
включает операцию упаривания водного раствора нитрата плутония для его концентрирования. Упаривание слабокислых растворов плутония обуславливает его необратимую полимеризацию и отложение продуктов на стенках выпарного аппарата, что приводит к частым остановкам процесса. Операция упаривания раствора плутония требует предосторожности с точки зрения ядерной безопасности и коррозии аппаратуры. После двух циклов экстракции с использованием 30%-ного раствора ТБФ в CCl_4 в плутониевой ветви достигается очистка от циркония 2000 раз, от рутения 10000 раз, от РЗЭ в 50000 раз. Для получения достаточной очистки плутония при переработке глубоковыгоревшего топлива добавляют еще один, третий экстракционный цикл в ветви плутония (экстрагент - третичные амины).

Эффективным методом концентрирования плутония является ионный обмен, т. к. кроме концентрирования плутония он обеспечивает дополнительную очистку продукта. Используют сильноосновные аниониты (Дауэкс-1, А-17). Однако радиационная стойкость ионообменных смол позволяет использовать их лишь в условиях, когда интегральная доза облучения не превышает 100 Мрад.

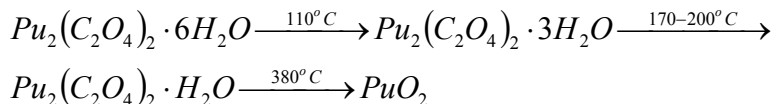
Двуокись плутония можно получать осаждением пероксида Pu(III) или оксалата Pu(III) и Pu(IV) с последующим прокаливанием этих соединений. Оксалатное осаждение - наиболее распространенный способ денитрации плутония. Для типового перерабатывающего завода мощностью 1500 т/год установка отверждения плутония должна быть рассчитана на получение 15 т плутония в год. Удельная поверхность порошка PuO_2 сильно зависит от удельной поверхности осадка оксалата плутония, поэтому при осаждении оксалата контролируют кислотность исходного раствора, концентрацию щавелевой кислоты и скорость ее добавления, скорость перемешивания, валентность плутония, продолжительность и температуру процесса осаждения. Осаждение оксалата Pu(IV) осуществляется добавлением в раствор $\text{Pu(NO}_3)_4$ щавелевой кислоты при температуре 50-60°. Кислотность раствора и валентности плутония корректируют добавлением азотной кислоты, воды и перекиси водорода к исходному раствору. Образовавшийся оксалат плутония промывают и фильтруют на вращающихся вакуумных фильтрах. Маточные растворы, в которых содержится плутоний, концентрируют и возвращают в цикл в аппарат корректировки. Суспензию оксалата плутония $[\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ с фильтра направляют на сушку и прокаливание. Прокаливание осуществляют при температуре 300-400° в шнековой печи, имеющей ядернобезопасные размеры.

Термическое разложение оксалатов плутония происходит по схемам:

Для Pu(III)



Для Pu(IV)



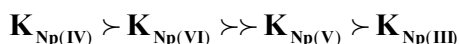
На физические характеристики порошка PuO_2 влияют условия прокаливания: толщина слоя осадка в реакторе, время, температура и атмосфера прокаливания. Повышение температуры прокаливания способствует увеличению удельной поверхности порошка и снижению его химической активности. Оптимальной температурой прокаливания считают 750°, при этом удельная поверхность возрастает до 25-35 м²/г.

Диоксид плутония поступает в установку кондиционирования, где её подвергают прокаливанию, дроблению, просеиванию, комплектованию партий и упаковке.

Для изготовления смешанного уран-плутониевого топлива целесообразен метод химического соосаждения урана и плутония, позволяющий достичь полной гомогенности топлива. Такой процесс не требует разделения урана и плутония при переработке отработавшего топлива. В этом случае смешанные растворы получают при частичном разделении урана и плутония вытеснительной реэкстракцией. Таким способом можно получать $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ для легководных ядерных реакторов на тепловых нейтронах с содержанием PuO_2 3%, а также для реакторов на быстрых нейтронах с содержанием PuO_2 20%.

Значение, которое имеет ^{237}Np как исходный материал для получения ^{238}Pu , широко используемого в космической технике, в малой энергетике и в медицине, обуславливает необходимость извлечения нептуния при переработке выгоревшего ядерного топлива, в котором содержится 230-430 г/т ^{237}Np . В окислительно-восстановительных циклах процесса нептуний ведет себя иначе, чем уран и плутоний, из-за существенного различия стойкости этих элементов в одинаковых окислительных состояниях.

В исходном растворе топлива нептуний присутствует в четырех-, пяти- и шестивалентном состоянии. Экстрагируемость трибутилфосфатом для различных валентных форм имеет следующую последовательность:



В первом цикле совместной очистке урана и плутония от продуктов деления нептуний распределяется так, что основная часть его попадает в поток с ураном и затем, в урановой ветви, - в водный рафинат. В условиях экстракционной технологии, где возможно применение только быстропротекающих реакций и нежелательно введение новых реагентов, процессы окисления и восстановления нептуния должны быть проведены без значительного нарушения основного процесса разделения и очистки урана и плутония. Окислительно-восстановительный агент, оптимально отвечающий этим требованиям, - азотистая кислота. При ее использовании окислительное состояние нептуния и его поведение в экстракционных циклах определяют два фактора – отношение $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$.

Существуют два варианта извлечения нептуния в процессе переработки.

Первый вариант - нептуний полностью экстрагируется в первом цикле совместно с ураном и плутонием и затем отделяется в рафинаты в циклах экстракционной очистки урана и (или) плутония. В этом варианте используют **рефлекс-процесс**, т.е. закичивание нептуния в целях его накопления и концентрирования в экстракционном цикле с последующим его выводом. Прежде всего, нептуний переводят в экстрагируемое ТБФ шестивалентное состояние добавлением азотистой кислоты в экстракционно-промывной блок (колонну) первого цикла и повышением концентрации азотной кислоты до 3-4М. Азотистая кислота служит автокатализатором окисления Np(V) азотистой кислотой при достаточно высокой концентрации последней. Нептуний, вместе с ураном и плутонием, переходит в органическую фазу. Затем в эту фазу добавляют гидразин, переводящий нептуний из шести в пятивалентное состояние и проводят реэкстракцию. Нептуний переходит в водную фазу. Очищенный раствор нептуния поступает на осаждение оксалата, которое проводят при 50° из 1-4М HNO_3 в присутствии аскорбиновой кислоты и гидразина, стабилизирующих нептуний в четырехвалентном состоянии. Высушенный на воздухе оксалат нептуния прокачивают, постепенно повышая температуру от 150 до 550° . Конечный продукт - двуокись нептуния. Конечным продуктом технологической схемы выделения нептуния может являться также очищенный, сконцентрированный упариванием раствор нитрата нептуния.

