



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

Кафедра радиохимии

И.Н.Бекман

ПЛУТОНИЙ

Москва

2010

ВВЕДЕНИЕ

навсегда.

	94
Pu	
ПЛУТОНИЙ	2
[244]	8 24
$5f^6 7s^2$	32 18
	8 2

Плутоний (лат. Plutonium), Pu, радиоактивный химический элемент, III группы периодической системы, атомный номер 94, атомный вес 244; относится к актинидам, стабильных изотопов не имеет. Первый искусственный элемент, полученный в доступных для взвешивания количествах (1942). Плутоний был найден в природе после того, как он был синтезирован искусственно. В настоящее время относится к группе актинидов Периодической таблицы элементов.

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																	

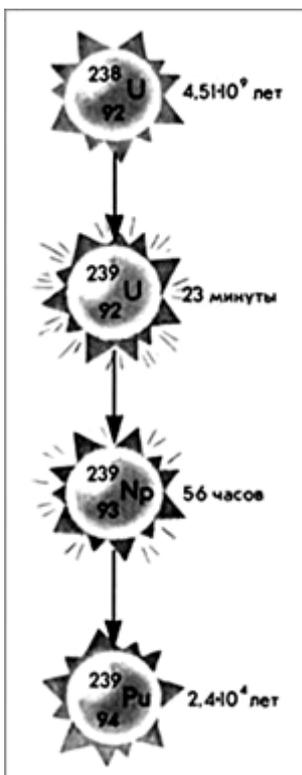
Об открытии плутония мир узнал после атомной бомбардировки г. Нагасаки в 1945. Никакой другой элемент не стал известен с такой внезапностью и при таких драматических обстоятельствах. К тому же ни один элемент не обладает столь исключительными свойствами. Достаточно сказать, что он имеет шесть аллотропических модификаций в относительно небольшой области температур – от комнатной до температуры плавления, равной 640° . Металл обладает также уникальным свойством заметно сжиматься с повышением температуры в относительно широком интервале температур. Плутоний весьма токсичен. У него множество изотопов и почти все – делящиеся.

Изотопы плутония образуются при ядерных взрывах, но основными методами синтеза являются две группы методик: использование заряженных частиц большой энергии, таких, как ускоренные в циклотроне дейтроны и ионы гелия, и использование ядерных реакций в самоподдерживающихся цепных ядерных реакторах.

В данном обзоре (учебном материале для студентов-радиохимиков МГУ и для всех участников системы Интернет-образования в ЯДЕРНОЙ СФЕРЕ) мы рассмотрим ядерные, физические, химические, механические и токсичные свойства изотопов плутония и коротко остановимся на методах их производства и применении в промышленности, энергетике, науке и медицине, а также обсудим методы его качественного и количественного анализа в различных средах. Основное внимание уделим уран-плутониевому циклу и перспективам его развития.

Основное внимание будет уделено следующим положениям:

- Треть энергии, производимых АЭС в мире даёт плутоний, образующийся в атомных реакторах как побочный продукт ядерных реакций.
- Плутоний когда-то существовал в земной коре, но теперь его там практически не осталось.



- В биосфере сейчас находится около 10 тонн плутония как результат испытаний ядерного оружия в 1950-ых и 1960-ых.

- Плутоний радиологически опасен, особенно при вдыхании, обращаться с ним нужно с большой осторожностью.

- Плутоний, извлечённый из оружия и из отработанного топлива атомных реакторов, способен стать мощным источником энергии, если удастся включить его в ядерный топливный цикл.

Плутоний – элемент с уникальными ядерными, физическими, химическими и радиологическими свойствами. В данном учебном пособии мы постараемся продемонстрировать как используются эти свойства в синтезе этого элемента, его соединений и сплавов, в применениях в оружии, энергетике и медицине и при его утилизации. Мы также обсудим сложившееся к настоящему времени противоречие между Концепцией устойчивого развития, требующей расширения производства всех видов энергий, в том числе – атомной, а, следовательно, наработки плутония (использование плутония в качестве горючего в энергетических ядерных реакторах увеличивает мировые запасы энергии от сжигания урана более чем в 100 раз) и Концепцией международной безопасности, предусматривающее изъятие плутония из топливного цикла и полное его уничтожение.

1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

В 1940 Э. Макмиллан и П. Абелсон, проводя эксперименты на циклотроне Радиационной лаборатории Лоренца (Калифорнийский университет в Беркли), обнаружили образование нептуния в уране, облучённом нейтронами, генерируемыми в бериллии ионами дейтерия, ускоренными до высоких энергий. (Подробнее см. учебное пособие НЕПТУНИЙ). При этом оказалось, что ^{239}Np , образующийся при β^- -распаде ^{239}U , в свою очередь претерпевает β^- -распад, т.е. переходит в элемент, отстоящий на одну клетку вправо (мы теперь его зовём плутоний). Однако идентифицировать новый элемент они не смогли из-за его большого периода полураспада и низкой удельной активности. Сделали это радиохимики из того же Университета под руководством Гленна Сиборга.

Первым был идентифицирован изотоп плутония с массовым числом 238 во время исследования группой Сиборга химических свойств индикаторных количеств нептуния.

Осенью 1940 Гленн Сиборг (Glenn Seaborg), будучи руководителем Отдела химии Калифорнийского университета (Беркли), поручил недавнему выпускнику КУ Артуру Валью (Arthur Wahl – в российской литературе его пишут то как Валь, то как Уолх, то как Вол, не удивляйтесь!) в качестве диссертационной работы рассмотреть возможность изучения химических свойств следов элемента 93 (нептуний), провести поиск и идентификацию элемента 94 (плутоний). Работа проводилась вместе с Джоном Кеннеди (Kennedy), также являвшимся одним из руководителей Отдела химии. В ходе эксперимента окись-закись урана непосредственно облучали на циклотроне Беркли ускоренными дейтронами.

Официально открытие изотопа плутония ^{238}Pu , с периодом полураспада ~ 90 лет (86,4 г), приписывается Гленну Сиборгу (Glenn Seaborg), Эдвину Макмиллану (Edwin McMillan), Джону Кеннеди (Kennedy), и Артуру Уолху (Arthur Wahl). Через год был открыт другой изотоп - ^{239}Pu с $T = \sim 24000$ лет. В 1951 Сиборг и Эдвин Мак-Миллан (McMillan) получили Нобелевскую премию по химии «за открытия в области химии трансурановых элементов». (Кстати, Сиборг - единственный химик, имеющий патент на открытие элемента, даже двух: америция и кюрия).



Фото. Гленн Т. Сиборг (19.04.1912 - 25.02.1999) американский химик и физик – глава группы исследователей университета Беркли, наработавшей плутоний. Лауреат Нобелевской премии по химии (1951).

Замечание. Когда Шведская Академия наук в 1951 объявила о присуждении Нобелевской премии по химии Э. Мак-Миллану и Г. Сиборгу за открытия в области химии трансурановых элементов, многие решили, что два профессора из Калифорнии работали вместе. Однако Сиборг и Макмиллан никогда не были сотрудниками в полном смысле этого слова. Более того, Макмиллану принадлежит слава первооткрывателя, а Сиборгу - продолжателя начатого дела.

Название элемента было предложено в 1948: Мак-Миллан назвал первый трансурановый элемент нептунием в связи с тем, что планета Нептун - первая за Ураном. По аналогии элемент 94 решили назвать плутонием, так как планета Плутон является второй за Ураном. Плутон, открытый в 1930, получил свое название от имени бога Плутона (он же Аид) - властителя подземного царства мёртвых по греческой мифологии.

В начале XIX века профессор из Кембриджа Кларк предлагал переименовать барий в плутоний, мотивируя тем, что барий вовсе не тяжёл, как объявляет его греческое название и, кроме того, его получают электролизом, а, значит, в названии должен присутствовать огонь, настоящая Гиена огненная, т.е. ад и его начальник – бог Плутон. Однако это предложение не было принято. Кстати, символ элемента не правилен – должно быть Pl, но Сиборг выбрал Pu, вспомнив восклицание ребёнка унюхавшего что-то противное: «Описался!» ('Pee-yoo!'). Сиборг ожидал, что его инициатива будет встречена в штыки, но Комитет по наименованию элементов согласился без каких-либо замечаний. В ходе Манхэттенского проекта плутоний в секретных документах называли «элемент 49»: 4 – последняя цифра номера элемента в Периодической таблице (94), 9 – последняя цифра атомного веса оружейного плутония-239.

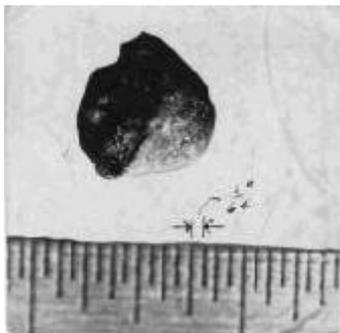
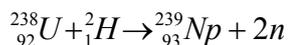


Рис. 1. Первые в мире 520 миллиграмм металлического плутония, произведенные Тедом Мейджелом (Ted Magel) и Ником Далласом (Nick Dallas) в Лос-Аламосе 23.03.1944.

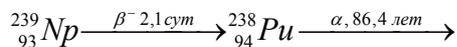
Впервые бомбардировка оксида ^{238}U (U_3O_8) дейтронами ускоренными в 60 дюймовом циклотроне до энергии 22 МэВ была проведена 14.12.1940. Прежде чем попасть в урановую мишень, дейтроны проходили через 0.002-дюймовую алюминиевую фольгу. Тщательно выделенная фракция элемента 93 (нептуний) содержала α -активность, кривая поглощения

которой в алюминии заметно отличалась от кривой поглощения образца 2.3-дневного изотопа $^{93}_{238}$, полученного при идентичных условиях. Затем был найден рост числа α -частиц, который мог быть вызван элементом 94 (плутоний), являющимся дочерним продуктом двухсуточного элемента 93. Физические и химические исследования продолжались два месяца, и 24.02.1941 были проведены решающие опыты по окислению предполагаемого элемента 94 с помощью пероксиддисульфат-ионов и ионами серебра в качестве катализатора.

Идентификация изотопа показала, что он имеет место реакция ${}_{92}U^{238}(d,2n)_{93}Np^{239}$:



с последующим распадом изотопа нептуния-239:



В мае 1940 свойства плутония были предсказаны Льюисом Тернером (Louis Turner).

В 1941 и начале 1942 в Калифорнийском университете изучались химические свойства плутония с индикаторными количествами. Было установлено, что высшее состояние окисления может быть получено обработкой низшего состояния окисления такими окислителями, как персульфат в присутствии ионов серебра, бихромат или перманганат калия. Низшее состояние валентности плутония получается путем восстановления сернистым ангидридом или бромид-ионом. Плутоний в водных растворах не восстанавливается до металла с помощью цинка и что плутоний не образует летучий четырехоксид. Стабильное низшее состояние плутония - четырехвалентное, так как он соосаждается с $Th(ЮO_3)_4$. Для отделения больших количеств уранилнитрата от плутония была использована эфирная экстракция. Оказалось, что плутоний в его высшей степени валентности подобен шестивалентному урану, а в низшей - четырехвалентным урану и торью.

В 1941 путём облучения больших количеств соли урана быстрыми нейтронами, генерируемыми на циклотроне, был получен более важный изотоп плутония, ${}^{239}Pu$, с периодом полураспада 24000 лет. Кеннеди, Сиборг, Валь и Сегре нашли ${}^{239}Pu$ как продукт распада ${}^{239}Np$. Для получения ${}^{239}Np$ брали 1.2 кг уранилнитрата, распределяли в большом парафиновом блоке, помещенном за бериллиевой мишенью 60-дюймового циклотрона, и облучали двое суток нейтронами, полученными с помощью пучка дейтронов. Облученный нейтронами уранилнитрат перерабатывался на экстракционной стеклянной установке, с применением в качестве экстрагента диэтилового эфира. ${}^{239}Np$ был выделен с помощью окислительно-восстановительного цикла. В качестве носителей были использованы фториды лантана и церия; для удаления остатков урана процесс переосаждения повторяли шесть раз. 28.03.1941 было доказано, что ${}^{239}Pu$ подвергается делению медленными нейтронами с сечением, превышающим сечение для ${}^{235}U$, причём нейтроны, полученные в процессе деления, пригодны для получения следующих актов деления, т.е. позволяют рассчитывать на осуществление цепной ядерной реакции. Немедленно были начаты работы по созданию плутониевой атомной бомбы.

Исследования, проведённые в Калифорнийском университете в 1941-42, позволили накопить значительные данные о химических свойствах плутония, и в 1942 было получено чистое соединение плутония.

Следующий этап в истории плутония связан с получением его в больших количествах, что стало возможным после строительства и пуска 2.12.1942 Ферми и Сциллардом атомного уран-графитового реактора, который оказался мощным источником тепловых нейтронов. Для синтеза изотопа ${}^{239}Pu$ использовались две ядерные реакции:



Реактор состоял из блоков металлического урана, оксида урана (все – природного изотопного состава) и графита. Реактор сооружён сотрудниками металлургической лаборатории на теннисном корте под трибунами стадиона Чикагского университета. Поскольку не были предусмотрены охлаждение и защита от излучения, мощность ограничивалась 0,5 ват (временами - сотни ватт). Такая мощность вполне достаточна для производства значительных количеств плутония по сравнению с тем, что можно получить при бомбардировке на циклотроне. Этот реактор был демонтирован и вновь собран в Аргонской металлургической лаборатории, где он работал в более интенсивном режиме, но для наработки оружейного плутония он никогда не использовался.

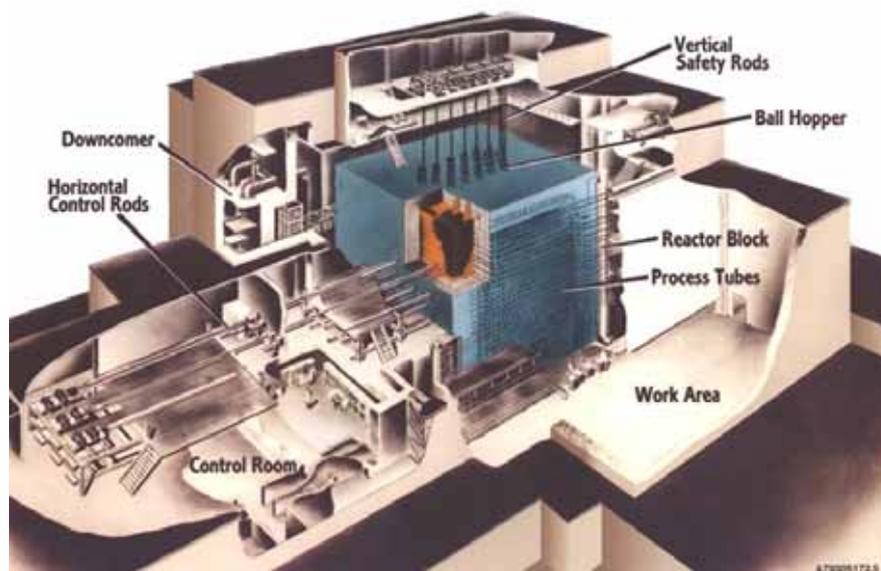


Рис. 2. Первый промышленный уран-графитовый реактор в Хэнфорде (штат Вашингтон, США).

Первые чистые химические соединения плутония, свободные от материалов носителя и других посторонних загрязнений, получены 18.08.1942 Каннингемом и Р.Вернером путём обработки плутониевого концентрата в 10 мг редких земель (Ce^{4+} , La^{3+}). Удалось синтезировать гидроксид $\text{Pu}(\text{OH})_4$ в количестве 5 мкг, двойной фторид ^{239}Pu и йодат ^{239}Pu . Первое взвешивание чистого соединения плутония произошло 10.09.1942, когда 2.77 мкг оксида плутония были взвешены Каннингемом и Вернером. Первые крупномасштабные операции по выделению плутония из нескольких сот фунтов облученного урана на циклотронах Калифорнийского и Вашингтонского университетов осуществлены летом 1942 Коменом и Яффе. Плутоний отделялся от урана и продуктов деления с помощью экстракции диэтиловым эфиром. Окончательную очистку плутония вели лантан-фторидным методом.

В итоге этих операций было получено несколько сот микрограмм плутония. До осени 1943 циклотронная бомбардировка была единственным источником плутония, и за весь период исследований от начала открытия плутония было получено около 2000 мкг или 2 мг плутония. Исследования радиохимиков создали основу для дальнейшего развития процесса, использованного для отделения плутония от урана и продуктов деления в производственных условиях.

Когда появились граммовые количества плутония, основные исследования были перенесены в Лос-Аламос.

Первым реактором, на котором получили плутоний, был окриджский (штат Теннесси) реактор, содержащий тонны металлического урана. Уран можно было удалять и заменять новым. Реактор охлаждался воздушным дутьём. Он был пущен в октябре 1943, в январе 1944 выдал миллиграммовые количества плутония, а в феврале 1944 поставлял его уже граммами.

На Хэндворском заводе (штат Вашингтон), пущенном в конце 1944 были установлены охлаждаемые водой уран-графитовые реакторы. Этот завод начал выпускать плутоний в начале 1945. Разница в масштабе между лабораторными исследованиями и первым заводом в Хэнфорде была оценена множителем 10^9 . Созданное производство позволило получить 2.02.1945 плутоний в количествах, достаточных для изготовления нескольких атомных бомб.

В нашей стране история оружейного плутония началась в декабре 1946, когда в Москве на территории Лаборатории № 2 (ныне ГНЦ «Курчатовский институт») в Покровском-Стрешневе заработал созданный под руководством И.В.Курчатова небольшой ядерный реактор Ф-1. Химическую переработку облученных в реакторе урановых блоков – стержней длиной 100 мм и диаметром 32 или 35 мм в алюминиевой оболочке – сначала опробовали на установке У-5 в расположенном рядом НИИ-9 (ныне ФГУП НИИ неорганических материалов им. А.А.Бочвара). Затем недалеко от г. Кыштым близ Челябинска был пущен Комбинат № 817 (ныне ПО «Маяк»), в состав которого вошли три завода: «А» – ядерный реактор, «Б» – радиохимический завод и «В» – металлургический завод. Первый промышленный ядерный реактор начал работать на полную мощность 22.06.1948, растворение облученных блоков на заводе «Б» началось 22.12.1948, а первый слиток металлического плутония – массой всего 8,7 г – был получен восстановлением хлорида плутония на заводе «В» 14.04.1949. Плутоний для изготовления атомной бомбы РДС-1 представлял собой две полусферы общей массой 6 кг, покрытые тонкой никелевой плёнкой. В середине 1949 г. их отправили в Арзамас-16 (КБ-11, ныне ВНИИ экспериментальной физики), а затем на Семипалатинский полигон. Лишь на полигоне провели окончательную сборку бомбы: в ее центральную часть вмонтировали полоний-бериллиевый источник нейтронов. Первый испытательный взрыв осуществлён 29.08.1949.

Химическая переработка облученных урановых блоков (заключённых в алюминиевые контейнеры) состояла в их растворении, отделении урана и плутония от основной массы радиоактивных продуктов деления, разделении урана и плутония и выделении их соединений в чистом виде. Содержание плутония в облученных блоках составляло 100–200 г на тонну урана. Блоки были сильно радиоактивными и содержали большое количество γ -излучателей (внутренняя поверхность некоторых аппаратов на радиохимическом заводе впитывала столько радиоактивных веществ, что испускала слабое, но заметное в темноте свечение). Растворение блоков вели в азотной кислоте. Процесс сопровождался выделением бурых паров ядовитых оксидов азота и радиоактивных изотопов йода, криптона и ксенона. Для уменьшения объема растворов сначала в слабой кислоте растворяли алюминий, а затем повышали концентрацию и переводили в раствор уран. Из нитратных растворов плутоний извлекали осадительными методами. Поскольку концентрация плутония в первичном растворе была очень низкой, его соосаждали с уранилацетатом и трифторидом лантана, вновь растворяли осадки и постепенно повышали концентрацию в растворах. При этом вводили окислители или восстановители и переводили плутоний то в одно, то в другое состояние окисления. На конечной стадии действием пероксида водорода осаждали пероксид плутония(IV). Уран выделяли в виде уранилацетата натрия, который вновь направляли на производство металла.

Эта примитивная, по сегодняшним понятиям, технология давно заменена значительно более совершенной и безопасной. Но тогда она была лучшей, её создавали и обрабатывали в заводских условиях самые известные химики страны.

Через несколько лет плутоний оружейного качества уже в промышленных масштабах нарабатываться заводами СССР, а вскоре этот металл стал производиться в Великобритании и Франции. После развития атомных электростанций, плутоний самопроизвольно начал образовываться в ТВЭЛах энергетических, тепловых и транспортных реакторов. Оружейный плутоний из отработанного топлива не выделяется, хотя некоторые страны извлекают из отработанного ядерного топлива гражданский плутоний с целью производства смешанного уран-плутониевого топлива тех же энергетических атомных реакторов.

2. ИЗОТОПЫ ПЛУТОНИЯ

Из 100 возможных изотопов плутония в настоящее время синтезированы 25, у 16 из них изучены ядерные свойства, четыре нашли практическое применение. Их радиоактивные свойства приведены в Табл. 1 и 2, которые дополняют друг друга хотя друг другу и несколько противоречат.

Замечание. Данные по ядерным, физическим и химическим свойствам плутония достаточно противоречивы. Прежде всего, это связано трудностями его получения в чистом виде. Как правило, он содержит примеси, сильно влияющие на его характеристики. В публикуемых данных часто не указывается тип плутония, к которому отнесены данные (сверхчистый плутоний, оружейный, реакторный). Даже температуры, к которым относятся эти данные, не сообщаются (плутоний саморазогревается за счёт собственного излучения, вызывая дрейф параметров). Определённое влияние на разброс данных оказывают трудности работы с высокоактивным плутонием, а также соображения секретности – истинные характеристики плутония кому ни попадя знать не обязательно.

№ элемента	Элемент	И з о т о п ы				
98	Cf		^{251}Cf 898 лет		^{247}Cf 3,15 час	
97	Bk	^{251}Bk 55,6 мин	α ↓	^{247}Bk 1380 лет	β ↙	
96	Cm		^{247}Cm $1,56 \cdot 10^7$ лет	α ↓	^{243}Cm 28,5 лет	
95	Am		↓	^{243}Am 7380 лет	β ↘	
94	Pu		^{243}Pu 4,95 час	↓	^{239}Pu $2,4 \cdot 10^4$ лет	^{235}Pu 25,6 мин
93	Np			^{239}Np 2,35 сут	↓	^{235}Np 196 сут
92	U		^{239}U 23,5 мин		^{235}U $7,13 \cdot 10^8$ л	^{231}U 1,2 дня
91	Pa				^{231}Pa $3,4 \cdot 10^4$ лет	^{227}Pa 0,006%
90	Th			^{231}Th 24,6 час	↓	^{227}Th 19,6 дня
89	Ac				^{227}Ac 21,77 года	

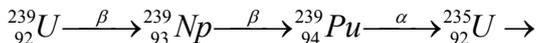
Рис. 3. Плутоний-239 в ряду предшественников природного ряда урана-235.

Все изотопы плутония получены искусственно. Для синтеза плутония используются заряженные частицы большой энергии, такие, как дейтоны и ионы гелия, ускоренные в циклотроне. Легкие изотопы обычно можно получить путем реакции с заряженными частицами. Более тяжелые изотопы получаются в результате нейтронных реакций в ядерных реакторах. Наиболее устойчив изотоп ^{244}Pu ($T=8,05 \cdot 10^7$ лет).

Средняя энергия α -излучения изотопов ^{234}Pu , ^{235}Pu , ^{236}Pu , ^{237}Pu , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , ^{244}Pu равна соответственно $3,78 \cdot 10^{-1}$; $1,61 \cdot 10^{-4}$; 5,85; $2,74 \cdot 10^{-4}$; 5,58; 5,23; 5,24; $1,22 \cdot 10^{-4}$; 4,97; 4,65 МэВ/(Бк-с). Легкие изотопы плутония (^{232}Pu , ^{234}Pu , ^{235}Pu , ^{237}Pu) претерпевают электронный захват.

В ядерных реакторах за счёт набора параллельных и последовательных ядерных реакций образуется несколько изотопов плутония от 236-го до 246-го, периоды полураспада которых существенно различаются (от 87,7 л. для ^{238}Pu , до $7,6 \cdot 10^7$ л. для ^{244}Pu).

Плутоний-239 – член ряда генетически связанных нуклидов, начинающегося с ^{239}U и переходящего в ряд природного актино-урана, ^{235}U :



(На самом деле ^{239}U не является истинным родоначальником ряда: род нептуния не обязательно вести от ^{239}U , т.к. ^{239}Np образуется и при α -распаде ^{243}Am , а у того много предков).

Некоторые продукты распада ^{239}Pu приведены в **Табл. 1**.

Синтезированы лёгкие изотопы плутония (с массовыми числами от 232 до 237). Период полураспада самого легкого изотопа – 36 минут. На них мы останавливаться не будем.

Табл. 1. Изотопы плутония.

Масса	Период полураспада	Излучение	Энергия излучения	Методы получения
232	36 м.	э. з. α	980/0 6.58 (20/0)	$\text{U}^{235} (\alpha, 7n)$
233	20 м.	э. з. α	990/0 6.30 (0.10/0)	$\text{U}^{233} (\alpha, 4n)$
234	9 ч.	э. з. α	940/0 6.19 (60/0)	$\text{U}^{235} (\alpha, 5n)$ $\text{Cm}^{238} \alpha$ -распад
235	26 м.	э. з. α	990/0 5.85 ($3 \cdot 10^{-3}$ 0/0)	$\text{U}^{235} (\alpha, 4n)$
236	2.85 г.	α	5.763(690/0), 5.716(310/0), 5.610 (0.180/0), 5.448	$\text{U}^{235} (d, n)$
237m	с. д., $3.5 \cdot 10^9$ л.	γ	0.047, 0.110	$\text{Cm}^{240} \alpha$ -распад
237	0.18 с. 45.6 д.	и. п. э. з. α	990/0 5.65, 5.36 ($3.3 \cdot 10^{-3}$ 0/0)	$\text{Cm}^{241} \alpha$ -отдача $\text{U}^{238} (\alpha, 5n)$ $\text{U}^{235} (\alpha, 2n)$
238	86.4 г.	γ α	0.033, 0.043, 0.059 5.495(720/0), 5.452(280/0), 5.352(0.090/0)	$\text{U}^{238} (d, 2n)$ $\text{Cm}^{242} \alpha$ -распад
239m	с. д., $3.8 \cdot 10^{10}$ л. $1.93 \cdot 10^{-7}$ с.	γ и. п.	0.043	$\text{Np}^{237} (n, \gamma) \text{Np}^{238} \beta^- \rightarrow$ $\text{Cm}^{243} \alpha$ -распад
239m	$1.1 \cdot 10^{-9}$ с.	и. п.		$\text{Np}^{239} \beta^-$ -распад $\text{Cm}^{243} \alpha$ -распад
239	24360 л.	α	5.147 (72.50/0), 5.134 (16.80/0), 5.096 (10.70/0), 5.064 (0.0370/0), 4.999 (0.0130/0), 4.917 (0.0050/0)	$\text{Np}^{239} \beta^-$ -распад $\text{Np}^{239} \beta^-$ -распад
240	с. д., $5.5 \cdot 10^{15}$ л. 6580 л.	γ α	0.012, 0.051 5.162(760/0), 5.118(240/0), 5.014 (0.10/0)	$\text{Pu}^{239} (n, \gamma)$
241	с. д., $1.2 \cdot 10^{11}$ л. 13.0 л.	γ β^- α	0.045 0.0208 (990/0) 4.893, 4.848 ($3 \cdot 10^{-3}$ 0/0)	$\text{Pu}^{240} (n, \gamma)$
242	$3.79 \cdot 10^5$ л.	α	4.898(760/0), 4.858(240/0)	$\text{Pu}^{241} (n, \gamma)$
243	с. д., $7.1 \cdot 10^{10}$ л. 4.98 ч.	β^- γ	0.579 (620/0), 0.490(380/0) 0.042, 0.054, 0.084, 0.096, 0.381	$\text{Pu}^{242} (n, \gamma)$
244	$7.6 \cdot 10^7$ л. с. д., $2.5 \cdot 10^{10}$ л.	α		$\text{Pu}^{243} (n, \gamma)$
245	10.1 ч.	β^-		$\text{Pu}^{244} (n, \gamma)$
246	10.85 д.	β^- γ	0.15 (730/0), 0.33 (270/0) 0.027, 0.047, 0.175, 0.215	$\text{Pu}^{245} (n, \gamma)$

Примечание: с. д. – спонтанное деление, э. з. – электронный захват, и.п. – изомерный переход, г. – годы, л – лет, д. – сутки, ч – часы, м. – минуты, с – секунды

Табл. 2. Изотопы плутония.

Радио-нуклид	T _{1/2}	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/(Бк·с)			Дочерний радио-нуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	α -излучение и ядра отдачи	
²³⁶ Pu	2.851 года	СД, α	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	5.85	²³² U радиоакт.
²³⁷ Pu	45.3 сут.	ЗЭ, α	$5.23 \cdot 10^{-2}$	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$2.74 \cdot 10^{-4}$	²³³ U (выход $5 \cdot 10^{-5}$); ²³⁷ Np радиоакт.
²³⁸ Pu	87.74 года	СД, α	$1.81 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	5.58	²³⁴ U радиоакт.
²³⁹ Pu	24065 лет	α	$7.96 \cdot 10^{-4}$	$6.65 \cdot 10^{-3}$	5.23	²³⁵ U радиоакт.
²⁴⁰ Pu	6537 лет	СД, α	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	5.24	²³⁶ U радиоакт.
²⁴¹ Pu	14.4 года	β^-	$2.54 \cdot 10^{-6}$	$5.24 \cdot 10^{-3}$	$1.22 \cdot 10^{-4}$	²³⁷ U радиоакт. (выход $2.45 \cdot 10^{-5}$); ²⁴¹ Am радиоакт.
²⁴² Pu	376300 лет	СД, α	$1.44 \cdot 10^{-3}$	$8.72 \cdot 10^{-3}$	4.974	²³⁸ U радиоакт.
²⁴³ Pu	4.956 ч.	β^-	$2.55 \cdot 10^{-2}$	$1.71 \cdot 10^{-1}$	—	²⁴³ Am радиоакт.

Табл. 3. Свойства некоторых изотопов Pu и ²³⁵U

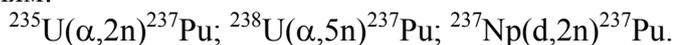
Изотоп	Период полураспада, г.	Основной тип радиоактивного распада	Относительная энергетическая ценность (²³⁹ Pu = 1)	
			в тепловом реакторе	в быстром реакторе
²³⁸ Pu	87,7	α -распад, спонтанное деление	-1,0	+0,5
²³⁹ Pu	24100	α -распад	1,0	1,0
²⁴⁰ Pu	6560	α -распад, спонтанное деление	-0,4	+0,2
²⁴¹ Pu	14,1	β -распад	+1,3	+1,4
²⁴² Pu	37500	α -распад, спонтанное деление	-1,4	+0,1
²³⁵ U	$7 \cdot 10^8$	α -распад	+0,8	+0,7

Pu-236

В плутониевой фракции, полученной из природного урана, бомбардированного ионами гелия с энергиями 40 МэВ, наблюдали группу α -частиц с пробегом 4,35 см (5,75 МэВ). Эта группа относилась к изотопу ²³⁶Pu, образуемому по реакции ²³⁵U($\alpha,3n$)²³⁶Pu. Позднее было обнаружено, что имеют место такие реакции, как ²³⁷Np($\alpha,p4n$)²³⁶Pu; ²³⁷Np($\alpha,5n$)²³⁶Am $\xrightarrow{93}$ ²³⁶Pu. В настоящее время его получают по реакции ²³⁵U(d,n)²³⁶Pu. Этот изотоп образуется также при распаде 27-суточного α -излучателя ²⁴⁰Cm и 22-часового β -излучателя ²³⁶Np. ²³⁶Pu - α -излучатель (три группы частиц, дочерний нуклид ²³²U), период полураспада 2.851 лет, способен к самопроизвольному делению. Скорость самопроизвольного деления $5,8 \cdot 10^7$ делений на 1 г/час соответствуют периоду полураспада для этого процесса $3,5 \cdot 10^9$ лет. Изотоп ²³⁶Pu используют для изучения метаболизма плутония в организме и в радиозокологических исследованиях.

Pu-237

²³⁷Pu возникает при бомбардировке природного урана ионами гелия с энергией 40 МэВ по ядерным реакциям:



В небольших количествах получается и при облучении урана реакторными нейтронами. Основной типа распада – электронный захват (99%, характеристическое рентгеновское излучение, образование ²³⁷Np), но имеет место α -распад с образованием ²³³U и слабое γ -излучение, период полураспада 45,2 дня.

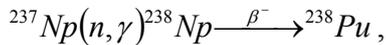
Изомер	E(level)	Время полураспада	Форма распада
^{237}Pu	0.0	45.2 дн	1/2+

^{237}Pu находит применение в системах контроля химического выхода плутония в процессе его выделения из проб окружающей среды, а также для исследований метаболизма плутония в человеческом организме

Pu-238

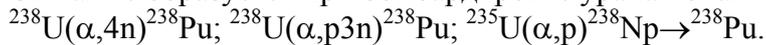
Плутоний-238 – исторически первый открытый изотоп плутония. Его ядра, как, впрочем, ядра всех изотопов плутония с чётными массовыми числами, тепловыми нейтронами не делятся, поэтому он не может служить ядерной взрывчаткой. $T_{1/2} = 87,74$ г, поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $\sigma = 5 \cdot 10^{-26} \text{ м}^2$.

^{238}Pu образуется в результате нейтронного захвата ^{237}Np :



что приводит к образованию заметных количеств этого изотопа в ядерных реакторах и открывает путь к получению почти изотопически чистого ^{238}Pu .

Он также образуется при бомбардировке урана ионами гелия с энергией 40 МэВ:



Вследствие относительно короткого периода полураспада ^{238}Pu , высокой концентрации ^{238}U в природном уране и большого выхода (d,2n) реакции, основная часть α -активности плутония, возникающей при дейтронной бомбардировке обычного природного урана, связана с ^{238}Pu (вместе с ^{236}Pu , образующимся из ^{235}U). По этой причине ^{238}U явился первым распознанным изотопом плутония. Скорость самопроизвольного деления $5,1 \cdot 10^6$ делений на 1 г/час соответствуют периоду полураспада для этого процесса $3,8 \cdot 10^{10}$ лет. При этом развивается очень высокая тепловая мощность: 567 Вт/кг. Период полураспада по делению $3,8 \cdot 10^{10}$ лет. Деление под действием тепловых нейтронов имеет поперечное сечение примерно 18 барн. Он обладает очень сильной α -радиоактивностью (в 283 раза сильнее ^{239}Pu), что делает его много более серьезным источником нейтронов от реакций (α, n). Содержание плутония-238 редко превышает 1% от общего состава плутония, однако излучение нейтронов и нагрев делают его неудобным для обращения. Удельная радиоактивность 17.5 кюри/г. Изотоп - ^{238}Pu (α -излучатель (энергии 5,495(76%), 5,453(24%) и 5,351 (0,15%) МэВ, слабый γ -излучатель (энергии от 0,044 до 0,149 МэВ), $T=90$ лет), широко применяется как источник тока в космической технике и в медицине.

При α -распаде ^{238}Pu выделяется 5,5 МэВ энергии. В источнике электричества, содержащем один килограмм плутония-238, развивается тепловая мощность 560 ватт. Максимальная мощность такого же по массе химического источника тока – 5 ватт. Существует немало излучателей с подобными энергетическими характеристиками, но одна особенность плутония-238 делает этот изотоп незаменимым. Обычно альфа-распад сопровождается сильным гамма-излучением. ^{238}Pu – исключение. Энергия γ -квантов, сопровождающих распад его ядер, невелика, защититься от нее несложно: излучение поглощается тонкостенным контейнером. Мала и вероятность самопроизвольного деления ядер этого изотопа. Поэтому он нашел применение не только в источниках тока, но и в медицине. Батарейки с плутонием-238 служат источником энергии в специальных стимуляторах сердечной деятельности.

Pu-239

Практически самый важный - изотоп ^{239}Pu с периодом полураспада $T_{1/2} = 2,44 \cdot 10^4$ лет, испускающий α -частицы (5,15 (69%), 5,453 (24%) и 5,351(0,15%) МэВ и слабое γ -излучение, поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $\sigma = 2,71 \cdot 10^{-26} \text{ м}^2$. Скорость самопроизвольного деления 36 делений на 1 г/час соответствуют периоду полураспада для этого процесса $5,5 \cdot 10^{15}$ лет. 1 кг ^{239}Pu эквивалентен 22 миллионам киловатт час тепловой энергии. Взрыв 1 кг плутония равен взрыву 20000 тонн тротила. Единственный изотоп плутония, используемый в атомном оружии.

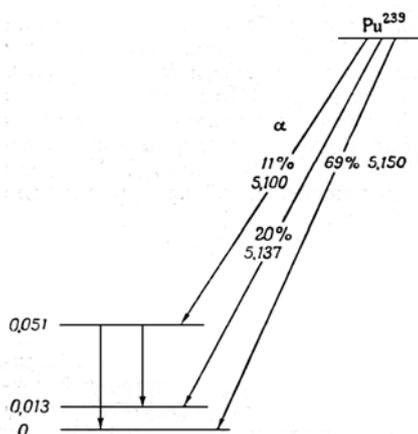
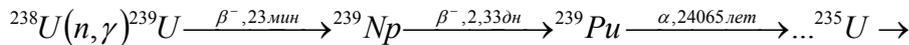


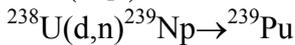
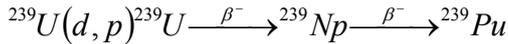
Рис. 4. Схема распада ^{239}Pu .

Этот изотоп делится под действием тепловых нейтронов и используется в ядерных реакторах в качестве горючего, и в атомных бомбах, как ядерное вещество. Он - первый искусственный элемент, производство которого началось в промышленных масштабах. ^{239}Pu получается в ядерных реакторах по реакции:



Поперечное сечение реакции около 455 барн.