Второй вариант - нептуний в первом цикле выводят полностью в высокоактивный рафинат, из которого его затем извлекают экстракционным методом. В ходе процесса добавляют в питающий и промывные растворы избыток нитрита натрия, стабилизирующего Np в пятивалентном состоянии. В результате до 95% Np остается в водных высокоактивных отходах.

16.5.5 Альтернативные варианты переработки ОЯТ

Дискуссия о целесообразности регенерации отработавшего топлива носит не только научно-технический и экономический, но и политический характер, так как развертывание строительства заводов регенерации представляет потенциальную угрозу распространения ядерного оружия. Центральная проблема - обеспечение полной безопасности производства, т.е. обеспечение гарантий контролируемого использования плутония и экологической безопасности. Поэтому сейчас создаются эффективные системы контроля технологического процесса химической переработки ядерного топлива, обеспечивающие возможность определения количества делящихся материалов на любой стадии процесса. Обеспечению гарантий нераспространения ядерного оружия служат так же предложения так называемых альтернативных технологических процессов, например **CIVEX-процесс**, в котором плутоний ни на одной из стадий процесса не отделяется полностью от урана и продуктов деления, что значительно затрудняет возможность его использования во взрывных устройствах.

Civex - воспроизводство ядерного топлива без выделения плутония.

Для повышения экологичности переработки ОЯТ разрабатываются неводные технологические процессы, в основе которых лежат различия летучести компонентов перерабатываемой системы (дистилляционные процессы), фракционная кристаллизация из расплавов, экстракция расплавами солей, сорбция при высокой температуре на неорганических сорбентах, зонная плавка и т.д. Наиболее детально изучена газотрифторидная схема, основанная на фракционной отгонке летучих трифторидов шести валентных урана и плутония и образовании нелетучих трифторидов четырехвалентного плутония и основной массы продуктов деления. Преимущества неводных процессов заключаются в их компактности, в отсутствии сильных разбавлений и образовании больших объемов жидких радиоактивных отходов, в меньшем влиянии процессов радиационного разложения. Образующиеся отходы находятся в твердой фазе и занимают значительно меньший объем.

В настоящее время прорабатывается вариант организации АЭС, при котором на станции строятся не одинаковые блоки (например, три однотипных блока на тепловых нейтронах), а разнотипные (например, два тепловых и один быстрый реактор). Сначала обогащенное по ^{235}U топливо сжигается на тепловом реакторе (с образованием плутония), затем ОЯТ топливо перемещается в быстрый реактор, в котором за счет возникшего плутония перерабатывается ^{238}U . После окончания цикла использования, ОЯТ подается на радиохимический завод, который расположен прямо на территории АЭС. Завод не занимается полной переработкой топлива -

он ограничивается выделением из ОЯТ только урана и плутония (путем отгонки шестифтористых фторидов этих элементов). Выделенные уран и плутоний поступают на изготовление нового смешанного топлива, а оставшееся ОЯТ идёт или на завод по выделению полезных радионуклидов, или на захоронение.

Развитие радиохимической промышленности, воспроизводство и рециклирование ядерного топлива, сокращение времени пребывания его во внешнем топливном цикле будут способствовать развитию крупномасштабной ядерной энергетики.

16.6 Переработка и захоронение отходов

Надежное, безопасное и эффективное обращение с радиоактивными отходами (РАО) на конечной стадии топливного цикла - необходимый компонент ядерной индустрии. При обращении с РАО учитывают два критерия:

- РАО не должно оказывать вредного воздействия на человека и окружающую среду
- ответственность за обеспечение безопасности РАО лежит на современных получателях выгод от использования ядерной энергии и не должна перекладываться на следующие поколения.

Строго говоря, радиоактивными считаются любые отходы, содержащие радионуклиды, хотя повсюду содержатся радиоактивные вещества. На практике радиоактивными отходами считаются только те отходы, в которых содержатся радионуклиды или которые загрязнены радионуклидами при концентрациях (или уровне радиоактивности), превышающих определенную величину, заданную Санитарными правилами страны.

Отходы среднего и низкого уровня активности нарабатываются в процессе эксплуатации АЭС. Радиоактивные продукты ядерного деления могут загрязнять воду, использующуюся как теплоноситель, или оборудование электростанции. Жидкие отходы возникают в результате дезактивации оборудования и зданий, а также из потоков прачечных и душевых. Отходящие газы, например, ксенон и криптон, в также различные газообразные продукты собираются на фильтрующих элементах, которые затем обрабатываются как твердые отходы.

Для сокращения объема жидкие отходы подвергают выпариванию, после чего концентрат собирается на дне испарителя. Для снижения содержания радиоактивных элементов в жидких отходах применяют ионнообменные смолы. Ионнообменные смолы с накопившимися радиоактивными элементами затем обрабатываются как твердые отходы. В твердые РАО АЭС также входят ткани, бумага, стекло и металл, используемые в процессе обслуживания электростанции. На типовой крупной АЭС мощностью 1000 МВт

образуется различное количество отходов в зависимости от местных условий при средней величине 100 - 600 м³. Типовая крупная АЭС производит 30 тонн отработавшего топлива в год, которое, если его подвергнуть переработке, даст три кубических метра отходов высокого уровня радиоактивности в остеклованной форме.