${}^{239}\text{Pu}$ образуется также при бомбардировке урана дейтронами с энергией выше 8 МэВ по ядерным реакциям:



а также при бомбардировке урана ионами гелия с энергией 40 МэВ

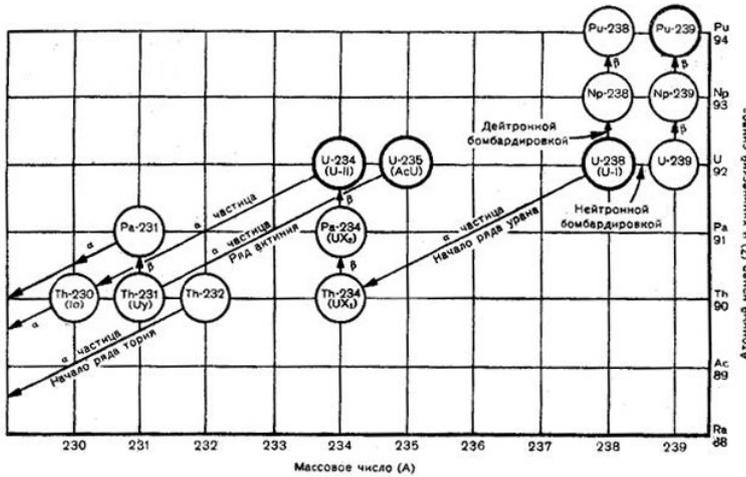
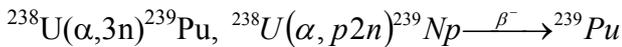


Рис. 5. Способы получения изотопов плутония из урана-238: облучение нейтронами переводит его в плутоний-239, а облучение ускоренными дейтронами – в плутоний-238.

Отделение плутония от урана, проводимое химическими методами, представляет относительно более простую задачу, чем разделение изотопов урана. Вследствие этого стоимость плутония вдвое ниже стоимости ${}^{235}\text{U}$. Когда ядро ${}^{239}\text{Pu}$ делится нейтронами на два осколка примерно равной массы, выделяется около 200 МэВ энергии.

Замечание. До сих пор мы рассматривали период полураспада относительно α -распада. Для некоторых применений важен другой период – период самопроизвольного деления. Для ${}^{239}\text{Pu}$ он равен $10^{15,5}$ лет (по другим данным - $4 \cdot 10^{15}$ лет).

${}^{239}\text{Pu}$ имеет большие сечения рассеивания и поглощения, чем уран и большее число нейтронов в расчете на одно деление (3,03 нейтрона на один акт деления по сравнению с 2,47 у ${}^{235}\text{U}$), и, соответственно, меньшую критическую массу (для высокообогащенного урана значение критической массы составляет 52 кг, для оружейного плутония - 11 кг при пушечной схеме атомной бомбы, при импловивной схеме, критические массы, естественно, намного меньше (для ${}^{239}\text{Pu}$ не более 6 кг). Чистый ${}^{239}\text{Pu}$ имеет среднюю величину испускания нейтронов от спонтанного деления примерно 30 нейтронов/с·кг (~10 делений/с·кг). Сечение деления тепловыми нейтронами изотопа ${}_{94}\text{Pu}^{239}$ весьма велико (738 барн), причем один акт деления приводит к испусканию трёх нейтронов. Из-за сильной α -радиоактивности доля включения легких элементов в плутониевом заряде атомной бомбы не должна превышать нескольких частиц к миллиону (чтобы избежать реакций (α, n)).

Табл. 4. Сечения деления σ_f и захвата σ_c изотопов урана и ${}^{239}\text{Pu}$ тепловых и быстрых нейтронов

0,025 эВ		1 МэВ					
σ_f барн	σ_c барн	ν	η	σ_f барн	σ_c барн	ν	η
738	290	2,9	2,1	2	0,1	3	3
530	60	2,5	2,3	2	0,1	2,5	2,5
580	110	2,5	2,1	1,3	0,1	2,5	2,5
0	2,7	0	0	0,5	0,15	-	-
3,9	3,5	2,5	1,3	0,01	0,15	2,5	0,2

Здесь ν - число нейтронов, возникающих при одном акте деления, η - число нейтронов, идущих на деление.

Табл. 5. Минимальные критические массы изотопов плутония

Нуклид	Критическая масса	Условия, в которых находится критическая масса
^{238}Pu	7,8 кг	Металлический, полностью экранированный шар
^{238}Pu	15,0 кг	Металлический, неэкранированный шар
^{239}Pu	509 г	Раствор (33 г Pu/л H_2O) в шарообразном сосуде диаметром 30,48 см, экранированный
^{239}Pu	531—547 г	Раствор плутония, полностью экранированный
^{239}Pu	905 г	Раствор $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ в шарообразном сосуде из высококачественной стали (толщина стенок 0,317 см), не экранированный
^{239}Pu	5,425 кг	Металлический шар, полностью экранированный водой
^{241}Pu	260 г	Раствор плутония (32 г Pu/л H_2O), полностью экранированный

Относительно короткий период полураспада ^{239}Pu (по сравнению с ^{235}U) подразумевает значительное выделение энергии при радиоактивном распаде. ^{239}Pu производит 1.92 Вт/кг. Это выше, чем средняя теплота обмена веществ у взрослого человека. Как следствие, на ощупь плутоний достаточно теплый. Если кусок плутония хорошо теплоизолировать, он разогреется до температуры свыше 100° за два часа и вскоре до точки перехода альфа в бета фазу. Такой разогрев представляет проблему для конструирования оружия из-за изменения объема, фазовых переходов нестабилизированного плутония. Удельная активность ^{239}Pu 61.5 мКи/г. Можно ожидать, что принадлежащие к одному радиоактивному семейству ядра ^{239}Pu и ^{235}U , будут близки по характеру протекания процесса деления. Действительно, оба нуклида содержат четное число протонов и нечетное число нейтронов, и, следовательно, оба сильно возбуждаются при присоединении к ним нейтрона. Кроме того, параметр деления $\frac{Z^2}{A}$ для ^{239}Pu даже больше, чем для ^{235}U . Поэтому ^{239}Pu легко делится тепловыми нейтронами. Делящийся изотоп ^{239}Pu при полном распаде дает тепловую энергию, эквивалентную 25000000 квт-час/кг, что открывает возможность использования ^{239}Pu в качестве ядерного горючего.

Табл. 6. Основные элементы цепи распада ^{239}Pu

Плутоний-239 (период полураспада: 24110 лет) альфа-распад
Уран-235 (период полураспада: 704000000 лет) альфа-распад
Торий-231 (период полураспада: 25,2 ч) бета-распад
Протактиний-231 (период полураспада: 32700 лет) альфа-распад
Актиний-227 (период полураспада: 21,8 лет) бета-распад
Торий-227 (период полураспада: 18,72 дня) альфа-распад
Радий-223 (период полураспада: 11,43 дня) альфа-распад V
Радон-219 (период полураспада: 3,96 с) альфа-распад
Полоний-215 (период полураспада: 1,78 миллисекунды) альфа-распад
Свинец-211 (период полураспада: 36,1 мин) бета-распад
Висмут-211 (период полураспада: 2,15 мин) альфа-распад
Таллий-207 (период полураспада: 4,77 мин) бета-распад
Свинец-207 (период полураспада: стабильный элемент)

Pu-240

Плутоний-240 образуется при интенсивном облучении плутония тепловыми нейтронами по реакции $^{239}\text{Pu}(n,\gamma)^{240}\text{Pu}$. Он также может быть получен при бомбардировке урана ионами гелия с энергией 40 МэВ по реакции $^{238}\text{U}(\alpha,2n)^{240}\text{Pu}$. Скорость самопроизвольного деления $1,6 \cdot 10^6$ делений на 1 г/час соответствуют периоду полураспада $1,2 \cdot 10^{11}$ лет. α -излучатель (5,162 (76%) и 5,118 (24%) МэВ), период полураспада 6600 лет.

Плутоний-240 - основной изотоп, загрязняющий оружейный ^{239}Pu . Уровень его содержания важен из-за интенсивности спонтанного деления - 415000 делений/с·кг, испускается 1000000 нейтронов/с·кг так как каждое деление рождает 2.26 нейтрона - в 30000 раз больше, чем у ^{239}Pu . Наличие всего 1% этого изотопа производит так много нейтронов, что пушечная схема заряда уже неработоспособна – начнётся раннее инициирование взрыва и заряд будет расплывён до того, как взорвётся основная масса взрывчатки. Пушечная схема возможна только при 100% содержании ^{239}Pu , добиться чего практически не реально. Поэтому плутониевые бомбу собирают по имплозивной схеме, которая допускает использование плутония довольно сильно загрязнённого изотопом ^{240}Pu . В стандартном оружейном плутонии содержание ^{240}Pu не превышает 6.5%. Более высокие уровни приведут к предетонации (и уменьшению заряда) даже с очень быстрой имплозией. ^{240}Pu хорошо делится, несколько лучше ^{235}U . Однако высокие концентрации такого изотопа увеличивают требуемую критическую массу, создавая проблему нейтронного фона. Вследствие короткого времени жизни (1/4 от ^{239}Pu), тепловой выход выше, 7.1 Вт/кг, обостряя проблему перегрева. Удельная активность плутония-240 227 мКи/г.

Pu-241

Плутоний-241 получается при сильном облучении плутония нейтронами, а также в циклотроне по реакции $^{238}\text{U}(\alpha, n)^{241}\text{Pu}$. β^- (99%, 0,02 МэВ) и α (1%, две линии: 4,893 (75%) и 4,848 (25%) МэВ) и γ -излучатель. Этот изотоп так же делим, как и ^{239}Pu (сечение деления тепловыми нейтронами около 1000 барн), имеет низкий нейтронный фон и умеренную тепловую мощность и потому непосредственно не влияет на удобство применения плутония. Он распадается через 14 лет в ^{241}Am , который очень плохо делится и создаёт много тепла: 10⁶ Вт/кг. ^{241}Pu обладает большим сечением деления на нейтронах реактора (1100 барн), что имеет значение в использовании плутония в качестве реакторного горючего. Если оружие первоначально содержит ^{241}Pu , то через несколько лет его реакционная способность падает, и это следует учитывать для предотвращения уменьшения мощности заряда и увеличения самонагрева. Сам ^{241}Pu сильно не нагревается (всего 3.4 Вт/кг) несмотря на свой очень короткий период полураспада из-за очень слабого β -распада. Удельная активность ^{241}Pu 106 Ки/г.

Pu-242

Один из самых интересных изотопов плутония – ^{242}Pu можно получить, облучая длительное время ^{239}Pu в потоках нейтронов. ^{242}Pu очень редко захватывает нейтроны и потому «выгорает» в реакторе медленнее остальных изотопов; он сохраняется и после того, как остальные изотопы плутония почти полностью перешли в осколки или превратились в ^{242}Pu . ^{242}Pu важен как «сырьё» для сравнительно быстрого накопления высших трансурановых элементов в ядерных реакторах. ^{242}Pu тепловыми нейтронами не делится, его и в больших количествах можно облучать в интенсивных нейтронных потоках. Поэтому в реакторах из этого изотопа накапливают в весовых количествах все элементы от калифорния до эйнштейния. Скорость самопроизвольного деления 2,9·10⁶ делений на 1 г/час соответствуют периоду полураспада для этого процесса 6,7·10¹⁰ лет. ^{242}Pu - α -излучатель (4,88 МэВ), период полураспада 37500 лет. Поперечное сечение реакции $^{241}\text{Pu}(n, \gamma)^{242}\text{Pu}$ на медленных нейтронах примерно 250 барн. Интенсивность испускания нейтронов ^{242}Pu 840000 делений/с·кг (вдвое выше ^{240}Pu), кроме того, он плохо подвержен вынужденному делению (делится только нейтронами высоких энергий, хотя и склонен к самопроизвольному делению). При заметной концентрации ^{242}Pu серьезно увеличивает требуемую критическую массу и нейтронный фон. Имея большую продолжительность жизни и маленькое сечение захвата, ^{242}Pu накапливается в переработанном реакторном топливе. Удельная активность ^{242}Pu 4 мКи/г.

Pu-243

Плутоний-243 впервые обнаружен в химически очищенном образце, облучённого нейтронами плутония, содержащего ^{242}Pu . Это - β^- (энергия 0,56 МэВ) и γ -излучатель (несколько линий в интервале 0,09 – 0,16 МэВ) с периодом полураспада 4,98 часа. Поперечное сечение реакции $^{242}\text{Pu}(n, \gamma)^{243}\text{Pu}$ на медленных нейтронах 100 барн.

Pu-244

Плутоний-244 накапливают в ядерном реакторе (из ^{243}Am). ^{244}Pu ($T_{1/2} = 8,26 \cdot 10^7$ лет), поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $\sigma = 1,9 \cdot 10^{-27}$ м². Это не только самый долгоживущий изотоп плутония, но и самый долгоживущий из всех изотопов трансурановых элементов! Следы этого изотопа нашли в редкоземельном минерале бастнезите. Из-за его высокой стабильности это перспективный для химических исследований изотоп. Его удельная активность в 3000 раз меньше удельной активности ^{244}Pu . Однако до сих пор неизвестны способы получения ^{244}Pu в заметных количествах и в изотопически чистом виде. Предпринимались попытки найти более живучий чем ^{244}Pu изотоп трансуранового элемента. Но все попытки

остались тщетными. Одно время возлагали надежды на кюрий-247, но после того, как этот изотоп был накоплен в реакторе, выяснилось, что его период полураспада всего 14 млн лет. Побить рекорд ^{244}Pu не удалось.

Еще более тяжелые изотопы плутония подвержены бета-распаду, и их время жизни лежит в интервале от нескольких дней до нескольких десятых секунды. В термоядерных взрывах образуются все изотопы плутония, вплоть до ^{257}Pu . Но их время жизни – десятые доли секунды, и изучить многие короткоживущие изотопы плутония пока не удалось.

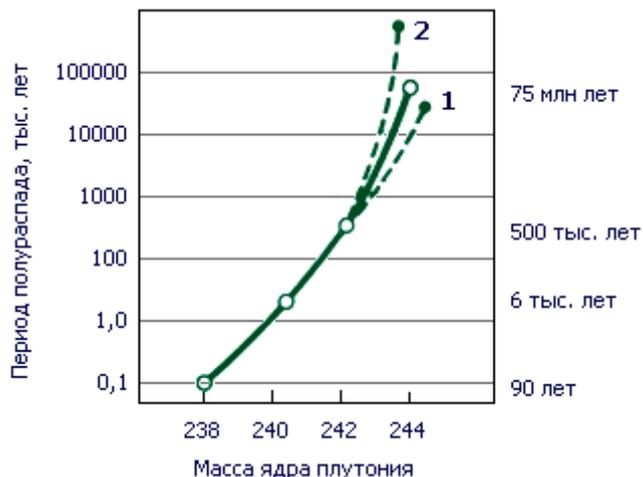


Рис. 6. Периоды полураспада некоторых изотопов плутония

Отметим, что в отличие от нечётных изотопов, периоды полураспада изотопов тяжелых радиоактивных ядер с четными массовыми числами меняются закономерно. График зависимости периода полураспада четных изотопов плутония от массового числа (**Рис. 6**) показывает, что с увеличением массы растет и «время жизни» изотопа.

3. СВОЙСТВА ПЛУТОНИЯ

Плутоний - очень тяжелый серебристый металл, блестящий подобно никелю. Крайне электроотрицательный, химически активный элемент, гораздо в большей степени, чем уран. Он быстро тускнеет, образуя радужную пленку, вначале светло-жёлтую, со временем переходящую в тёмно-пурпурную. Если окисление довольно велико, на его поверхности появляется оливково-зеленый порошок оксида (PuO_2).

Плутоний имеет множество специфических свойств. Он обладает самой низкой теплопроводностью изо всех металлов, самой низкой электропроводностью (лишь марганец составляет ему конкуренцию). В своей жидкой фазе это самый вязкий металл. Имеет шесть кристаллических модификаций. При изменении температуры плутоний подвергается самым сильным и неестественным изменениям плотности (аллотропные превращения). Вследствие своей радиоактивности, плутоний теплый на ощупь. Большой кусок плутония в термоизолированной оболочке разогревается до температуры, превышающей температуру кипения воды.



Рис. 7. Свечение блока $^{238}\text{PuO}_2$ (Самонагрев).

Плутоний(Pu)

Атомный номер

94

Внешний вид



Свойства атома

Атомная масса (молярная масса)

244,0642 а.е.м. (г/моль)

Радиус атома

151 пм

Энергия ионизации (первый электрон)

491,9(5,10) кДж/моль (эВ)

Электронная конфигурация

[Rn] $5f^6 7s^2$

Химические свойства

Ковалентный радиус

n/a пм

Радиус иона

(+4e) 93 (+3e) 108 пм

Электроотрицательность (по Полингу)

1,28

Электродный потенциал

$\text{Pu} \leftarrow \text{Pu}^{4+} -1,25\text{В}$
 $\text{Pu} \leftarrow \text{Pu}^{3+} -2,0\text{В}$
 $\text{Pu} \leftarrow \text{Pu}^{2+} -1,2\text{В}$

Степени окисления

6, 5, 4, 3

Термодинамические свойства

Плотность

19,84 г/см³

Удельная теплоёмкость

n/a Дж/(К·моль)

Теплопроводность

(6,7) Вт/(м·К)

Температура плавления

914 К

Теплота плавления

2,8 кДж/моль

Температура кипения

3505 К

Теплота испарения

343,5 кДж/моль

Кристаллическая решётка

Структура решётки

моноклинная

Конфигурация внешних электронных оболочек атома $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$; степень окисления от +2 до 7, наиболее устойчива + 4; электротрицательность по Полингу 1,2; атомный радиус 0,160 нм, ионные радиусы Pu^{3+} , Pu^{4+} , Pu^{5+} и Pu^{6+} соотв. 0,0974, 0,0896, 0,087 и 0,081 нм.

Атомный вес плутония, как и всякого другого элемента, зависит от его изотопного состава, который для металла, полученного в реакторе, является функцией характеристик режима работы реактора. Образующиеся в результате ядерных реакций с нейтронами, атомы ^{239}Pu , оставаясь в реакторе, подвергаются дальнейшей бомбардировке нейтронами, превращающими часть их в ^{240}Pu , а часть последнего - в ^{241}Pu или высшие изотопы. В уране, облученном нейтронами, могут быть обнаружены изотопы плутония с массами: 236, 238, 239, 240, 241, 242 и 243. Практически заметно влияют на атомный вес лишь ^{239}Pu , ^{240}Pu и ^{241}Pu , которые содержатся в реакторном плутонии в достаточных для этого количествах. Так, в первоначальных экспериментах по облучению плутония в реакторе было найдено, что образец, облученный интегральной дозой $8 \cdot 10^{18}$ н/см², содержит 95,37 ат.% ^{239}Pu , 4,43 ат.% ^{240}Pu и 0,20 ат.% ^{241}Pu . Атомный вес плутония для этого образца равен 239,19 по физической шкале и 239,11 по химической шкале атомных весов. Изотопный состав извлечённого из реактора плутония немного изменяется со временем, но это изменение сказывается заметно на атомном весе только в присутствии значительного количества ^{241}Pu (период полураспада 13 лет).

Поскольку плутоний играет важную роль в качестве ядерного горючего, препаративная химия этого элемента хорошо изучена и синтезировано большое число его соединений. Для изучения его свойств пригодны радионуклиды, указанные в Табл. .

Плутоний существует в четырех валентных состояниях: (III), (IV), (V), (VI). Имеется несколько соединений, например PuS , в которых валентное состояние плутония равно (II), однако считается, что связь в этих соединениях главным образом металлическая. Различные валентности плутония возникают вследствие близости электронных энергетических уровней. Электроны с внутренней оболочки 5f легко переходят на оболочку валентных электронов. Положение плутония в периодической таблице спорно из-за сложности его электронной структуры, а также структур соседних элементов. Однако общепринято, что плутоний является членом ряда элементов с 5f-оболочкой, в каком-то смысле аналогичного ряду редкоземельных элементов с 4f-оболочкой, но элемент, с которого начинается ряд с 5f-оболочкой, пока неизвестен.

Табл. 7. Изотопы плутония, на которых изучают его химические свойства.

Нуклид	Период полураспада	Излучение	Удельная активность	
			Ки/г	расп./(мин·мкг)
^{238}Pu	87,74 г	$\alpha(\gamma)$	$1,71 \cdot 10^1$	$3,80 \cdot 10^7$
^{239}Pu	24113 г	$\alpha(\gamma)$	$6,13 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^5$
^{240}Pu	$6,57 \cdot 10^3$ г	$\alpha(\gamma)$	$2,28 \cdot 10^{-1}$	$5,06 \cdot 10^5$
^{241}Pu	14,6 г	$\beta(\alpha)$	$9,96 \cdot 10^1$	$2,2 \cdot 10^8$
^{242}Pu	$3,75 \cdot 10^5$ г	α	$3,82 \cdot 10^{-3}$	$8,48 \cdot 10^3$
^{244}Pu	$8,1 \cdot 10^7$ г	α	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$3,93 \cdot 10^{-1}$

Табл. 8. Физические свойства плутония.

Порядковый номер	94
Масса изотопа плутония-239	
Физическая шкала	239,13
Химическая шкала	239,06
Вычисленный атомный вес плутония, облученного в реакторе (доза $8 \cdot 10^{19}$ нейтр/см ² , химическая шкала)	239,11
Температура плавления, °С	$639,5 \pm 2$
Температура кипения, °С	3235 ± 19
Давление пара при 1120—1520°	$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = -(17587 \pm 73)/(t + 273,18) + 7,895 \pm 0,047$
Средняя теплота испарения при 1120—1520°, ккал/г-атом	$80,46 \pm 0,34$
Поверхностное натяжение расплавленного металла при 640°, дн/см	437—475 490—580
Теплоты превращения, ккал/г-атом	
$\alpha \rightarrow \beta$	$\Delta H = 958 \pm 10$
$\beta \rightarrow \gamma$	$\Delta H = 140 \pm 15$
$\gamma \rightarrow \delta$	$\Delta H = 156 \pm 5$
$\delta \rightarrow \delta'$	$\Delta H = 17 \pm 10$
$\delta' \rightarrow \varepsilon$	$\Delta H = 470 \pm 10$
Теплота плавления $\varepsilon \rightarrow$ жидкость, ккал/г-атом	$\Delta H = 480-530$ $\Delta H = 760 \pm 115$ $\Delta H = 940 \pm 150$
Удельная теплоемкость c_p , ккал/г-атом·град	
25°	α 8,1
160°	β 9,9
280°	γ 11,0
350°	δ 10,9
455°	δ' 13,2
500°	ε 10,4

Компактный плутоний медленно окисляется на воздухе, порошок и стружка пироморфны, быстро корродирует даже в присутствии незначительной влажности. Странно, но он покрывается ржавчиной в атмосфере инертного газа с парами воды гораздо быстрее, чем на сухом воздухе или в чистом кислороде. Причина этого - прямое действие кислорода формирует на поверхности плутония слой оксида, мешающий дальнейшему окислению. Воздействие с влагой даёт рыхлую смесь из оксида и гидроксида. Для предотвращения окислирования и коррозии требуется сушильная печь. При нагревании на воздухе быстро окисляется, а при 300° самовозгорается.

При повышенных температурах все обычные газы реагируют с металлическим плутонием. Он взаимодействует с галогенами и галогеноводородами, образуя галогениды, с водородом – гидриды, с углеродом – карбид, с азотом реагирует при 250° с образованием нитрида, при действии аммиака также даёт нитриды. Восстанавливает CO₂ до CO или C, при этом образуется карбид. Взаимодействует с газообразными соединениями серы. При нагревании плутония в присутствии водорода, углерода азота, кислорода, фосфора, мышьяка, фтора, кремния, теллура возникают твёрдые нерастворимые соединения. При избытке паров воды образуется PuO₂, а при недостатке - смесь PuO₂ и гидроксида плутония. Диоксид плутония, полученный при низких температурах, легко растворяется в концентрированной соляной, HBr и H₃PO₄, йодистоводородной и хлорной кислотах, пассивируется концентрированной HNO₃, CH₃COOH и H₂SO₄. Напротив, прокалённый диоксид плутония трудно растворим.

Плутоний образует устойчивые соединения со всеми неметаллами, за исключением редких газов. Большинство простых неорганических соединений плутония довольно устойчивы по сравнению с аналогичными соединениями других металлов. Так, в качестве огнеупора для расплавленного плутония пригодны оксиды лишь немногих других металлов, и восстановление соединения плутония до металла достигается с помощью ограниченного числа сильных восстановителей. Почти все соединения плутония могут быть переведены в двуокись PuO₂ прокаливанием на воздухе при 1000°.

Плутоний медленно реагирует с водой. Он легко растворяется в концентрированной соляной кислоте, 85%-ной фосфорной, йодистоводородной, хлорной и концентрированной хлоруксусной кислотах с выделением водорода и образованием иона Pu³⁺. Разбавленная серная кислота растворяет плутоний медленно, а концентрированная серная и азотная кислота его пассивируют и реагируют с ним с большим трудом. Разбавленные кислоты растворяют металл, но при этом остается нерастворимый осадок, состоящий из полимеров гидроокиси плутония или гидратированных оксидов. Щелочи на металлический плутоний не действуют. Двойные соли, образуемые фторидами плутония с щелочными металлами, нерастворимы в воде.

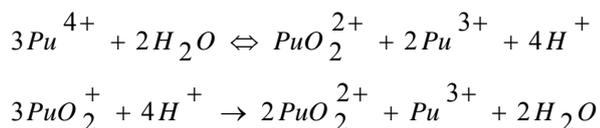
Плутониевые соли легко гидролизуются при контакте с нейтральными или щелочными растворами, создавая нерастворимый гидроксид плутония. Концентрированные растворы плутония нестабильны, из-за радиолитического разложения, ведущего к выпадению осадка.



Рис. 7. Самовозгорание плутония на воздухе со свечением, подобным красным уголькам, тлеющим в золе.

В растворе и кристаллическом состоянии чаще всего встречаются валентные состояния плутония (III) и (IV). Однако при работе с водными растворами необходимо принимать меры предосторожности, чтобы плутоний присутствовал лишь в одном валентном состоянии, так как в равновесии могут сосуществовать все четыре валентных состояния. Это объясняется диспропорционированием средних состояний окисления плутония, которое не доходит до конца из-за близости окислительно-восстановительных потенциалов различных ионных пар плутония. Наиболее стабильны ионы плутония с зарядом 4+. Валентное состояние (V) относительно нестабильно, и Pu(V) имеет тенденцию диспропорционировать на Pu(IV) и Pu(VI). Валентное состояние (VI) характерно для сильно окисляющих водных растворов, и ему отвечает ион плутонила PuO_2^{2+} ; в твердом состоянии были получены лишь немногие соединения Pu(VI), например PuF_6 . Ионы плутония, с зарядами 3+ и 4+ существуют в водных растворах в отсутствие гидролиза и комплексообразования в виде сильно гидратированных катионов. Пятивалентные и шестивалентные ионы в кислых растворах представляют собой кислородсодержащие катионы типа MO_2^+ и MO_2^{2+} и обладают линейной структурой.

Степеням окисления плутония (III, IV, V и VI), которым соответствуют следующие ионные состояния в кислых растворах: Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} и PuO_5^{3-} . Ввиду близости потенциалов окисления ионов плутония друг к другу в растворах могут одновременно существовать в равновесии ионы плутония с разными степенями окисления (единственный подобный случай в химии). Кроме того, наблюдается диспропорционирование PuIV и PuV по схемам:



Скорость диспропорционирования растет с увеличением концентрации плутония и температуры.

Растворы Pu^{3+} имеют сине-фиолетовую окраску. По своим свойствам Pu^{3+} близок к редкоземельным элементам. Нерастворимы его гидроксид, фторид, фосфат и оксалат. Pu^{IV} является наиболее устойчивым состоянием плутония в водных растворах. Pu^{IV} весьма склонен к комплексообразованию, в частности с азотной, серной, соляной и уксусной кислотами. Так, в концентрированной азотной кислоте Pu^{IV} образует комплексы $\text{Pu}(\text{NO}_3)_5^-$ и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$. В водных растворах Pu^{IV} легко гидролизуется. Гидроксид плутония (зеленого цвета) склонен к полимеризации. Нерастворимы фторид, гидроксид, оксалат, иодат Pu^{IV} . Микроколичества Pu^{IV} хорошо соосаждаются с нерастворимыми гидроксидами, фторидом лантана, иодатами Zr, Th, Ce, фосфатами Zr и Bi, оксалатами Th, U(IV), Bi, La. Pu(IV) образуют двойные фториды и сульфаты с Na, K, Rb, Cs и NH_4^+ . Pu(V) может быть получен в 0,2 М растворе HNO_3 при смешении растворов PuIII и PuVI. Из солей Pu^{VI} интерес представляют натрийплутонилацет $\text{NaPuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ и аммонийплутонилацетат $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, которые сходны по структуре с соответствующими соединениями U, Np и Am.

Как Pu^{IV} , так и Pu^{VI} способны хорошо экстрагироваться из кислых растворов такими растворителями, как этиловый эфир, ТБФ, диизопропилкетон и др. Неполярными органическими растворителями хорошо экстрагируются клешневидные комплексы, например, с α -теноилтрифторацетоном, β -дикетоном, купфероном. Экстракция комплексов Pu^{IV} с α -теноилтрифторацетоном (ТТА) позволяет провести очистку плутония от большинства примесей, включая актинидные и редкоземельные элементы.

С щелочными металлами плутоний в твердом состоянии не взаимодействует. Для большинства соединений щелочные металлы являются активными восстановителями. Установлено, что с медью плутоний образует ряд соединений: PuCu_4 и PuCu_6 . Из щелочноземельных металлов плутоний образует химические соединения с бериллием и магнием; с остальными элементами в твердом состоянии плутоний не

взаимодействует. В системе плутоний - бериллий существует одно химическое соединение состава PuBe_{13} , обладающее кубической структурой типа NaZn_{13} . Температура плавления соединения около 1700° . Сплавы Pu с Be обладают нейтронным излучением, интенсивность которого $67 \cdot 10^6$ н/кг·с.

С элементами III-группы плутоний образует области твёрдых растворов на основе ϵ и δ -фаз, причём растворимость элементов зависит от порядкового номера, изменяясь, например, для δ -фазы от 13,6 атомн.% в системе плутоний-алюминий до 3% в системе плутоний-таллий. Типичным примером является система плутоний-алюминий, которая характеризуется наличием пяти химических соединений: Pu_3Al , PuAl , PuAl_2 , PuAl_3 , PuAl_4 . Сплавы плутония с алюминием - слабые излучатели нейтронов. С индием и таллием, имеющими значительно больший атомный радиус, чем алюминий, количество химических соединений уменьшается. С элементами IV- группы – кремнием, германием, оловом и свинцом – плутоний образует ряд химических соединений, однако способность к образованию химических соединений понижается с увеличением атомного номера элемента. Плутоний взаимодействует с висмутом – элементом V- группы, с переходными элементами IV-группы – титаном, цирконием и гафнием – плутоний образует твёрдые растворы на основе решёток ϵ и δ -фаз.

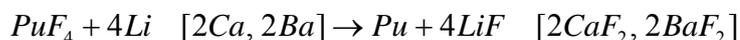
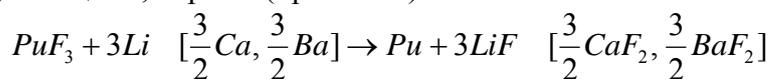
С торием и ураном плутоний образует области твёрдых растворов. Такой характер взаимодействия является следствием близкой химической природы металлов, принадлежащих к группе 5f-элементов и обладающих сходным строением внешней части электронного облака. Основным соединением является Pu_2Th . С ураном плутоний образует широкие области твёрдых растворов.

Известно большое число сплавов и интерметаллических соединений плутония с Al , Be , Co , Fe , Mg , Ni , Ag . Соединение PuBe_{13} является источником нейтронов с интенсивностью $6,7 \cdot 10^7$ нейтр/сек·кг.

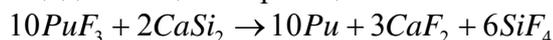
4. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ПЛУТОНИЙ

Металлический плутоний в виде мелких королек впервые был получен Баумбахом, Кирком и Фридом в ноябре 1943. Тетрафторид плутония в количестве 35 мкг восстанавливался барием в торцовом тигле при 1400°. Металл имел вид шариков серебристого цвета весом 2 мкг каждый. Хотя эти крошечные корольки плутония вместе весили менее 50 мкг, оказалось возможным определить их плотность, температуру плавления и микроструктуру.

В лабораторных условиях металлический плутоний может быть получен по реакциям восстановления галогенидов плутония литием, кальцием, барием (при 1550°) или магнием:



Металлический плутоний получают также при восстановлении в паровой фазе при 1300° трифторида плутония посредством силицида кальция по реакции



или термическим разложением галогенидов плутония в вакууме.

На первом этапе в граммовых количествах металлический плутоний синтезировали путём восстановления трифторида плутония, полученного из двуокиси плутония, металлическим кальцием.

Табл. 9. Оптимальные условия восстановления $PuCl_3$ и PuF_4 кальцием в тигле из MgO .

Номинальное количество плутония, г	Состав шихты	Время нагревания, мин	Максимальная температура в тигле, °С	Выход, %
1	$PuCl_3 + Ca$ (25%-ный избыток)	2	975	90
1	$PuF_4 + Ca$ (25%-ный избыток), 0,25 моль I_2 /моль Pu ; слой $Ca + I_2$ ниже и выше шихты	2	975	95
10	$PuCl_3 + Ca$ (25%-ный избыток), 1 г $I_2 + 160$ мг Ca выше шихты	2,75	975	95
10	$PuF_4 + Ca$ (25%-ный избыток), 0,25 моль I_2 /моль Pu	0,7	470	98
25	$PuF_4 + Ca$ (25%-ный избыток), 0,15 моль I_2 /моль Pu	4,2	460	98

4.1 Физические свойства плутония

Табл. 10. Свойства металлического плутония.

Фаза	Границы устойчивости, °С	Сингония	Параметры решетки, Å				Плотность, г/см ³
			a	b	c	β	
α	Комнатная температура—122	Моноклинная.	6.1835	4.8244	10.973	101.81° ± ±0.02	19.816 (25°)
β	122—203	—	—	—	—	—	17.77 (150°)
γ	203—317	Ромбическая.	3.1603	5.7624	10.141	—	17.19 (210°)
δ	317—453	Кубическая.	4.6370	—	—	—	15.92 (320°)
δ ¹	453—477	Тетрагональная.	3.327	—	4.482	—	15.99 (465°)
ε	477—640	Кубическая.	3.638	—	—	—	16.48 (500°)

Табл. 11. Коэффициенты линейного расширения и электросопротивление плутония.

Фаза	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$	Температурная зависимость		Сопротивление $\rho \cdot 10^6$, ом/см	Температурный коэффициент сопротивления $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} \cdot 10^3$
		область температур, °C	$\alpha \cdot 10^6 / ^\circ\text{C}$		
α	50.8 (25°)	-186—100	$46.85 + 0.0559 \cdot t$	145 (28°)	-21
β	38.0 (164°)	133—197	33.86	110.5 (132°)	-6
γ	34.7	210—310	$\alpha_a = -19.7$ $\alpha_b = 39.5$ $\alpha_c = 84.3$ $\alpha_p = 34.7 \pm 3.0$	110 (230°)	-5
δ	-10.0 (320°)	320—440	-8.6	103 (353°)	+7
δ'	-120	465—485	$\alpha_a = 305$ $\alpha_c = -659$ $\alpha_p = -16$	105 (462°)	+45
ϵ	25.7	490—550	36.5	114 (490°)	-7
Жидкая	50**	—	—	—	—

Плутоний обладает следующими физическими свойствами.

Температура плавления плутония 640°, температура кипения 3235°. Уравнение температурной зависимости давления пара над жидким плутонием: $\lg p$ (мм рт. ст.) = $-17120/T \pm 4,592$ (1210-1620K); теплоёмкость α -плутония C_p -35,5 Дж/(моль·K), теплота плавления 2,834 кДж/моль (гораздо меньше, чем известные значения для большинства металлов), теплопроводность 4,65-5,80 Вт/(м·K) (при 200-400K); удельное электрическое сопротивление 1,4645 мкОм·м (при 273K); парамагнетик, удельная магнитная восприимчивость $2,28 \cdot 10^{-9}$ (при 273K), она изменяется от $2,52 \cdot 10^{-6}$ (при 140°, β -Pu) до $2,35 \cdot 10^{-6}$ (400°, δ -Pu); вязкость жидкого плутония при 640° $(0,437-0,475) \cdot 10^{-2}$ Н/см; уравнение температурной зависимости вязкости $\lg h = 672/T \pm 0,037$ (920-1220K); при нагреве от 310° до 480° сжимается. Теплота испарения металлического плутония 80,46 ккал/моль. Давление пара плутония значительно выше давления пара урана (при 1540° в 300 раз). Плутоний может быть отогнан от расплавленного урана. При комнатной температуре твёрдость по Виккерсу металлического плутония 2,4-2,7 ГПа, для α -Pu (при 20°) модуль нормальной упругости 98,4 ГПа, модуль сдвига 42,7 ГПа, модуль объёмного сжатия 48,4 ГПа.

4.2 Аллотропические модификации плутония

Плутоний обладает шестью различными фазами (кристаллическими структурами) в твердой форме (Табл.), больше чем любой другой элемент (в действительности их найдено семь). Некоторые переходы сопровождаются разительными изменениями объема. В двух из этих фаз - дельта и дельта прим - плутоний обладает уникальным свойством сжиматься при повышении температуры, а в остальных - имеет чрезвычайно большой температурный коэффициент расширения. При расплавлении плутоний сжимается, позволяя нерасплавленному плутонию плавать. В своей максимально плотной форме, α - фазе, плутоний шестой по плотности элемент (тяжелее его только осмий, иридий, платина, рений и нептуний). В α -фазе чистый плутоний хрупок, но существуют его гибкие сплавы.



Рис. 8. Монокристалл плутония.

α -Фаза (устойчивая при комнатной температуре) имеет необычно высокий положительный коэффициент расширения и отрицательный температурный коэффициент электросопротивления, а δ -фаза (устойчивая при нагревании в интервале 319-451°) имеет отрицательный коэффициент расширения и положительный температурный коэффициент электросопротивления. Электрическое сопротивление всех фаз высокое, более характерное для полупроводника, чем для металла. Примеси сильно влияют лишь на немногие свойства плутония. В течение нескольких лет δ' -фазу не удавалось обнаружить главным образом потому, что она выпадала или подавлялась очень небольшими количествами элементов, присутствовавшими в качестве примесей. Поэтому вначале некоторые исследователи плутония связывали необычные свойства плутония с наличием примесей в металле. Однако результаты более поздних работ с металлом относительно высокой степени чистоты показали, что примеси не так уж сильно влияют на свойства плутония.

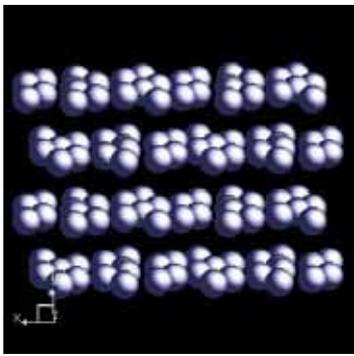


Рис. 9. Моноклинная решётка плутония.