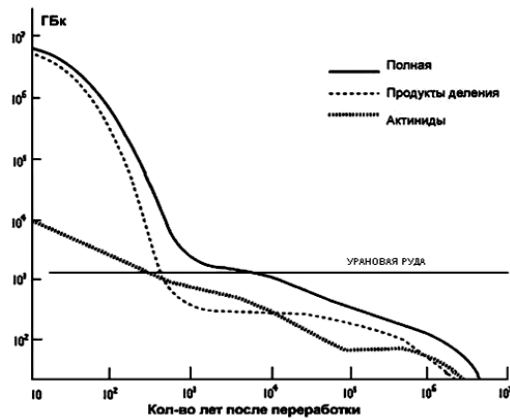


Рис. 269. Динамика изменения активности переработанного ОЯТ.

Радиоактивные отходы обладают принципиальным преимуществом по сравнению с традиционными промышленными отходами: радиоактивные элементы распадаются и самоуничтожаются, тогда как стабильные токсичные вещества существуют вечно. В качестве примера на Рис. 269 представлена

динамика изменения во времени радиоактивности отработанного ядерного топлива, подвергнутого радиохимической переработке. Видно, что активность как продуктов деления, так и оставшихся в топливе актинидов падает во времени, но не по простой экспоненциальной зависимости (накопление дочерних радиоактивных элементов). Через 10 тыс лет активность упадёт до радиоактивности обычных урановых руд, т.е. будет соблюден принцип эквивалентности: в земную кору будет возвращена так же активность, что была извлечена из нее при добыче урановой руды.

Типовой последовательностью операций по обращению с отходами является сбор, разделение, определение характеристик, обработка, кондиционирование, перевозка, хранение и захоронение (Рис. 270). Отходы делятся на три категории: 1) Материалы типа А с коротким периодом полураспада (менее 30 лет) и слабой радиоактивностью. 2) “Мусор” типа В, который тоже имеет малый период полураспада и обладает малой радиоактивностью. 3) Отходы категории С наиболее опасные – в них содержится 95% общей радиоактивности.

Вопрос о хранении РАО первого типа практически решён – их излучение сравнивается с естественным фоном через три столетия, в течение которых, требуется серьезное наблюдение. Отходы типов В и С образуются непосредственно при выработке электроэнергии на АЭС. Когда заложенный в реактор оксид урана через три - четыре года извлекают как отработанное топливо, в нем содержится еще 95,5% урана и

только 3,5% продуктов распада; кроме того, уран-238, поглощая нейтроны, превращается в плутоний (1%) или другой элемент семейства актинидов с большей, чем у урана атомной массой. Обычно заключенное в упаковку отработанное топливо хранится в траншеях, ожидая окончательного складирования. Сортируют топливо на специальном заводе, который после сложных химических и механических операций выдает уран, плутоний и бетонные или стеклянные блоки. Они начинены отходами класса С, размолотыми в порошок, утрамбованными и смешанными с компонентами стекла на молекулярном уровне. Блоки хранятся на заводе в вентилируемых колодцах. Отходы класса В – топливо и отбросы повторной переработки – помещают в металлические футляры, а потом замуровывают в бетон. Прессованием под давлением уменьшают объём отходов в 4 раза. Отходы класса В и С хранят в толще геологических слоев - надежно укрывая от внешних повреждений (эрозия, землетрясения, климатические изменения), и антропогенных.

Обычно радиоактивные отходы должны обрабатываться и кондиционироваться, чтобы придать им форму, приемлемую для безопасной погрузки, хранения и захоронения. Методы обработки включают в себя уплотнение и сжигание твердых отходов, выпаривание и химическое осаждение жидких отходов.

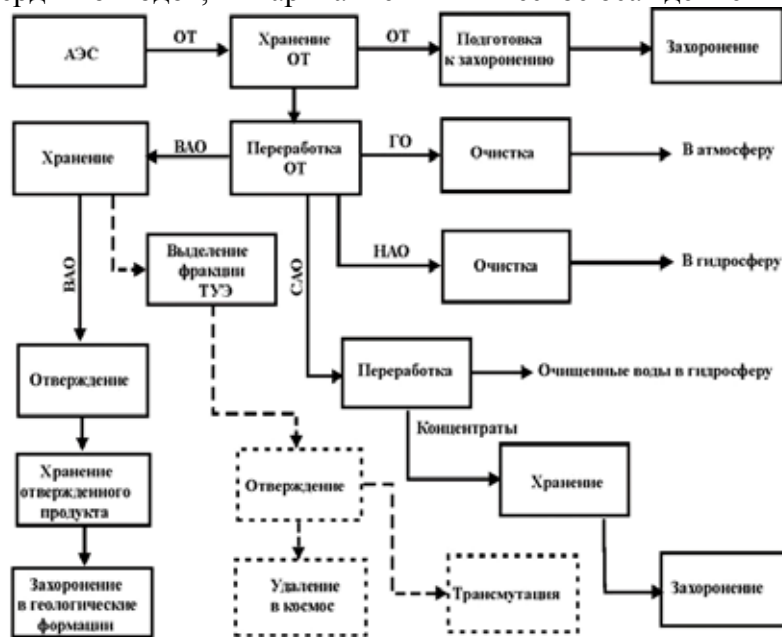


Рис. 270. Основные этапы обращения с РАО, возникшими при переработке ОЯТ: ОТ – отработанное топливо, ГО-газообразные отходы, ТУЭ – трансурановые элементы, пунктир – теоретически рассматриваемые варианты.

Кондиционирование обычно состоит из включения обработанных отходов в матрицы, которые отверждаются в блоки, обычно в пределах внешних контейнеров, обеспечивающих хорошую механическую прочность, стойкость к огню, низкую растворимость и хорошее коррозионную стойкость. Матрицами являются бетон, битумы, полимеры и стекло. Только включение радиоактивных отходов в твердые матрицы при условии получения монолитной структуры обеспечивает надежную защиту окружающей среды. Наиболее распространенными методами отверждения жидких радиоактивных отходов низкой и средней активности являются цементирование и битумирование, высокой активности – остекловывание и включение в керамические формы. Кроме того, в качестве матриц могут использоваться стеклокерамика, стеклоцемент, металл, бетон, асфальт, полимеры.

Идея, заложенная в основу иммобилизации различных радиоактивных отходов в керамику, основана на использовании устойчивых в земной коре минералов, основная масса которых достаточно хорошо изучена. При получении керамической формы используется прессование при высокой температуре



кальциатов отходов, при котором происходит синтез кристаллических соединений. Ионы радионуклидов включаются в кристаллическую решетку в виде твердых растворов и термодинамически стабильны в условиях захоронения. При иммобилизации отходов в однофазные керамики в качестве матриц применяют радиологически инертные материалы: кремнезем, глинозем, α-кварц, муллит, рутил, поллуцит, цеолит, полевой шпат, апатит, сфен и др.

Рис. 271. Схема захоронения ОЯТ и высокорadioактивных РАО.

В концепцию окончательного захоронения РАО заложены два принципа (Рис. 240):

- Связывание радиоэлементов в соответствующих матрицах и окружение их постоянными барьерами для удержания (контейнеры и транспортная тара)
- Контроль за любой возможной утечкой остаточной радиоактивности в окружающую среду. Это достигается путем тщательного выбора геологической вмещающей среды и благодаря надлежащим образом спроектированным установкам для захоронения. Барьеры захоронения предназначены для сведения к минимуму уровня радиоактивности, достигающего биосферы.

Основой комплексного подхода к локализации отходов является концепция создания многобарьерной системы их изоляции.

Включенные в матрицу отходы герметически упаковывают в металлические контейнеры и помещают в скважины, пробуренные в геологической породе, т.е. матрица и геологическая формация являются основными компонентами системы. Дополнительными барьерами против загрязнения среды радионуклидами служат металлический контейнер (как правило, из нержавеющей стали) и его защитное покрытие из коррозионно-стойких материалов (стали, титановые или никелевые сплавы), а также материал засыпки или наполнителя, располагаемый между контейнером с отходами и основной породой хранилища. Материал засыпки, в качестве которой часто используют глину (например, бентонит) и ее смеси с другими материалами, служит сорбирующей средой и способствует передаче тепла и нагрузки. Сохранность многобарьерной системы изоляции рассчитана на 1000 лет. В ходе эксплуатации хранилища, непрерывно проводится радиометрический мониторинг с целью оценки безопасности приповерхностного захоронения твердых и отвержденных радиоактивных отходов.

Оценки возможной опасности для биосферы Земли показали, что время полной изоляции ВАО, содержащих актиниды, должно приближаться к миллиону лет. Поэтому захоронение отходов сопряжено не только с преодолением технических трудностей долговременной изоляции ВАО в условиях непрерывного рассеяния тепла, генерируемого радиоактивным распадом, с учетом возможных климатических и геологических изменений, но и с долгосрочной социальной ответственностью перед будущими поколениями.

Захоронение отходов в осадочные наложения и скальные пласты под дном океана осуществимо в двух вариантах: путем подводного бурения полостей для размещения контейнеров на определенных расстояниях, необходимых для рассеяния тепла, с последующим запечатыванием поверхности породы над скважиной или путем организации свободного падения контейнера обтекаемой формы от поверхности воды, когда развиваемая скорость обеспечивает проникновение в дно на глубину до 50 м. Более дешевым способом могло бы стать захоронение на дно океана, реализуемое простым погружением герметических контейнеров с отвержденными отходами, стойкими к выщелачиванию. Однако такой метод не применим на практике из-за неизученности процессов в глубинах океана.

16.7 Альтернативные варианты переработки отработанного ядерного топлива и высокорadioактивных отходов

Как уже неоднократно упоминалось, накопление продуктов деления в ядерном топливе не позволяет полностью использовать делящиеся ^{235}U и ^{239}Pu из-за «отравления» топлива так называемыми «нейтронными ядами», т.е. продуктами деления, сильно поглощающими нейтроны и прекращающими процесс деления ядер. Одновременно ухудшаются физико-химические свойства ядерного топлива (происходит «распухание»), резко уменьшается прочность оболочки содержащих топливо тепловыделяющих элементов из-за радиационного повреждения кристаллической решетки оболочечных сплавов. В отработанном ядерном топливе ОЯТ реакторов типа ВВЭР обычно содержится 3–5% продуктов деления (ПД) и 1% образовавшегося плутония. Дальнейшее использование оставшихся в топливе делящихся материалов (ДМ) – ^{235}U и ^{239}Pu требует переработки (регенерации) отработавшего ядерного топлива для удаления продуктов деления и придания топливу необходимых исходных физико-химических свойств.

Исторически необходимость в химической переработке облученного в ядерных реакторах урана естественного изотопного состава возникла ради извлечения из урана образовавшегося ^{239}Pu и производства компонентов ядерного оружия. Для этого были использованы технологические процессы, основанные на кислотном растворении урана с последующим выделением и очисткой от ПД делящихся материалов, из которых самыми удобной оказалась экстракция урана и плутония органическими экстрагентами из азотнокислых растворов. Сейчас водно-экстракционные процессы доведены высокого совершенства, позволяя перерабатывать ОЯТ любых реакторов. Однако с увеличением масштабов переработки ОЯТ АЭС становится очевидным недостаток водно-экстракционной технологии – образование большого количества радиоактивных водных и органических солейсодержащих растворов, из которых высокоактивные отходы (ВАО) хранятся и накапливаются, а низкоактивные закачиваются в подземные горизонты. Экологическая безопасность потребовала дополнительную сложную переработку жидких ВАО, включая их обезвреживание, перевод в малорастворимые соединения, удобные для хранения твердые формы радиоактивных отходов.

Одновременно с разработкой процессов выделения плутония из облученного урана с использованием растворов развивалось производство гексафторида урана естественного изотопного состава для газодиффузионного способа обогащения урана изотопом ^{235}U . Для этого были разработаны промышленные аппараты-реакторы для получения UF_6 фторированием тетрафторида и оксидов урана, конденсаторы для выделения UF_6 из потока газов конденсацией и многое другое оборудование для обращения с UF_6 . Были также разработаны химические процессы высокотемпературного (пирогидролизного) превращения UF_6 в диоксид – основной вид ныне используемого топлива. Гексафториды урана и плутония (а также нептуния, молибдена, вольфрама и некоторых других) обладают исключительными физическими и химическими свойствами – низкими температурами плавления (под давлением) и кипения или возгонки (сублимации) из твердого состояния, способностью образовывать фторокомплексы со фторидами щелочных и щелочноземельных элементов. Была обнаружена также термическая и радиационная неустойчивость гексафторида плутония.