При температурах меньше 120°C стабильна α -модификация с орторомбической структурой (моноклинная решётка с параметрами $a=1,0963$ нм, $b=0,4822$, $c=1,0963$ нм и углом $\beta=101,79^\circ$) и **рентгеновской** плотностью 19,816 кг/дм³. $C_p^0=32,77$ Дж/(моль К); $S_{298}^0=56,46$ Дж / (моль К).

Табл. 12. Плотности и температурный диапазон фаз плутония:

Фаза	Плотность, г/см ³	Диапазон существования (°)
альфа	19.84 (20°)	стабильна ниже 122
бета	17.8 (122°)	122 - 206
гамма	17.2 (206°)	224 - 300
дельта/дельта прим	15.9 (319°)	319 - 476
эпсилон	17.0 (476 °)	476 - 641 (точка плавления)
жидкая	16.65 (641°)	641 - до точки кипения

Табл. 13. Равновесные температуры превращения плутония и изменения объёма, вычисленные по рентгеноструктурным данным.

Превращение	Температура превращения	Изменение объёма $\left(\frac{v_1 - v_2}{v_1} 100\right), \%$
$\alpha \rightarrow \beta$	110±10	9,62
$\beta \rightarrow \gamma$	190±10	2,67
$\gamma \rightarrow \delta$	310±5	6,90
$\delta \rightarrow \delta'$	452±2	-0,36 ^a
$\delta' \rightarrow \epsilon$	480±4	-2,16
$\delta \rightarrow$ расплав	639,5±2	-1,82 ^b

Табл. 14. Характеристика кристаллических модификаций плутония

Кристаллич. модификация	Область существования, 0С	Сингония	Пространств. группа	Параметры решетки				ΔH перехода, кДж/моль
				a, им	b, нм	c, нм	угол, град	
α -Pu	до 122	Моноклинная	P21/m	0,6183	0,4822	1,096	101,79	3,43 ($\alpha \rightarrow \beta$)
β -Pu	122-207	Моноклинная	I2tc	0,9284	1,046	0,786	92,13	0,565 ($\beta \rightarrow \gamma$)
γ -Pu	207-315	Ромбич.	Fddd	0,3158	0,5768	1,016	—	0,586 ($\gamma \rightarrow \delta$)
δ -Pu	315-457	Кубич.	Fm3m	0,4637	—	—	—	0,084 ($\delta \rightarrow \delta'$)
δ' -Pu	457-472	Тетрагон.	I4/mmm	0,3327	—	0,4482	—	1,841 ($\delta' \rightarrow \epsilon$)
ϵ -Pu	479-640	Кубич.	Im3m	0,3636	—	—	—	2,824 ($\epsilon \rightarrow \zeta$)

Табл. 15. Кристаллические структуры аллотропических модификаций плутония.

Модификация	Область устойчивости при нагревании, °С	Тип решетки и пространственная группа	Размеры элементарной ячейки, А	Число атомов в элементарной ячейке	Рентгенографическая плотность, г/см ³
Альфа [43, 211]	Ниже 122	Простая моноклинная, P2 ₁ /m	При 25° a = 6,182±0,001 b = 4,826±0,001 c = 10,956±0,001 β = 101,74±0,01°	16	19,84
Бета [43, 210]	122—206	Моноклинная объемноцентрированная, вероятно, I2/m	При 190° a = 9,284±0,003 b = 10,463±0,004 c = 7,859±0,003 β = 92,13±0,03°	34	17,70
Гамма [209]	206—319	Ромбическая гранецентрированная, Fddd	При 235° a = 3,1587±0,0004 b = 5,7682±0,0004 c = 10,162±0,002	8	17,14
Дельта [64]	319—451	Кубическая гранецентрированная, Fm3m	При 320° a = 4,6371±0,0004	4	15,92
Дельта-прим [25]	451—476	Тетрагональная объемноцентрированная, I4/mmm	При 450° ^а a = 3,3261±0,0008 c = 4,4630±0,0014	2	16,07
Эпсилон [64]	476—640	Кубическая объемноцентрированная, Im3m	При 490° a = 3,6361±0,0004	2	16,51
Расплав [147]	Выше 640	—	—	—	При 655° 16,62 ^б

^а Размеры, приведенные для 450°, получены экстраполяцией результатов измерений, проведенных при более высоких температурах.

^б Плотность измерена путем гидростатического взвешивания танталового грузика.

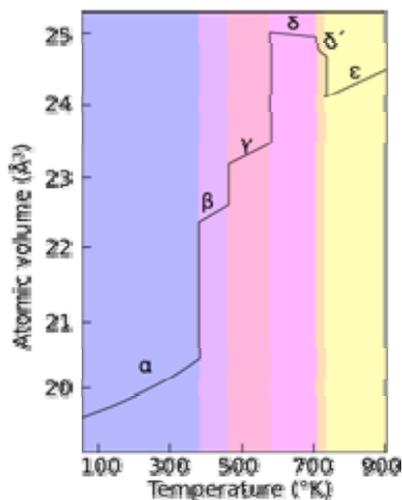


Рис. 9. Изменение плотности плутония при нагревании (Аллотропные превращения плутония).

В **Табл. 13** приведены данные об изменении объема при всех превращениях, включая плавление. Изменения объема, вычисленные по рентгеноструктурным данным, обычно не согласуются с изменениями длины, наблюдаемыми в dilatометрических опытах, так как последние зависят не только от изменений кристаллической структуры и межатомных расстояний, но и от таких внешних факторов, как: 1) образование микропустот; 2) закрытие микропустот в процессах типа спекания; 3) пластические деформации, возникающие из-за изменения размеров и формы образца; 4) эффекты, обусловленные предпочтительной ориентацией; 5) градиенты температуры внутри образца, возникающие при радиоактивном самонагревании плутония, и 6) удержание β-фазы (в α-фазе), влияющее на величину изменения объема при α-β-превращении.

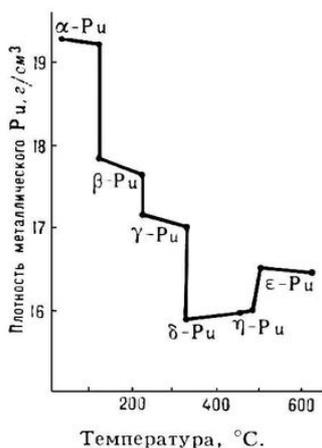


Рис. 10. Диаграмма аллотропных форм плутония при атмосферном давлении.

Аллотропные превращения сильно влияют на электрические и магнитные свойства плутония. Данные по электропроводности плутония в зависимости от температуры представлены на **Рис. 11**. На этом графике даны отношения электрического сопротивления R к абсолютному электрическому сопротивлению R₂₇₃ (146,45 мкОм·см) α-плутония при 0°. При охлаждении образца α-фазы до 1,3К сверхпроводимость не обнаружена; при этой температуре металл оставался сильно парамагнитным.

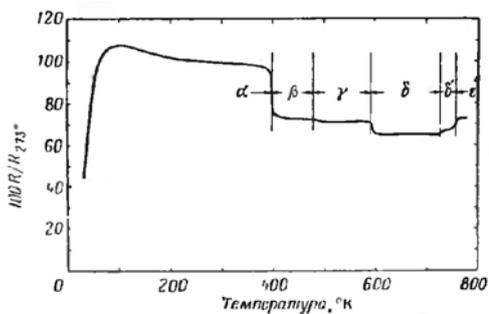


Рис. 11. Изменение электрического сопротивления плутония в зависимости от температуры и абсолютного электрического сопротивления при 273,15К.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости плутония приведена на **Рис. 12**.

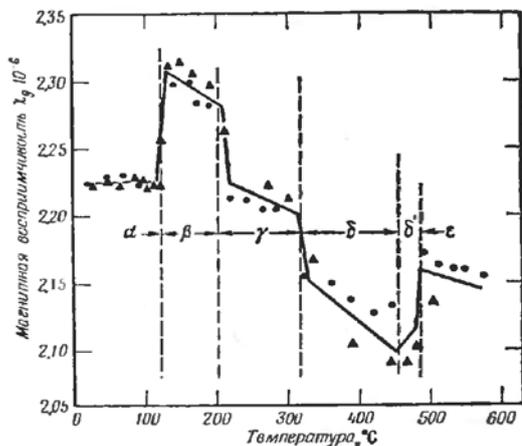


Рис. 12. Изменение магнитной восприимчивости плутония в зависимости от температуры: треугол. – плутоний с высокой начальной плотностью, круги – литой плутоний.

4.3 Механические свойства

По понятным причинам не предполагается, что плутоний будет использован как конструкционный материал, поэтому о его прочностных свойствах мало данных. К сожалению, применение твердого нелегированного металлического плутония в виде тепловыделяющего элемента в ядерном реакторе невозможно из-за наличия шести аллотропических модификаций и больших изменений объема при превращениях. Кроме того, из-за больших изменений объема в сочетании с анизотропией большинства кристаллических фаз в плутонии возникают внутренние напряжения и дефекты, сильно влияющие на упругие и пластические свойства металла. Однако, поскольку все кристаллические фазы плутония, за исключением α -фазы, относительно мягки и легко деформируются, такие напряжения и дефекты имеют большое значение в отношении прочностных свойств лишь при температурах ниже 90° . Почти во всем интервале устойчивости α -фаза плутония имеет довольно большую твердость и хрупкость, её тепловое расширение анизотропно, и вследствие моноклинной структуры она обладает очень немногими хорошо выраженными плоскостями скольжения. Поэтому при комнатной температуре в α -фазе наблюдаются очень высокие термические напряжения, причем содержание микропустот в α -плутонии неодинаково и зависит от режимов предыдущей термообработки.

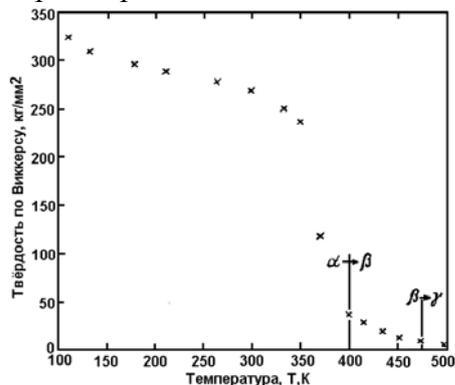


Рис. 13. Изменение твёрдости плутония в зависимости от температуры.

Имеет место большое различие между измеренными значениями предела прочности при растяжении и предела прочности при сжатии. При комнатной температуре прочность при растяжении составляет менее половины прочности при сжатии. У литых и механически обработанных образцов прочность при сжатии составляет порядка $88-110 \text{ кг/мм}^2$, а прочность при растяжении - не более $31-38 \text{ кг/мм}^2$. Прочность на сдвиг α -плутония при комнатной температуре $56,2 \text{ кг/мм}^2$. При низких температурах его ударная вязкость приближается к нулю, но при температурах выше 75° наблюдается небольшое увеличение ударной вязкости α -фазы. С помощью относительно небольших присадок подходящих легирующих элементов при комнатной температуре можно стабилизировать три высокотемпературные модификации плутония.

4.4 Коррозия

Хотя плутоний - реакционноспособный металл, он относительно инертен в сухом воздухе и может храниться в нём. Однако следы влаги сильно ускоряют коррозию. Осушающие средства эффективны в удалении и задержании влаги из газов в присутствии плутония только при относительно низких

температурах (вблизи комнатной температуры и ниже). С увеличением температуры до 75° такие осушители, как селикагель или оксид алюминия, отдают воду плутонию, ускоряя его коррозию. Важно учитывать, что результате саморазогрева плутония за счет тепла, выделяющегося при его радиоактивном распаде, температура кусков плутония, весящих несколько сот граммов, становится на $28-56^{\circ}$ выше температуры окружающей среды. Сушка воздуха перхлоратом магния уменьшает скорость коррозии в интервале температур $55-75^{\circ}$ в 65 раз. Легирование плутония цирконием уменьшает скорость коррозии влажным воздухом, но мало влияет на окисление сухим воздухом. Сплав алюминия с 10 вес.% плутония практически не корродирует во время недельной выдержки в чистом кислороде при 400° .

5. СОЕДИНЕНИЯ ПЛУТОНИЯ

5.1 Интерметаллические соединения и сплавы

В зарядах атомных бомб чистый плутоний не применяется. Обычно используются сплавы плутония с другими металлами, например, галлием, небольшое количество которого увеличивает стабильность дельта-фазы, и, тем самым, упрощает обработку плутония. Для того чтобы получить симметричную кубическую структуру плутония при комнатной температуре ученые, работавшие над Манхэттенским проектом, эмпирическим путем пришли к необходимости образования сплава плутония с небольшим количеством галлия, позволяющего получить поддающиеся технологической обработке таблетки плутония. Вместе с тем, природа взаимодействия двух химических элементов оставалась непонятной. 60 лет. Не было ясного объяснения, почему галлий преобразует низкосимметричную структуру плутония в кубическую. Только в 2007 выяснилось, что в чистом плутонии связи между атомами очень неравномерны, чем вызвана склонность металла принимать низкосимметричную структуру. Однако когда атомы галлия помещаются в атомную решетку плутония, они делают атомные связи более однородными, создавая высокосимметричную кубическую решетку. Галлий уравнивает атомные связи в плутонии, стабилизируя кубическую структуру при комнатной температуре.

Попутно заметим, что в оружии, основанном на цепной реакции деления, ударная волна, сжимающая плутониевый заряд, вызывает переход плутония из дельта-фазы в более плотную α -фазу, тем самым существенно облегчая достижение сверхкритичности.

По сплавляемости плутоний напоминает и уран и редкоземельные металлы, хотя во многих отношениях этот параметр заметно отличен и от того и от других. Плутоний в расплавленном и твердом состояниях полностью не смешивается ни с одним щелочным металлом. Тоже справедливо для щелочноземельных металлов - кальция, стронция и бария, но в расплавленном магнии растворяется до 15 ат.% плутония. В системе плутоний-бериллий имеется область несмешиваемости в расплавленном состоянии (как и в системе с ураном), но она очень узкая и лежит рядом с богатой бериллием областью соединения $PuBe_3$. При реакции в твердом состоянии с магнием плутоний образует два соединения. С редкоземельными металлами плутоний взаимодействует следующим образом: с лантаном имеется большая область несмешиваемости в расплавленном состоянии, но он полностью смешивается в расплавленном состоянии с церием, празеодимом, неодимом и со всеми актинидами (торий, уран, нептуний). Плутоний (особенно δ -фаза) образует довольно широкие области твердых растворов с редкоземельными металлами, но между ними не образуется соединений. Всё же с актинидами образуется одно соединение (с торием) и два промежуточных твердых раствора с ураном с широкой областью гомогенности. Плутоний полностью растворим в твердом состоянии в уране и нептунии. Из лантанидов и актинидов лишь добавки нептуния снижают температуру плавления плутония более чем на 30° . В системе плутоний – цирконий соединения образуются при реакции в твердом состоянии. Титан, цирконий и гафний, так же как и РЗЭ, образуют значительные области растворения в плутонии. Ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден и вольфрам не образуют соединений с плутонием; марганец и рений образуют по одному соединению; железо, рутений и осмий образуют соответственно два, пять и четыре соединения, а кобальт и никель - по шесть соединений. Переходные металлы V и VI групп способствуют небольшому эвтектическому понижению температуры; марганец, рутений и осмий образуют эвтектики на 115-145 ниже температуры плавления плутония, равной 640° ; железо, кобальт и никель образуют эвтектики при температурах на $175-232^\circ$ ниже 640° . В системах плутоний-железо и плутоний-кобальт встречается замечательное явление - ретроградное плавление. Тенденция к образованию эвтектических видов диаграмм состояния сохраняется, но в меньшей степени, в двойных системах плутония с металлами побочной подгруппы I группы. Так, богатая плутонием эвтектическая смесь с медью плавится при 625° , а эвтектика плутоний-золото имеет состав и температуру плавления, близкие к значениям для чистого плутония. Серебро не смешивается с плутонием в расплавленном состоянии, но образует с плутонием одно или несколько соединений, как медь и золото.

Плутоний образует соединения со всеми металлами и металлоидами побочных подгрупп. Температуры плавления этих соединений значительно выше, чем температуры плавления компонентов соответствующих двойных систем. Поэтому кривые ликвидуса имеют резкий подъем вблизи краев диаграмм состояния с малым снижением температуры плавления в эвтектике. Это характерно для всех сплавов с участием лантанидных и актинидных металлов. Растворимость в твердом состоянии в двойных сплавах плутония с металлами побочных подгрупп очень ограничена; исключением являются твердые растворы с алюминием. Твердые растворы, содержащие несколько атомных процентов второго компонента, экспериментально установлены для цинка, алюминия и большинства элементов IIIb группы. Большинство твердых растворов плутония (включая также твердые растворы с РЗЭ и металлами IVa группы) устойчивы при комнатной температуре или могут быть удержаны при комнатной температуре быстрым охлаждением из областей их устойчивости при высоких температурах.

Табл. 16. Двойные соединения плутония.

Металл	Соединение	Металл	Соединение	Мет. алл.	Соединение
Cu	PuCu ₂ , PuCu ₄ , PuCu ₆ , PuCu ⁺ , PuCu ₃ , PuCu ₇	C	PuC, Pu ₂ C ₃	Bi	PuBi, PuBi ₂
		Si	Pu ₂ Si ₃ , PuSi, Pu ₂ Si ₃ , PuSi ₂ , Pu ₅ Si ₃	Te	PuTe
Ag	PuAg ₃	Ge	Pu ₂ Ge ₃ , PuGe ₂ , PuGe ₃	Mn	PuMn ₂
Be	PuBe ₁₃			Fe	Pu ₆ Fe, PuFe ₂
Mg	PuMg ⁺ , PuMg ₂ ⁺	Sn	PuSn ₃	Co	Pu ₆ Co, Pu ₃ Co, Pu ₂ Co, PuCO ₂ , PuCO ₃ , Pu ₂ CO ₁₇
Hg	PuHg ₃ , PuHg ₄	Pb	PuPb ₃		
Al	Pu ₃ Al, PuAl, PuAl ₂ , PuAl ₃ , PuAl ₄	Zr	Pu ₆ Zr, Pu _x Zr (x > 3), PuZr ₂	Os	Pu ₃ Os ₃ , PuOs ₂
				Th	Pu ₂ Th
In	Pu ₃ In, PuIn ₃	P	PuP		
Tl	Pu ₃ Tl, PuTl ₃	As	PuAs		

Характер взаимодействия плутония с другими элементами определяется его структурой и физико-химическими свойствами, которые существенно отличаются от структуры и свойств обычных металлов. Известно значительное число двойных и тройных систем плутония со многими металлами периодической системы. В **Табл. 16** представлены некоторые двойные соединения плутония с различными металлами.

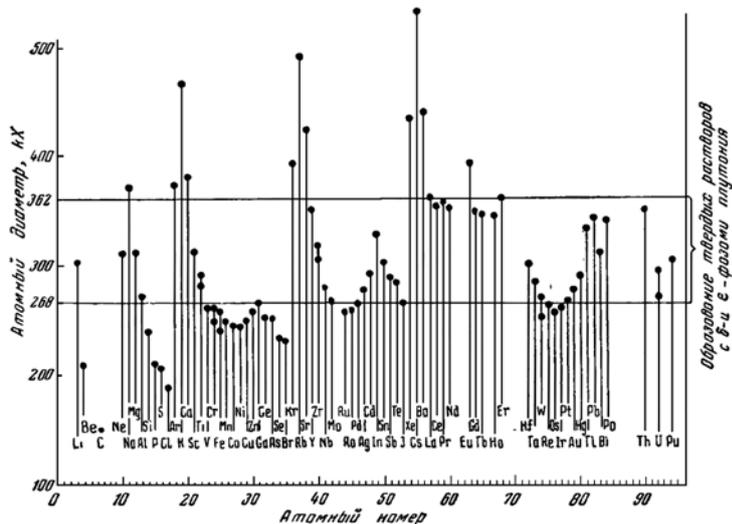


Рис. 14. Атомные диаметры металлов.

Как видно из **Табл. 16**, плутоний обладает сильной тенденцией к образованию интерметаллических соединений. Кроме этого, плутоний образует также твердые растворы со многими металлами. На **Рис. 14** представлены атомные диаметры металлов. Согласно правилу Юм-Розери, металлы, отличающиеся от плутония атомными диаметрами не более чем на 15% (на **Рис. 14** область между двумя горизонталями), способны образовать с ним твердые растворы. Среди этих металлов находятся и Zr, Hf, Ta, Nb, Ti, W и Mo. Из этого следует, что довольно трудно найти материалы, в которых можно работать с жидким плутонием. Однако

указанные металлы можно использовать в контакте с плутонием в течение сравнительно длительного времени при температурах, близких к температуре плавления плутония, так как скорости диффузии плутония в металлах и самих металлов в плутонии небольшие. Наиболее устойчивы к плутонию вольфрам и тантал.

Сплавы могут быть приготовлены либо путем непосредственного взаимодействия элементов, как например, в системе плутоний - серебро, либо различными химическими методами. Сплавы плутония с алюминием и бериллием получают путем восстановления трифторида плутония соответствующим металлом. Сплавы плутония с Mn, Fe, Co и Ni получают нагреванием смеси PuF₃ с порошком соответствующего металла в парах лития при температуре 950°. Известны также некоторые тройные сплавы плутония (U-Pu-Mo, Pu-Se-Co и др.), имеющие практическое применение.

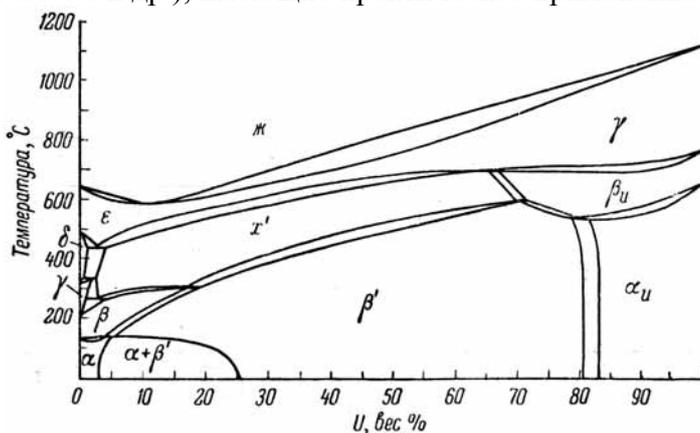


Рис. 15. Диаграмма состояния плутоний-уран.

Диаграмма состояния плутоний-уран (Рис. 5) демонстрирует, что ϵ -фаза плутония и γ -фаза урана образуют непрерывный ряд твёрдых растворов. С ураном плутоний образует широкие области твёрдых растворов как на основе отдельных модификаций, так и на основе новых фаз.

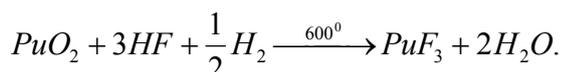
Свойства некоторых сплавов плутония мы подробнее рассмотрим в главах, посвящённых производству металлического плутония, его металлургии и изготовлению из него деталей ядерного заряда.

5.2 Гидриды и дейтериды плутония

Металлический плутоний быстро реагирует с водородом при температуре 150-200° с образованием гидридов плутония. Это взаимодействие протекает с заметной скоростью, особенно с тонко раздробленным металлом. Обычно образуется гидрид состава PuH_{2+x} ($x=0 - 0,7$) – чёрные кристаллы с кубической гранцентрированной решёткой. При избытке H_2 образуется тригидрид PuH_3 -чёрные кристаллы с гексагональной решеткой ($a = 0,378$ нм, $c = 0,676$ нм, пространственная группа $R6_3/mmc$); $\Delta H^0_{\text{обр}}=-193,2$ кДж/моль. Для дигирида PuH_2 $\Delta H^0_{\text{обр}}=-156,7$ кДж/моль (923К); уравнение температурной зависимости давления разложения: $\lg p$ (мм рт. ст.) = $10,01 - 8156/T$ (400-800 К); выше 400° в вакууме разлагается с образованием мелкодисперсного плутония; на воздухе быстро окисляется при 150°; разлагается соляной и серной кислотами. Его используют в качестве исходного вещества для синтеза других соединений Pu. Упругость паров смеси гидридов низка при температурах вплоть до 500°, а сами соединения остаются стабильными в атмосфере водорода при давлении 1 атм и температуре 1000°. При высоких температурах гидрид разлагается с выделением водорода и тонко раздробленного металла. Упругость диссоциации дейтерида плутония больше, чем гидрида.

5.3 Галогениды и оксигалогениды плутония

Трифторид плутония PuF_3 получается при взаимодействии смеси фтористого водорода с водородом с диоксидом плутония при 660°:



Вместо диоксида плутония в качестве исходного материала можно брать различные соединения трёх- и четырёхвалентного плутония.

Тетрафторид плутония не растворим в воде, и может быть получен осаждением плавиковой кислоты из водных растворов солей трёхвалентного плутония. Гидратированный трифторид плутония содержит более одной молекулы воды. Безводный PuF_3 получают нагреванием гидратированной соли в токе газообразного фтористого водорода при 200-300°.

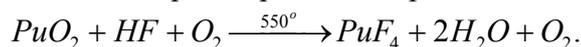
Табл. 17. Характеристика соединений плутония

Соединение	Цвет	Сингония	Параметры решетки			Плотн., г/см ³	Т. пл., 0С	$\Delta H^0_{\text{обр}}$ кДж/моль
			a, нм	b, нм	c, нм			
PuO_2	Оливково-зеленый	Кубич.	0,5396	—	—	11,44	2390	-1055,03
PuF_6	Желтовато-коричневый	Ромбич.	—	—	—	—	51,59	-1857
PuF_4	Розовый	Моноклинная	1,259	1,055	0,826	7,0	1037	-1833
PuF_3	Фиолетовый	Гексаген.	0,408	—	0,724	9,32	1426	-1562,2(0 К)
PuCl_3	Изумрудно-зеленый	Гексаген.	0,738	—	0,4238	5,70	765	-960,3
PuBr_3	Зеленый	Ромбич.	1,262	0,409	0,913	6,69	681	-741,2
PuI_3	Светло-зеленый	Ромбич.	1,40	0,429	0,990	6,93	770	-541,8
PuOF	Металлич. блеск	Тетрагон.	0,570	—	—	9,76	>1635	—
PuOCl	Сине-зеленый	Тетрагон.	0,400	—	0,677	8,81	—	-927,1
PuOBr	Темно-зеленый	Тетрагон.	0,401	—	0,7556	9,07	—	-871,5
PuOI	Зеленый	Тетрагон.	0,403	—	0,9151	8,46	—	-794,2
PuS	Золотисто-бронзовый	Кубич.	0,553	—	—	10,60	2350	-364,0
$\text{Pu}_2\text{S}_3\text{-Pu}_3\text{S}_4$	Черный	Кубич.	0,845	—	—	8,41-9,28	1725	—
$\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$	Металлич. блеск	Гексаген.	0,392	—	0,676	9,95	—	—
PuP	Темно-серый	Кубич.	0,566	—	—	9,87	2600	—
PuSi	—	Ромбич.	0,5727	0,793 3	0,3847	10,15	1578	—
Pu_2Si_3	Серебристо-серый	Ромбич.	0,3816	0,105	0,409	8,77	1770	—
PuSi_2	Серебристый	Тетрагон.	0,396	—	1,372	9,08	1640	-836

Трифторид плутония – вещество меняющегося цвета, от пурпурного до чёрного, точка плавления 1425°, плотность 9,32 г/см³; PuF_3 изоморфен с LaF_3 и кристаллизуется по типу этого соединения. Он не растворим в разбавленных кислотах, однако может быть растворён в растворах четырёхвалентного церия, циркония или других ионов, образующих устойчивые комплексы с ионами фтора или в плавиковой кислоте с

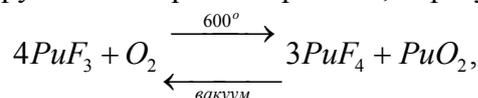
добавкой соляной кислоты, насыщенного сернистым газом. Трифторид плутония превращают в гидроксид обменным взаимодействием с едким кали или натром.

Тетрафторид плутония PuF_4 образуется при действии фтористого водорода на диоксид плутония в присутствии кислорода при 550° по реакции:



PuF_4 можно получить при обработке PuF_3 фтором при 300° или при нагреве солей плутония (III) или плутония (IV) и токе фтористого водорода. Из водных растворов четырёхвалентного плутония тетрафторид плутония осаждается плавиковой кислотой в виде розового осадка состава $2PuF_4 \cdot H_2O$. Тетрафторид плутония практически полностью соосаждается с LaF_3 . Он устойчив в кислороде при 600° .

Трифторид плутония реагирует с кислородом при 600° , образуя тетрафторид плутония:



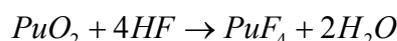
который в вакууме при температуре $900 - 1000^\circ$ разлагается с образованием PuF_3

При нагревании на воздухе до 400° тетрафторид плутония превращается в диоксид.

Фторид плутония (IV) PuF_4 получают разложением оксалата плутония



или по реакции



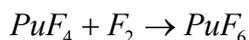
Тетрафторид плутония – вещество коричневого цвета, моноклинной сингонии. PuF_4 изоморфен с тетрафторидом циркония, гафния, тория, урана, нептуния и церия. Точка плавления 1037° , теплота образования -424 ккал·моль⁻¹. Он трудно растворим в воде, но легко растворяется в водных растворах в присутствии солей четырёхвалентного церия, трёхвалентного железа, трёхвалентного алюминия или ионов, образующих с ионами фтора устойчивые комплексы. $PuF_4 \cdot 2,5H_2O$, получаемой при осаждении четырёхвалентного плутония плавиковой кислотой, дегидратируется при нагревании до 350° в токе фтористого водорода.

Табл. 18. Кристаллическая структура и физические свойства гидридов, оксидов, сульфидов, теллуридов, фосфидов, нитридов, карбидов и силицидов плутония.

Соединение	Цвет	Точка плавления, °С	Кристаллическая структура					Плотность г/см ³
			симметрия	пространственная группа	параметры решетки, Å			
					a	b	c	
PuH_2	Черный.	—	Кубическая.	$Fm \bar{3}m$	5.395	—	—	10.40
$PuH_{2.7}$	—	—	То же.	$Fm \bar{3}m$	5.34	—	—	—
PuH_3	Черный.	—	Гексагональная.	$R\bar{6}_3/mmc$	3.78	—	6.76	9.61
PuO	—	—	Кубическая.	$Fm \bar{3}m$	4.96	—	—	13.9
Pu_2O_3	—	—	Гексагональная.	$R \bar{3}m$	3.841	—	5.958	11.47
PuO_2	От желтого-зеленого до коричневого.	~1750	Кубическая.	$Fm \bar{3}m$	5.3960	—	—	11.46
PuS	—	—	То же.	—	5.536	—	—	10.60
Pu_2S_3	—	—	»	$I 43d$	8.455	—	—	—
Pu_3S_4	—	—	Гексагональная.	$C \bar{3}m$	3.927	—	6.769	9.95
Pu_2O_2S	—	—	Кубическая.	$Fm \bar{3}m$	6.183	—	—	10.33
$PuTe$	—	—	Кубическая.	$Fm \bar{3}m$	6.183	—	—	10.33
PuN	—	—	То же.	—	4.905	—	—	14.25
PuP	—	—	»	$Fm \bar{3}m$	5.664	—	—	9.87
$PuAs$	—	—	»	$Fm \bar{3}m$	5.855	—	—	10.39
PuC	—	—	»	$Fm \bar{3}m$	4.97	—	—	13.6
Pu_2C_3	—	—	»	$I 43d$	8.129	—	—	12.70
$PuSi$	—	—	Ромбическая.	$R \bar{2}mn$	5.727	7.933	13.847	10.15
Pu_2Si_3	—	—	Гексагональная.	$R \bar{6}/mmm$	3.876	—	4.090	8.77
$PuSi_2$	—	—	Тетрагональная.	$I 4/amd$	13.967	—	13.72	9.08

PuF_4 – порошок розового цвета или коричнево-розовые кристаллы, кристаллическая структура моноклинная, $T_{пл}=1037^\circ$, $T_{кип.} 1277^\circ$; $C_p^0=116,36$ Дж/(моль·К); $\Delta H_{298}^0=-1774,0$ кДж/моль; $S_{298}^0=167,14$ Дж/(моль·К); уравнение температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм рт. ст.) = $5,58 - 10040/T$ ($700 - 1200$ К); плохо растворим в воде и органических растворителях

Оксифторид плутония PuOF был получен при плавлении трифторида плутония. Оксифторид плутония является одной из фаз при восстановлении атомарным водородом тетрафторида плутония. Гидрат плутонилфторида $PuO_2F_2 \cdot xH_2O$ – студенистое вещество белого цвета – получается при добавке к 0,25 мл 19M HF, содержащей 4,5 мг четырёхвалентного плутония и 0,21 мл метилового спирта. Известны двойные соли фторидов плутония: $KPuF_5$, $RbPuF_5$, $NaPuF_4$, NH_4PuF_5 , $KPuF_9$. Гексафторид плутония получают обработкой PuF_4 или PuO_2 фтором при 600-700°.



Фторирование PuF_4 фтором при 700-800° происходит очень быстро и является экзотермической реакцией. Образующийся PuF_6 во избежание разложения быстро удаляют из горячей зоны – вымораживают или проводят синтез в потоке фтора, который достаточно быстро выводит продукт из реакционного объёма.

PuF_6 – при низких температурах бесцветные, при комнатной температуре оранжевые кристаллы, легкокипящая жидкость, термически значительно менее стабильная и менее летучая, чем UF_6 . Пары PuF_6 окрашены подобно NO_2 , жидкость имеет тёмнокоричневый цвет. Температура плавления 50,75°, давление пара при этой температуре составляет 511 мм рт. ст., температура кипения 62,3° при атмосферном давлении. Кристаллическая структура ромбическая. Теплота сублимации $PuF_6 = 12,1$ ккал·моль⁻¹, теплота испарения = 7,4 ккал·моль⁻¹, теплота плавления = 4,71 ккал·моль⁻¹. Жидкий PuF_6 находится в недиссоциированном состоянии. $S_{298}^0 = 220,7$ Дж/(моль·К); уравнения температурной зависимости давления пара: над твердым PuF_6 $\lg p$ (мм рт. ст.) = -2095/T + 3,499 (273-324,59K), над жидким - $\lg p$ (мм рт. ст.) = -1807,5/T + 1,5340 (324,59-350,17K); сильный фторирующий агент и окислитель; бурно реагирует с водой. Крайне чувствителен к влаге; с H_2O при дневном свете может реагировать очень энергично со вспышкой с образованием PuO_2 и PuF_4 . PuF_6 , сконденсированный при -195° на лёд, при нагревании медленно гидролизуется до PuO_2F_2 . Компактный PuF_6 самопроизвольно разлагается вследствие α -излучения плутония.

Трифторид PuF_3 , трихлорид $PuCl_3$ (т. кип. 1767°) и трибромид $PuBr_3$ синтезируют взаимодействием PuO_2 с безводным HF (при 250-300°), HCl (CCl_4 или SCl_2 выше 750°) и HBr (при 800°), соответственно, а трийодид PuI_3 - взаимодействием безводного газообразного HI с металлическим плутонием при 450°.

При гидролизе гексафторида плутония образуется плутонилфторид PuO_2F_2 , кристаллическая структура которого соответствует ромбоэдрической решётке.

5.4 Хлориды плутония

Трихлорид плутония получается при действии хлорирующих агентов, таких, как четырёххлористый углерод (700-800°), пентахлорид фосфора (280°), двуххлористая сера на диоксид плутония. $PuCl_3$ может быть получен при действии газообразного хлористого водорода на оксалат трёхвалентного плутония. Безводный трихлорид плутония получают упариванием солянокислого раствора трихлорида плутония.

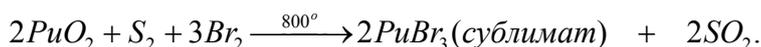
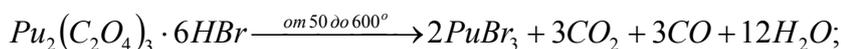
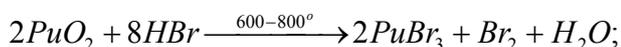
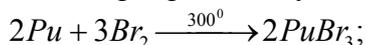
Из растворов трихлорида плутония, имеющих пурпурово-красную окраску, при выпаривании выделяется гексагидрат $PuCl_3 \cdot 6H_2O$ с температурой плавления 94-96°. Трихлорид плутония – вещество зелёного цвета. Точка плавления 760°, плотность 5,70 г/см³, теплота образования -230 ккал·моль⁻¹. Он хорошо растворяется в воде и разбавленных кислотах, с хлором не взаимодействует даже под давлением 70 атм при температуре 25-140°.

Существуют комплексные соединения четырёхвалентного плутония состава M_2PuCl_6 , где M – ионы цезия, хинолина, пиридина, тетраметил- и тетраэтиламмония.

Оксихлорид плутония $PuOCl$ получают при обработке диоксида плутония смесью газообразного хлористого водорода и водорода при 650° или нагревом $PuCl_3 \cdot H_2O$ в запаянной трубке при 600°. $PuOCl$ не растворим в воде, но растворим в разбавленных кислотах. При высоких температурах он взаимодействует с газообразным хлористым водородом с образованием $PuCl_3$.

5.5 Бромиды плутония

Трибромид плутония может быть получен по реакциям:



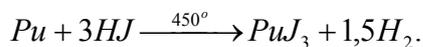
Трибромид хорошо растворяется в воде. Он летуч и может быть очищен возгонкой при 800°. $PuBr_3$ изоморфен с PuI_3 и NpI_3 , имеет ромбическую решётку. Температура плавления 681°. На влажном

воздухе он превращается в гексагидрат трибромиды плутония $\text{PuBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – вещество зелёного цвета, изоморфное с $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Дегидратируется при нагревании до 225° в токе безводного бромистого водорода до безводного трибромиды плутония.

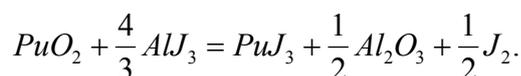
Оксибромид плутония PuOBr получают при действии на двуокись плутония при 750° смеси водорода и бромистого водорода, насыщенного парами воды. Это вещество зелёного цвета, плотность $9,07 \text{ г/см}^3$, не растворимое в воде, но растворимое в разбавленных кислотах.

5.6 Йодиды плутония

Трийодид плутония получают действием газообразного йодистого водорода на металлический плутоний при 450°



или по реакции



Трийодид плутония – вещество ярко-зелёного цвета с температурой плавления 777° .

Оксийодид плутония PuOJ получается при взаимодействии йодистого водорода с двуокисью плутония при 750° или металлического плутония с парами йода. Это вещество зелёного цвета, трудно растворимое в воде, но хорошо растворимое в разбавленной серной кислоте.

Трийодат плутония $\text{Pu}(\text{JO}_3)_3$ – вещество светлорыжевого цвета, выделяется в виде осадка из сернокислого или солянокислого раствора трёхвалентного плутония при добавлении йодата калия.

Тетрайодат плутония $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ является труднорастворимой солью, выпадающей в виде розового осадка из растворов четырёхвалентного плутония при прибавлении раствора йодата калия. Низкая растворимость тетрайодата может быть использована для определения четырёхвалентного плутония от трёхвалентного лантана. Тетрайодат плутония устойчив на воздухе, не гидроскопичен. При нагревании разлагается:



Обработкой тетрайодата плутония концентрированным раствором аммиака получают гидроокись плутония. Тетрайодат плутония легко растворим в 6%-м растворе сернистой кислоты, восстанавливаясь для трёхвалентного плутония.

Описан гидрат двойного йодата плутонила и калия $\text{PuO}_2(\text{JO}_3)_2 \cdot 6\text{KJO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

5.7 Оксиды плутония и их гидраты

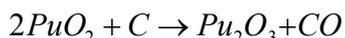
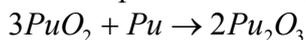
Из оксидов плутония известны PuO , Pu_2O_3 и PuO_2 . Оксидов плутония с высокой степенью окисления не получено.



Рис. 16. Диоксид плутония.

Оксид плутония PuO получен при восстановлении PuOCl парами бария при 1250° в виде фазы, характеризующейся металлическим блеском. Кристаллы PuO кубические, гранецентрированная ячейка, плотность $13,9 \text{ г/см}^3$. Одноокись плутония легко растворима в соляной кислоте.

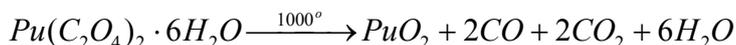
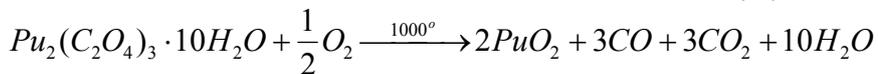
Триоксид диплутония (III) (сесквиоксид) Pu_2O_3 получают по реакциям



Pu_2O_3 – кристаллическая масса, иногда крупные гексагональные пластинки. Слабо пирофорен, может загораться при растирании или царапании крупного кристалла. β - Pu_2O_3 имеет стехиометрический состав, α - Pu_2O_3 – содержит большое количество кислорода.

Сескви-оксид Pu_2O_3 (т. пл. 2085°), синтезированный нагреванием PuO_2 и углерода в токе He при 1625°C , имеет гексагональную кристаллическую решетку ($a = 0,3841 \text{ нм}$, $c = 0,5958 \text{ нм}$, пространственная группа P3тb); $\Delta H_{\text{обр}}^\circ = -1688,6 \text{ кДж/моль}$; Pu_2O_3 , полученный восстановлением PuO_2 металлическим плутонием или гидридом плутония при 1500° , – кристаллы с кубической объемноцентрированной решеткой ($a = 1,104 \text{ нм}$, пространств. группа Ia3 , α -форма) или с кубической гранецентрированной решеткой ($a = 0,5409 \text{ нм}$, α' -форма).

Оксид плутония (IV) получают по реакциям:



Особенно реакционноспособный PuO_2 , но содержащий небольшие количества оксалата, получают разложением $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ при $130-300^\circ$. Кроме того, PuO_2 можно приготовить прокаливанием $Pu(NO_3)_4$ или пероксида плутония.

Диоксид плутония PuO_2 – оливково-зелёный порошок, чёрные блестящие кристаллы или шарики от красно-коричневого до янтарно-жёлтого цвета, образуется почти из всех солей (например, оксалата, пероксида) плутония при нагревании на воздухе или в атмосфере O_2 , при температурах $700-1000^\circ$, независимо от того, в какой степени окисления находится в этих солях плутоний. PuO_2 (плотность 11,44) образуется при прокаливании гидроокиси и перекиси плутония и его солей при $500-1000^\circ$. Плохо растворяется в кислотах, может быть переведён в раствор только в результате специальной обработки. Кристаллическая структура типа флюорита. Плотность 11,46, $T_{пл}=2400^\circ$. Уравнение температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (мм. рт. ст.) = $8,072 + \frac{29240}{T(2000-2400 \text{ К})}$. $\Delta H_{298}^0 = 1058,0$ кДж/моль. Не растворим в воде и органических растворителях. Медленно взаимодействует с горячей смесью концентрированной HNO_3 с HF .

Это устойчивое соединение (теплота образования -246 ккал·моль $^{-1}$) используется в качестве весовой формы при определении плутония. Его используют также для приготовления топлива в ядерной энергетике. Диоксид не восстанавливается водородом до металла. При действии смеси галогенводородов при повышенной температуре получают тригалиды плутония. Термическое разложение имеет место в вакууме при высокой температуре с образованием оксидов переменного состава $PuO_2 - Pu_4O_7$. При высокой температуре PuO_2 реагирует с графитом, образуя карбид; с сероводородом реакция идёт с образованием $Pu_2S_3 - Pu_3S_4$. При низких температурах взаимодействие с сероводородом приводит к образованию диплутонийдиоксидсульфида Pu_2O_2S . Диоксид плутония, полученный при слабом прокаливании, легко растворяется в горячей концентрированной серной кислоте. Диоксид, полученный при сильном прокаливании, трудно растворим в горячих концентрированных кислотах. Для перевода в раствор, его сплавляют с $KHSO_4$. PuO_2 при 700° реагирует с четырёххлористым углеродом по реакциям



однако (в отличие от диоксида урана) при 700° не взаимодействует с фосгеном.

Триоксид плутония (VI), гидрат $PuO_3 \cdot xH_2O$ ($x=0,8-1$) удобно использовать как исходный материал для получения солей $Pu(VI)$, которые иным путём очень трудно приготовить. Раствор плутония в разбавленной азотной кислоте восстанавливают гидразином до $Pu(III)$ и осаждают аммиаком светло-лиловый осадок $Pu(OH)_3$, который быстро окисляется до $Pu(OH)_4$ зелёного цвета. Мелкодисперсный осадок гидроксида плутония (IV) для удаления аммиака промывают водой до начала пептизации. Водную суспензию нагревают до 90° и пропускают через неё кислород, содержащий O_3 , до тех пор, пока окраска не станет золотисто-красной. Осадок центрифугируют, промывают водой и сушат в вакууме при 130° . $PuO_3 \cdot xH_2O$ – чешуйки золотисто-красного цвета при стоянии на воздухе вещество поглощает воду, образуя $PuO_3 \cdot H_2O$.

Перекисные соединения плутония известны только для четырёхвалентного плутония, так как пяти и шестивалентный плутоний восстанавливаются перекисью водорода до четырёхвалентного состояния. При обработке раствора соединения четырёхвалентного плутония избытком перекиси водорода образуется зелёный осадок, приблизительно соответствующий формуле $Pu(O_2)_2$. Однако при этом часть перекисных групп всегда замещена перекисными остатками. Перекись имеет две кристаллографические формы: гексагональную, изоморфную с сульфатной перекисью тория, и гранецентрированную, кубическую. Она легко растворяется в разбавленных кислотах в присутствии платиновой проволоки при нагревании. Хорошая растворимость перекиси плутония имеет место в растворах, содержащих окислители или восстановители.

Известны гидроксиды трёх- и четырёхвалентного плутония, образующиеся в виде трудно растворимых осадков из соответствующих соединений плутония при действии гидроксильных ионов.

Гидраты пероксида $PuO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2, 3$) образуются при добавлении H_2O_2 к кислым растворам соединений плутония; плохо растворимы в воде и органических растворителях; при нагревании превращается в PuO_2 . Гидроксид $Pu(OH)_4 \cdot xH_2O$ получают при действии щёлочи на растворы Pu^{4+} ; произведение растворимости $7 \cdot 10^{-56}$, растворимость при $25^\circ C$ в 1М растворе Na_2SO_4 (рН 6,2) 5,9 мг/мл, в 1 М растворе Na_2CO_3 -1,572 мг/л, в насыщенном растворе KCl -6,92 10^{-6} моль/л.

Гидрат гидроксида плутония (III) $Pu(OH)_3 \cdot xH_2O$ выпадает из растворов трёхвалентного плутония при действии щёлочей или избытка аммиака в виде осадка светло-голубого цвета. Осадок быстро меняет окраску и превращается на воздухе в зелёный трудно растворимый гидроксид $Pu(OH)_4$. Однако в противоположность

$\text{Np}(\text{OH})_3$ гидроксид трёхвалентного плутония может быть выделен в атмосфере инертного газа. Он легко растворяется в разбавленных кислотах, образуя голубые растворы.

Гидроксид плутония (IV) $\text{Pu}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ получается из растворов четырёхвалентного плутония при действии избытка щелочей или аммиака. При осаждении из растворов нитрата и сульфата плутония образуются также в небольшой степени основные соли. Гидрат гидроксида плутония (IV) – осадок тёмнозелёного цвета, после высушивания при комнатной температуре в вакууме приобретает чёрную окраску. Высушенный при 100° гидроксид плутония легко растворим в 1н. минеральных кислотах и применяется для получения галогенидов плутония. При нагревании до высокой температуры он превращается в диоксид плутония.

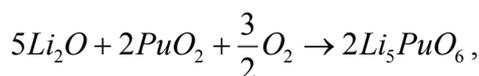
Описан полимерный (коллоидный) гидроксид плутония (V) $\text{Pu}_n(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_y$.

5.8 Плутониты и плутонаты

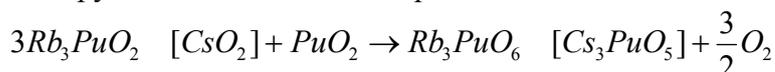
Если к нитрату шестивалентного плутония добавлять щёлочь или аммиак, то в зависимости от величины рН раствора применяемого реагента выпадают осадки разного состава. Так, при добавлении едкого натра к раствору $\text{Pu}(\text{VI})$ при рН=11,8 выпадает сероватый осадок состава $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При действии едкого кали при рН=6-8 в аналогичных условиях выпадает осадок состава $\text{K}_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – тетрагидрат плутонита калия – хорошо растворимый в кислотах. Если добавить аммиак к раствору нитрата плутония (VI), то при рН=9 выпадает тетрагидрат диплутонита аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Если к раствору шестивалентного плутония в 5 м. азотной кислоте добавить избыток свободного от карбоната аммиака, то при нагревании до 90° выделяется плутонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_7$. Существуют плутонаты магния, кальция и бария.

Существуют методы синтеза оксоплутонатов (VII) металлов. Например, оксоплутонат лития получают по реакции



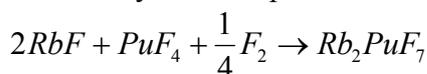
а аналогичные соединения с рубидием и цезием – по реакции



Li_5PuO_6 – кристаллическое вещество чёрно-зелёного цвета. В воде растворяется с образованием раствора зелёного цвета. Кристаллическая структура гексагональная Rb_3PuO_5 и Cs_3PuO_5 – чёрные кристаллические вещества. При нагревании выше 320° разлагаются с образованием тетраоксоплутонатов (VI).

Оксоплутонаты (VI) типа $\text{M}_6^{\text{I}}\text{PuO}_6$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$) – растворимые в воде вещества тёмно-зелёного цвета; плутонаты типа $\text{M}_3^{\text{II}}\text{PuO}_6$ и SrPuO_4 ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{Pb}$) – тёмно-коричневого цвета, нерастворимые в воде. При синтезе оксоплутонатов (V) лития и натрия, Li_3PuO_4 , Na_3PuO_4 , Li_2O (или Na_2O) и PuO_2 , взятые в стехиометрических количествах, нагревают в потоке кислорода до $700\text{-}900^\circ$ в течение 8 ч. Это – нерастворимые в воде вещества чёрного цвета.

Фтороплутонаты (V) щелочных металлов получают по реакции



Это вещества зелёного цвета очень чувствительны к влаге. Кристаллическая структура Rb_2PuF_7 – моноклинная, CsPuF_6 – гексагональная.

Известно большое число фтороплутонатов (IV) различных типов ($\text{M}_7^{\text{I}}\text{Pu}_6\text{F}_{31}$, $\text{M}^{\text{I}}\text{PuF}_5$, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{PuF}_6$, $\text{M}_4^{\text{I}}\text{PuF}_8$, $\text{M}^{\text{I}}\text{Pu}_2\text{F}_9$, $\text{M}_3^{\text{I}}\text{Pu}_3\text{F}_{13}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{PuF}_6$). Это – хорошо закристаллизованные вещества, отдельных случаях зелёные, устойчивые по отношению к веществу.

5.9 Соединения плутония с серой

Плутоний, как и все трансураниевые элементы и лантаниды, не может быть осаждён из водной среды действием сероводорода. Сульфиды плутония могут быть получены только сухим путём при нагревании диоксида плутония в атмосфере сероводорода. В зависимости от температуры получается либо чёрный оксисульфид плутония $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$ с решёткой типа La_2O_3 (гексагональная сингония), либо пурпурно-чёрная фаза, для которой пределы гомогенности заключены между составами Pu_2S_3 и Pu_3S_4 .

Моносульфид PuS (кубическая сингония) синтезируют восстановлением PuF_3 парами Ba в тигле, изготовленном из BaS , при 1250° , действием паров S на металлический плутоний (стружка) при 300° или нагреванием гидридов плутония в токе H_2S до $400\text{-}600^\circ\text{C}$. Сульфид состава $\text{Pu}_2\text{S}_3\text{-Pu}_3\text{S}_4$ получен нагреванием PuCl_3 в токе H_2S при $840\text{-}916^\circ$.

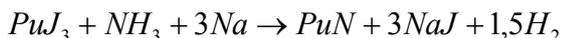
Сульфат плутония (III) $\text{Pu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в чистом виде не выделен. Получен ряд сульфатоккомплексов $\text{Me}_5\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где Me – щёлочной металл, NH_4^+ , Tl , и $\text{Me}_5\text{Pu}(\text{SO}_4)_4$, где Me – K^+ , Tl^+ .

Сульфат плутония (IV) $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получается при кристаллизации из разбавленных сернокислых водных растворов четырёхвалентного плутония после добавления метилового спирта в виде кристаллов светло-розового или красно-коричневого цвета. При нагревании он теряет воду и получается $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, который при дальнейшем нагревании переходит в основную соль. Если упаривать растворы четырёхвалентного плутония, содержащие свободную серную кислоту, а затем осторожно прокалывать полученный осадок, то можно получить светло-розовый безводный сульфат плутония $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$, растворимый в минеральных кислотах. При добавлении к раствору $\text{Pu}(\text{IV})$ сульфатов калия, рубидия, аммония образуются двойные сульфаты общей формулы $\text{Me}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, например, $\text{K}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5.10 Соединения плутония с азотом

Так как прямой синтез из элементов (например, плавление плутония под давлением азота) не даёт стехиометрического продукта, моонитрид плутония PuN получают через промежуточную стадию гидрирования. Нитрид плутония получается при действии азота на гидрид плутония при 230° , при взаимодействии гидрида плутония с аммиаком при 600° и при действии паров аммиака на металлический плутоний при 1000° или на трихлорид плутония при $800-900^\circ$.

Реакция в жидком аммиаке протекает по схеме



Нитрид плутония – хрупкое чёрное вещество, похожее на металл кубической сингонии, с гранцентрированной решёткой, плотность $14,25 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}}=2570^\circ$, $\Delta H_{298}^\circ=-318 \text{ кДж/моль}$, на воздухе в результате гидролиза поверхность вещества окрашивается в коричневый цвет, хорошо растворяется в 3 м. соляной кислоте и 3 М серной кислоте. Он медленно гидролизует на холоду и быстро при нагревании до 100° . Порошок PuN реагирует с O_2 при 200° , а при $280-300^\circ$ сгорает с образованием PuO_2 . Устойчив по отношению к жидкому натрию до 900° , к жидкому литию – до 800° . Не реагирует с Mo , W , Nb и Ta при температурах ниже 1288° . Растворимость в минеральных кислотах изменяется в ряду $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HF}$.

Нитрат плутония $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получен медленным испарением концентрированного азотнокислого раствора $\text{Pu}(\text{IV})$. Устойчив при комнатной температуре, при нагреве до $150-180^\circ$ образуется нитрат плутонила $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$. Нитрат плутония растворяется в азотной кислоте, образуя растворы зелёного цвета. Растворы нитрата плутония и нитратов щёлочных металлов в концентрированной азотной кислоте при упаривании выделяют двойные нитраты $\text{Me}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$, где $\text{Me}^+=\text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Th}^+, \text{C}_9\text{H}_7\text{NH}^+, \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+, \text{NH}_4^+$.

Нитрат плутонила $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получен упариванием азотнокислого раствора плутонила над фосфорным ангидридом при комнатной температуре. Это вещество, кристаллизуется в виде тонких прямоугольных пластинок розового или коричневого цвета, в зависимости от величины кристаллов, при осторожном нагревании плавится при 140° , хорошо растворимо в воде, спирте, азотной кислоте, не растворим в хлороформе, гидроскопичен. Этиловый эфир и нитрометан экстрагируют плутонилнитрат из водных растворов, насыщенных нитратом аммония.

5.11 Соединения плутония с фосфором и мышьяком

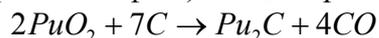
Известен монофосфид PuP , который образуется при взаимодействии плутония с парами P при $650-805^\circ$. При взаимодействии фосфорной кислоты с сернокислым раствором трёхвалентного плутония при температуре 75° выпадает светло-пурпурный $\text{PuPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ гексагональной сингонии с плотностью $6,04 \text{ г/см}^3$.

К трудно растворимым соединениям плутония относится двузамещённый фосфат плутония $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – белый студенистый осадок, получающийся при добавлении фосфорной кислоты к кислым растворам четырёхвалентного плутония. Фосфат плутония $\text{Pu}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ изоморфен с $\text{Ce}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, при нагреве до 110° в присутствии азотной и фосфорной кислот переходит в $\text{Pu}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Арсенид плутония PuAs имеет кубическую гранцентрированную решётку. При добавлении к солянокислому раствору четырёх валентного плутония фениларсоновой кислоты образуется белый осадок гидрата дефиниларсоната плутония $\text{Pu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

5.12 Соединения плутония с углеродом и кремнием

В системе $\text{Pu}-\text{C}$ найдены следующие соединения: Pu_3C_2 (нестехиометрическая ξ -фаза, PuC (стехиометрическая фаза), Pu_2C_3 (стехиометрическая фаза) PuC_2 . Карбиды получают по реакции



Карбиды плутония в компактной форме – блестящие, как металл, вещества, в тонкоизмельчённом состоянии – порошки светло-серого цвета, решётка кубическая: PuC – гранцентрированная решётка и Pu_2C_3

– объёмцентрированная решётка. Карбонаты плутония (IV) и (VI) образуется в виде коричневого осадка при добавлении соды к разбавленному азотнокислому раствору. Pu_3C_2 (ζ -фаза) перитектически разлагается при $558\text{-}575^\circ$ на ϵ -Pu и PuC. PuC - кристаллическая структура типа NaCl с областью гомогенности от $\text{PuC}_{0,83}$ до $\text{PuC}_{0,92}$ (400°). Перитектически разлагается при 1654° . На воздухе при $200\text{-}300^\circ$ окисляется, в кислороде при 400° горит с ярким свечением. Pu_2C_3 имеет очень узкую область гомогенности; кристаллическая структура кубическая объёмно-центрированная типа Th_3P_4 , плотность 12,7, перитектически разлагается при 2050° .

Оксалат плутония (III) $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_6)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – вещество ярко-зелёного цвета, осаждается из слабокислых растворов солей трёхвалентного плутония при добавлении щавелевой кислоты. При нагревании до 225° превращается в безводную соль $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. При нагревании до 400° происходит разложение оксалата плутония по реакции



Из растворов четырёхвалентного плутония в разбавленной азотной кислоте щавелевой кислотой осаждается шестиводный оксалат плутония (IV) $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, жёлтовато-зелёного цвета, изоморфный с $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При добавлении раствора ацетата натрия к раствору, полученному при растворении плутоната аммония в азотной кислоте, медленно осаждаются кристаллы натрийплутонилтриацетата $\text{NaPuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ светло-розового цвета (кубическая сингония), по форме похожие на кристаллы уранилацетата натрия.

Силициды плутония моносилицид PuSi, сексвисилицид Pu_2Si_3 и дисилицид PuSi_2 синтезируют взаимодействием PuO_2 , PuF_3 или металлического плутония соответственно с SiC, Si и CaSi_2 при высоких температурах. Дисилицид плутония образуется при нагревании в вакууме трифторида плутония с дисилицидом кальция при молярном отношении 10:3. Дисилицид плутония – вещество серебристого цвета с металлическим блеском, тетрагональной сингонии с размерами элементарной ячейки, плотность $9,08 \text{ г/см}^3$.

5.13 Соединения плутония с некоторыми металлами

При действии раствора ферроцианида калия $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ на солянокислый раствор трёхвалентного плутония образуется светлосиний труднорастворимый осадок – гидрат ферроцианида плутония (III) $\text{HPuFe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KPuFe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Если осаждение провести феррицианидом калия $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, то выпадает чёрный осадок гидрата феррицианида плутония (III) $\text{PuFe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Из солянокислых растворов четырёхвалентного плутония можно осадить гидрат ферроцианида плутония (IV) $\text{PuFe}(\text{CN})_6 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ – осадок чёрного цвета, обладающий сравнительно высокой растворимостью и пятнадцативодный феррицианид плутония (IV) $\text{Pu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ – осадок коричневого цвета.

Гидрат оксихромата плутония (IV) $\text{PuO}(\text{CrO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получается при действии бихромата натрия на азотнокислый раствор четырёхвалентного плутония; выпадает в виде осадка оранжевого цвета, хорошо растворимого в 10М растворе азотной кислоты.

Молибдат плутония (IV) $\text{Pu}(\text{MoO}_4)_2$ был получен при добавлении избытка раствора молибдата аммония к раствору нитрата четырёхвалентного плутония при pH от 2 до 4.

6. ПЛУТОНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

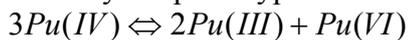
6.1 Диспропорционирование и гидролиз

Плутоний в водных растворах может находиться в следующих валентных состояниях: 3^+ , 4^+ , 5^+ , 6^+ и 7^+ . Все эти состояния могут существовать одновременно в равновесии, создавая весьма сложную систему.

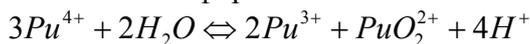
Промежуточные ступени окисления плутония — Pu(IV) и Pu(V) склонны вступать в водных растворах в реакции диспропорционирования. Диспропорционирование нежелательно, если требуется сохранить плутоний в строго определенной валентной форме. Стабилизация растворов Pu(IV) и Pu(V) осуществляется подбором концентрации ионов водорода или концентрации подходящего комплексообразующего аниона. С другой стороны, реакции окисления и восстановления, связанные с превращением простого иона в окси-ион (например, Pu^{3+} в PuO_2^{2+}) или обратно, во многих случаях определяются скоростями диспропорционирования промежуточных форм - Pu^{4+} и PuO_2^+ . Диспропорционирование способствует более быстрому и полному превращению плутония из одного валентного состояния в другое.

В условиях достаточно высокой концентрации водородных ионов и пренебрежимо малого комплексообразования с анионами плутоний находится в растворе в виде гидратированных ионов $Pu(H_2O)_8^{3+}$, $Pu(H_2O)_8^{4+}$, $PuO_2(H_2O)_6^+$, $PuO_2(H_2O)_6^{2+}$. Гидратированные ионы плутония в больших концентрациях придают растворам специфическую окраску: Pu^{3+} - сине-фиолетовую, Pu^{4+} - желто-коричневую, PuO_2^+ - слабо-розовую, PuO_2^{2+} - розово-оранжевую.

В кислых водных растворах плутоний существует в виде ионов Pu^{3+} для водного раствора $\Delta^0_{обр} = -591,2$ кДж/моль, Pu^{4+} $\Delta^0_{обр} = -541,3$ кДж/моль, PuO_2^+ $\Delta^0_{обр} = -923,8$ кДж / моль, PuO_2^{2+} $\Delta^0_{обр} = -819,6$ кДж/моль. Ионы Pu^{4+} и PuO_2^+ в водных растворах диспропорционируют. Равновесия в системе Pu(III)-Pu(IV)-Pu(VI) выражаются суммарным уравнением

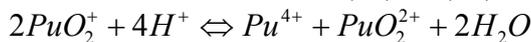


или в ионной форме

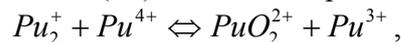


С увеличением концентрации ионов водорода и комплексообразующих анионов равновесие сдвигается влево и диспропорционирование Pu(IV) уменьшается. В аналитической практике широко используется стабилизация плутония IV в концентрированных растворах HNO_3 и H_2SO_4

Равновесия в системе Pu(III)-Pu(IV)-Pu(V)-Pu(VI) состоят из двух стадий. Реакция



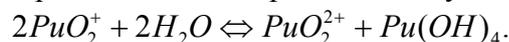
является единственно возможной в начальный момент времени. Однако Pu(IV) не сразу накапливается в растворе. С появлением небольших количеств Pu(IV) наиболее вероятной становится реакция



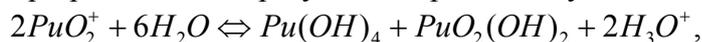
которая протекает без образования или разрыва связей Pu-O. С появлением Pu(III) начинает доминировать реакция



Устойчивость пятивалентного плутония возрастает с уменьшением кислотности. В условиях низкой кислотности (рН 3,5-6) Pu(V) находится в равновесии с гидроксидом плутония (IV):



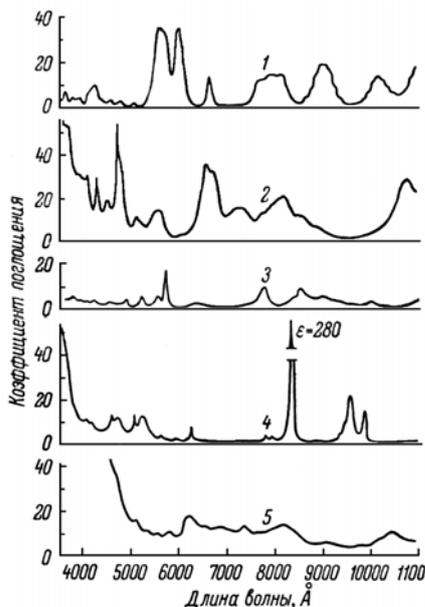
При рН более 6 образуется гидроксид плутонила



и пятивалентный плутоний перестаёт существовать в заметных количествах. Увеличение температуры понижает устойчивость Pu(V).

Склонность ионов плутония к диспропорционированию и комплексообразованию уменьшается в ряду $Pu^{4+} > Pu^{3+} > PuO_2^{2+} > PuO_2^+$. Pu(IV) можно получить окислением Pu(III) в кислых растворах ионами $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , VO_3^- , BiO_3^- и Ce^{4+} , а также при восстановлении Pu(VI) ионами Fe^{2+} , J^- , $C_2O_4^{2-}$. Pu(IV) образует полимерные цепи даже в кислых растворах, скорость полимеризации определяется концентрацией кислоты и плутония, присутствием других ионов и температурой. Pu(VI) можно получить окислением Pu(III) или Pu(IV) в растворах HNO_3 ионами Ag^{2+} , BiO_3^- , MnO_4^- или $Cr_3O_7^{2-}$ в разбавленной $HClO_4$, а также действием O_3 , Ce^{4+} .

Трёхвалентный плутоний в водных растворах существует в виде иона Pu^{3+} . Водные растворы соляной и хлорной кислот, содержащие Pu^{3+} , имеют глубокую голубую окраску, при искусственном освещении - фиолетовую.



Водные растворы соляной и хлорной кислот, содержащие Pu^{IV} имеют светло-желтую окраску с рыжеватым оттенком. Пятивалентный плутоний в водных растворах находится в виде иона PuO_2^{2+} . Водные растворы соляной, азотной и хлорной кислот, в которых имеются ионы PuO_2^{2+} , бесцветны, однако концентрированные растворы имеют ярко-фиолетовую окраску. Шестивалентный плутоний в водных растворах существует в виде иона плутонила PuO_2^{2+} в соляной кислоте имеют жёлтый цвет, а в азотной и хлорной кислотах – оранжевый с розовым оттенком.

Рис. 17. Спектры поглощения гидратированных ионов плутония в разных степенях окисления: 1 – плутоний (III); 2 - плутоний (I); 3 – плутоний (V); 4 - плутоний (VI); 5 - плутоний (IV), находящийся в коллоидном состоянии.

На **Рис. 17** приведены спектры поглощения плутония (III), плутония (IV), плутония (V) в 0,5 М растворе HCl и $Pu(VI)$ в 0,5М растворе HNO_3 . Для плутония (VI), находящегося в коллоидном состоянии, приведены кривые поглощения. Сравнение спектров показывает, что для всех степеней валентности плутония имеется ряд узких полос, напоминающих полосы в спектрах РЗЭ. В **Табл. 19** приведены аналитически важные полосы поглощения ионов плутония. Спектры поглощения этих ионов достаточно сильно различаются и имеют ряд неперекрывающихся полос, что даёт возможность их использования в аналитической практике для качественного и количественного определения плутония в различных степенях валентности.

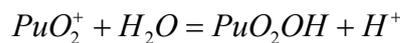
Отметим, что актинидные ионы образуют более прочные комплексы, чем соответствующие ионы лантанидов.

Раствор	Длина волны, Å	Молярный коэффициент поглощения			
		Pu (III)	Pu (IV)	Pu (V)	Pu (VI)
Pu (III) в 1 м. $HClO_4$	9000	19.30	4.00	5.16	0.52
	6650	14.65	30.90	0.43	0.55
	6030	35.40	0.96	0.60	1.20
	6000	35.30	0.91	0.50	1.35
	5600	36.10	11.64	3.62	2.50
Pu (IV) в 0.5 м. HCl	8150	14.63	19.61	1.55	2.30
	7300	1.35	14.60	1.03	0.50
	7000	0.75	10.88	0.44	0.25
	6550	3.10	34.40	1.15	0.90
Pu (V) в 0.5 м. HCl	4700	3.46	49.60	1.82	11.25
	7750	12.40	11.90	9.87	2.90
Pu (VI) в 0.1 м. $HClO_4$	5690	34.30	5.60	17.10	1.75
	9830	3.15	1.76	1.18	8.90
Pu (VI) в 0.1 м. $HClO_4$	9530	1.20	0.40	1.76	19.10
	8330	5.25	15.50	4.00	~300

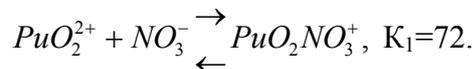
Табл. 19. Аналитически важные полосы поглощения ионов плутония.

Химические свойства трёхвалентного плутония сходны со свойствами редких элементов. При $pH < 7$ трёхвалентный плутоний не претерпевает заметного гидролиза. В сильнощелочных растворах практически полностью осаждается гидроокись $Pu(OH)_3$. В водных растворах четырёхвалентный плутоний может диспропорционировать на плутоний (VI) и плутоний (III). В водных растворах с

концентрацией кислоты выше 0,3М плутоний (IV) не гидролизует. Гидролиз PuO_2^{2+} можно представить реакцией:



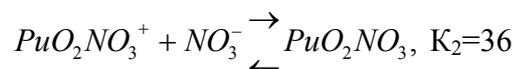
Ионы PuO_2^{2+} обладают малой склонностью к комплексообразованию. Диспропорционирование плутония (V) на плутоний (IV) и плутоний (VI) наблюдается при значении $pH=7$ и концентрации плутония 1,8 г/л. Гидролиз шестивалентного плутония – сложный процесс. Для 0,007-0,01М растворов нитрата плутонила константа равновесия реакции образования первого нитратного комплекса плутонила



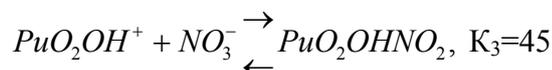
и константа гидролиза



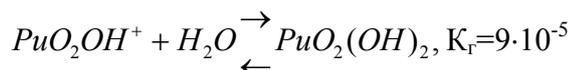
Для 0,008-0,001М растворов нитратов плутонила реакция образования второго комплекса:

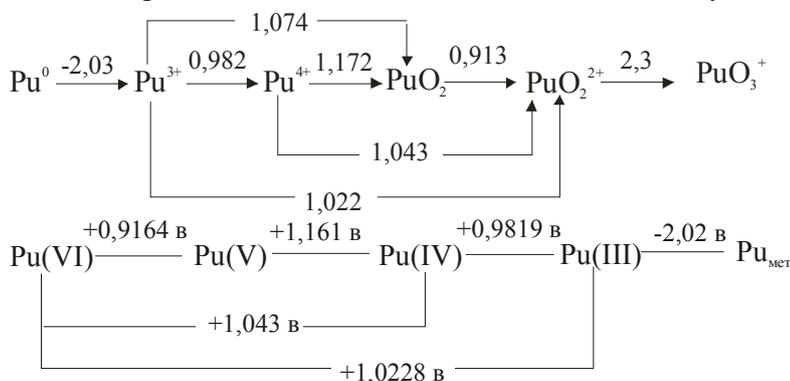


Для гидрооксонитратного комплекса (концентрация 0,008-0,01 М)



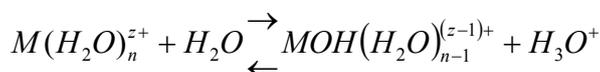
Для реакции





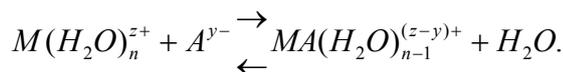
Потенциалы пар гидратированных ионов плутония настолько близки между собой, что при определенных условиях протекают реакции самоокисления и самовосстановления (диспропорционирования) четырехвалентного и пятивалентного плутония. В результате этих процессов может быть достигнуто равновесие ионов всех степеней окисления.

При уменьшении кислотности ниже некоторого предела происходит процесс гидролиза, который заключается в переносе протона (H⁺) от координированной молекулы воды к молекуле воды, расположенной во внешней сфере. При этом образуются гидроксигидратные соединения. Первая стадия гидролиза может быть выражена уравнением:



где M - Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂⁺ и PuO₂²⁺.

Механизм образования комплексных соединений с анионами носит иной характер и сводится к вытеснению молекул воды из внутренней сферы центрального иона комплексообразующими анионами:

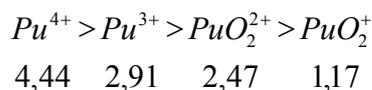


Явления гидратации, гидролиза и комплексообразования редко наблюдаются в чистом виде. В зависимости от роли каждого из этих процессов в растворах могут присутствовать смешанные комплексы переменного состава. Гидролиз и комплексообразование ионов плутония зависят от величины ионного потенциала:

$$\varphi = \frac{Z}{r},$$

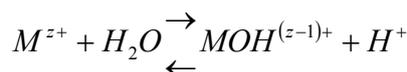
где Z- заряд иона; r - радиус иона.

Ионные потенциалы и, соответственно, склонность к гидролизу и комплексообразованию уменьшаются в ряду:



Реакции гидролиза ионов плутония разных степеней окисления довольно разнообразны. Реакции с участием Pu(III) и Pu(V) дают только мономерные продукты. Для Pu(VI) и, в гораздо большей степени, для Pu(IV) в зависимости от условий характерны также реакции полимеризации.

Первая степень мономерного гидролиза упрощенно записывается в виде равенства



с концентрационной константой

$$K_1^c = \frac{[MOH^{(z-1)+}] \cdot [H^+]}{[M^{z+}]}$$

Подобным образом могут быть выражены константы для второй и последующих степеней гидролиза. Общая константа связана с константами отдельных ступеней равенством:

$$K_{общ}^c = K_1^c \cdot K_2^c \dots K_n^c.$$

6.2 Комплексообразование

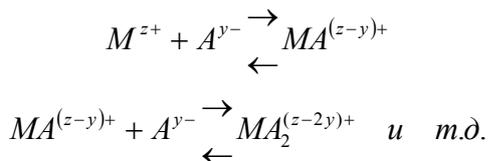
Комплексообразование существенно влияет на поведение ионов плутония различных валентностей в процессе химического выделения и определения этого элемента. Оно может стимулировать или замедлять

реакции окисления и восстановления. Подбором комплексообразующих анионов решаются химико-аналитические задачи осадительной, экстракционной и ионообменной очистки плутония. Велико значение комплексных соединений для тетраметрического определения плутония в присутствии мешающих элементов.

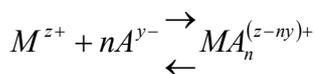
Относительная тенденция к комплексообразованию определяется размерами ионов и их зарядами. Устойчивость комплекса, образующегося с данным анионом, для ионов актинидов падает в следующем порядке: $M^{4+} > MO^{2+} > M^{3+} > MO_2^{2+} > MO_2^+$, т.е. в порядке уменьшения ионного потенциала ϕ . На комплексообразование влияют размеры, заряд и структура катиона. Тенденция к комплексообразованию усиливается с увеличением поляризующего действия ионов, т.е. с увеличением их заряда Z и уменьшения радиуса r . Способность анионов к комплексообразованию с ионами актинидов убывает для однозарядных анионов – фторид > нитрат > хлорид > перхлорат; для двухзарядных анионов карбонат > оксалат > сульфат. Большое число комплексных ионов образуется с органическими веществами.

Плутоний (III) не имеет сильной склонности к комплексообразованию подобно трёхзарядным ионам редких земель. Чем больше заряд аниона, тем сильнее тенденция к комплексообразованию. В растворах плутония (IV) имеет место следующий порядок влияния анионов на изменения спектров поглощения плутония: $ClO_4^- < Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-}$. Четырёхвалентный ион плутония по сравнению с другими ионами плутония более всего склонен к комплексообразованию благодаря большому заряду и меньшему радиусу. В соляной кислоте образование комплексов происходит при увеличении хлорида и ионной силы раствора. По сравнению с ионами хлора нитратные ионы обладают большей склонностью к образованию сложных ионов с Pu^{4+} ($PuNO_3^{3+}$, $Pu(NO_3)_2^{2+}$ и $Pu(NO_3)^{3+}$). По мере увеличения концентрации азотной кислоты образуются различные ионы от $PuNO_3^{3+}$ до $Pu(NO_3)_6^{2-}$. Pu^{4+} образует фторидные (PuF_3^+), ацетатные и карбонатные комплексы, а также комплексы с сульфат ионами ($PuSO_4^{2+}$, $Pu(SO_4)_2$ и $Pu(SO_4)_3^{2-}$). Известно существование прочных сульфитных комплексов. При растворении оксалата плутония в оксалате калия образуются комплексы $PuC_2O_4^{2+}$, $Pu(C_2O_4)_2$, и $Pu(C_2O_4)_3^{2-}$. Оксалат плутония (IV) относится к числу труднорастворимых соединений, резкое повышение его растворимости в избытке осадителя является результатом комплексообразования. Известны оксалатные комплексы $(NH_4)_6[Pu(C_2O_4)_5]$ и $Na_4[Pu(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$, фосфатные комплексы, смешанные карбонатно-оксалатные соединения $(Na_4[Pu(CO_3)_2(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$, $K_6[Pu(CO_3)_3(C_2O_4)_2] \cdot H_2O$ и др), аммонийно-карбонатные соединения $((NH_4)_4[Pu(CO_3)_4] \cdot nH_2O$ и $(NH_4)_6[Pu(CO_3)_5] \cdot nH_2O$, $(NH_4)_8[Pu(CO_3)_6] \cdot nH_2O$), пероксидные комплексы $[Pu-O-O-Pu-OH]^{5+}$, комплексы с ацетилацетоном ($Pu(AcAc)^{3+}$ и др.). Для одновалентных и многовалентных анионов на комплексообразование с плутонием (IV) существенное влияние оказывает размер, заряд и структура иона. Расположение одновалентных анионов в порядке убывания склонности к взаимодействию с ионами водорода $F^- > NO_3^- > Cl^- > ClO_4^-$ соответствует порядку убывания склонности к образованию комплексных ионов с плутонием (IV). Для двухвалентных анионов существует порядок: $CO_3^{2-} > SO_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} . Ион оксалата является более сильным комплексообразователем, чем ион сульфата.