В отличие от урана и плутония большинство продуктов деления (щелочные и щелочноземельные, лантаниды, элементы IV и V групп) образуют «нелетучие» фториды с высокими температурами плавления и кипения, за исключением высших фторидов элементов VI, VII, VIII групп (молибдена, йода, теллура, технеция). В **Табл. 71** приведены температуры плавления и кипения (возгонки) фторидов урана, плутония и основных ПД (по их содержанию и активности в ОЯТ), которые дают представление о поведении этих фторидов в газифторидных процессах.

Табл. 71. Температуры плавления и кипения основных фторидов элементов, участвующих в газифторидном процессе переработки ОЯТ.

№№	Фторид	Температура, °C		№№	Фторид	Температура, °C	
		плавления	кипения (возгонки)			плавления	кипения (возгонки)
1	UF_4 UF_6	1009(960) 64,0 (тр.т.)	1418 56 (возг)	13	TcF_5 TcF_6	49,0 37,4	207 55,3
2	PuF_4 PuF_6	1037 51,6 (тр.т)*	1427 62,2	14	RuF_5 RuF_6	101 54,0	272 45,9
3	NpF_4 NpF_6	827 55,1 (тр.т)*	1477 55,2	15	RhF_2 RhF_6	940	1730
4	AmF_3	1393		16	PdF_2 PdF_6	952	1730
5	CmF_3	1406		17	InF_3	1170	1380
6	KrF_2	разл 20°		18	SbF_3 SbF_5	290 8,3	319 142,7
7	RbF	775	1390	19	TeF_4 TeF_6	129,6 -37,0	374 -38,9
8	SrF_2	1300	2460	20	InF_5 InF_6	9,4 4,5	100,5 5–6
9	YF_3	1152	1502	21	XeF_6	26	
10	ZrF_4	910	906	22	CsF	684	1254
11	NbF_5	79	229	23	BaF_2	1280	2260
12	MoF_6	17,5	35,0	24	Всё РЗЭ	?1000о	~2300

* тр. т. – тройная точка.

Уже на стадии фторирования ОЯТ при повышенных температурах возможно отделение «легколетучих» фторидов (UF_6 , PuF_6 , TeF_6 , MoF_6 и др.), образующих газовую фазу, от основной массы твердых «вредных» фторидов ПД с высокими температурами кипения.

Развитие промышленного производства гексафторида урана, освоение приемов обращения с газообразным, твёрдым и жидким UF_6 , различие физико-химических свойств фторидов ДМ и ПД привели к идее создания неводной газифторидной технологии переработки как облученного урана для выделения плутония, так и для переработки ОЯТ энергетических реакторов. Так зародилась принципиально неводная технология регенерации ОЯТ, получившая название «технология возгонки фторидов» или «газофторидная». Вследствие того, что в газифторидной технологии применяются неорганические, устойчивые к радиолитическому воздействию материалы и среды она первоначально разрабатывалась для переработки высокоактивного, с большим выгоранием и малым временем выдержки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах для ускорения оборачиваемости топлива и сокращения времени удвоения плутония, а затем – для ОЯТ энергетических реакторов на тепловых нейтронах.

После переработки ОЯТ из UO_2 , имевшего выгорание ~10% т.а., время выдержки 3 и 6 месяцев, коэффициент очистки UF_6 от ПД - 10^6 - 10^9 (для различных ПД), выход урана в очищенный UF_6 превышал

99%. Коэффициент очистки плутония от ПД - 10^3 - 10^4 , что позволяет использовать его для изготовления МОКС-топлива и существенно затрудняет возможность его хищения.

Радиоактивными отходами газофторидной переработки ОЯТ являются твердые порошки – «шлаки» (остатки фторирования ОЯТ), представляющие собой концентрат фторидов ПД и трансплутониевых элементов с удельной активностью в 5–8 раз большей, чем у исходного ОЯТ, сорбент NaF с ПД, химический поглотитель известковый или активированный оксид алюминия, служившие для очистки газовых сбросов от остатков фтора и ПД и сами газовые сбросы – кислород, азот, содержащие газообразные ПД (Xe, Kr). Количество твердых радиоактивных отходов (ТРО) составляет 0,1–0,3 т на 1 т ОЯТ. Твёрдофазные радиоактивные отходы газофторидной технологии могут многие десятилетия храниться без дополнительной переработки или после их совместной переплавки. «Шлаки» могут представлять интерес для будущих поколений как «руда» для извлечения редких и трансплутониевых элементов.

Очищенные от ПД гексафториды урана и плутония способом пирогидролиза могут быть снова превращены в диоксиды – основной вид топлива. Процесс пирогидролиза заключается в проведении при повышенной температуре реакции UF_6 и PuF_6 или их смеси с водяным паром в присутствии восстановителя – водорода с образованием отдельных диоксидов или МОКС-топлива. Существуют производства по переводу обогащенного UF_6 пирогидролизом в диоксид урана керамического сорта для изготовления таблеточного ЯТ. Получение UO_2 из UF_6 возможно из смеси UF_6+PuF_6 уже на стадии изготовления регенерированного топлива как в виде пресс-порошков, так и в виде гранул. На **Рис.** представлены внешний вид и микрошлифы частиц UO_2 , полученных таким способом, набор фракций которых служит исходным материалом для изготовления ТВЭЛов методом виброуплотнения. Получаемый продукт свободен от примесей, округлая форма частиц обеспечивает его высокую текучесть, ускоренное виброуплотнение и более плотную укладку топлива в трубчатой оболочке ТВЭЛов.