В упрощённом виде последовательные реакции образования комплексов выражаются уравнениями:



или в общем виде

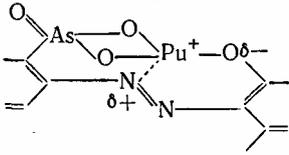


Устойчивость этих комплексов характеризуется константами прямой и обратной реакции.

Комплексообразующие адденды располагаются в следующий ряд по прочности образуемых с $Pu(III)$ комплексных соединений: $C_4H_4O_6^{2-} > C_6H_5O_7^{3-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$. Указанные анионы образуют с $Pu(III)$ гораздо менее устойчивые комплексы по сравнению с $Pu(IV)$, $U(IV)$, $Th(IV)$, $Np(IV)$. Это явление довольно широко используется при отделении плутония от мешающих элементов методами экстракции и ионного обмена. Достаточно активно комплексообразование плутония (IV) идёт в нитратных растворах. При этом в зависимости от концентрации нитрат-ионов образуется ряд комплексов вплоть до $Pu(NO_3)_6^{2-}$. В 1-4М HNO_3 доминирует комплекс $Pu(NO_3)_4$, а при больших концентрациях кислоты образуются $HPu(NO_3)_5$ и $H_2Pu(NO_3)_6$. Существование таких соединений подтверждается выделением комплексных солей типа $R_2Pu(NO_3)_6$, где $R - K^+$, Pb^+ , Tl^+ , пиридин, тетраэтиламин. Гексанитратные комплексы плутония (IV) более устойчивы, чем комплексы нептуния (IV). Ацетатные комплексы (максимальное число аддендов равно 5) свидетельствуют о склонности $Pu(IV)$ к образованию отрицательно заряженных ионов. С перекисью водорода $Pu(IV)$ образует два растворимых комплекса. Низший, коричневый комплекс $[Pu-O-O-Pu-OH]^{5+}$ образуется при малых концентрациях H_2O_2 и содержит два атома плутония на одну перекисную группу. С увеличением

И.Н. Бекман ПЛУТОНИЙ Учебное пособие Глава 6 <http://profbeckman.narod.ru/Pluton.htm>
концентрации H_2O_2 появляется красное окрашивание, обусловленное образованием комплекса с двумя перекисными группами на два атома плутония $[\text{HO}-\text{Pu}-\text{O}-\text{O}-\text{Pu}-\text{O}-\text{OH}]^{4+}$.

Особое место занимают внутренние комплексы ионов плутония с окрашенными органическими реагентами, используемыми для спектрометрического определения микрограммовых количеств элемента. К этим реагентам относятся азокрасители класса арсеназо и торона. Комплексообразование ионов Pu(IV) с функциональной группировкой имеет вид:



При этом образуются два шестичленных цикла, обладающие почти ароматическими свойствами и высокой прочностью. Резкое углубление окраски вызывается наведением на хромофорный центр молекулы (группа $-\text{N}=\text{N}-$) положительного заряда и наведением некоторого отрицательного заряда на остаток оксигруппы нафталинового ядра реагента. Из всех ионов плутония наиболее прочные комплексы в кислых средах даёт Pu(IV) . Комплекс плутония с арсеназо I относительно непрочен, но окраска его резко отличается от окраски реагента, что позволяет использовать арсеназо I в качестве металлоиндикатора при комплексонометрическом определении плутония. Анионы одноосновных кислот имеют следующую склонность к образованию комплексных соединений с Pu(IV) : $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$, а анионы двух- и более основных кислот: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$.

Ионы плутония (V), PuO_2^+ , обладают наименьшей склонностью к комплексообразованию по сравнению с ионами плутония, находящимися в других степенях окисления. В оксалатных растворах образуются комплексы $[\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4]^-$ и $[\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$, которые образуются при pH 3-5. Получены комплексы с этилендиаминтетраацетатом (ЭДТА), комплексоном III. Комплексообразование плутония (VI) изучено плохо. В соляной кислоте возможно образование двух хлоридных комплексов (например, PuO_2Cl^+). PuO_2^{2+} образует комплексы HSO_4^- и SO_4^{2-} , а также комплексы $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)^{3-}$, этилендиаминтетраацетатные и соединения типа $\text{K}_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$, $(\text{NH}_4)_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$, $(\text{NH}_4)_4[\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, и др.

Склонность ионов плутония к реакциям гидролиза и комплексообразования уменьшается в ряду $\text{Pu}^{4+} > \text{Pu}^{3+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^+$ в соответствии со значениями ионных потенциалов. Влияние величины ионного потенциала не проявляется, однако, столь отчетливо при рассмотрении одинаково заряженных ионов элементов - ближайших соседей плутония по актинидному ряду. Увеличение порядкового номера в ряду U-Np-Pu и связанное с этим уменьшение радиусов ионов не приводит к столь значительному повышению прочности комплексных соединений, которое позволило бы построить методы разделения этих элементов, находящихся в одном валентном состоянии. Между тем отличия свойств комплексов элементов близкого химического поведения проявляются гораздо сильнее, если они присутствуют в разных валентных формах. В связи с этим первостепенное значение приобретают приемы окисления и восстановления, которые позволяют получать такие валентные комбинации, при которых прочность комплексов плутония будет значительно отличаться от прочности комплексов мешающих элементов.

6.3 Окисление и восстановление

Близость потенциалов пар ионов плутония, склонность Pu(IV) и Pu(V) вступать в реакции диспропорционирования осложняют получение плутония в строго определённом валентном состоянии. Превращения $\text{Pu}^{3+} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+}$ и $\text{PuO}_2^+ \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+}$ не связаны с разрушением или возникновением связи $\text{Pu}-\text{O}$ и поэтому являются легко обратимыми. Напротив, перевод плутония из низшей валентной формы Pu(III) в высшую - Pu(VI) и обратно, а также превращения $\text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+}$, $\text{Pu}^{4+} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+$ и $\text{Pu}^{3+} \rightleftharpoons \text{PuO}_2^+$, протекающие с отрывом или присоединением кислорода, осуществляются с трудом.

Решение вопроса о том, преобладает ли прямое окисление (восстановление) или доминирующим является путь через диспропорционирование, зависит от конкретных условий процесса: концентрации плутония и реагента, кислотности раствора, комплексообразования как ионов плутония, так и ионов-передатчиков электронов. При высоких концентрациях плутония велика вероятность диспропорционирования. В сильноокислых средах и в присутствии комплексообразующих анионов происходит стабилизация Pu(IV) , и, наоборот, понижается устойчивость Pu(V) . Немаловажное значение имеет комплексообразование иона реагента с анионом среды. Так, восстановление плутония (IV) железом (II) или оловом (II) ускоряется в присутствии ионов хлора.

Реакции $\text{Pu(IV)} \rightleftharpoons \text{Pu(III)}$ легко обратимы. Переведение плутония из четырехвалентного в трехвалентное состояние не составляет особого труда. Обратная реакция может осложняться либо диспропорционированием Pu(IV) , либо более глубоким окислением. Окислители MnO_4^- , VO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BiO_3^- и Ce^{4+} в кислой среде быстро переводят плутоний из трех- в четырехвалентное состояние. Реакции окисления

до высших валентных состояний протекают гораздо медленнее, особенно при комнатной температуре. Это обстоятельство позволяет использовать некоторые из указанных окислителей (VO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , Ce^{4+}) для оксидиметрического титрования Pu(III) до Pu(IV). Реакции $\text{Pu(VI)} \leftrightarrow \text{Pu(V)}$ не имеют большого практического значения. Окисление Pu(V) в Pu(VI) произвести весьма просто, обратная реакция требует ряда предосторожностей из-за неустойчивости пентавалентного плутония в сильноокислых и нейтральных растворах. Окисление Pu(V) в Pu(VI) может быть выполнено любым реагентом, применяемым для окисления Pu(III) в Pu(IV). В процессе окисления Pu(III) и Pu(IV) до Pu(VI) промежуточный пентавалентный плутоний быстро превращается в Pu(VI). Реакции $\text{Pu(VI)} \leftrightarrow \text{Pu(IV)}$ и $\text{Pu(VI)} \leftrightarrow \text{Pu(III)}$ сопровождаются разрывом или образованием связей Pu-O, поэтому для их осуществления необходимы сильные восстановители и окислители. Таким окислителями являются двухвалентное серебро, ионы персульфата $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, пентавалентный висмут, перманганат и диоксид марганца, четырёхвалентный церий, озон, бромат ион, диоксид свинца, гипохлорит и др. Восстановителями могут быть двухвалентное железо, ферроцианид, гидросиламин, гидразин, формальдегидсульфоксилат натрия (ронгалит), йодистый калий, оксалат-ионы, двухвалентное олово, четырёхвалентный уран, трёхвалентный ванадий, цинк и др.

Исследуемые растворы иногда содержат смесь валентных форм плутония. Можно довольно легко получить растворы, в которых он будет находиться в высшем - Pu(VI) - или в низшем - Pu(III) — окисленных состояниях. Промежуточные формы Pu(IV) и Pu(V) получают двухстадийной обработкой растворов. Плутоний (V) можно получить путем окисления всего плутония в Pu(VI) и восстановлением его при строго определенных значениях pH до Pu(V). Аналогично получают Pu(IV), восстанавливая весь плутоний до Pu(III) и окисляя последний до Pu(IV). Однако известны реагенты, например азотистая кислота или ее соли, которые переводят все валентные состояния в форму Pu(IV) восстановлением его при строго определенных значениях pH до Pu(V). Весьма распространен метод приготовления растворов Pu(IV), основанный на восстановлении всего плутония любым подходящим восстановителем и осаждении гидроксида Pu(III). Растворяя Pu(OH)_3 в концентрированной HNO_3 при нагревании, получают раствор нитрата плутония (IV).

Существуют и электролитические методы окисления и восстановления, которые удобны тем, что позволяют получать плутоний в определённом валентном состоянии без добавления посторонних веществ.

6.4 Авторадиолиз

Под влиянием α -излучения плутония в растворах могут происходить процессы окисления и восстановления. Вероятность непосредственного взаимодействия α -частиц, испускаемых плутонием, с ионами плутония весьма мала, т.к. количество молекул воды по сравнению с числом ионов плутония во много раз больше. Так, 2 мг ^{239}Pu с $T=24360$ лет генерирует 140000000 α -частиц в 1 мин. Энергия α -частиц расходуется на ионизацию, возбуждение и диссоциацию молекул воды. Под действием α -излучения вода разлагается с образованием H_2 и H_2O_2 , а также небольшого числа радикалов H и OH. Атомы водорода и перекись водорода могут действовать в качестве восстановителей, а свободные радикалы HO, HO_2 и H_2O_2 - как окислители. Наряду с восстановлением плутония продуктами радиолиза восстановителями могут быть продукты радиолиза растворённых веществ.

Уменьшение средней валентности происходит на 0,003-0,2 единицы в сутки в умеренно кислых растворах, но становится большим в щелочных растворах. В растворах шестивалентного плутония с кислотностью ниже 0,2M, в основном образуется пентавалентный плутоний, а при более высоких концентрациях кислоты - четырёхвалентный плутоний. При длительном стоянии образуется трёхвалентный плутоний. В азотнокислом растворе плутония VI в начале процесса восстановления появляется только плутоний V, причём скорость восстановления плутония VI остаётся постоянной в течение 15-25 суток, а затем постепенно замедляется. Через 15-25 суток начинает появляться плутоний IV в виде коллоидного раствора, в то же время скорость накопления плутония V достигает максимума и, наконец, начинает убывать. Четырёхвалентный плутоний появляется тем раньше, чем выше концентрация ионов NO_3^- . Выход продуктов восстановления плутония VI находится в пределах от 4 до 6,5 экв. на 100 эВ.

Отметим, что под действием α -излучения уран окисляется, а плутоний восстанавливается. Оба процесса вызываются образующейся перекисью водорода.

7. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПЛУТОНИЯ

Получение ^{239}Pu в реакторах связано с рядом неизбежных процессов образования других изотопов плутония и трансурановых элементов, а также разнообразных продуктов деления. Это обстоятельство оказывает влияние на качество плутония и выдвигает сложные проблемы технологического выделения плутония и анализа препаратов различного изотопного состава.

7.1 Очистка плутония

Особенностью препаратов плутония является необходимость их очистки после длительного срока хранения.

Выделение и очистку изотопов плутония осуществляют преимущественно экстракционными и сорбционными методами. Для промышленного производства ^{239}Pu используют пьюрекс-процесс, основанный на экстракции трибутилфосфатом в лёгком разбавителе. В первом цикле осуществляют совместную очистку Pu и U от продуктов деления, а затем их разделение. Во втором и третьем циклах плутоний подвергают дальнейшей очистке и концентрированию. Металлический плутоний получают восстановлением PuF_4 или PuCl_3 кальцием или магнием.

При выделении и очистке плутония широко используются различия в химическом поведении его отдельных окислительных состояний, а так же то, что плутоний легче, чем уран и нептуний восстанавливается до 4-валентного и труднее окисляется до 6-валентного состояния. Поэтому обычно при выделении плутония проводят ряд окислительно-восстановительных циклов, в ходе которых плутоний соосаждается с каким-либо носителем, после чего осаждение повторяется, но плутоний, переведенный в другое окислительное состояние, уже не захватывается осадком. Примером может служить лантанофторидный цикл, когда Pu^{IV} , получающийся путем восстановления с SO_2 (причем уран остается шестивалентным), соосаждается с фторидом лантана. После окисления плутония до шестивалентного состояния вновь осаждается LaF_3 ; плутоний остается в растворе.

7.1.1 Отделение осаждением неорганическими и органическими реагентами

Поведение веществ при индикаторных концентрациях существенно отличается от их поведения при весовых количествах. Для количественного выделения макроколичеств плутония основным критерием является малая растворимость выделяемого соединения. В индикаторных концентрациях плутоний обычно не способен образовывать твёрдую фазу и для его выделения в раствор приходится вводить носитель, с которым и происходит соосаждение плутония. Осаждение весовых количеств применяют в качестве арбитражных и прецизионных методов, а соосаждение используется для концентрирования плутония и очистки его растворов.

Под соосаждением понимают процесс переноса микроколичеств вещества из раствора в твёрдую фазу. Микрокомпонент (в нашем случае плутоний) может соосаждаться по двум различным механизмам. По первому механизму происходит выделение кристаллических осадков, при котором микрокомпонент входит в кристаллическую решетку и распределяется в объеме осадка непрерывно, хотя не обязательно однородно (изоморфная, изодиморфная сокристаллизация, образование аномально-смешанных кристаллов и т. д.). Во втором случае распределение имеет поверхностно-объемный характер, регулируемый законами адсорбции (первичная, вторичная и внутренняя адсорбция). Сокристаллизация имеет место в тех случаях, когда твёрдая фаза выделяется в форме хорошо образованных кристаллов с не очень сильно развитой поверхностью, а адсорбция - в случаях захвата микрокомпонента мелкокристаллическими или аморфными осадками с сильно развитой поверхностью.

В Табл. рассматривается взаимодействие урана, тория плутония и продуктов деления с химическими реагентами, обычно применяемыми для выделения и очистки плутония из облученного урана. Поскольку на практике чаще всего приходится иметь дело с азотнокислыми растворами, то данные таблицы относятся именно к таким растворам. При этом предполагается, что в исходном растворе присутствуют уран в виде $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; церий - в виде смеси трех- и четырехвалентных соединений; цезий, стронций, барий, все РЗЭ, иттрий, родий - в виде нитратов; цирконий - в виде нитрата циркония; ниобий - в виде нитрата или взвеси пятиоксида ниобия; рутений — в виде растворимого нитрозонитрата рутения, теллур - в виде $\text{Te}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_3$; сурьма - в трех- и пятивалентном состояниях; йод - в виде смесей иодида с йодатом.

Табл. 19. Действие различных реагентов на азотнокислые растворы облучённого урана.

Реагент	Pu (VI)	Pu (IV)	Pu (III)	U (VI)	Th	Cs	Ba	Sr	La	Ce (IV)	Y	Nb	Ru	Rh	Sn (II)	Sn (IV)	Zr	Sb (III)
Сульфат калия	HO	O	O	HO	O	HO	O	O	O	O	HO	HO	HO	HO	HO	HO	HO	O
Фосфорная кислота и фосфаты	HO	O	O	PK	O	HO	PK	PK	O	PK	O	O	O	HO	O	O	O	O
Фтористоводородная кислота	HO	O	O	HO	O	HO	O	O	O	O	O	PK	HO	O	HO	HO	PK	HO
Ацетат натрия	O	HO	HO	O	O	HO	HO	HO	HO	O	HO	HO	HO	HO	HO	HO	HO	HO
Щавелевая кислота	O	O	O	O	O	HO	PK	PK	O	O	O	HO	HO	HO	HO	HO	PK	HO
Иодат калия	O	O	O	O	O	HO	O	O	O	O	O	HO	HO	HO	HO	HO	HO	HO
Перекись водорода	$\begin{matrix} \text{Pu(IV)} \\ \text{O} \end{matrix}$	O	$\begin{matrix} \text{Pu(IV)} \\ \text{O} \end{matrix}$	O	O	HO	HO	HO	O	O	O	O	O	O	$\begin{matrix} \text{Sn(IV)} \\ \text{O} \end{matrix}$		HO	HO
в присутствии щелочи																		
Едкая щелочь	O	O	O	O	O	HO	HO	HO	O	O	O	HO	HO	O	PO	PO	O	PO
Карбонаты	O	PO	PO	PO	PO	HO	O	O	O	PO	PO	HO	HO	O	O	PO	O	O

Примечание. O — при действии реагента катион образует осадок; HO — при действии реагента катион не образует осадка; PK — образуемый осадок растворим в минеральных кислотах; PO — образуемый осадок растворим в избытке осадителя; HO — нет данных.

Извлечение плутония из растворов облученного урана и очистка его представляют сложную задачу, которая обычно решается на основе осадительных, экстракционных или ионообменных методов. В основе очистки осадительными методами лежит способность плутония проявлять различные свойства в зависимости от степени окисления, которую можно, по желанию, изменять на протяжении всего процесса очистки. При отделении плутония от урана используют различия в скорости окислительно-восстановительных реакций этих элементов (так, в шестивалентном состоянии более устойчив уран, а в трех- и четырехвалентном - плутоний).

Отделение продуктов деления от плутония основывается на том, что, если данный элемент - продукт деления сходен с одной из валентных форм плутония, то он будет отличаться от плутония в других валентных состояниях. Подобрал число повторяющихся циклов можно очистить плутоний до необходимой чистоты. Из приведенных в **Табл. 19** и данных следует, что для использования сульфата калия, фосфорной, фтористоводородной, фитиновой и фениларсоновой кислот для извлечения и очистки плутония необходимо введение носителя (соли циркония, лантана, висмута и др.). При осаждении карбонатов или ацетатов из растворов, содержащих уран, сам уран служит носителем.

Иногда целесообразнее вместо нескольких одинаковых осадительных операций проводить ряд осадений различными реагентами. В этих случаях после первоначальной очистки (когда проведено отделение от основной массы урана и продуктов деления одним из перечисленных выше реагентов) для более тщательного отделения плутония от оставшихся примесей применяют другие реагенты, а именно: йодат калия, перекись водорода и щавелевую кислоту. Из приведенных в **Табл. 19** носителей фениларсонат циркония, фитинат циркония и бензолсульфинат циркония наиболее специфичны для выделения четырехвалентного плутония, а уранилацетат натрия и уранилкарбонат калия - для шестивалентного плутония.

Осадительные методы очистки плутония имеют много вариантов. К ним относятся такие методы, как лантансульфатный, висмутфосфатный, лантанфторидный, натрийуранилацетатный, а также соосаждение с двойным селенатом лантана и калия, с сульфатом калия, с арсенатом висмута, с фосфатом циркония, на гидроксидах, с фениларсонатом циркония, с оксалатом лантана, иодатом свинца, иодатом тория, с карбонатами щелочных металлов, с фитинатом циркония, миндалеатом циркония, с родизонатом калия, и с органическими соосадителями.

Табл. 20. Соосаждение индикаторных количеств плутония в главных валентных состояниях с различными носителями.

Состав носителя	Pu (III)	Pu (IV)	Pu (VI)
Гидроокиси	C	C	C
Фторид лантана	C	C	HC
Сульфат калия	C	C	HC
Калий лантансульфат	C	C	HC
Калий лантанселенат	C	C	HC
Фосфаты и арсенаты			
Фосфат висмута	C	C	HC
Фосфат циркония	HC	C	HC
Пирофосфат тория	HC	C	HC
Гипофосфат тория	—	C	HC
Гипофосфат урана (IV)	—	C	HC
Фитинат циркония	HC	C	HC
Арсенат висмута		C	HC
Фениларсонат циркония	HC	C	HC
Оксалаты			
Оксалат тория	C	C	HC
Оксалат урана (IV)	C	C	HC
Оксалат висмута	C	C	HC
Оксалат лантана	C	C	HC
Иодаты			
Иодат циркония		C	HC
Иодат тория		C	HC
Иодат церия (IV)		C	HC
Иодат свинца		C	HC
Бензолсульфинат циркония	HC	C	HC
Пероксид тория		C	
Уранилацетат натрия	HC	HC	C
Уранилкарбонат калия	HC	HC	C

Примечание. C — количественное соосаждение; HC — соосаждение меньше 1—2%.

В упомянутых выше методах количественное соосаждение микроколичеств плутония происходит и в том случае, когда

растворимость плутониевого соединения превышает его концентрацию в растворе. При осаждении же макроколичеств растворимость выделяемого соединения в данных условиях является основным критерием пригодности метода. В весовых количествах плутоний присутствует в растворах, прошедших предварительное концентрирование, в ходе которого происходит отделение плутония от основной массы урана и осколочных элементов, с которыми сбрасывается большая часть γ - и β -активности. Растворы, содержащие макроконцентрации плутония, в зависимости от применяемой технологии могут содержать заметные количества различных элементов: K, Na, Ag, Mg, Cu, Fe, Ca, Zn, Pb, Mn, Cr, Ni, Ce, La, Th, U, Np, Am и др., из которых наиболее трудноотделяемыми являются U, Fe, Cr, Zr, Th, Ce и Np.

В зависимости от объекта исследования и методов конечного определения плутония (радиометрический, титриметрический, весовой и спектрофотометрический) предъявляются различные требования и к методам отделения его. Так, в случае радиометрического конечного определения плутония необходимо тщательное отделение от всех элементов - α -излучателей и от основной массы нелетучих солей. Для объемных методов определения необходимо удаление элементов, взаимодействующих с титрующим реагентом. Для весового определения плутония основное требование - отсутствие примесей, не удаляющихся при переведении плутония в весовую форму. Поэтому выбор способа отделения плутония обусловлен составом анализируемого объекта и заданной степенью очистки перед определением.

К обсуждаемым здесь методам относится осаждение плутония (IV) гидроксидом аммония, перекисью водорода или финиларсоновой кислотой и её производными, осаждение иодата, фторида, селенита, фосфата, фитината, купферата, 8-оксихинолина, бензосульфината, м-нитробензоата, салицилата, плутония (IV), натрийплутонилтриацетата, оксалатов плутония (III и IV) и осаждение плутония (III) ферроцианидом.

7.1.2 Экстракционное отделение плутония

Экстракционные методы отделения и разделения элементов получили широкое применение в аналитической химии. Особенно большое распространение экстракция нашла в технологии ядерных материалов и переработке облученного ядерного горючего, а также для отделения актинидных элементов от примесей и их разделения в лабораторной практике. Это объясняется тем, что экстракционные методы имеют большие преимущества перед другими способами очистки и разделения, в частности перед методами осаждения. Малая поверхность раздела несмешивающихся фаз практически исключает адсорбционный и механический захват примесей. Кроме того, экстракционные методы характеризуются селективностью, быстрым разделением элементов, возможностью создания непрерывных методов разделения и сравнительной легкостью изготовления дистанционных установок, которые позволяют анализировать высокоактивные растворы. К достоинствам экстракции следует отнести также возможность извлечения очень малых количеств элемента, концентрация которого может быть ниже предела растворимости обычных осадков.

Плутоний в экстракционных процессах ведет себя по-разному в различных валентных состояниях и, переводя его из одного валентного состояния в другое, можно добиться отделения от многих элементов. В большинстве случаев экстрагируемость плутония увеличивается в ряду $\text{Pu(V)} < \text{Pu(III)} < \text{Pu(VI)} < \text{Pu(IV)}$, аналогично ряду устойчивости их комплексных соединений. Выбор органического экстрагента определяется не только коэффициентами распределения и разделения, но и рядом других факторов. К последним относится химическая и радиационная устойчивость реагента, лёгкость и быстрота реэкстракции продуктов извлечения, удельный вес органической фазы по сравнению с водной, величина взаимной растворимости экстрагента и воды, величина поверхностного натяжения, вязкость, воспламеняемость, токсичность и стоимость. В качестве экстрагентов используют или кислородсодержащие соединения, такие как эфиры и кетоны, или фосфор-органические соединения, или амины. Применяют также сильные комплексообразователи типа купферона, теноилтрифторацетона, ацетилацетона и др.

Все известные для плутония экстракционные методы можно разделить на экстракцию плутония в виде молекулярных соединений с экстрагентами, на экстракцию в виде внутрикомплексных соединений или солей комплексных анионов плутония с аминами.

Экстракция плутония в виде молекулярных соединений с экстрагентом – один из основных методов выделения и очистки плутония. Большинство экстракционных методов отделения основано на растворимости нитратов плутония в различных органических растворителях. Плутоний экстрагируется в виде молекулярных соединений нитратных комплексов $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ с экстрагентом. Нитраты плутония хорошо извлекаются кислородсодержащими экстрагентами: спиртами, эфирами, кетонами и эфирами неорганических минеральных кислот-, подобными трибутилфосфату. Известно, что в водных растворах прочность нитратных комплексов актинидных элементов в четырех- и шестивалентном состояниях значительно выше прочности комплексов ионов других металлов, включая трехвалентные актиниды и лантаниды. Методы экстракции плутония и других четырех- и шестивалентных актинидов из нитратных сред довольно селективны, так как многие двух- и трехвалентные элементы в этих условиях не экстрагируются.

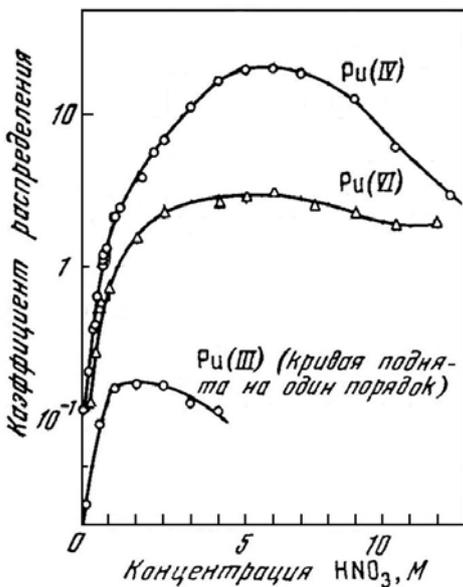
Эфиры (например, диэтиловый эфир) применяют для экстракционного отделения плутония в четырёх- и пятивалентном состоянии. Разделение и очистку урана и плутония ведут путём использования в качестве экстрагента β, β' -дибутоксидиэтиловый эфир (бутекс), который легко экстрагирует $U(VI)$, $Pu(VI)$, $Pu(IV)$, $Ce(IV)$ $RuNO \cdot (NO_3)_3$. Коэффициент распределения трехвалентного плутония при всех концентрациях нитрат-иона намного меньше, чем коэффициенты распределения четырех- и шестивалентного плутония, а также шестивалентного урана. Это различие дает возможность разделить уран и плутоний.

Метилизобутилкетон $C_4H_9COCH_3$ (гексон) используют для выделения плутония из облученного урана и очистки его от большого числа других элементов. Четырёх- и шестивалентный плутоний экстрагируется метил-изобутилкетонем из азотнокислых растворов. $Pu(III)$, как и другие трехзарядные ионы, экстрагируется метилизобутилкетонем в незначительной степени. Это различие позволяет, комбинируя экстракцию $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ и реэкстракцию плутония в виде $Pu(III)$ растворами, содержащими восстановитель, отделять плутоний от многих элементов. Экстракционное отделение диэтилкетонем $C_2H_5COC_2H_5$ во многом аналогично экстракции метилизобутилкетонем.

Трибутилфосфат (три-н-бутиловый эфир ортофосфорной кислоты или ТБФ) нашел широкое применение для экстракционного отделения плутония. Трибутилфосфат представляет собой неионизованный растворитель и вследствие этого особенно хорошо извлекает нитраты элементов, которые легче всего ассоциируются в молекулы. Основное достоинство экстракции плутония ТБФ заключается в высоких коэффициентах распределения, что позволяет за одну экстракцию практически количественно извлекать плутоний в органическую фазу в отсутствие высаливателей. Этот растворитель нелетуч (т. кип. 289°) и обладает низкой растворимостью в воде и азотнокислых растворах.

Трибутилфосфат очень устойчив в отношении термического разложения и химического окисления. ТБФ устойчив к действию окислителей, в том числе и азотной кислоты. Однако при температурах выше 135° ТБФ может довольно энергично реагировать с азотной кислотой. К положительным свойствам трибутилфосфата относится также его радиационная устойчивость. Основные недостатки трибутилфосфата - значительная вязкость (3,41 с-пуаз при 25°) и плотность (0,973), близкая к плотности воды, затрудняют разделение фаз. Для устранения этих помех применяют инертные разбавители: керосин, синтин, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и парафиновые углеводороды. Коэффициенты распределения плутония при этом понижаются, но остаются достаточно высокими. Избирательность экстракции увеличивается.

Рис. 18. Экстракция плутония трибутилфосфатом в зависимости от концентрации HNO_3 в водной фазе.



В случае четырехвалентных элементов экстракция улучшается в ряду: $Th < Np(IV) < Pu(IV)$. В шестивалентном состоянии экстрагируемость увеличивается в обратном порядке: $Pu(VI) < Np(VI) < U(VI)$. Трехвалентные актиниды экстрагируются трибутилфосфатом плохо. Комплексообразующее действие ТБФ зависит от концентрации азотной кислоты: с повышением кислотности коэффициент распределения увеличивается благодаря высаливающему действию нитрат-иона. При кислотности более 7М происходит уменьшение K_d из-за образования

соединений ТБФ с азотной кислотой: концентрация свободного ТБФ падает и экстрагируемость плутония падает. Коэффициенты распределения $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ значительно увеличиваются, если часть азотной кислоты в водной фазе заменить нитратом натрия или другими азотнокислыми солями, нерастворимыми в ТБФ. Это позволяет устранить взаимодействие HNO_3 с ТБФ. Чрезмерное уменьшение кислотности может привести к понижению коэффициента распределения $Pu(IV)$ вследствие его гидролиза.

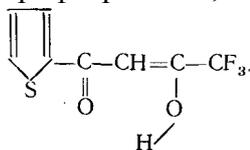
Согласно обычной методики из раствора $Pu(IV)$ в 2,8М HNO_3 , предварительно обработанного нитратом гидроксилamina и нитритом натрия, многократно экстрагируют плутоний 35об%-ным раствором трибутилфосфата в керосине. Реэкстракцию из органической фазы производят 0,1М раствором $NH_2OH \cdot HNO_3$. Разработан непрерывный процесс экстракции плутония трибутилфосфатом. Исходный 4-5 N азотнокислый раствор, содержащий уран, плутоний и продукты деления, обрабатывают нитритом натрия для перевода плутония в $Pu(IV)$ и экстрагируют раствором ТБФ в углеводороде «Амско 123-15». На этой операции плутоний и уран отделяют от продуктов деления. Затем плутоний реэкстрагируют в разбавленную азотную кислоту, содержащую восстановитель. Хорошие результаты даёт применение ТБФ для экстракционного отделения плутония от урана и продуктов деления из солянокислых растворов. Разбавителем для ТБФ служит четырёххлористый углерод, высаливателем – соляная кислота. Преимущество системы соляная

кислота - ТБФ перед нитратной системой заключается в более высоком факторе разделения и высоких коэффициентах распределения.

При промышленном производстве плутония сначала Pu^{IV} и U^{VI} экстрагируют трибутилфосфатом, после чего органическая фаза приводится в соприкосновение с раствором, содержащим растворитель (например, гидразин). Образующийся при этом Pu^{III} переходит в водную фазу, уран же остается в ТБФ. Цикл очистки повторяется; окончательная очистка и концентрирование плутония достигаются с помощью ионнообменной хроматографии. Экстракцию плутония успешно проводят дибутилкарбитолом, в виде бензолсульфината и многими другими экстрагентами.

Известно большое число органических реагентов, взаимодействующих с плутонием с образованием внутрикомплексных соединений. Образующиеся теноилтрифторацетонаты, 8-оксихинолинаты, купферонаты и др. нерастворимы в воде, но хорошо экстрагируются бензолом, хлороформом, четыреххлористым углеродом и другими растворителями. Экстрагируемость актинидных элементов в виде внутрикомплексных соединений в зависимости от валентного состояния уменьшается в ряду $\text{IV} > \text{VI} > \text{III} > \text{V}$. Поэтому обычно проводят экстракцию актинидов в четырехвалентном состоянии. Эффективность экстракции элементов в виде внутрикомплексных соединений зависит от кислотности раствора. Изменяя кислотность водной фазы, можно избирательно извлекать металлы, образующие различные по прочности комплексы с одним и тем же хелатообразующим реагентом.

Из всех изученных хелатообразующих реагентов наиболее широкое применение получил теноилтрифторацетон, ТТА.



При комнатной температуре это твердое вещество, мало растворимое в воде, но легко растворимое во многих органических растворителях.

Константы равновесия для комплексов плутония в системе вода - теноилтрифторацетон - растворитель очень сильно различаются в зависимости от валентного состояния плутония. В системе плутоний - ТТА-бензол константы равновесия равны ~ 3 для Pu^{3+} и $1 \cdot 10^{-5}$ для Pu^{4+} ; значение константы для PuO_2^{2+} очень мало (по аналогии с UO_2^{2+} , вероятно, $\sim 1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2}$). Коэффициенты распределения плутония зависят от природы и концентрации кислоты. Наиболее эффективно $\text{Pu}(\text{IV})$ извлекается из азотно-, соляно- и хлорнокислых растворов. Максимальное извлечение плутония 0,1 М раствором ТТА в бензоле наблюдается в области концентраций кислот 0,5-1,0 М. При более низких концентрациях кислоты экстрагируемость плутония уменьшается вследствие образования гидролизованых полимеров. Поскольку коэффициенты распределения трех- и шестивалентного плутония при экстракции при помощи теноилтрифтор-ацетона значительно ниже коэффициента распределения $\text{Pu}(\text{IV})$, необходимо предварительно переводить плутоний в четырехвалентную форму. В случае присутствия в экстрагируемых растворах плутония в виде полимеров и коллоидов последние должны быть разрушены.

Плутоний из органической фазы может быть реэкстрагирован в слабокислый раствор, содержащий восстановитель. В качестве восстановителей используют солянокислый гидроксилламин, хлорид олова (II), хлорид железа (II) и иодид калия. Однако все эти реагенты медленно восстанавливают плутоний до трехвалентного. Быстрая реэкстракция плутония достигается при помощи 8-10 М растворов азотной или хлорной кислот.

Плутоний (IV) в кислых растворах образует с купфероном осадки, растворимые в различных органических растворителях. Купферонат плутония(IV) хорошо экстрагируется хлороформом. Экстракционное отделение купферонатов металлов чаще всего проводят из солянокислых или сернокислых сред. В азотнокислых растворах наблюдается разрушение купферона, но достигаются хорошие коэффициенты распределения. Эффективность экстракции зависит от концентрации комплексообразующего агента и кислотности раствора. Извлечение плутония в виде купфероната рекомендуется проводить из растворов с кислотностью не выше 1,5 N HNO_3 . N-Бензоилфенилгидроксилламин (БФГА) является аналогом купферона, но отличается от последнего устойчивостью по отношению к минеральным кислотам. Заметное разрушение реагента наблюдается только в растворах азотной кислоты выше 4 М. Кроме того, БФГА устойчив по отношению к свету и нагреванию.

В последнее время для экстракционного отделения плутония все более широкое применение находят высокомолекулярные амины. Амины, как и трибутилфосфат, обладают высокими экстракционными свойствами и могут использоваться в отсутствие высаливателей.

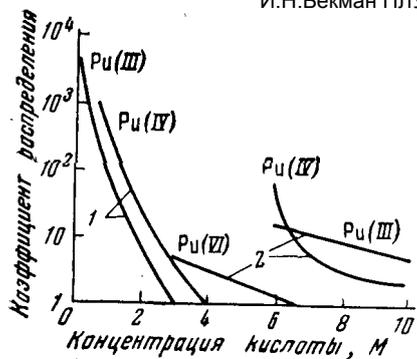
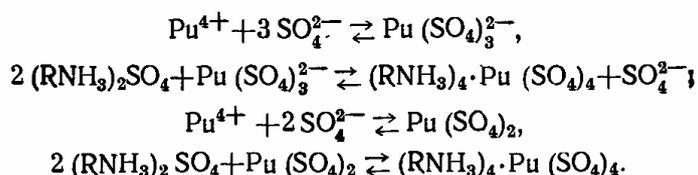


Рис. 19. Коэффициенты распределения ионов плутония в зависимости от концентрации кислоты: 1 – катионит С-50; HNO₃, 2- катионит дауэкс-50, HCl.

Преимущество аминов состоит в высокой радиационной устойчивости, что позволяет извлекать плутоний из высокоактивных сбросных растворов, а также неоднократно использовать экстрагент без очистки и регенерации. Свободные амины хорошо растворяются в органических растворителях, но их соли менее растворимы. Как правило, растворимость солей аминов понижается в следующей последовательности: сульфаты > бисульфаты > хлориды > нитраты, а также

третичные > вторичные > первичные аммонийные соли. Для повышения растворимости солей аминов и для увеличения скорости разделения фаз к растворителю добавляют небольшое количество (3-5 объемн.%) высокомолекулярного алифатического спирта. В качестве растворителей для аминов применяют бензол, ксилол, хлороформ и др.

Экстракция аминами происходит тогда, когда извлекаемый элемент в водном растворе находится в виде комплексного аниона или незаряженного комплекса. Для сульфата плутония (IV) этот процесс описывается следующими уравнениями:



Существует следующий порядок экстракции плутония различными аминами из азотнокислых растворов: четвертичные > третичные > вторичные > первичные амины; из сернокислых растворов: первичные > вторичные > третичные. Для большинства реагентов экстрагируемость увеличивается в ряду Pu(IV) > Pu(VI) > Pu(III). Pu(IV) экстрагируется аминами из азотнокислых сред в большей степени, чем из сернокислых растворов, за исключением первичных аминов. На экстракцию плутония аминами также сильно влияет природа растворителя. Поэтому эффективность экстрагента характеризуется сочетанием амин - растворитель, а не одним амином.

7.1.3 Хроматографическое отделение плутония

В технологии и химико-аналитическом контроле плутония получили распространение методы ионообменной и распределительной хроматографии. В последнее время нашли применение также методы отделения плутония на неорганических сорбентах, которые привлекают своей радиационной устойчивостью и простотой приготовления.

Ионообменный метод разделения элементов заключается в селективном поглощении ионов из раствора путем обмена их с ионами активных групп ионита и последующем вымывании (десорбции) ионов с ионообменника. Разделение элементов в значительной степени улучшается при использовании разнообразных приемов вымывания их с ионита. Так, например, в **катионообменных методах** для десорбции часто применяют растворы комплексообразующих реагентов. В анионообменных методах используют, кроме того, восстановительную десорбцию.

Плутоний во всех окислительных состояниях легко сорбируется на катионитах из разбавленных кислых растворов. В основном используются иониты с сильнокислотными активными сульфогруппами. Селективность сорбции на таких ионитах невелика. Отделение от большинства элементов достигается на стадии элюирования специально подобранными элюентами. Из отечественных катионитов испытывались КУ-1 и КУ-2, из зарубежных - дауэкс-50 и С50. Полная обменная емкость для указанных обменников лежит в пределах 4-6 мг-экв/г.

Сорбция плутония сильно зависит как от марки катионита, так и от ионной силы раствора. Очевидно, катионный обмен не может быть осуществлен, если концентрация электролита такова, что плутоний находится в виде анионных комплексов, не склонных сорбироваться на катионите. Именно этим можно объяснить парение K_d с увеличением концентрации азотной и соляной кислот.

На практике очистку плутония удобно проводить ионообменным методом с комбинированным хлорид-нитратным элюированием. При этом из очищаемого раствора осаждают плутоний и ряд других элементов пропусканием газообразного аммиака. Гидроксиды отделяют центрифугированием, многократно промывают водным раствором аммиака, снова центрифугируют и растворяют осадок в 8М HCl. Этот раствор пропускают через ионообменную колонку со смолой дауэкс, предварительно обработанной 8М HCl. На смоле остается Fe³⁺ в виде [FeCl₆]³⁻ и Pu⁴⁺ в виде [PuCl₆]²⁻; большинство посторонних ионов (Th⁴⁺, Am³⁺,

Cm^{3+} , Ln^{3+}) не сорбируются. Колонку промывают несколькими объёмами 8М HCl , а затем вытесняют HCl 8М раствором HNO_3 . При элюировании 8М HNO_3 железо вымывается в виде Fe^{3+} , а комплекс $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ задерживается на смоле. После полного удаления железа элюируют плутоний 0,35М раствором HNO_3 , 0,1М раствором HCl или с помощью 0,5М H_2SO_4 , насыщенной SO_2 .

Другая группа методов хроматографии основана на **анионном обмене**. Здесь склонность ионов плутония образовывать отрицательно заряженные комплексы используется для ионообменного отделения плутония от сопутствующих элементов. Чаще применяются сильноосновные аниониты отечественных (АМ-1 и АВ-17) и зарубежных (дауэкс-1 и -2, амберлит IRA-400, деацидит FF) марок. Они представляют собой сополимеры полистирола и дивинилбензола с введенными в решетку ионита активными группами тетраметиламмония.

Широкое применение нашла сорбция четырехвалентного плутония из растворов азотной и соляной кислот и их солей, в которых Pu^{4+} способен присоединять до шести нитратных и хлоридных ионов. Шестивалентный плутоний в концентрированных растворах азотной и соляной кислот он существует в основном в виде анионов $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ и $[\text{PuO}_2\text{Cl}_3]^-$. Методы анионного обмена $\text{Pu}(\text{VI})$ не получили распространения в связи с трудностью получения плутония в шестивалентной форме, а также из-за неполного отделения от мешающих элементов. В этих же средах трехвалентный плутоний присутствует в катионных формах и слабо сорбируется на анионитах. Это свойство трехвалентного плутония позволяет отделять плутоний от других четырехвалентных актинидов - $\text{Th}(\text{IV})$, $\text{U}(\text{IV})$ и $\text{Np}(\text{IV})$, которые ведут себя аналогично $\text{Pu}(\text{IV})$. Сорбция на анионообменниках из растворов соляной и азотной кислот позволяет отделять плутоний от многих элементов.

Существуют способы очистки плутония при помощи следующих друг за другом ионообменных процессов на катионите и анионите. Например метод, основанный на сорбции $\text{Pu}(\text{IV})$ из нитратных растворов сначала на анионите, а затем, после десорбции плутония гидроксиламином, на катионите. Возможен еще один анионообменный цикл.

Отделение плутония возможно и на неорганических сорбентах - труднорастворимых неорганических соединений (гидроокисей, окислов и фосфатов) элементов IV—VI групп периодической системы. В качестве сорбентов для отделения плутония испытывались SiO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , MnO_2 , ZrO_2 , CaF_2 , фосфаты и пирофосфаты циркония, смешанные соединения типа кремнийфосфата циркония и силикагели. Сорбционные и обменные свойства неорганических соединений в значительной степени зависят от способа их приготовления. Они обладают рядом преимуществ перед ионообменниками на органической основе: относительно высокой устойчивостью к действию интенсивной γ -радиации и высокой температуры. К недостаткам большинства неорганических сорбентов следует отнести их сравнительно малые ёмкости, низкие скорости сорбции и неустойчивость к продолжительному воздействию концентрированных растворов минеральных кислот.

Методы **распределительной хроматографии** имеют много общего с экстракционными методами разделения элементов. Распределительно-хроматографическое экстрагирование осуществляется на специальных колонках, заполненных пористым носителем (силикагель, бумажная масса и тому подобные химически стойкие вещества). Часть носителя пропитывается чистым растворителем (называемым неподвижным), который не должен вымываться при пропускании через колонку несмешивающегося с ним подвижного растворителя. Этот слой носителя называют очистительным слоем. Другая часть носителя (распределительный слой) пропитывается неподвижным растворителем, содержащим анализируемую смесь, и вносится в верхнюю часть колонки, если подвижный растворитель протекает сверху, или в нижнюю часть, если пропускание его осуществляется снизу вверх. При пропускании подвижного растворителя происходит тем более быстрое извлечение компонентов смеси, чем ниже их коэффициенты распределения между неподвижным и подвижным растворителями.

Различают методы окислительного и восстановительного хроматографирования плутония. Первый из них основан на извлечении $\text{Pu}(\text{IV})$ и $\text{Pu}(\text{VI})$ в фазу подвижного растворителя и сорбции элементов, имеющих большие K_d . Во втором случае, наоборот, плутоний в виде $\text{Pu}(\text{III})$ задерживается в неподвижной водной фазе, а такие элементы, как $\text{U}(\text{VI})$, удаляются подвижным растворителем. Иногда становится необходимым последовательное использование обоих методов.

Метод **хроматографии на бумаге** прост и позволяет разделить очень малые количества веществ (порядка долей микрограмма). Небольшая порция анализируемого водного раствора наносится на бумажную полосу около одного ее конца и высушивается. Затем конец полосы, пропитанной раствором, помещают в сосуд с подвижным растворителем, который, продвигаясь вдоль полосы, увлекает за собой разделяемые вещества. Они движутся с различными скоростями в соответствии с их коэффициентами распределения. Скорости характеризуются величиной R_f (хроматографическая подвижность) - отношение смещения концентрационного максимума вещества к смещению за это же время фронта растворителя. Если R_i двух компонентов смеси разнятся более, чем на 0,1, они могут быть разделены, а области их концентрирования

локализованы. Проявление соответствующих областей осуществляется радиометрически или путем цветных реакций со специфическими реагентами. Количественное определение элемента может быть проведено также любым другим высокочувствительным методом, после извлечения его из занимаемой зоны. Отделение плутония методом бумажной хроматографии редко может конкурировать с многочисленными быстрыми методами, поскольку время, необходимое для его проведения, может иногда достигать 20 час и более. Этот метод полезен, когда доступны: очень малые объемы раствора с низкой концентрацией веществ, которые не могут быть проанализированы радиометрически или фотометрически без разделения.

7.2 Качественное определение плутония

Некоторые свойства плутония (α -радиоактивность, склонность к комплексообразованию и др.) могут быть использованы для быстрого качественного определения плутония. Наиболее подходящими для обнаружения плутония являются методы радиометрического и химического анализа. Качественное определение плутония в сложных по химическому составу объектах проводится довольно редко.

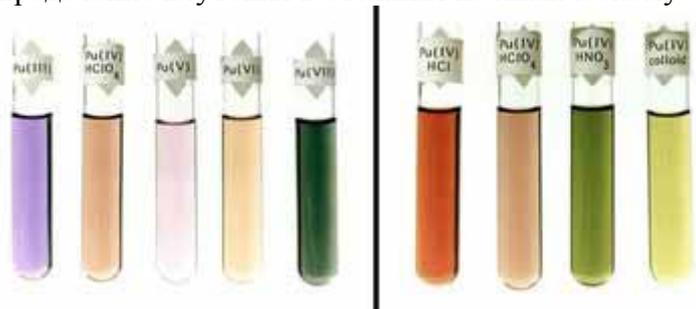


Рис. 20. Окрашивание водных растворов с плутонием в разных состояниях окисления (слева) и цвета растворов с плутонием только одной валентности (IV) но с различными анионами (справа).

Водные растворы ионов плутония в разных состояниях имеют следующие цвета:

PuIII, как Pu^{3+} (голубой бледно-лиловый)

PuIV, как Pu^{4+} (жёлто-коричневый)

PuVI, как PuO_2^{2+} (розово-оранжевый)

PuV, как PuO_2^+ (первоначально розовый, но будучи нестабильным в растворе, этот ион диспропорционирует в Pu^{4+} и PuO_2^{2+} ; Pu^{4+} затем окисляется, переходя из PuO_2^{2+} в PuO_2^+ , и восстанавливается в Pu^{3+} . Таким образом, водный раствор плутония со временем представляет собой смесь Pu^{3+} и PuO_2^{2+} .)

PuVII, как PuO_5^{2-} (тёмно-красный); гексавалентный ион является редким и существует только в чрезвычайно окислительных условиях.

Замечание. Цвет раствора с плутонием зависит как от его валентности, так и от природы аниона, причём существенное влияние оказывает способность плутония образовывать комплексы с кислотным анионом.

Для обнаружения плутония наибольшее значение приобрел радиометрический метод, основанный на измерении общего α -излучения плутония и его энергии. Этот метод не требует проведения сложных химических операций и больших затрат времени и характеризуется довольно высокой чувствительностью. Радиометрический метод позволяет обнаружить $0,0001 \text{ мкг } ^{239}\text{Pu}$. При наличии в анализируемом образце других α -излучателей идентификация плутония может быть выполнена измерением энергии α -частиц при помощи α -анализаторов.

В ряде химических и физико-химических методов качественного определения плутония используется различие в свойствах валентных форм плутония. Ион трехвалентного плутония в довольно концентрированных водных растворах можно обнаружить по ярко-голубой окраске, резко отличающейся от желто-коричневой окраски водных растворов, содержащих ионы четырехвалентного плутония.

Спектры поглощения растворов солей плутония в различных степенях окисления имеют специфические и узкие полосы поглощения, что позволяет проводить идентификацию валентных форм и обнаружение одной из них в присутствии других. Наиболее характерные максимумы поглощения Pu(III) лежат в области 600 и 900 мкм , Pu(IV) - 480 и 660 мкм , Pu(V) - 569 мкм и Pu(VI) 830—835 мкм .

Реагент	Окраска		Чувствительность реакции, мкг/мл
	реагента	комплекса Pu (IV)	
Торон I	Оранжево-желтая	Малиновая	0,2
Торон II	Оранжевая	Красная	0,6
Хлорфлосторон	»	»	~0,5
Амниоторон	Розовая	Фиолетовая	0,5
Арсеназо I	»	Синяя	0,1
Арсеназо II	»	Фиолетовая	~0,2
Арсеназо III	»	Голубовато-зеленая	0,01
Хлорфосфозо I	Красная	Синяя	~0,5
Хлорфосфозо III	Красно-фиолетовая	Фиолетовая	<0,01
Ализарин S	Лимонно-желтая	Красно-фиолетовая	2,0
Родамин 3Б	Розовая	Синяя	0,5

Для открытия плутония могут быть использованы реакции с интенсивными окрашенными реагентами типа арсеназо и торона (Табл. 21).

Табл. 21. Цветные реакции Pu(IV) с органическими реагентами.

Плутоний в различных окислительных состояниях образует большое число труднорастворимых соединений и экстрагируемых комплексов как с неорганическими, так и с органическими реагентами. Так, например, трехвалентный плутоний осаждается избытком аммиака или щелочи в виде гидроксида голубого цвета, а четырехвалентный плутоний осаждается в виде гидроксида бурого цвета из нитратных, хлоридных, сульфатных и перхлоратных растворов. Кроме того, плутоний образует целый ряд труднорастворимых соединений - йодаты, фториды, фосфаты, оксалаты и многие другие, в том числе и соединения с органическими реагентами. Однако эти реакции, так же как цветные реакции, недостаточно специфичны, так как многие элементы: уран, нептуний, торий и

цирконий, ведут себя аналогично плутонию.

7.3 Количественное определение плутония

7.3.1 Радиометрический метод

Радиометрический метод определения плутония получил большое распространение. Это обусловлено тем, что главный изотоп плутония, ^{239}Pu , имеет очень высокую α -радиоактивность, которая значительно превосходит активность других элементов, получающихся обычно в ядерном реакторе. Метод позволяет определять очень малые количества плутония (порядка 0,1 мкг и менее). Высокая чувствительность, сравнительно простая аппаратура и несложная техника работы позволяют широко использовать радиометрический метод в технологическом контроле производства плутония и в научных исследованиях.

Удельная активность ^{239}Pu составляет 136200 расп/мин.мкг . Энергетический спектр его α -частиц представлен двумя основными группами с энергией 5,147 и 5,134 МэВ , а также группой с энергией от 5,10 до 4,66 МэВ . Удельная плотность ионизации воздуха α -частицами намного выше, чем у β - и тем более γ -излучения, что позволяет осуществить определения α -активности на фоне преобладающей β - и γ -активности сопутствующих элементов, что особенно важно при анализе реакторных материалов. Допустимые уровни β -активности в анализируемых пробах определяются природой излучения и используемой счётной аппаратурой. Так, например, при работе с импульсными ионизационными камерами можно проводить измерение α -излучения в присутствии β -активности с большой энергией частиц (например, ^{198}Au), превышающей $2,5 \cdot 10^{10}$ расп/мин . Допустимый уровень более мягкого β -излучения (например, ^{239}Np) составляет $5 \cdot 10^8$ расп/мин . Предельные количества β -активности при измерении на пропорциональных счетчиках для жестких β -частиц равны приблизительно $2 \cdot 10^9$ расп/мин .

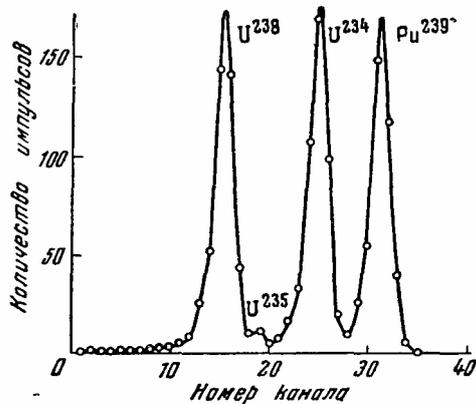


Рис. 21. α -Спектр образца урана, содержащего плутоний.

На результаты радиометрических измерений препаратов ^{239}Pu большое влияние оказывают другие α -излучатели. Определению ^{239}Pu мешает изотоп ^{240}Pu , который в составе своего излучения имеет α -частицы с энергией 5,15 МэВ , близкие по энергии к α -частицам ^{239}Pu .

Большинство радиометрических измерений проводят после нанесения порции раствора плутония на металлическую подкладку, выпаривания его и прокалывания тонкого слоя твердого вещества. Меньшее распространение получили методы измерения активности непосредственно с поверхности жидкости или из относительно толстого слоя твердого вещества, содержащего плутоний.

Выбор способа приготовления α -препаратов плутония зависит от поставленной задачи, концентрации плутония, солевого состава растворов и наличия посторонних α - и β -излучателей. Приготовление α -препаратов путем отбора аликвотной части раствора весовым или объёмным способом и выпаривания его получил самое широкое распространение в аналитической практике. Этот метод обеспечивает точное

количественное нанесение активного раствора. Однако получаемые плёнки неоднородны вследствие неравномерного испарения раствора и особенно кристаллизации в конце выпаривания. Качество слоёв улучшают добавлением тетраэтиленгликоля. Метод выпаривания даёт хорошие результаты только в тех случаях, когда анализируемые растворы содержат небольшие количества посторонних солей.

Пробы, приготовленные методом электролитического осаждения, получаются тонкими и очень однородными. Наиболее часто этот метод используется для приготовления эталонных препаратов из чистых растворов плутония, не содержащих посторонних солей. Метод довольно длительный и требует специальной аппаратуры. Методы возгонки позволяют получить тонкие гладкие и однородные слои. Однако метод возгонки является полуквантитативным. Плёнки получаются непрочные и хранить их необходимо в вакууме. Метод возгонки требует сложной аппаратуры, вакуумной линии и высоких температур. Препараты, приготовленные этим способом, используются для α -спектрометрии. Метод приготовления препаратов соосаждением плутония на носителе не является точным.

Ошибка радиометрического метода определяется рядом факторов: а) точностью приготовления и разбавления измеряемых растворов, а также нанесения аликвотной части на подкладку; б) поглощением α -частиц, обусловленным неравномерным распределением и толщиной твердого вещества на подкладке; в) статистической погрешностью α -счета.

При определении общей α -радиоактивности плутония необходимо отделение других α -излучателей, а также необходим учет изотопного состава плутония. Использование анализаторов α -частиц позволяет во многих случаях производить определение одних α -излучателей на фоне других. Точность метода зависит от изотопного состава плутония (главным образом, от соотношения $^{239/240}\text{Pu}$).

7.3.2 Колориметрические и спектрофотометрические методы

Водные и органические растворы соединений плутония во всех валентных состояниях обладают специфической окраской.

Все известные фотометрические методы определения плутония можно разделить на три группы.

1. Методы, основанные на цветных реакциях ионов плутония с неорганическими анионами и простейшими бесцветными и слабоокрашенными органическими реагентами.

Ионы плутония в растворах имеют ряд полос поглощения, причём некоторые из них специфичны только для определенного валентного состояния. Поглощение растворов плутония не изменяется в течение длительного времени при условии сохранения данного валентного состояния. Чувствительность методов первой группы невысока и их аналитическое применение ограничивается определением миллиграммовых количеств элемента.

2. Методы, основанные на образовании внутрикомплексных соединений плутония с интенсивно окрашенными реагентами.

Резкое различие в окраске реагента и образующегося комплексного соединения объясняется перераспределением зарядов внутри молекулы реагента под действием катиона - комплексообразователя. Указанные методы являются наиболее чувствительными из всех химических методов определения плутония и позволяют определять доли миллиграмма плутония в литре раствора. Такие реагенты, как арсеназо III обладают довольно высокой избирательностью вследствие образования устойчивых комплексов, особенно с Pu(IV) , в сильноокислых средах. Как правило, комплексы плутония с азокрасителями типа арсеназо и торона имеют один максимум поглощения в области 550—600 мкм.

3. Методы, основанные на цветных твердофазных реакциях плутония с некоторыми органическими красителями.

Образующиеся суспензии соединений отличаются по окраске от растворов самих красителей. Механизм этих реакций заключается в осаждении катиона тяжелого гидрофобного органического реагента анионным комплексом плутония. Эти реакции обладают очень высокой чувствительностью и относительно хорошей избирательностью, так как реагент осаждает лишь элементы, которые в тех же условиях дают анионные комплексы. Существенным недостатком этих методов является малая воспроизводимость.

Табл. 22. Полосы светопоглощения ионов плутония.

Степень окисления	Основные полосы светопоглощения, <i>ммк</i>	Молярный коэффициент погашения			
		Pu (III)	Pu (IV)	Pu (V)	Pu (VI)
Pu (II) (0,1 M HClO ₄)	900	19,30*	4,00	5,16	0,52
	665	14,65	30,09	0,43	0,55
	603	35,40	0,96	0,60	1,20
	600	35,30	0,91	0,50	1,35
	560	36,10	11,64	3,62	2,50
Pu (IV) (0,5 M HCl)	815	14,63	19,61	1,55	2,30
	730	1,35	14,60	1,03	0,50
	700	0,75	10,88	0,44	0,25
	655	3,10	34,40	1,15	0,90
	470**	3,46	49,60	1,82	11,25
Pu (V) (0,5 M HCl)	775**	12,40	11,90	9,87	2,90
	569**	34,30	5,60	17,10	1,75
Pu (VI) (0,1 M HClO ₄)	983	3,15	1,76	1,18	8,90
	953	1,20	0,40	1,76	19,90
	833**	5,25	15,50	4,00	~300,0

Измерение светопоглощения растворов плутония проводят при помощи фотоэлектрических приборов.

Наличие резких полос в спектрах светопоглощения растворов плутония свойственно для всех степеней окисления. Причем каждому валентному состоянию плутония присущи характерные максимумы и минимумы светопоглощения. На этих свойствах основаны спектрофотометрические методы идентификации плутония, а также методы определения концентрации одной валентной формы на фоне других. Наиболее важная полоса светопоглощения растворов четырехвалентного плутония лежит при 410 *ммк*, а растворов шестивалентного плутония - при 833 *ммк*. Обе полосы очень узкие, что затрудняет точное измерение оптической плотности. Однако высокий молярный коэффициент погашения полосы при 833 *ммк* повышает ее практическое значение. При этой длине волны возможно определение долей миллиграмма плутония в миллилитре раствора.

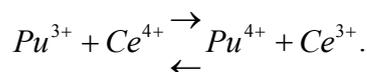
7.3.3 Титриметрические методы

Объемные методы определения обычно основаны на титровании плутония перманганатом и Ce^{IV} или на титровании тиосульфатом йода, выделившегося при окислении KJ четырехвалентного плутония. Несмотря на сравнительную простоту объемного метода, занимающего важное место в аналитической химии вообще, в аналитической химии плутония он занимает пока скромное место. Это связано с существованием радиометрического метода - наиболее избирательного и простого метода определения плутония. Ограничения радиометрического метода анализа, связанные с зависимостью результатов от изотопного состава плутония, стимулирует развитие новых методов определения плутония, в том числе - титриметрических. Титриметрические методы определения плутония более пригодны для анализа сравнительно чистых продуктов, содержащих плутоний. Применяются они для контроля продуктов конечных стадий переработки ядерного горючего, а также для стандартизации растворов плутония, используемых в лабораториях.

Особенностью **окислительно-восстановительного титрования** является факт наличия у плутония трёх устойчивых состояний окисления, в связи с чем возможны два варианта титрования с использованием пар Pu(III)/Pu(IV) и Pu(IV)/Pu(VI).

Поскольку плутоний в реальных растворах существует в виде нескольких валентных форм, титриметрические определения включают в себя подготовку растворов, заключающуюся в приведении различных валентных форм плутония к одной.

Определение плутония (III) связано с титрованием трехвалентного плутония до четырехвалентного. Это - наиболее распространенный вид титрования плутония. В качестве окислителя чаще всего применяют сульфат церия (IV). Реакция между Pu³⁺ и Ce⁴⁺ - быстрая и протекает по уравнению



Метод основан на предварительном восстановлении плутония в цинковом редукторе в растворе 1N H₂SO₄ и последующем титровании полученного раствора раствором сульфата церия (IV). В качестве индикатора используется раствор ферроина (комплекса Fe(II) с о-фенантолином). Здесь возникают трудности наблюдения перехода индикатора в конечной точке, поэтому рекомендуется проводить титрование при дневном освещении. Эту трудность можно преодолеть при помощи метода спектрофотометрического титрования. При больших концентрациях Pu(IV) коричневый цвет раствора маскирует изменение цвета ферроина от красного до светло-голубого. Однако это изменение цвета может быть отмечено на

спектрофотометре при 510 мкм, где имеется максимум светопоглощения фероина. Значительно чаще при титровании трёхвалентного плутония сульфатом церия (IV) применяется потенциметрическое определение эквивалентной точки.

Основное достоинство бихромата калия как окислителя заключается в его стабильности, благодаря чему он может использоваться непосредственно как первичный стандарт при окислительно-восстановительных титрованиях. Малое применение бихромата в качестве титранта для определения плутония связано с меньшим скачком потенциала в эквивалентной точке. Кроме того, бихромат калия обладает сравнительно невысоким эквивалентным весом по отношению к плутонию. Увеличить скачок потенциала можно путём применения электродов из полированного золота. Среди окислителей, которые пригодны для титрования трёхвалентного плутония, ванадат аммония является самым мягким. Перманганат калия при титровании плутония (III) имеет мало преимуществ перед другими окислителями, кроме собственной окраски, которая используется для определения эквивалентной точки. Титрование растворами KMnO_4 в кислой среде выполняется в две стадии. Первая проводится при комнатной температуре с окислением Pu(III) до Pu(IV) , вторая - при 60° с дальнейшим окислением Pu(IV) до Pu(VI) . Это позволяет производить определение плутония в присутствии железа и урана.

Определение плутония (IV) может быть проведено как окислительным, так и восстановительным титрованиями. При окислительном титровании применим метод перманганатометрии, при восстановительном титровании используют йодометрический метод. Титрование сульфата плутония (IV) осуществляют в 1N H_2SO_4 раствором $0,05\text{N}$ KMnO_4 при температуре 60° . Ионы йода восстанавливают четырёхвалентный плутоний до трёхвалентного. Хорошие результаты даёт метод прямого титрования четырёхвалентного плутония до трёхвалентного растворами одновалентной ртути в родамидном растворе. Конечная точка титрования определяется при помощи индикатора. В качестве индикатора используют ионы Fe^{2+} , которые в условиях титрования восстанавливают Pu(IV) до Pu(III) , а образующиеся ионы Fe^{3+} дают окрашенный комплекс с роданидом. В эквивалентной точке весь плутоний и железо оказываются в состоянии низшей валентности, и раствор обесцвечивается.

Титриметрическое определение Pu(VI) позволяет проводить его определение в присутствии железа и урана. Обычно потенциметрическое титрование Pu(VI) проводят раствором двухвалентного железа. Окисление плутония осуществляют персульфатом аммония в присутствии ионов серебра при нагревании. Возможно амперометрическое определение микрограммовых количеств плутония прямым титрованием Pu(VI) двухвалентным железом в растворе 2N H_2SO_4 . Среди методов окислительно-восстановительного титрования плутония по достигнутой точности и малому влиянию многих примесей выделяется метод, основанный на количественном окислении плутония до шестивалентного выпариванием с хлорной кислотой и восстановлении Pu(VI) до Pu(IV) малым избытком стандартного раствора двухвалентного железа, который затем оттитровывается при помощи автотитратора раствором церия (IV).

В **комплексометрических методах** определения плутония применяется этилендиаминотетрауксусная кислота (ЭДТА, комплексон II) или ее динатриевая соль (комплексон III, трилон Б). ЭДТА образует со многими металлами весьма прочные и хорошо растворимые комплексы, Титрование плутония при помощи ЭДТА позволяет проводить его определение в присутствии ряда катионов и анионов в серноокислых, азотноокислых, солянокислых и ацетатных средах.

В некоторых случаях хорошие результаты даёт **титрование по методу осаждения**. Примером является метод амперометрического титрования четырёхвалентного плутония йодатом калия, основанный на осаждении малорастворимого осадка $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ в водно-ацетоновом растворе, содержащем $0,6\text{ N}$ HNO_3 . Ход титрования контролируется амперометрически по волне восстановления йодат-ионов на платиновом вращающемся электроде. Эквивалентная точка располагается вблизи минимума кривой. Определению не мешают 4-кратные количества Cr(III) и до 25% Fe(III) , мешают лантан и свинец.

7.3.4 Электрохимические методы

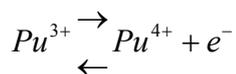
Электрохимические методы анализа материалов являются очень удобными методами для дистанционного и автоматического контроля, особенно необходимого в производстве плутония. В настоящее время для плутония усиленно развиваются методы кулонометрии и полярографии, которые обладают высокой селективностью, точностью и чувствительностью.

Рассмотрим **кулонометрическое определение плутония**. Кулонометрический метод анализа при заданном потенциале основан на законах электролиза и характеризуется широким диапазоном определяемых количеств плутония, от нескольких десятков микрограммов до сотен миллиграммов, при высокой точности (менее 0,1%) и чувствительности (до нескольких микрограммов). Селективность метода базируется на различии окислительно-восстановительных потенциалов элементов, которое можно регулировать добавлением подходящих комплексообразующих реагентов. Главное требование при кулонометрических определениях заключается в использовании электродных систем, обеспечивающих 100% эффективность

прошедшего тока, т.е. на электроде не должны протекать побочные реакции. Точность анализа зависит от точности измерения количества электричества. Кулонометрия с заданным потенциалом не требует определения конечной точки, так как процесс электролиза заканчивается равновесием, отвечающим заданному потенциалу рабочего электрода.

Кулонометры действуют на следующем принципе. Потенциал рабочего электрода, измеряемый вспомогательным электродом, сравнивается в приборе с заданным потенциалом. Разность этих величин усиливается и управляет током источника, питающего электролизер таким образом, чтобы поддержать потенциал рабочего электрода на заданном уровне. Ток электролиза интегрируется в специальном устройстве; сумма тока выдается интегратором в виде напряжения и может быть измерена и зарегистрирована. Электронные приборы обладают быстрой реакцией на возможные изменения параметров процесса электролиза и ячейки и обеспечивают высокую точность измерения.

Кулонометрическое определение плутония проводят в цитратных, азотнокислых и солянокислых растворах. При этом используется легкообратимая электродная реакция



Ацетаты, цитраты, оксалаты и тартраты изменяют потенциал в достаточной степени для того, чтобы можно было проводить окисление плутония до четырёхвалентного без анодного растворения ртути.

Для **полярографического определения плутония** наиболее пригодны легкообратимые пары ионов Pu(IV)/Pu(III) и Pu(VI)/Pu(V). Окислительно-восстановительные потенциалы этих пар в растворах хлорной, соляной, азотной и серной кислот лежат в положительной области, выше +0,7 В. Выбором сред, содержащих сильные комплексообразующие агенты, можно сместить окислительно-восстановительные потенциалы. Поскольку большинство комплексообразующих агентов образуют более прочные комплексы с ионами более высокого заряда, то при их добавлении происходит смещение потенциалов в сторону отрицательных потенциалов. Поэтому в полярографии плутония существуют два направления, отличающиеся характером используемых электродов. В области положительных потенциалов полярографические волны плутония могут быть получены на твёрдых, обычно платиновых, электродах. В области отрицательных потенциалов наиболее удобны ртутные электроды.

Оба метода имеют свои преимущества и недостатки. Твёрдые электроды позволяют работать непосредственно в средах обычных минеральных кислот при потенциалах, свойственных простым гидратированным ионам плутония. В то же время они отличаются неустойчивой эффективной поверхностью вследствие трудностей, связанных с ее обновлением. Классический ртутный капельный электрод позволяет получать более воспроизводимые результаты, но требует подбора специальных комплексообразующих сред для перемещения потенциалов плутония в область работы электрода. Полярографию плутония на ртутных электродах проводят в оксалатных, цитратных, тартратных или ацетатных растворах.

7.3.5 Весовые методы

Весовые методы определения плутония были использованы уже на первом этапе исследования свойств этого элемента, причём были разработаны весовые ультрамикрометоды. В настоящее время методы весового анализа применяют для определения миллиграммовых или граммовых количеств плутония в случаях, когда требуется высокая точность (0,1 - 0,2 отн. %). Большинство весовых методов основано на осаждении плутония из растворов в виде соединений четырёхвалентного плутония. В этом валентном состоянии плутоний образует большое количество труднорастворимых соединений. Методы осаждения трех- или шестивалентного плутония используются для определения содержания одной валентной формы плутония в присутствии другой.

Весовые методы определения плутония состоят из двух операций: осаждение иона плутония в виде труднорастворимого соединения и переведение его в весовую форму. Хотя число труднорастворимых соединений плутония довольно велико, но *весовой формой* в большинстве случаев служит *диоксид плутония*, который лучше других соединений удовлетворяет требованиям предъявляемым к весовой форме. Прокаливанием и взвешиванием в виде PuO_2 заканчивается определение плутония после осаждения гидроксида плутония, пероксида плутония, оксалатов трех- и четырёхвалентного плутония и многих органических соединений плутония. Другой весовой формой является $\text{K}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т.к. это соединение образуется в стехиометрически чистом виде, хорошо растворяется в HNO_3 и термически устойчиво. Его удобно его использовать для определения ^{238}Pu . $\text{K}_4\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой зелёные кристаллы, которые могут храниться без изменения в течение нескольких лет при относительной влажности 40-65%. $\text{K}_4^{238}\text{Pu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует хранить порциями в плотно закрытых сосудах из высококачественной стали, стоящих на охлаждаемом стальном столе. При 120° дигидрат превращается в безводное соединение, которое разлагается при 800° с выделением SO_3 . В качестве весовой формы иногда используют йодат плутония (IV) и

его сульфат. Из органических соединений плутония только 8-оксихинолилат плутония используется в качестве весовой формы.

Один из наиболее удобных методов определения плутония - осаждение его в виде гидроксида. Гидроксид плутония (IV) осаждают из кислых растворов плутония растворами щелочей. Для количественного выделения плутония осаждение проводят в отсутствие карбоната, образующего с плутонием растворимые комплексные соединения. Применяемые для осаждения плутония гидроксид аммония или едкая щелочь не должны содержать карбонат-ионов.

Важной частью аналитической химии является анализ плутония, его сплавов и соединений на наличие в них различного типа примесей. В зависимости от характера объекта, концентрации элемента и требований точности для анализа используют радиометрические, спектральные и физико-химические методы. Первые из них являются наиболее чувствительными. Радиометрические методы применяются для определения продуктов деления в плутониевом горючем, а также нептуния и америция в чистом плутонии. В каждом случае требуется высокая степень очистки от плутония, которая достигается химическими приёмами.

Спектральные методы применяют главным образом для анализа примесей в металлическом плутонии и его диоксида. Разработка этих методов наталкивается на специфические трудности, связанные с тем, что спектр самого плутония чрезвычайно сложен. Это часто делает невозможным непосредственное определение элементов, на аналитические линии которых налагаются мешающие линии плутония. Физико-химические (спектрофотометрические, полярографические и т. п.) методы применяют как для более точного определения отдельных примесей в чистом плутонии, так и для анализа сплавов.

7.4 Аппаратура для анализа плутония

Каждый ядерный материал имеет «свое лицо». Он несёт в себе отпечаток того завода, на котором получен, и тех задач, для которых предназначен. Информацию о происхождении и истории плутония можно получить, измерив количество ^{241}Am , накопившегося в ядерном материале при хранении за счёт распада ^{241}Pu : чем больше его превратилось в ^{241}Am , тем дольше лежал материал после переработки. Помимо изотопного состава могут быть использованы те свойства ядерного материала, которые меняются в зависимости от его предыстории: из какого соединения и как его получили, какие радиоактивные и нерадиоактивные примеси остались в нём после операций очистки и т.д.

Современная промышленность выпускает достаточно обширный ассортимент приборов по автоматическому анализу плутония и других актинидов в различных объектах.

Примером является денситометр, предназначенный для измерения концентрации тория, урана, нептуния, плутония и америция в растворах (Рис. .). При этом возможно определение концентраций этих элементов в смешанных растворах: торий-уран, уран-плутоний и нептуний-плутоний-америдий.

В системах безопасности, связанных с нераспространением компонентов ядерного оружия используются счётчики нейтронных совпадений. Например, прибор СНС-02А позволяет определять количество делящегося материала (изотопов урана и плутония), содержащегося в различных образцах и изделиях, методом неразрушающего анализа (без вскрытия оболочки или упаковки изделий). Он предназначен для измерения содержания ядерных материалов в изделиях и в отходах производства, для паспортизации и инвентарного учета продукции на предприятиях, связанных с производством, использованием и хранением ядерных материалов.



Рис. 22. Аппаратура для определения плутония и других актинидов в растворах.

Работа счётчика основана на измерении интенсивности и анализе временных корреляций нейтронного излучения исследуемых образцов, помещенных в измерительную камеру, окруженную высокоэффективными пропорциональными счётчиками нейтронов. Управление работой счётчика, накопление данных и обработка результатов выполняется дистанционно с помощью компьютера, связанного с детектором через электронный модуль. Возможны четыре режима работы счётчика: пассивный режим счёта полного числа нейтронов, испускаемых образцом, обеспечивает максимальную чувствительность при измерении спонтанно делящихся изотопов; пассивный режим счёта кратности совпадений в заданном временном окне позволяет отделить нейтроны спонтанного деления от нейтронов из реакции (α, n); активный режим счёта кратности совпадений нейтронов вынужденного деления при облучении образцов тепловыми нейтронами от внешнего источника нейтронов используется для определения содержания ^{235}U в низкообогащённом уране. Активный режим счёта кратности совпадений при облучении образцов быстрыми нейтронами от внешнего источника применяется для определения содержания ^{235}U в высокообогащённом уране.



В рамках программы нераспространения производятся измерения большого числа атрибутов плутония:

- наличия плутония в контейнере;
- соотношения изотопов ^{240}Pu и ^{239}Pu ;
- значимости массы плутония, превышающей некоторую пороговую величину;
- наличия плутония в металлической фазе (отсутствия химических соединений плутония, например, диоксида);
- наличия в плутонии примеси галлия.