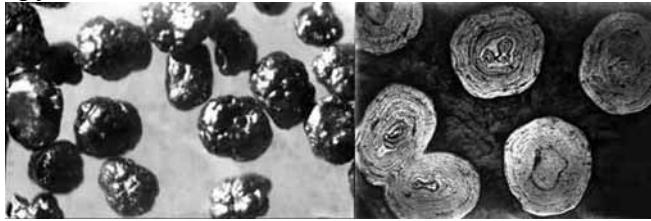
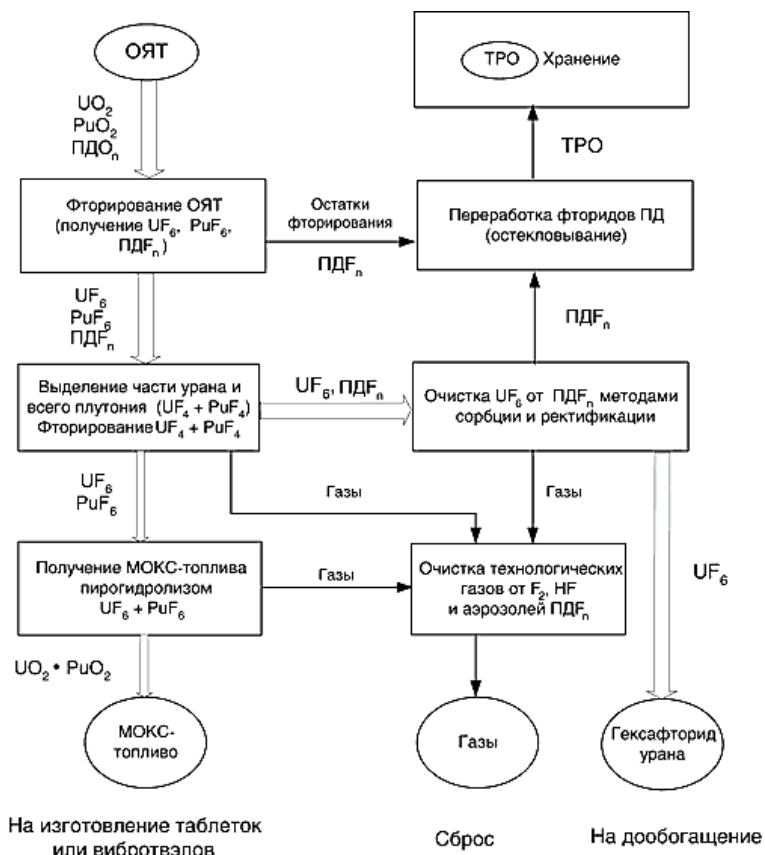


Рис. 272. Диоксид урана а) гранулы синтезированные пирогидролизом гексафторида урана; б) шлифы частиц гранулированного UO_2 , полученного пирогидролизом UF_6 в кипящем слое.

При фторировании ОЯТ основная масса продуктов деления в виде твёрдых фторидов ПД, а также фториды америция и кюрия остаются в «шлаках». Выходящие с операции фторирования газы содержат избыточный фтор, кислород, азот, газообразные гексафториды урана, плутония, нептуния, молибдена, теллура, технеция, фториды йода и частично находящиеся в газообразном состоянии и в виде аэрозолей фториды циркония, ниобия, рутения и др. Газы охлаждают, из них выделяют конденсацией UF_6 , PuF_6 и часть сопровождающих их фторидов ПД, а неконденсируемые газы направляют на утилизацию фтора и в систему газоочистки. Сконденсированные гексафториды урана и плутония возгоняют и выделяют из газовой фазы обогащенную по плутонию смесь твердых тетрафторидов урана и плутония, чаще всего путём терморазложения или химического восстановления гексафторидов. Выделенную смесь тетрафторидов подвергают фторированию до гексафторидов, которую после отделения от избыточного фтора конденсацией направляют на операцию получения МОКС-топлива способом пирогидролиза смеси UF_6+PuF_6 . Этим способом можно получать порошок МОКС-топлива керамического качества для таблетирования или гранулят для изготовления виброуплотненных ТВЭЛов. Гексафторид урана очищают от следов PuF_6 и части PDF_n , образующих прочные фторокомплексы с фторидами щелочных металлов, на сорбенте NaF, конденсируют и подвергают двухступенчатой ректификационной очистке от оставшихся «легколетучих» фторидов ПД (MoF_6 , TeF_6 и др.), после чего в транспортных ёмкостях направляют на разделительное производство или на изготовление топлива.

В настоящее время в ядерной энергетике используют низкообогащенный уран и начинают применять реакторный плутоний. Замкнутый топливный цикл уменьшает потребности в природном уране (возврат «недогоревшего» на АЭС ^{235}U) и полностью использует плутоний, повышая экономические показатели ядерной энергетики.

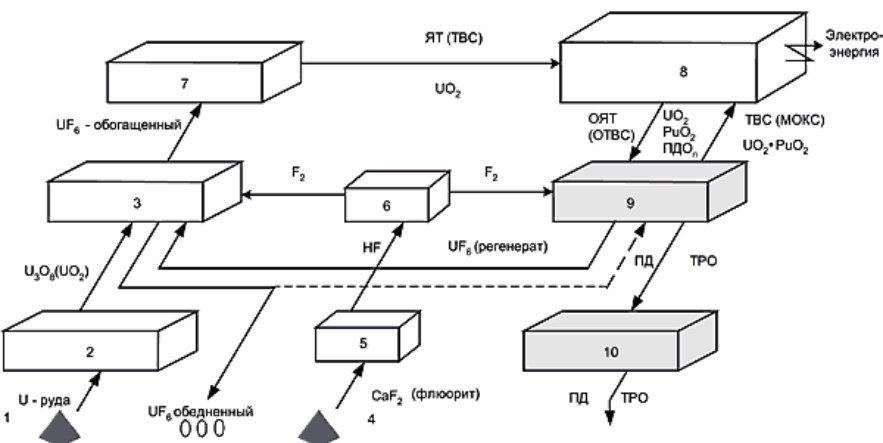


Газотрифторидные процессы широко применяются при производстве исходного топлива. Для унификации процессов всего замкнутого ЯТЦ остается применить газотрифторидные процессы и на радиохимической стадии переработки ОЯТ. Для этого надо провести фторирование ОЯТ с получением UF_6 , PuF_6 (и фторидов ПД), выделить PuF_6 с частью UF_6 (без их разделения) и изготовить из них методом пирогидролиза МОКС-топливо для возврата в реакторы БН или ВВЭР, а оставшуюся часть UF_6 дополнительно очистить от ПД и направить на дообогащение по ^{235}U . В таком замкнутом ЯТЦ, организованном на базе газотрифторидных процессов, участвуют четыре главных «действующих лица» – уран, кислород, фтор и появляющийся плутоний, причем в кругообороте, кроме ДМ, участвует и фтор.