Измерение первых двух атрибутов осуществляют методами неразрушающего анализа с помощью гамма - спектроскопии высокого разрешения путем определения характерного излучения плутония. Наличие плутония в контейнере с большой степенью достоверности может быть определено по присутствию пиковых значений гамма-излучения ^{239}Pu с энергией 646,0 кэВ и 658,9 кэВ. Система выполняет контрольные измерения с целью определения присутствия плутония и определения изотопного отношения $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, анализирует полученный результат и сравнивает его с согласованными пороговыми значениями. Если полученные значения соответствуют требованиям, то система отображает положительный результат.

Системы учёта 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.

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 или самокалибровка. 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.

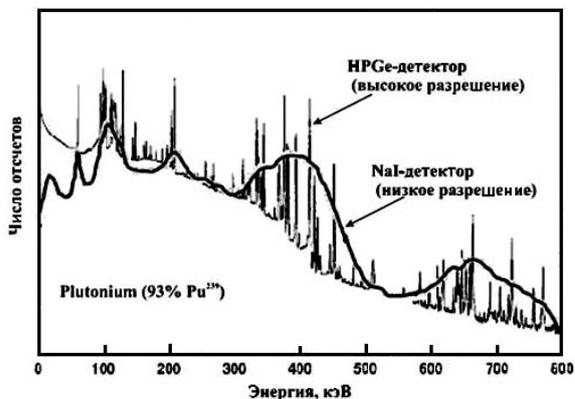


Рис. 23. Гамма-спектр плутония при низком и высоком энергетическом разрешении.

Счётчики 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 счётчики совпадений хорошо служат для измерения довольно плотных материалов, содержащих плутоний, например, чистый металл и оксид, на довольно широком диапазоне масс. Величины случайной и систематической погрешностей намного 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 счёта совпадений тепловых нейтронов калибровка выполняется с использованием эталонов для построения кривой зависимости скорости счёта 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 счёта совпадений, которая была получена от всех четных 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 несущественны. Однако существования вынужденного деления (и размножения) в образце приводит к тому, что эти явления должны быть учтены при подготовке эталонов и для калибровки счётчиков.

Прибор «Шаффлер» с источником калифорния может выполнять пассивный и активный методы анализа нейтронного излучения для делящихся материалов. Пассивный анализ для плутония выполняется 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 обычного 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.

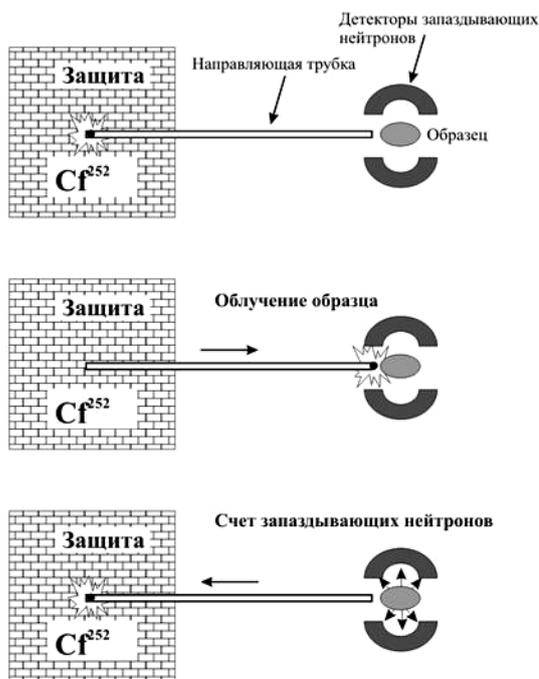


Рис. 24. Принципиальная схема работы прибора «Шаффлер». (1) – облучающий источник хранится в надежной защите. (2) – облучающий источник быстро перемещается в положение вблизи анализируемого ядерного материала и остается в таком положении несколько секунд. (3) - облучающий источник возвращается назад в защиту, после чего нейтронные детекторы регистрируют запаздывающие нейтроны наведенного деления.

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. В часто

встречающейся версии этого метода тепло, производимое в образце регистрируется тепловым датчиком из термически чувствительной проволоки, длиной несколько сот метров и располагающейся кольцами вокруг полости для образца. 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.

Наличие изотопов в материалах, содержащих плутоний, обычно определяется с помощью гамма-спектроскопической системы высокого разрешения с использованием детектора на германии. Масс-спектрометрия и альфа-спектрометрия используются для определения присутствия изотопов плутония для тепловых эталонов ^{238}Pu .

Существует и аппаратура для экспрессного определения изотопного состава плутония в сверхследовых концентрациях в образцах окружающей среды. Определение плутония в образцах окружающей среды является важнейшим индикатором ядерного загрязнения из различных источников. Знание изотопного состава плутония служит показателем источника происхождения этого плутония. Следовательно, одновременное определение сверхследовых концентраций плутония и его изотопного состава является весьма важным. Эту задачу обычно решают масс-спектрометрическими методами, например, с помощью установки **ICP/HR-MS ELEMENT2**. В этом приборе получают пики с плоскими вершинами в режиме низкого разрешения, причём он может работать в режимах быстрого электрического сканирования и перепрыгивания от пика к пику, можно значительно снизить влияние флуктуаций сигнала и абстрагироваться от ошибок, возникающих при определении высот пиков изменяющейся формы. Измерениям подвергаются образцы, полученные экстракцией осадочных пород соляной кислотой. Условия работы прибора: горячая плазма, разрешение 300. Измеряются два изотопа плутония ^{239}Pu и ^{240}Pu . Измерения проводятся как методом сканирования пиков с прописыванием их профилей, так и методом перепрыгивания электрическим полем между плоскими вершинами пиков. Реальные пределы обнаружения, наблюдаемые при детектировании плутония оцениваются как приблизительно 8 ppq на изотопе ^{239}Pu и 1.3 ppq на ^{240}Pu . Одновременно измеряются изотопные отношения $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. Точность определения изотопных отношений может достигать десятых долей процентов. Таким образом, при использовании ICP/HR-MS **ELEMENT2** можно анализировать плутоний с чувствительностью несколько ppq с однозначной идентификацией этого элемента. При наличии соответствующих стандартных образцов могут быть очень точно измерены изотопные соотношения.

Радионуклид (линия)	Энергия, кэВ (внешний выход)
$\text{Pu} \rightarrow \text{U} \quad L_\alpha$	13,61
$\text{Pu} \rightarrow \text{U} \quad L_\beta + L_\eta$	17,01
$\text{Pu} \rightarrow \text{U} \quad L_\gamma$	20,28
^{238}Pu	43,5 ($3,9 \cdot 10^{-4}$)
^{239}Pu	38,6 ($1,0 \cdot 10^{-4}$)
^{239}Pu	51,6 ($2,7 \cdot 10^{-4}$)
^{240}Pu	45,2 ($4,5 \cdot 10^{-4}$)
^{241}Pu	44,5 ($5,0 \cdot 10^{-8}$)
^{241}Pu	56,5 ($3,5 \cdot 10^{-8}$)
$\text{Am} \rightarrow \text{Np} \quad L_\alpha$	13,93 ($1,3 \cdot 10^{-1}$)
$\text{Am} \rightarrow \text{Np} \quad L_\beta + L_\eta$	17,51 ($1,9 \cdot 10^{-1}$)
$\text{Am} \rightarrow \text{Np} \quad L_\gamma$	21,01 ($4,8 \cdot 10^{-2}$)
^{241}Am	26,4 ($2,4 \cdot 10^{-2}$)
^{241}Am	59,5 ($3,9 \cdot 10^{-1}$)

Важным классом аппаратуры являются спектрометры излучений человека, предназначенные для определения содержания в нём плутония и америция.

Табл. 22. Энергии и внешние выходы фотонного излучения изотопов плутония и америция.

Для прижизненного определения содержания изотопов плутония и америция в организме человека можно использовать как прямые, так и косвенные методы измерений. Наиболее просто организовать косвенные измерения по различным выделениям. Здесь мы имеем дело со стандартной геометрией измерений. Прямые методы связаны с измерением

фотонного излучения из внутренних органов и тканей человека. Но выходы γ -излучения и характеристического КХ-излучения на один распад для всех изотопов плутония и ^{241}Am чрезвычайно малы. Поэтому для реальных измерений может быть выбран только диапазон энергий до 60 кэВ, где расположены две заметные γ -линии ^{241}Am 59,5 кэВ и 26,4 кэВ или диапазон энергий КХ-излучения от 13 кэВ до 21 кэВ. В **Табл. 22** приведены энергии и внешние выходы фотонного излучения изотопов плутония и америция в указанных диапазонах.

Разработаны три методики прямых измерений: определение содержания ^{241}Am в лёгких; – определение содержания ^{241}Am в коленном суставе; определение средней глубины залегания плутония при раневом поступлении. Линии характеристического LX-излучения L_α , L_β и L_γ в тканях человека имеют очень малые пробеги – 5,3 мм, 10,2 мм и 16,7 мм соответственно, и не дают возможности достоверно измерить содержание плутония в лёгких или в костной ткани, где пробеги на порядок меньше. Поэтому для лёгких и коленного сустава методики ограничены только измерением ^{241}Am , пробег для линии 59,5 кэВ мягких тканях

составляет 54 мм (для легочной ткани в четыре раза больше), а для костной ткани – 22 мм. Средняя глубина залегания может быть достоверно оценена лишь для плутония при условии отсутствия ^{241}Am , поскольку здесь измерения необходимо проводить для линий LX-излучения, а линия вылета для энергии 59,5 кэВ, вместе с ее рассеянным в тканях излучением, а также гамма линия 26,4 кэВ ^{241}Am будут мешать измерениям в диапазоне LX-излучения.

В методиках измерений используются тонкие (толщина 1 мм) сцинтилляционные NaI(Tl) детекторы: до четырех детекторов диаметром 63 мм при измерении легких, один детектор диаметром 40 мм при измерении коленного сустава и один детектор диаметром 40 мм с бериллиевым окном для определения раневых поступлений. Четыре детектора легочного СИЧ устанавливаются следующим образом: два в подключичной области, два – в области нижних ребер. Такой способ позволяет уменьшить неопределенность, связанную с возможным неравномерным распределением радионуклидов по объему легких.

В рутинных методах анализа актинидов в окружающей среде для количественного определения плутония используют кулонометрический (чувствительность $5 \cdot 10^{-9}$ г/мл), люминесцентный ($5 \cdot 10^{-9}$ г/мл), радиометрические с адсорбцией на сцинтилляторе или после предварительного концентрирования ^{239}Pu до содержания 1.9 Бк/л и другие методы.

Надёжные результаты, характеризующие содержание плутония в почвах, получают путём его радиохимического выделения с последующим α -спектрометрическим измерением. Методика анализа включает этапы: отбор и подготовка пробы почвы; отбор аналитической навески; внесение изотопного трассёра (^{242}Pu или ^{236}Pu) и вскрытие аналитической навески; хроматографическое отделение плутония от элементов, слагающих основу пробы; экстракционная доочистка плутония с использованием ТТА и перевод в сульфатную форму; электролитическое осаждение плутония на счётной мишени; α -спектрометрическое измерение активности определяемых изотопов плутония ($^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu) и трассёра (^{242}Pu или ^{236}Pu); расчёт удельной активности изотопов плутония ($^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu) с учётом выхода изотопного трассёра (^{242}Pu или ^{236}Pu).

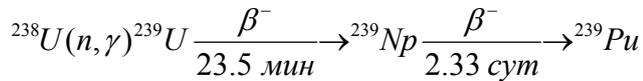
Система пробоотбора состоит в том, что с помощью специальных буров диаметром 30 мм отбирают образцы почвы из расчета 25 штук равномерно на 10 га пашни. Эти 25 образцов (т.е. керны диаметром 30 мм и высотой 20 см) объединяют в одну пробу, которая высушивается в воздушном потоке при $t=40^\circ$, а затем измельчается и тщательно перемешивается. На анализ берутся образцы почвы весом 50 г. Для количественного определения плутония используется метод изотопного разбавления с трассером ^{236}Pu , который в количестве $0,06 \div 0,24$ Бк вносится в исследуемый образец почвы перед операцией прокаливании при $t=700^\circ$. После радиохимического выделения плутония на полупроницаемую мембрану плутоний определяется на полупроводниковых α -спектрометрах с детекторами площадью 20 см^2 .

8. ОРУЖЕЙНЫЙ ПЛУТОНИЙ

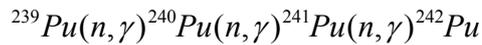
8.1 Способы получения изотопов плутония

Изотопы плутония получают в урановых промышленных реакторах на медленных нейтронах по реакции (n, γ) . Потребность в ^{239}Pu постоянно возрастает (в начале 21-го века ежегодный прирост составлял 100 т.). Важную роль в получении ^{239}Pu играют реакторы-размножители на быстрых нейтронах. Изотопы плутония также образуются при испытаниях ядерного оружия.

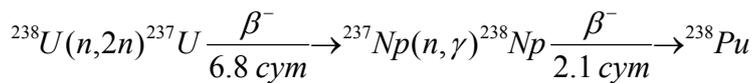
Наиболее важный в практическом отношении изотоп ^{239}Pu получают в ядерных реакторах при длительном облучении нейтронами природного или обогащенного урана:



При захвате нейтронов ^{239}Pu образуются более тяжёлые изотопы плутония с массовым числом. 240-242:



Одновременно в результате ядерной реакции образуется ^{238}Pu :



Обычно содержание ^{239}Pu в смеси составляет 90-95%, ^{240}Pu -1-7%, содержание других изотопов не превышает десятых долей процента. Тяжёлые долгоживущие изотопы Pu получают при длительном облучении нейтронами ^{239}Pu . Выход ^{242}Pu составляет несколько десятков процентов, а ^{244}Pu - доли процента от содержания ^{242}Pu . Весовые количества изотопно чистого ^{238}Pu образуются при облучении нейтронами ^{237}Np . Лёгкие изотопы плутония с массовыми числами 232-237 обычно получают на циклотроне при облучении изотопов урана α -частицами.

Самым известным оружейным изотопом плутония является ^{239}Pu , менее известно, что ^{241}Pu , нарабатываемый в реакторе из ^{240}Pu , так же способен к самопроизвольному делению и, следовательно, при случае может стать оружейным. Далее мы под оружейным будем понимать ^{239}Pu с примесью ^{240}Pu .

Рассмотрим процессы, происходящие в уране в ходе его облучения реакторными нейтронами. С точки зрения накопления плутония, основные превращения связаны с образованием изотопа ^{239}Pu . Но важны и другие побочные реакции, поскольку ими определяется выход и чистота целевого продукта. Относительное содержание ^{239}Pu более тяжелых изотопов ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , а также ^{238}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am и других трансплутониевых элементов зависит от дозы нейтронного облучения урана (времени пребывания урана в реакторе). Сечения захвата нейтронов реактора изотопами плутония достаточно велики, чтобы вызвать последовательные реакции (n, γ) даже при малых концентрациях ^{239}Pu в уране. В Табл. приведены данные, характеризующие процесс образования изотопов плутония при облучении ^{238}U нейтронами.

Плутоний, выделяемый из облучённого урана, в качестве основной примеси к ^{239}Pu содержит ^{240}U , образующийся главным образом по реакции $^{239}\text{Pu}(n, \gamma) ^{240}\text{Pu}$.

Табл. 23. Изотопный состав плутония, выделенного из облучённого природного урана.

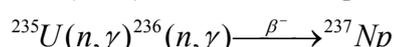
Количество образовавшегося плутония, г Pu/кг U	Содержание изотопов в плутонии, вес. %			
	Pu ²³⁹	Pu ²⁴⁰	Pu ²⁴¹	Pu ²⁴²
0,5	97	2,9	0,14	—
1,0	93,6	5,6	0,60	0,02
1,5	90	8,4	1,4	0,06

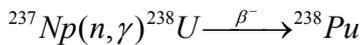
Содержание ^{241}Pu в облучённом уране невелико и может быть вычислено по формуле:

$$y = 0,0168 \cdot x^{2,05},$$

где y – содержание ^{241}Pu в день окончания облучения, вес.%; x – содержание ^{240}Pu , определяемое стехиометрическим методом, вес. %.

^{241}Pu претерпевает в основном β -распад с образованием ^{241}Am , который сбрасывается в процессе химико-технологической переработки урановых блоков (^{241}Am , однако, постепенно снова накапливается в очищенном плутонии. Так, например, α -активность металлического плутония, содержащего 7,5% ^{240}Pu , через год увеличивается на 2% за счёт образования ^{241}Am). ^{241}Pu обладает большим сечением деления на нейтронах реактора, составляющим - 1100 барн, что имеет значение в использовании плутония в качестве реакторного горючего. Наряду с тяжёлыми изотопами плутония в уране образуется ^{238}Pu :



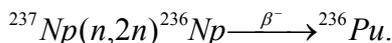


Относительный выход ^{238}Pu определяется по формуле:

$$y = (1,2 + 0,59x^{1,66}) \cdot 10^{-3},$$

где y – содержание ^{238}Pu в день окончания облучения, вес.%; x – содержание ^{240}Pu , вес.%.
Расчёты показывают, что концентрации в ^{238}Pu в образце, содержащем 5,6% ^{240}Pu составляет 0,0115%.

Эта величина вносит довольно значительный вклад в суммарную α -активность препаратов, поскольку период полураспада ^{238}Pu равен 86,4 года. Выход ^{236}Pu в процессе облучения урана составляет $\sim 10^{-9} - 10^{-8}\%$. ^{236}Pu образуется в результате реакции



Долгоживущие изотопы плутония - ^{242}Pu и ^{244}Pu образуются при длительном (около ста дней и более) облучении нейтронами ^{239}Pu . При этом выход ^{242}Pu достигает нескольких десятков процентов, в то время как количество образовавшегося ^{244}Pu составляет доли процента от ^{242}Pu (Рис. 25). Одновременно получают америций, кюрий и другие трансплутониевые, а также осколочные элементы.

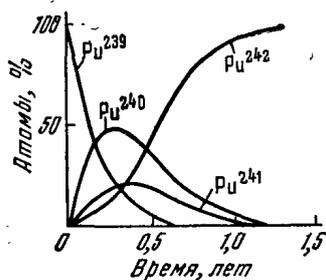


Рис. 25. Изменение соотношения изотопов плутония в процессе длительного облучения ^{239}Pu потоком нейтронов $3 \cdot 10^{14}$ н/см²·с. На рисунке не показаны выходы трансплутониевых и осколочных элементов, которые образуются в больших количествах.

Как уже упоминалось, из ^{241}Pu образовавшегося в ходе облучения нейтронами урана путём β -распада образуется ^{241}Am , который в свою очередь вступает в реакции с нейтронами, образуя ^{238}Pu и ^{242}Pu :



Этот процесс открывает возможность получения препаратов плутония с относительно низкой удельной активностью, поскольку выгорает ^{241}Am – сильный γ -излучатель.

8.2 Деление плутония

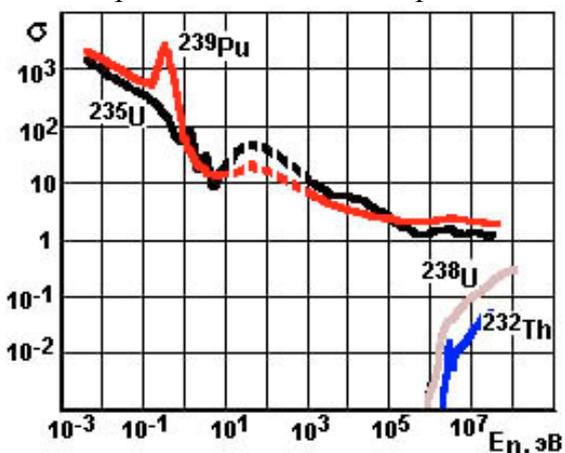
Как уже неоднократно упоминалось, ^{239}Pu , ^{240}Pu и ^{241}Pu – делящиеся изотопы, причём ^{239}Pu делится нейтронами любых энергий.

Поскольку с уменьшением скорости нейтронов вероятность нахождения их вблизи ядра возрастает, сечение реакции деления 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. 26. 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.

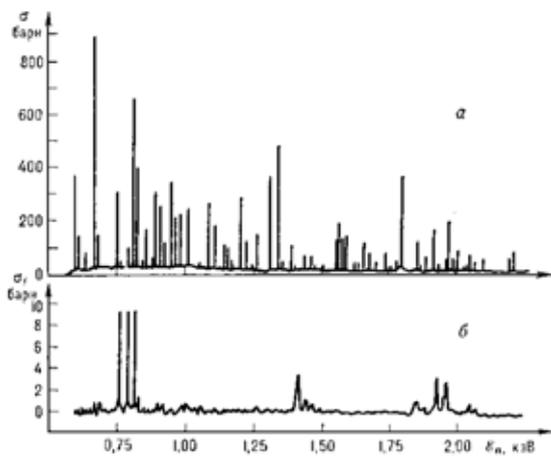


Рис. 27. Резонансная структура сечения деления плутония-240 нейтронами: а – полное сечение реакции захвата ядром нейтрона; б – сечение деления.

Из сравнения энергетической зависимости полного сечения захвата нейтрона ядром ^{240}Pu (Рис. а) и сечения деления (Рис. б) 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.

Энергетический спектр осколков имеет асимметричный характер: поскольку образующиеся осколки имеют различные массы, то, следовательно, имеют различную величину

кинетической энергии. 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 лёгкому осколку, а $E_{\text{т}}$ и $M_{\text{т}}$ - к тяжелому. Пользуясь этим соотношением, можно из распределения осколков по энергии получить массовое распределение осколков.

Кинетическая энергия осколков деления сравнительно мало зависит от энергии возбуждения делящегося ядра, так как излишняя энергия обычно, идет на возбуждение внутреннего состояния осколков.

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 (Рис. 28). 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.

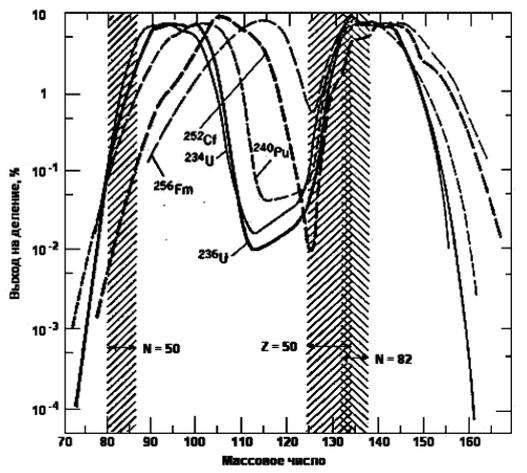
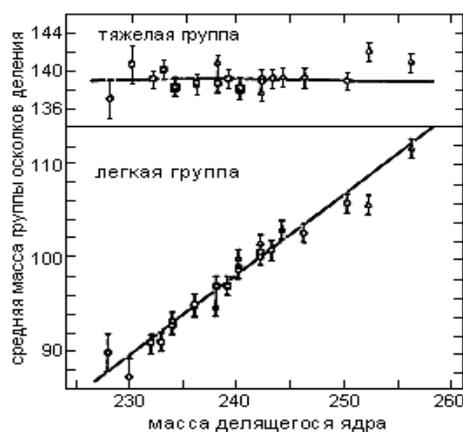


Рис. 28. Массовые распределения осколков деления тепловыми нейтронами ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu и спонтанного деления ^{252}Cf , ^{256}Fm . Заштрихованные области указывают приблизительное расположение ядер с замкнутыми оболочками

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, $\nu_{\text{ср}}$, сильно зависит от массы осколка. Для всех ядер с Z в области Th, Cf $\nu_{\text{ср}}$ растёт с массой как для лёгкого, так и тяжёлого осколка. Наименьшим $\nu_{\text{ср}}$ обладает тяжёлый осколок с массой, близкой к массе дважды магического ядра ($A=132, Z=50$). Полное $\nu_{\text{ср}}$ от массы зависит слабо. Наблюдается сильная корреляция $\nu_{\text{ср}}$ и суммарной кинетической энергии осколков. Величина $\nu_{\text{ср}}$ увеличивается с ростом Z делящегося ядра. Для спонтанного деления $\nu_{\text{ср}}$ увеличивается от 2 для Pu до 4 для Fm.

Рис. 29. Зависимость средних масс лёгкой 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 у урана, т. е. 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 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 растет 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. 30. 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. При увеличении энергии нейтронов сечение захвата $\sigma_{\text{захв}}$, а следовательно, и сечение деления $\sigma_{\text{дел}}$ уменьшается, причем всегда $\sigma_{\text{дел}} < \sigma_{\text{захв}}$. Сечения деления рассматриваемых здесь нуклидов в широком интервале энергий имеет резонансный характер (**Рис. 30**).

Значения ν для некоторых нуклидов приведены в **Табл. 24**.

Табл. 24. 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.**). 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. 25**).

Табл. 25. 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. Это означает, что 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. 26** 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, запасенной в данном материале.

Табл. 26. Характеристики делящихся изотопов

Изотоп	Уран-235		Уран-233		Плутоний-239	
	1 МэВ	0,025 эВ	1 МэВ	0,025 эВ	1 МэВ	0,025 эВ
Полное сечение	6,6±0,1	695±10	6,2±0,3	600±10	7,3±0,2	1005±5
Сечение деления	1,25±0,05	581±6	1,85±0,10	526±4	1,8±0,1	751±10
Доля ядер, не участвующих в делении	0,077±0,002	0,174±0,01	0,057±0,003	0,098±0,004	0,08±0,1	0,37±0,03
Число нейтронов, испускаемых в одном акте деления	2,6±0,1	2,43±0,03	2,65±0,1	2,50±0,03	3,03±0,1	2,84±0,06
Число нейтронов на один поглощенный нейтрон	2,41±0,1	2,07±0,02	2,51±0,1	2,28±0,02	2,8	2,07±0,04
Доля запаздывающих нейтронов, %	(0,64±0,03)	(0,65±0,02)	(0,26±0,02)	0,26±0,01	0,21±0,01	0,22±0,01
Энергия деления, МэВ	200		197		207	

Все сечения приведены в барнах (10^{-28}м^2).

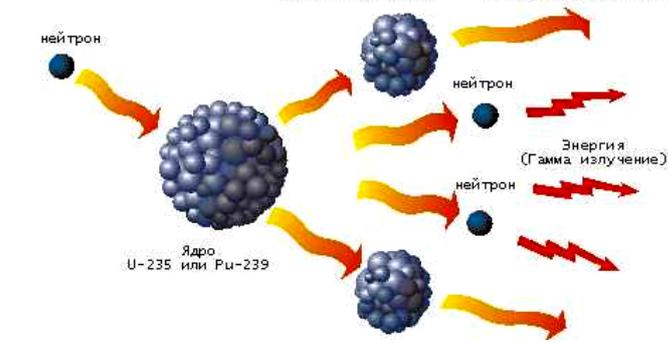
Данные таблицы показывают, что каждый делящийся изотоп имеет свои преимущества. Например, в случае изотопа с наибольшим сечением для тепловых нейтронов (с энергией 0,025 эВ) нужно меньше топлива для достижения критической массы при использовании замедлителя нейтронов. Поскольку наибольшее число нейтронов 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.

Ядерные цепные реакции - ядерные реакции, в которых частицы, вызывающие их, образуются как продукты этих реакций. Осуществляются, если при делении ядра вылетает больше 1 нейтрона.

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**. Схема развития цепной реакции деления ядер урана представлена на **Рис. .** Благодаря большой скорости процесса деления число делящихся ядер за короткое время может быть доведено 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. 31. 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.

В цепном процессе, число нейтронов возрастает во времени по экспоненциальному закону:

$$N(t) = N_0 \exp\left(\frac{k-1}{\tau} t\right), \quad (7)$$

где $N_0 = N(t = 0)$ - число нейтронов в начальный момент наблюдения, k – коэффициент размножения нейтронов.

Проанализируем выражение (7).

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 подкритическим режимом.

Таким образом, для протекания самоподдерживаемой цепной реакции деления необходимо, чтобы $k \geq 1$. 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.

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.

Самоподдерживаемая цепная реакция деления - цепная реакция в среде, для которой коэффициент размножения больше или равен единице.

Рассмотрим цепной процесс, у которого время нейтронного цикла $\tau \approx 10^{-3}$ с. Такая величина τ характерна для реакторов на тепловых нейтронах. Если предположить, что 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.

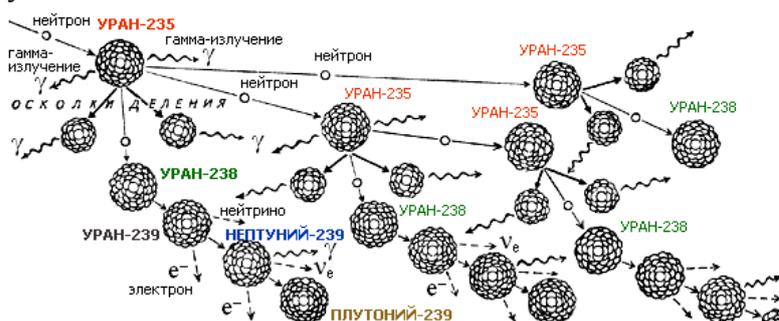


Рис. 32. Образование плутония в цепной реакции деления урана.

Ядерная цепная реакция осуществляется на уране, обогащенном ^{235}U , и в чистом ^{235}U . В этих случаях она идет 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 $n = 2,9$. 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 n 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.

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.

На каждый поглощенный нейтрон приходится в среднем ν_{f5} рожденных нейтронов. В результате количество нейтронов второго поколения составит: $N_2 = N_0 * \mu * \varphi_8 * \theta_5 * \nu_{f5}$, где ν_{f5} - количество нейтронов деления на один акт захвата нейтрона ядром ^{239}Pu . 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:

$$K_{\text{бес}} = \frac{N_0 * \mu * \varphi_8 * \theta_5 * \nu_{f5}}{N_0} = \mu * \varphi_8 * \theta_5 * \nu_{f5}$$

$K_{\text{бес}}$ - **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: $K_{\text{эф}} = P_{\text{ут}} * K_{\text{бес}} = 1$ 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: $N_2 = N_0 * K_{\text{бес}} * P_{\text{ут}} = 100 * 1.54 * 0.65 = 100$ следовательно $K_{\text{эф}} = 1$.

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.

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 , ^{241}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). Критическая масса зависит от сечения реакции деления нуклида. Так, для создания атомной бомбы необходимо примерно 3 кг плутония или 8 кг ^{235}U (при импловивной схеме и в случае чистого ^{235}U).

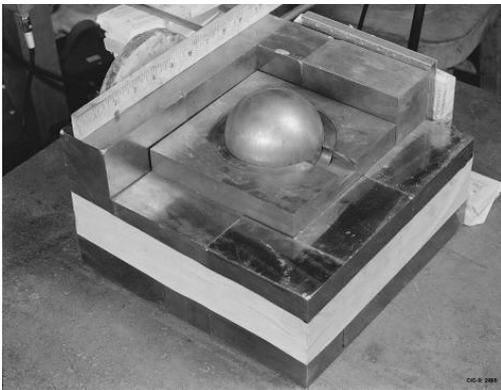


Рис. 33. Критическая масса плутония в отражателе нейтронов (блоки карбида вольфрама).

Для высокообогащенного урана значение критической массы составляет 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 импловивной схемы атомной бомбы). Для пушечной схемы критические массы намного больше. На базе этих значений строится интенсивность защиты делящихся веществ от нападения террористов.

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 зарядов сферической формы. Система на тепловых нейтронах имеет самый большой критический объем и минимальную критическую массу. Критическая масса зависит от природы и процентного содержания любых присутствующих инертных разбавителей. Ещё сильнее критическая масса зависит от типа и состава сплавов плутония, поскольку допирующие примеси не только улучшают механические и химические свойства материала атомного заряда, но и модифицируют его ядерные характеристики. Естественно, 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 – шар радиусом 10 см - металл в α -фазе (плотность 19,86 г/см³);

52 кг 94%-го ^{235}U (6% ^{238}U) – шар радиусом 17 см - 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 обогатённый 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 приведет, во-первых, к уменьшению скорости выделения энергии, а во-вторых, к более раннему разлёту 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, следовательно, 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. 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.

С практической точки зрения, важнейшими характеристиками делящихся изотопа, определяющими его «качество» являются критические параметры – критическая масса, форма, размер и др.

Критическая масса – минимальная масса делящегося вещества, при которой в нём может происходить самоподдерживающаяся ядерная реакция деления. Если масса вещества ниже критической, то слишком много нейтронов, необходимых для реакции деления, теряется, и цепная реакция не идёт. При массе больше критической цепная реакция может лавинообразно ускоряться, что приводит к ядерному взрыву. Критическая масса зависит от размеров и формы делящегося образца, так как они определяют утечку нейтронов из образца через его поверхность. Минимальную критическую массу имеет образец сферической формы, так как площадь его поверхности наименьшая. Критическая масса чистого металлического ^{239}Pu сферической формы 11 кг (диаметр такой сферы 10 см), ^{235}U – 50 кг (диаметр сферы 17 см). Критическая масса также зависит от химического состава образца. Отражатели и замедлители нейтронов, окружающие делящееся вещество, существенно снижают критическую массу. В оружии критическая масса сильно зависит от использованной схемы: критическая масса при имплозии намного меньше, чем при пушечной схеме.

В **Табл. 9** приведены значения критических масс «голых» шаров изотопов плутония и плотностей материалов. Эти значения имеют скорее теоретическое значение, т.к. в ядерном оружии используется плутоний определённой степени чистоты, причём примеси могут как увеличивать, так и уменьшать критическую массу, форма заряда практически никогда не бывает сплошным «биллиардным шаром», плутоний не находится в α -фазе и, в довершении всего используются сплавы металлов (обычно – сплав галлия с плутонием в δ -фазе неизвестного состава с плотностью $\rho = 15,8 \text{ г/см}^3$). В последней строке **Табл. 27** приведены значения критических масс изотопов плутония для плотности δ -фазы, пересчитанные по соотношению:

$$M_{кр}(\rho) = \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^2 M_{кр}^0$$

Табл. 27. Критические массы изотопов плутония

Изотоп	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242	Pu-238
$M_{кр}^0$, кг	10,1	36,95	13,02	85,35	9,75
ρ_0 , г/см ³	19,851	19,934	19,84	20,101	19,84
$M_{кр\delta\text{-фаза}}$, кг	15,94	58,81	20,53	138,14	15,37

Для оценки критической массы смеси различных изотопов используют приближенное соотношение, следующее из элементарных соображений:

$$M_{кр}^{-1/3} = \sum \alpha_i (M_{кр}^i)^{1/3}$$

где α_i - массовая концентрация i -ого изотопа плутония в смеси; $M_{кр}^i$ - критическая масса i -ого изотопа плутония.

При достижении номинальных значений энерговыработки отработанного ядерного топлива ядерных энергетических реакторов изотопный состав энергетического плутония находится в диапазоне, указанном в **Табл. 27**.

Табл. 27. Диапазон изотопного состава энергетического плутония при номинальных значениях энерговыработки ОЯТ ядерных энергетических реакторов

Изотоп	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242	Pu-238
Содержание, %	50-70	20-33	4-18	0,5-6	0,05-2
Pu(PWR), %	55,85	21,9	13,75	6,75	1,75

Табл. 28. Зависимость критической массы плутония от содержания изотопа Pu-240.

Pu-240, %	0	7	10	18	25	30	40	50	100
$M_{кр}$, кг	15,94	17,18	17,76	19,42	21,03	22,3	25,17	29,66	58,81
$M_{кр}/M_{кр,оружPu}$	0,93	1	1,04	1,14	1,23	1,28	1,47	1,735	3,44

Другой физической характеристикой, определяющей качество делящегося материала, является скорость размножения нейтронов в бесконечной среде χ_0 , определяемая как $\chi = \frac{d \ln n}{dt}$, где n - плотность нейтронов. Значения χ_0 для различных изотопов плутония приведены в **Табл.** ($\rho_0 = 15,8 \text{ г/см}^3$).

Табл. 29. Значения скорости размножения нейтронов в бесконечной среде

Изотоп	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242	Pu-238	Pu(реакт)	Pu(оруж)
χ_0 , 1/нс	0,25	0,149	0,201	0,098	0,271	0,211	0,243

Для смеси изотопов справедливо соотношение:

Табл. 30. Зависимость скорости размножения нейтронов χ_0 в бесконечной среде от содержания изотопа ^{240}Pu

Pu-240, %	0	7	10	18	25	30	40	50
χ_0 , 1/нс	0,25	0,243	0,24	0,232	0,225	0,22	0,21	0,2
$\chi_0/\chi_0\text{WGPu}$	1,029	1	0,988	0,955	0,926	0,905	0,864	0,823

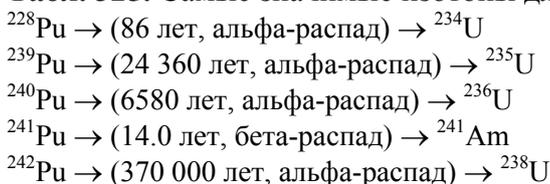
Замечание. В каком-то смысле, критическая масса (да и критический размер) – это флогистон, т.е. где-то полезная сущность, не имеющая, однако, отношения к реальности. Выше говорится о критической массе плутония порядка 10 кг, но различными ухищрениями её можно довести до нескольких сот грамм!

Табл. 31. Масса ^{239}Pu , необходимая для возникновения цепной реакции

Конструкция	Масса, кг	Диаметр сферы, см.
При максимальном сжатии и рефлекторах	0,8	Около 4
С рефлектором из бериллия	4	Около 7
Производства Израиля	4,4	
"Тринити" (США), Нагасаки, 1945 год	6,1	Около 8
Без рефлекторов и без сжатия	15	11,3

Замечание. В ядерных зарядах не обязательно использовать металлический плутоний – можно и оксид плутония оружейного изотопного состава (критическая масса 27 кг), который получить намного проще, чем металл.

Переработка реакторного плутония с целью выделения чистого изотопа ^{239}Pu для оружейных целей связана с колоссальными техническими издержками и практически нигде не используется. Это относится также и к делящемуся ^{241}Pu , который образуется в реакторе в небольших количествах и имеет более низкую критическую массу, чем ^{239}Pu . Поэтому он используется в атомных зарядах небольшого размера. К сожалению, из-за малого периода полураспада ^{241}Pu атомные гранаты на его основе приходится каждые два года пускать в переработку и отделять образовавшийся ^{241}Am , т.к. этот изотоп не является взрывчатым веществом.