Рис. 273. Схема основных процессов и операций газотрифторидной переработки ОЯТ. Замкнутый топливный цикл ядерной энергетики на основе газотрифторидных процессов.

Описанные выше операции могут лечь в основу радиохимического завода с неводной технологией переработки ОЯТ энергетических реакторов на быстрых нейтронах и ВВЭР. Из известных неводных процессов регенерации только газотрифторидная технология позволяет обеспечить требуемую производительность, выход и качество регенерированного топлива или ДМ при использовании простых реагентов и сорбентов, образование минимального количества твердых радиоактивных отходов, повышение ядерной безопасности радиохимического производства и резкое сокращение его негативного воздействия на окружающую среду. Кроме того, в связи с тем, что в большинстве процессов и операций в основном участвует практически только гексафторид урана (без разбавителей) в газообразном, твердом и жидком

■ - существующие производства и АЭС
 □ - необходимо создавать



состоянии, применяемое оборудование и его размещение очень компактны.

Рис. 274. Газотрифторидные технологии в урановом топливном цикле.

1 - добыча урановой руды или подземное выщелачивание; 2 - переработка руды (раствором), получение оксидов урана; 3 - производство UF_6 из оксидов урана, обогащение по U-235; 4 - добыча флюорита; 5 - производство HF; 6 - производство F_2 ; 7 - производство обогащенного UO_2 из UF_6 ; изготовление таблеток UO_2 -твзлов и ТВС; 8 - АЭС с реакторами ВВЭР и БН; 9 - газотрифторидная регенерация ОЯТ, переработка РАО, получение МОКС-топлива из UF_6 и PuF_6 ; изготовление твзлов и ТВС; 10 - хранение и захоронение ТРО.

17. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ УРАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Современная ядерная индустрия и в оружейном и энергетическом направлениях базируется на уран-плутониевом цикле, в котором уран играет доминирующую роль. Такое положение сложилось по объективным причинам – преимущество урана неоспоримо, но и недостатки уранового цикла тоже очевидны:

- Большое количество отработанного топлива и радиоактивных отходов топливного цикла;
- Большие и дорогостоящие работы по обогащению урана и разделению урана и плутония;
- Весьма мала доля топливоиспользования (порядка 0,8%);
- Технологическая, экономическая и организационно-хозяйственная разомкнутость звеньев топливного цикла;
- Трудности в обеспечении сохранности критических ядерных материалов.

К настоящему времени выявились три проблемы урановой промышленности: проблема отработанного топлива и радиоактивных отходов, требующая перехода от тепловых к быстрым реакторам; проблема накопления обеднённого урана, причём не в виде металла, а в виде химически активного и токсичного гексафторида урана; проблема перехода энергетических реакторов на смешанное уран-плутониевое (МОКС) топливо. Именно с решением этих проблем и связаны перспективы урановой промышленности.

Недостатки текущего состояния уран-плутониевой атомной энергетики с реакторами на тепловых нейтронах связаны с этическими, техническими и экономическими проблемами обращения с РАО и ОЯТ как на АЭС, так и на предприятиях топливного цикла. Это - ограниченность разведанных природных ресурсов урана в России или растущая дороговизна их добычи, зависимость от наличия месторождений и их качества, а также рост цен на природный уран в мире. В настоящее время (2008) в России степень заполнения хранилищ твердыми радиоактивными отходами – 73%, жидкими – 67%, причём поступление РАО всё время увеличивается, так что расходы на хранение существенно возрастают.

Для понимания возникающих трудностей рассмотрим движение материалов в замкнутом топливном цикле с тепловым ВВЭР мощностью 1 гигаватт. Для того чтобы цикл работал, в течение года нужно добыть 160 тонн природного урана и произвести его обогащение таким образом, чтобы в отвалах оказалось не более 0,1% ^{235}U . При этом нужно 139 тонн отправить на склад отвального урана, 21 тонну топлива изготовить и 20 тонн разместить в хранилище.

Преодолеть недостатки существующей атомной энергетики можно при использовании реакторов на быстрых нейтронах. В замкнутом топливном цикле с реактором на быстрых нейтронах мощностью 1 гигаватт, все процессы замкнуты в цикл: изготовление топлива, обогащение, проход через реактор на быстрых нейтронах (АЯТ), сразу регенерация и затем изготовление топлива. Подпитка осуществляется со склада отвального урана. Со склада отработанного ядерного топлива после его регенерации и подмешивания можно добавить оружейный плутоний. Важно, что и подпитка весьма мала и РАО после этого совершенно несоизмеримо малы по сравнению с тепловым реактором. Объемы радиоактивных отходов, связанные с сопутствующими процессами, еще уменьшаются ещё существенней.

Особенно перспективным такой цикл становится, если его замыкание происходит прямо на площадке, где находится этот энергоблок.



Рис. 275. Топливообеспечение атомной энергетики с реакторами на тепловых нейтронах.

Составляющие проектируемой технологической платформы:

- энергоблок с реактором на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем;
- производство по переработке уран-плутониевого топлива РБМ;
- производство уран-плутониевого топлива из регенератора РБМ и подпиточных материалов;
- производство по кондиционированию и хранению РАО;
- развитие транспортных технологий.

В России быстрый энергетический реактор БН-800 (с созданием производства МОКС-топлива) находится в стадии строительства - пуск в 2012, разработан проект такого реактора на 1800 мегаватт.

Экономический эффект от исключения потребности в природном уране путем замещения тепловой энергетики быструю показывает, что при строительстве в России 15,6 гигаватт мощностей на быстрых реакторах, отпадёт необходимость добычи природного урана в объеме 14700 тонн. Причём с самым совершенным обогащением. При этом объём отработанного топлива уменьшится на 2 тыс. тонн. Экологический эффект от внедрения инновационных технологий: исключение необходимости расширения горнорудных разработок, исключение необходимости хранения отработанного топлива в виду его отсутствия, многократное снижение объемов радиоактивных отходов с одновременным уменьшением их потенциальной опасности. Не менее важно и стратегическое значение замкнутого топливного цикла с

реакторами на быстрых нейтронах для энергобезопасности России: практически неисчерпаемые запасы уже добытого топливного сырья ^{238}U с исключительно высокой потенциальной энергоемкостью; независимость от колебаний мировых цен на природный уран и органическое топливо; замещение цен органического сырья



природного газа 2 миллиарда кубов на один гигаватт установленной мощности АЭС; исключительно мобильный резерв энергоснабжения страны, независимый от внешних факторов; большая глубина экономического планирования.

К сожалению, в мире не существует дешёвых и надёжных быстрых энергетических реакторов. Не решена даже проблема теплоносителя: натрий (БН-600), свинец (БРЕСТ) или что иное. В России начать массовый ввод в энергетику быстрых реакторов планируется после 2030 года. *Ясно, что этим планам не суждено сбыться – если в 2050 у нас будет работать 3-4 быстрых реактора, то и то хорошо.*

Рис. 276. Замкнутый топливный цикл на быстрых нейтронах.

Перейдём теперь к проблеме обеднённого урана, хранящегося в форме гексафторида урана (ОГФУ).

В процессе изотопного обогащения урана наряду с обогащенным гексафторидом урана образуется большое количество обедненного гексафторида урана (ОГФУ) с процентным содержанием ^{235}U 0,35% и ниже. К примеру, из 8 кг природного урана 7 кг (87%) попадает в «хвосты» в виде обедненного гексафторида урана. На практике возможно до-обогащение этих хвостов, в случае если себестоимость ЕРР низкая, а отвалы как сырьё обходятся по низкой или нулевой стоимости. При производстве урана с природным содержанием ^{235}U из отвального урана, из 6,4 кг изначального сырья (в рассматриваемом случае - из отвального урана) 5,4 кг (или 84%) попадает во вторичные отвалы в виде гексафторида урана с еще большим обеднением. Часть оставшихся отвалов проходят еще одно до-обогащение. Выделяемый обогащенный уран используется для внутренних нужд, а объем отвалов уже с обогащением 0,1% сокращается.

К 2008 в мире были накоплены большие объёмы отвального гексафторида урана (800000 т России). Из них 125000 т прибыло Западной Европы. Ежегодно только за счет природного урана, добываемого в России, запасы ОГФУ увеличиваются на 4000 т/г. Оценочно к 2030 запасы ОГФУ в России превысят 1 млн. тонн в случае, если будет выбрана стратегия долговременного хранения ОГФУ. Запасы отвального гексафторида урана постоянно растут.

В США ОГФУ рассматривается как радиоактивные отходы, во Франции и России как ценное энергетическое сырьё для реакторов на быстрых нейтронах. Утилизация российских запасов ОГФУ в реакторах на быстрых нейтронах выглядит маловероятной в виду неразработанности технологий быстрых реакторов, их высокой стоимости и высокого риска распространения ядерных материалов. Конечно, большое количество обедненного урана может быть использовано в бланкетах в зоне воспроизводства - порядка 100 тонн металлического эквивалента обедненного урана в год, но для того, чтобы использовать 680 тыс. тонн обедненного урана потребуется 6800 реакторо-лет. Это означает ввод в эксплуатацию 220 реакторов со сроком службы 30 лет, при условии отсутствия рециклинга облученного топлива. При рециклинге облученного ядерного топлива и бланкетов быстрых реакторов количество реакторо-лет, необходимых для использования наработанного ОГФУ увеличится в соответствии с числом циклов повторного использования облученного урана. Очевидно, что ввод в эксплуатацию такого количества быстрых реакторов нереален.

ОГФУ - опасное вещество, хранить его трудно. При разгерметизации стальных контейнеров, в которых содержится ОГФУ, возможно поражение с летальным исходом в радиусе 500-1000 м, а радиус поражения с ущербом для здоровья ещё выше. Поэтому для гарантии безопасного хранения ОГФУ необходимо обесфторивать, т.е. переводить в более стабильную форму (оксид или тетрафторид урана) для безопасного хранения. Существуют различные технологии обесфторивания, хранения и захоронения обедненного урана. Наиболее используемая - перевод ОГФУ в форму U_3O_8 . Выделенный оксид урана хранится в специальных контейнерах. В процессе обесфторивания в качестве побочного продукта выделяется плавиковая кислота (при конверсии 1 тонны ОГФУ получается 450 кг 70% плавиковой кислоты и обесфторенный уран в форме закиси-оксида), которую можно реализовать на рынке, что снизит себестоимость обесфторивания и утилизации ОГФУ. Обесфторенный обедненный уран планируется использовать в ядерной энергетике на быстрых нейтронах.

В российско-казахском Центре по обогащению урана предполагается обогащение 6000 тонн природного урана при использовании 5 млн. ЕРР. Если принять, что на выходе будет 700 тонн урана обогащением 4,5% и урановые отвалы обогащением 0,2%, то в результате обогащения 6000 тонн природного урана будет производиться 7800 тонн ОГФУ в год. В перспективе международный центр по обогащению урана (МЦОУ) на базе Ангарского ЭХК рассматривается как пункт приёма и утилизации отработавшего ядерного топлива.

Таким образом, утилизация отходов обедненного гексафторида урана является второй из нерешенных проблем ядерной энергетики. Третьей нерешённой проблемой – широким использованием МОКС-топлива в энергетических реакторах мы займёмся в учебном пособии ПЛУТОНИЙ.