Табл. 325. Самые значимые изотопы для проектирования ядерного оружия:

Критмассовые параметры являются важнейшей характеристикой материала, определяющей его «качество». Критические массы «голых» шаров изотопов плутония и плотностей материалов приведены в **Табл.** (в ядерном оружии США используется стабилизированная галлием δ -фаза плутония, имеющая плотность $\rho = 15,8 \text{ г/см}^3$). В последней строке таблицы приведены значения критических масс изотопов плутония для плотности δ -фазы, пересчитанные по соотношению:

$$M_{кр}(\rho) = \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^2 M_{кр}^0$$

Табл. 33. Критические массы изотопов плутония

Изотоп	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242	Pu-238
$M_{кр0}$, кг	10,1	36,95	13,02	85,35	9,75
ρ_0 , г/см ³	19,851	19,934	19,84	20,101	19,84
$M_{кр\delta\text{-фаза}}$, кг	15,94	58,81	20,53	138,14	15,37

Как правило, при достижении номинальных значений энерговыработки ОЯТ ядерных энергетических реакторов изотопный состав энергетического плутония находится в диапазоне, указанном в **Табл. 34.** В этой таблице приведен также типичный изотопный состав плутония, содержащегося в ОЯТ тепловых реакторов, полученный с помощью разработанной приближенной численной модели.

Табл. 34. Диапазон изотопного состава энергетического плутония при номинальных значениях энерговыработки ОЯТ ядерных энергетических реакторов

Изотоп	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242	Pu-238
Содержание, %	50-70	20-33	4-18	0,5-6	0,05-2
Pu(реакт), %	55,85	21,9	13,75	6,75	1,75

Величина критической массы плутония с изотопным составом реакторного плутония составляет 23,62 кг, что в 1,38 раз больше критической массы оружейного плутония. Поэтому с точки зрения изготовления оружия, различия между оружейным и реакторным плутонием не так уж и велики. В **Табл. 35** для смеси двух изотопов плутония ^{239}Pu и ^{240}Pu приведена зависимость величины критической массы от содержания изотопа ^{240}Pu .

Табл. 35. Зависимость критической массы плутония от содержания изотопа ^{240}Pu

Pu-240, %	0	7	10	18	25	30	40	50	100
Мкр, кг	15,94	17,18	17,76	19,42	21,03	22,3	25,17	29,66	58,81
Мкр/МкрОружPu	0,93	1	1,04	1,14	1,23	1,28	1,47	1,735	3,44

Другой физической характеристикой, определяющей качество делящегося материала, является скорость размножения нейтронов в бесконечной среде χ_0 (Табл. 36, $\rho_0 = 15,8 \text{ г/см}^3$).

Табл. 36. Значения скорости размножения нейтронов в бесконечной среде

Изотоп	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242	Pu-238	Pu(реакт)	Pu (оруж)
χ_0 , 1/нс	0,25	0,149	0,201	0,098	0,271	0,211	0,243

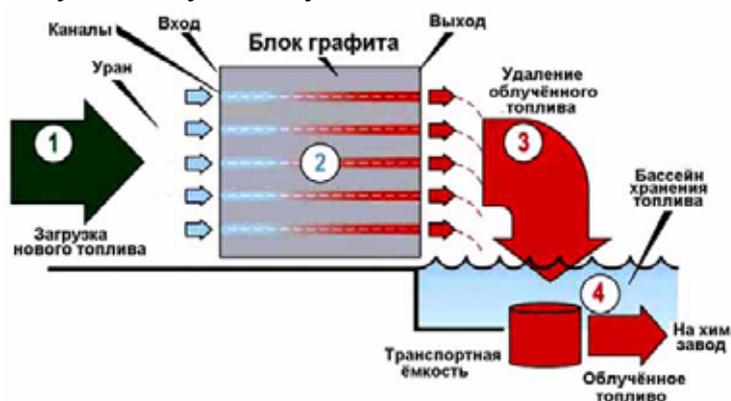
В **Табл. 37** приведены значения χ_0 для изотопного состава реакторного и оружейного плутония.

Табл. 37. Зависимость скорости размножения нейтронов χ_0 в бесконечной среде от содержания изотопа ^{240}Pu

Pu-240, %	0	7	10	18	25	30	40	50	100
χ_0 , 1/нс	0,25	0,243	0,24	0,232	0,225	0,22	0,21	0,2	0,149
$\chi_0/\chi_0\text{WGPu}$	1,029	1	0,988	0,955	0,926	0,905	0,864	0,823	0,613

8.3 Промышленные реакторы

Вскоре после открытия плутония-239 (Г.Сиборг, Э.Макмиллан и др., 1941) было обнаружено, что он делится тепловыми нейтронами, причём выделяющееся при делении число нейтронов обеспечивает возможность осуществления цепной реакции (важно, что ^{239}Pu делится лучше, чем ^{235}U). Данный факт породил надежду (Лоуренс, 1941), что удастся обойти сложную проблему разделения изотопов урана (отделить плутоний от урана несравненно легче, чем разделить изотопы урана) и быстро создать эффективную атомную бомбу.

**Рис. 34.** Схема операций на первом промышленном реакторе В (Хэнфорд, Манхэттенский проект): 1 - топливные элементы, загружаемые в каналы с фронта; 2 - уран, облучаемый в реакторе; 3 - облученное топливо извлекаемое на обратной стороне и спускающееся в водный бассейн; 4 - топливо, транспортируемое в защитных контейнерах на химический завод для выделения плутония.

В рамках Манхэттенского проекта вскоре после создания первого в мире атомного котла (CP-1, *Chicago Pile-1*, уран-графитовая решётка (Э.Ферми, Л.Сциллард, Г.Андерсон, В.Зинн, 2.12.1942), был собран более мощный, охлаждаемый воздухом уран-графитовый реактор X-10 (Ок-Ридж, 1943), на котором были наработаны первые порции плутония, достаточные для исследования физических, ядерных и химических свойств плутония (деление плутония, определение критической массы, отказ от пушечной схемы атомной бомбы, создание имплозивного дизайна, идея взрывных линз, Э.Сегре, Р. Оппенгеймер, и др.). В 1943 в Хэнфорде (комбинат Y-12, 1944) пущен первый мощный промышленный водоохлаждаемый уран-графитовый реактор 100-B («B-pile», бета-реактор, горизонтальное расположение ТВЭЛов, фирма Дюпон,

мощность - 250 МВт, производительность - 6 кг плутония в месяц) Он содержал 200 тонн металлического урана, 1200 тонн графита и охлаждался водой со скоростью 5 м³/мин. Одновременно было создано радиохимическое производство, позволившее наработать килограммовые количества ²³⁹Pu, освоить его сложную металлургию, изготовить заряды атомной бомбы и саму атомную бомбу, собранную по плохо отработанной тогда импловивной схеме. Бомба Gadget («Штуковина») была успешно испытана на полигоне Аламагордо (Alamagordo, долина Джордана дел Муэрто, Jornada del Muerto, штат Нью-Мексико) в рамках испытания Trinity (Тринити, «Троица»). Аналогичная бомба Fat man («Толстяк», авиационная бомба, 20000 т трот. экв.) была сброшена 9.08.1945 на японский город Нагасаки.

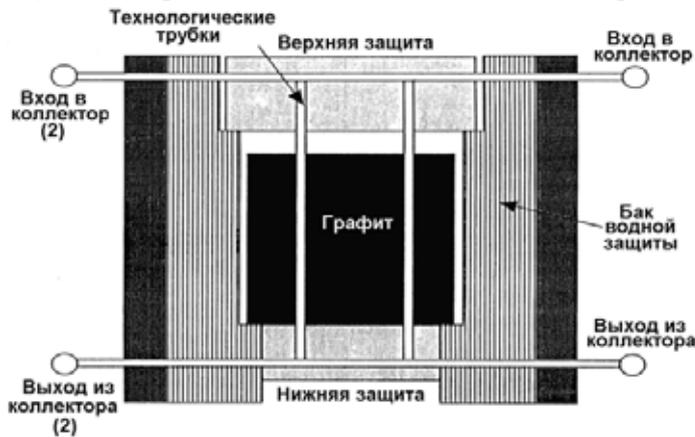


Рис. 35. Принципиальная схема советского промышленного реактора типа АДЕ.

В СССР первый советский реактор Ф-1 (физически первый, пуск под руководством И.В.Курчатова) был выведен в критическое состояние, при котором имела место самоподдерживающаяся цепная реакция, 25.12.46. Физический пуск первого в СССР промышленного уран-графитового реактора (ПУРГ) «А-1» («Аннушка») на комбинате № 817 в г. Челябинск-40 (Химический комбинат ПО «Маяк», 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). В состав Маяка 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. Главный конструктор - Н.А.Доллежалъ, изготовитель - Опытное конструкторское бюро машиностроения им. И.И.Африкантова. В 1949 была завершена наработка и выделение необходимого для изготовления первой бомбы количества плутония. НИИ Неорганических материалов (А.А.Бочвар) освоили металлургию плутония и изготовили заряды бомбы. 23.09.49 на Семипалатинском полигоне (Казахстан) проведено испытание первой советской плутониевой бомбы (РДС-1, ракетный двигатель специальный, устройство, взорванное на вышке, импловивная схема, почти точная копия Fat man, мощность 22 кт, разработчик КБ-11, г. Саров, конструктор Ю.Б.Харитон, руководитель проекта Л.П.Берия). Первая тактическая серийная атомная бомба (мощность 30 кт) испытана на Семипалатинском полигоне в 1953.

Исторически первыми промышленными реакторами – наработчиками плутония – были каналные реакторы на тепловых нейтронах с графитовым замедлителем и прямым проточным водным охлаждением. Основная их особенности – интенсивные потоки тепловых нейтронов, возможность ввода-вывода мишени без остановки реактора и возможность облучения мишени требуемое время. Затем к графитовым реакторам подключились урановые тяжёловодные реакторы.

Промышленные реакторы предназначены для работы на постоянном высоком уровне мощности в течение длительного периода с целью получения вторичного продукта, например плутония. Основная задача регулирования - поддержание постоянного уровня мощности в течение длительного периода без частых остановок и запусков. Для предотвращения внезапных остановок, связанных с выходом из строя аппаратуры, в реакторах такого типа предусмотрены специальные меры, такие, как использование большого числа дублирующих приборов, расположенных по всей активной зоне реактора

Мы достаточно подробно описали промышленные реакторы в курсе лекций ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ и в учебном пособии УРАН, желающие могут найти их на сайте <http://profbeckman.narod.ru>

8.4 Реакторы на быстрых нейтронах

В США венгерским ученым Л.Сцилардом в январе 1943 была высказана идея о расширенном воспроизводстве ядерного горючего. Первый промышленный бридер - экспериментальный реактор 1

(тепловая мощность 0,2 МВт) был введен в действие 20.12.1951 в ядерном центре в Айдахо, США. С 1949 в СССР под руководством А.И.Лейпунского велась работа по созданию реакторов на быстрых нейтронах. Быстрый реактор введен в эксплуатацию в г.Обнинске в 1955. На данный момент в России эксплуатируются ядерные исследовательские установки (бридеры) расположенные в ФЭИ г.Обнинске (БР-5 мощностью 5 МВт построен в 1957, БР-10 - в 1959, реконструирован в 1982) и в НИИАР г. Димитровград (БОР-60 запущен в эксплуатацию в 1968) Затем были введены в эксплуатацию и промышленные энергетические реакторы БН-350 и БН-600. В 1956 консорциум компаний США приступил к сооружению 65 МВт демонстрационного реактора-бридера «Ферми-1» (г.Детройт). Интерес промышленности США к бридерам упал, после того как в 1966 вскоре после пуска реактора «Ферми-1» на нём из-за блокады в натриевом контуре произошла авария с расплавлением активной зоны. Этот бридер был демонтирован. Германия первый бридер построила в 1974 и закрыла в 1994. Реактор большей мощности SNR-2, строительство которого началась еще в начале 70-х XX века, так и не был введен в эксплуатацию.

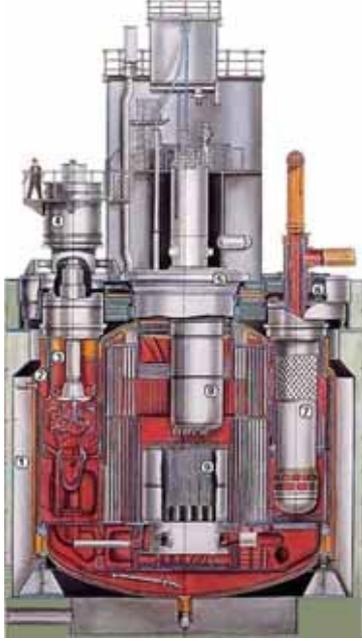


Рис. 36. Реактор на быстрых нейтронах БН600 (Белоярская АЭС).

Во Франции в 1973 введен в эксплуатацию первый бридер «ФЕНИКС», а в 1985 - полномасштабная АЭС с реактором на быстрых нейтронах «СУПЕРФЕНИКС» (Самый мощный реактор в мире на быстрых нейтронах, мощность 1200 МВт), работавший на плутониевом топливе. Он остановлен в 1996. Япония в 1977 закончила строительство опытного бридера «Дзёё». Большой демонстрационный реактор на быстрых нейтронах «Мондзю», введенный в эксплуатацию в 1994, в декабре 1995 закрыт после пожара из-за утечки теплоносителя натрия. В СССР первый промышленный бридер БН-350 был построен на берегу Каспийского моря для снабжения энергией установки опреснения воды. В 2000 реактор остановлен, затем демонтирован. В России единственный энергетический реактор на быстрых нейтронах работает на Белоярской АЭС — БН-600 (ОК-505). Его строительство начато в 1966, введен в эксплуатацию 8.04.1980, вывод из эксплуатации - после 2010. Строится реактор БН-800 (на нитридном топливе, теплоноситель - натрий), спроектирован реактор, БРЕСТ-1200 (теплоноситель – свинец). Новые типы реакторов, вероятно, будут работать на смешанном уран-плутониевом топливе, способствуя утилизации

оружейного плутония.

Замечание. В приведённом выше тексте – существенная терминологическая путаница. Строго говоря, реактор типа БН-600 вовсе не бридер, а конвертер. Да и к реакторам-размножителям его отнести трудно: он, конечно, даёт некоторое дополнительное горючее, но значительно меньше, чем сжигает (т.е. коэффициент воспроизводства горючего меньше единицы). Его назначение – сжигать плутоний-содержащее топливо (МОКС-топливо), а не накапливать плутоний! Сейчас БН работает в режиме, исключающем воспроизводство топлива.

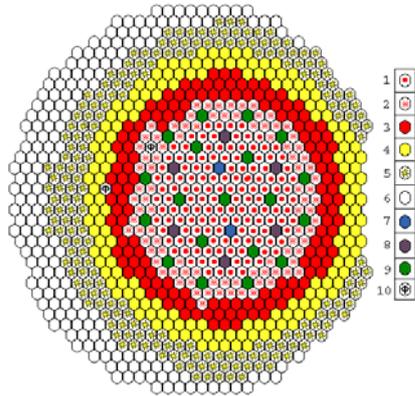


Рис. 37. Картограмма загрузки реактора БН-600: 1-ТВС активной зоны с малым обогащением; 2-ТВС активной зоны со средним обогащением; 3-ТВС активной зоны с большим обогащением; 4-ТВС внутренней зоны воспроизводства; 5-ТВС внешней зоны воспроизводства; 6-Хранилище отработавших сборок; 7-Стержни автоматического регулирования; 8-Стержни аварийной защиты; 9-Компенсированные стержни; 10-Фотонейтронный источник.

Чтобы как-то уменьшить путаницу, дадим строгое определение понятий.

Реактор-размножитель, ядерный реактор, в котором «сжигание» ядерного топлива сопровождается расширенным воспроизводством вторичного топлива. В реакторе-размножителе, нейтроны, освобождающиеся в процессе деления ядерного топлива (например, ^{235}U), взаимодействуют с ядрами помещенного в реактор сырьевого материала (например, ^{238}U), в результате образуется вторичное ядерное топливо (^{239}Pu). В реакторе-размножителе типа **бридер** воспроизводимое и сжигаемое топливо представляют собой изотопы одного и того же химического элемента (например, сжигается ^{235}U , производится ^{233}U), в реакторе типа реактор – **конвертер** – изотопы разных химических элементов (например, сжигается ^{235}U , производится ^{239}Pu).

Чтобы не было отсебятины, обратимся к официальным документам. Российский ГОСТ 23082-78 утверждает:

Ядерный реактор (Реактор деления, Ядерный котел, Атомный котел, D. Kernreaktor, E. Nuclear reactor, F. Reacteur nucleaire) - устройство, предназначенное для организации и поддержания управляемой цепной реакции деления ядер.

Энергетический реактор (*Электроэнергетический реактор, Теплоэнергетический реактор, Теплотехнический реактор, D. Kraftwerksreaktor, E. Power reactor, F. Reacteur de puissance*) - ядерный реактор, главным назначением которого является выработка энергии

Промышленный реактор (*Технологический реактор, Облучательный реактор, Производящий реактор, E. Production reactor, F. Reacteur de production*) - ядерный реактор, предназначенный для промышленного производства в полях нейтронного и гамма-излучения новых материалов, включая радиоактивные изотопы, или используемый в качестве источника ионизирующих излучений для облучения материалов и изделий.

Реактор на тепловых нейтронах (*D. Thermischer Reaktor, E. Thermal reactor, F. Reacteur a neutrons theramiques*) - ядерный реактор, в котором основная доля деления ядер топлива обусловлена тепловыми нейтронами.

Реактор на быстрых нейтронах (*D. Schneller Reaktor, E. Fast reactor, F. Reacteur rapide*) - ядерный реактор, в котором основная доля деления ядер топлива обусловлена быстрыми нейтронами.

Реактор - конвертер (*Конвертер, D/ Konverterreaktor, T/ Converter, F. Reacteur convertisseur*) - ядерный реактор, в процессе работы которого производится новое по изотопному составу ядерное топливо по сравнению со сжигаемым.

Реактор-размножитель (*Размножитель, Бридер, D. Brutreaktor, E. Breeder, F. Reacteur surregenerateur*) - ядерный реактор, в процессе работы которого производится ядерное топливо в количествах больших, чем сжигаемое.

Раз уж зашла речь о ГОСТе, дадим ещё важные определения:

Топливный тепловыделяющий элемент ядерного реактора (ТЭЛ) - тепловыделяющий элемент ядерного реактора, в котором материалом сердечника служит ядерное топливо

Сырьевой тепловыделяющий элемент ядерного реактора (СЭЛ) - тепловыделяющий элемент ядерного реактора, в котором материалом, выделяющим тепло, служит сырьё для производства вторичного ядерного топлива или иных продуктов ядерных реакций

Обратите внимание: по российскому ГОСТу следует писать ТЭЛ, а не ТВЭЛ!!

«Википедия» даёт такое определение:

Реактор-размножитель – ядерный реактор, позволяющий нарабатывать ядерное топливо в количестве, превышающем потребности самого реактора. Например – реактор на быстрых нейтронах.

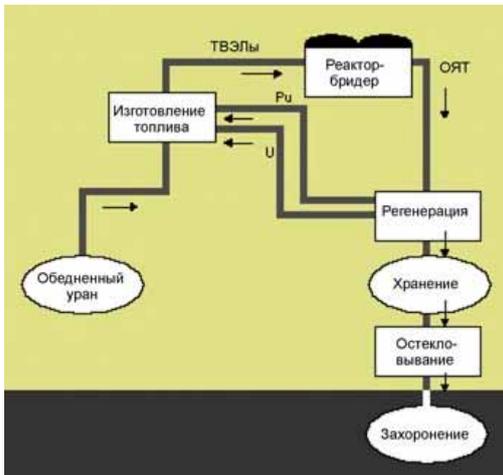


Рис. 38. Топливный цикл в реакторах на быстрых нейтронах.

Росатом даёт определение:

Реактор-размножитель (Breeder reactor) - быстрый реактор, в котором коэффициент конверсии превышает 1 и осуществляется расширенное воспроизводство ядерного топлива.

Здесь нет речи о том, что новое топливо должно содержать обязательно другой элемент, чем сырьевое. Коэффициент конверсии выше единицы, но коэффициент воспроизводства может быть как больше, так и меньше единицы. При таком определении отечественные быстрые реакторы попадают под определение – бридер.

Коэффициент конверсии (Conversion ratio) - отношение числа ядер нового делящегося материала, образующегося в процессе конверсии (воспроизводства), к числу разделившихся ядер исходного делящегося материала. Большинство тепловых реакторов имеют коэффициент конверсии 0,5-0,9 и поэтому являются потребителями делящихся материалов. В реакторах-размножителях коэффициент конверсии превышает единицу (1,15-1,30).

Коэффициент воспроизводства (Breeding ratio) - отношение числа ядер образовавшегося топлива к числу ядер выгоревшего делящегося топлива. Реакторы на быстрых нейтронах характеризуются расширенным воспроизводством вторичного ядерного топлива, т.е. в них накапливается ядерного топлива больше, чем расходуется.

В реакторах БН коэффициент конверсии всегда меньше единицы, коэффициент воспроизводства всегда больше единицы.

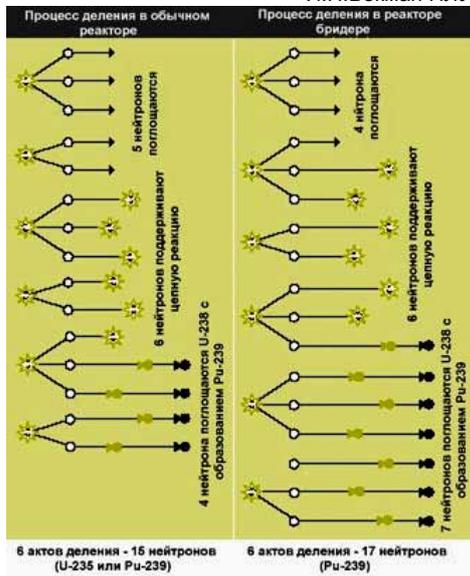


Рис. 39. Реакции расщепления в обычном реакторе и реакторе на быстрых нейтронах.

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 $KB=1,4$). 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.

Отношение скорости накопления новых делящихся нуклидов, образующихся при захвате нейтрона воспроизводящими нуклидами, к скорости выгорания делящихся нуклидов называется коэффициентом конверсии - КК. **КК называется коэффициентом воспроизводства (KB), если он больше 1.** Большинство тепловых реакторов имеют $KK=0,5 - 0,9$ и поэтому являются потребителями делящихся материалов. Из-за такого низкого значения КК они называются конвертерами. Если $KK=1$, то количество делящегося материала в активной зоне в процессе работы реактора не изменяется. Коэффициент воспроизводства 1,15 - 1,30 может быть достигнут только в быстрых размножителях, использующих уран-плутониевое топливо. Образование нового делящегося материала Pu происходит преимущественно в боковой и торцевых зонах воспроизводства, окружающих активную зону. Из-за наличия в таких реакторах спектра быстрых нейтронов их называют быстрыми реакторами-размножителями. В таких реакторах с уран-плутониевым оксидным топливом, со сталью в качестве конструкционного материала и натриевым теплоносителем, достигают $KB=1,15 - 1,30$ при среднем значении числа вторичных нейтронов $\eta \approx 2,4$ Доля делений на быстрых нейтронах, т. е. вклад воспроизводящих нуклидов в общий процесс деления, для теплового реактора составляет только 0,01 - 0,03. В активной зоне быстрого бридера доля делений на быстрых нейтронах может достигать значения 0,10 - 0,15.

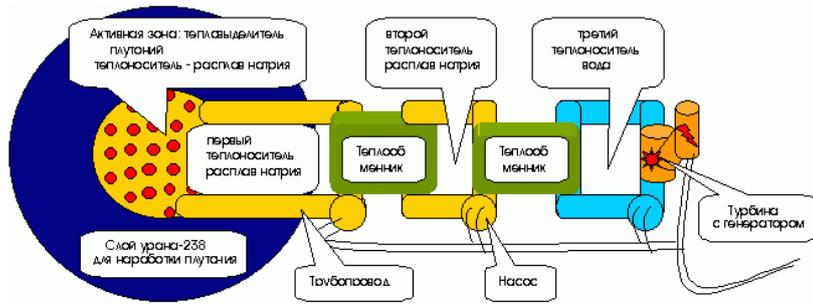
Коротко остановимся на особенностях быстрого реактора с точки зрения возможности наработки оружейного (а теперь уж и гражданского) плутония.

Реактор на быстрых нейтронах – ядерный реактор, использующий для поддержания цепной ядерной реакции нейтроны с энергией выше 0,1 МэВ.

БН - ядерный реактор, на быстрых нейтронах. Корпусной реактор-размножитель. Теплоносителем первого и второго контуров обычно является натрий. Теплоноситель третьего контура - вода и пар.

Реакторы на быстрых нейтронах производят энергию путем сжигания плутония при более полном использовании ^{238}U в топливных сборках. Интерес к таким реакторам обусловлен их способностью производить большее количество топлива, чем они потребляют. Сегодня, из-за достаточно низких цен на уран и высвобождающихся больших запасов оружейного плутония, они, в основном, рассматриваются как потенциальные установки для сжигания ядерных отходов – актинидов и обеднённого урана. Реакторы-размножители на быстрых нейтронах способны сжечь весь уран, произведенный горнодобывающей промышленностью. Реактор на быстрых нейтронах (БН) позволяет использовать как топливо изотопы тяжелых элементов, не делящиеся в реакторах на тепловых нейтронах. В топливный цикл могут быть вовлечены запасы ^{238}U и ^{232}Th , которых в природе значительно больше, чем ^{235}U При развитии энергетики реакторов на быстрых нейтронах решается задача самообеспечения ядерной энергетики топливом.

Для быстрых реакторов не требуется замедлитель, а теплоноситель не должен замедлять нейтроны. К достоинствам быстрых реакторов относят 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. Сейчас подобные реакторы находят некоторое применение в сфере энергетики, в частности, для обеспечения расширенного воспроизводства делящегося плутония ^{239}Pu из ^{238}U с целью сжигания всего или значительной части природного урана, а также имеющихся запасов отвалного урана. Тактическая цель - использование тепловых реакторов на ^{235}U для накопления плутония как топлива для быстрых реакторов.

Рис.40 Реактор на быстрых нейтронах в схеме АЭС.

При работе реактора БН происходит очень интенсивное выделение нейтронов, которые поглощаются слоем ^{238}U , расположенным вокруг активной зоны. Поэтому активные зоны реакторов на быстрых нейтронах существенно отличаются от активных зон реакторов на тепловых.

Экономически необходимая средняя глубина выгорания уран-плутониевого топлива в быстром реакторе составляет 100-150 МВт·сут/кг, т.е. она в 2,5 - 3 раза выше, чем в реакторах на тепловых нейтронах. Для достижения этой глубины выгорания требуется высокая радиационная стойкость ТВЭЛ и тепловыделяющих сборок, необходима стабильность геометрических параметров, сохранение герметичности и пластичности оболочек ТВЭЛ, их совместимость с продуктами деления, устойчивость к коррозионному воздействию теплоносителя и т.п. По своим физическим и техническим принципам быстрые реакторы с жидкометаллическим охлаждением имеют наибольший потенциал внутренне присущей безопасности, а, следовательно, и экономичности.

В связи с большим тепловыделением и чтобы исключить контакт радиоактивного натрия с водой при возможных нарушениях нормального режима теплообмена, технологическую схему такого реактора выбирают **трехконтурной**: в первом и втором контурах в качестве теплоносителя используется натрий, в третьем - вода и пар). Объем теплоносителя на каждом последующем, естественно, больше. Натрий первого контура охлаждается в промежуточных теплообменниках натрием второго контура. В промежуточном контуре с натриевым теплоносителем создается более высокое давление, чем в первом, чтобы предотвратить протечку радиоактивного теплоносителя из первого контура через возможные дефекты в теплообменнике. В парогенераторах второго контура натрий передает тепло воде третьего контура, в результате чего вырабатывается пар с температурой около 550° при давлении 14 МПа. Такие параметры пара позволяют использовать стандартные турбины, применяемые в обычной энергетике. Пар высокого давления направляется в турбину, соединенную с электрогенератором. Из турбины пар поступает в конденсатор. Во избежание утечки радиации контуры теплоносителя и парогенератора работают по замкнутым циклам.

Для обеспечения высокой концентрации ядерного топлива необходимо достижение максимального тепловыделения на единицу объема активной зоны. Тепловыделение реактора на быстрых нейтронах в десять-пятнадцать раз превосходит тепловыделение реакторов на медленных нейтронах. Теплосъём в таком реакторе можно осуществить только с помощью жидкометаллических теплоносителей, например натрия, калия или энергоёмких газовых теплоносителей, обладающих наилучшими теплотехническими и теплофизическими характеристиками, таких как гелий и диссоциирующие газы. В качестве теплоносителя можно использовать и пары воды. Обычно используются жидкие металлы, например, расплав натрия (температура плавления натрия 98°). К недостаткам натрия следует отнести его высокую химическую активность по отношению к воде, воздуху и пожароопасность. Температура теплоносителя на входе в реактор - 370° , а на выходе - 550° , что в десять раз выше аналогичных показателей, скажем, для ВВЭР - там температура воды на входе - 270° , а на выходе - 293° .

Отличие между обычным реактором на тепловых нейтронах и реактором на быстрых нейтронах состоит в большем количестве нейтронов, производимых в последнем (17 вместо 15 после 6 актов расщепления, **Рис. 40**). Это позволяет при желании производить большее количество ядерного топлива, чем используется. В обычном реакторе имеется примерно четыре нейтрона для размножения ^{239}Pu , а в реакторе на быстрых нейтронах их уже семь. Точные значения этих чисел зависят от конкретных конструкций реакторов и режима их работы.

В рамках закрытого топливного цикла, тепловые реакторы производят два «избыточных» материала: плутоний (появляется при поглощении нейтронов, и отделяется затем в процессе переработки) и обедненный уран (отделяется при обогащении). Плутоний используется в реакторах на быстрых нейтронах как основное топливо и в то же самое время плутоний образуется из обедненного (или естественного) урана, в основном ^{238}U , который окружает активную зону реактора в виде специального бланкета. Другими словами, реактор одновременно сжигает и производит плутоний. В зависимости от конструкции реактора, произведенный расщепляющийся плутоний может использоваться либо в этом же реакторе, либо в будущих реакторах-размножителях, либо в тепловых реакторах.

В активную зону и отражатель реактора на быстрых нейтронах входят в основном тяжёлые материалы. Замедляющие ядра вводят в активную зону в составе ядерного топлива (карбид урана UC, двуокись плутония

PuO₂ и пр.). Концентрацию замедлителя в активной зоне стремятся уменьшить до минимума, так как лёгкие ядра смягчают энергетический спектр нейтронов. Прежде чем поглотиться, нейтроны деления успевают замедлиться в результате неупругих столкновений с тяжёлыми ядрами лишь до энергий 0,1 - 0,4 МэВ. Сечение деления в быстрой области энергий не превышает 2 барн. Поэтому для осуществления цепной реакции на быстрых нейтронах необходима высокая концентрация делящегося вещества в активной зоне - в десятки раз больше концентрации делящегося вещества в активной зоне реактора на тепловых нейтронах. Несмотря на это, проектирование и строительство дорогостоящих реакторов на быстрых нейтронах оправданно, так как на каждый захват нейтрона в активной зоне такого реактора испускается в 1,5 раза больше нейтронов деления, чем в активной зоне реактора на тепловых нейтронах. Следовательно, для переработки ядерного сырья в реакторе на быстрых нейтронах можно использовать значительно большую долю нейтронов. Отражатель реакторов на быстрых нейтронах изготавливают из ²³⁸U. Он возвращает в активную зону быстрые нейтроны с энергиями выше 0,1 МэВ. Нейтроны, захваченные ядрами ²³⁸U, расходятся на получение делящихся ядер ²³⁹Pu. Мощность реактора регулируется подвижными тепловыделяющими сборками, ТВЭЛами со стержнями из природного урана или тория. В небольших реакторах более эффективен как регулятор подвижный отражатель: ходом цепной реакции управляют, изменяя утечку нейтронов. Выбор конструкционных материалов для реакторов на быстрых нейтронах не определяется сечениями поглощения, так как эти сечения в области быстрых энергий у всех веществ очень малы по сравнению с сечением деления. По этой же причине захват нейтронов продуктами деления мало влияет на загрузку ядерного топлива в реактор.

В активной зоне *реактора на быстрых нейтронах* размещаются ТВЭЛлы с высокообогащенным ²³⁵U топливом (не менее 15% изотопа ²³⁵U). Активная зона окружается зоной воспроизводства - бланкетом, состоящим из ТВЭЛов, содержащих топливное сырьё (обедненный ²³⁸U). Вылетающие из активной зоны нейтроны захватываются в зоне воспроизводства ядрами топливного сырья, в результате образуется новое ядерное топливо - ²³⁹Pu, которое простыми операциями может быть доведено до оружейного качества.

Основное число делений вызывается быстрыми нейтронами, причем каждый акт деления сопровождается появлением большого (по сравнению с делением тепловыми нейтронами) числа нейтронов, которые при захвате ядрами ²³⁸U превращает их (посредством двух последовательных β⁻-распадов) в ядра ²³⁹Pu, т.е. нового ядерного топлива. Это значит, что, например, на 100 разделившихся ядер горючего (²³⁵U) в реакторах на быстрых нейтронах образуется 150 ядер ²³⁹Pu, способных к делению. (Коэффициент воспроизводства таких реакторов достигает 1,5, т.е. на 1 кг ²³⁵U получается до 1,5 кг Pu). ²³⁹Pu можно использовать в реакторе как делящийся элемент.

Проектирование реакторов на быстрых нейтронах велось таким образом, чтобы обеспечить производство оружейного плутония (и некоторых других делящихся актинидов). Понимание этого вынудило мировое сообщество повсеместно закрыть быстрые реакторы. Не помогло даже обещание конструкторов убрать из реакторов бланкеты.

Сейчас, по-видимому, единственной страной, которая способна осуществить наработку оружейного плутония на быстром реакторе является Индия. Индия строит прототип реактора-размножителя на быстрых нейтронах мощностью 500 МВт (ввод в эксплуатацию 2010). При желании, на реакторе PFBR каждый год можно изготавливать по 140 кг плутония оружейного качества. Умеренные количества из больших индийских запасов выделенного из отработанного топлива плутония реакторного качества могут служить в качестве подпитывающего топлива, делая незаметным отвлечение нужных нуклидов на изготовление оружия. Реактор PFBR использует топливо со смесью оксидов (MOX, PuO₂/UO₂) в активной зоне и обедненный UO₂ в областях радиального и аксиального бланкетов. Конструкция реактора включает однородную активную зону с двумя зонами обогащения. Внутренняя часть активной зоны состоит из 85 топливных сборок с долей плутония в 21%. Внешняя часть имеет 96 сборок с повышенным содержанием плутония в 28% для того, чтобы выровнять распределение мощности в активной зоне. Каждая топливная сборка активной зоны содержит 217 стержней с внешним диаметром 6.60 мм и длиной топливной части в 100 см. стержни имеют также аксиальные секции бланкета, располагающиеся над топливной частью и под ней (2×30 см). Радиальный бланкет реактора состоит из 120 сборок, которые окружают активную зону в два ряда. Каждая из сборок содержит 61 стержень с внешним диаметром 14.33 мм и длиной топливной части в 160 см. Радиальный бланкет окружен толстым стальным отражателем нейтронов. За отражателем располагаются несколько слоев защиты и положений для хранения. Реактор оборудован двенадцатью стержнями управления и безопасности. На **Рис. 41** показана общая конфигурация реактора и геометрия топливных сборок активной зоны и бланкета.

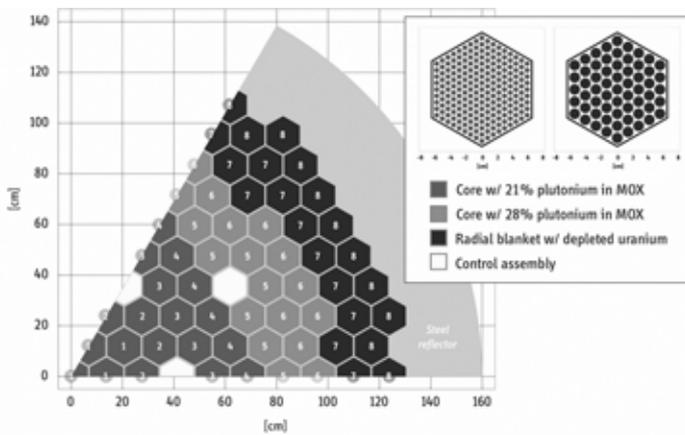


Рис. 41. Вид активной зоны реактора PFBR: Номера в топливных сборках (от 1 до 8) указывают на зоны выгорания (остальные зоны выгорания (от 9 до 14) находятся в аксиальном бланкете и они не показаны на этом рисунке). Конфигурация топливных стержней внутри сборок (217 и 61 стержень в активной зоне и радиальном бланкете соответственно) показана на вставке. Надписи на вставке (сверху вниз): 1 - активная зона с 21% плутония в топливе MOX; 2 - активная зона с 28% плутония в топливе MOX; 3 - радиальный бланкет с обедненным ураном; 4 - сборка управления.

Потребление делящихся материалов таким реактором равно 366 кг в год. Общий коэффициент воспроизводства равен 1.05, а в активной зоне 0.6 - 0.7, что позволяет этому реактору производить 120 кг и 150 кг плутония оружейного качества в аксиальном и радиальном бланкетах. Плутоний оружейного качества выделяется как из аксиального, так и из радиального бланкета с соответствующим содержанием ^{239}Pu в 93.7% и 96.5%. Это не похоже на типичный состав плутония в тепловых реакторах, где накопление ^{240}Pu является гораздо более заметным.

Когда реактор на быстрых нейтронах работает в «гражданском» режиме, нет необходимости перерабатывать плутоний в бланкете отдельно от плутония в активной зоне. В принципе, весь запас отработанного топлива, выгруженного из реактора, может перерабатываться вместе, выдавая плутоний со смешанным составом.

Плутоний для начальной активной зоны и перезагрузки реактора PFBR берется из переработанного отработанного топлива от реакторов с тяжелой водой под давлением PHWR, которые образуют основу текущего реакторного парка в Индии. Если реактор работает в военном режиме, и материал бланкета отвлекается для военных целей, то тогда для подпитки топлива реактора-размножителя потребуется 240 - 250 кг плутония из отработанного топлива реакторов PHWR на каждые 100 кг отвлеченного плутония оружейного качества. Индия может легко удовлетворить это требования для плутония либо из своего существующего запаса отработанного топлива, выгруженного из не находящихся под гарантиями реакторов PHWR.

Табл. 38. Возможный состав исходного и отработанного топлива проектируемого индийского быстрого реактора.

ЕЖЕГОДНАЯ ЗАГРУЗКА								
	U-235	U-236	U-238	Pu-238	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242
Активная зона	2.6 кг	3.1 кг	3075.9 кг	1.8 кг	659.5 кг	283.7 кг	41.8 кг	24.7 кг
Аксиальный бланкет	2.0 кг	2.5 кг	2450.9 кг	0.0 кг	0.0 кг	0.0 кг	0.0 кг	0.0 кг
Радиальный бланкет	2.2 кг	2.7 кг	2817.8 кг	0.0 кг	0.0 кг	0.0 кг	0.0 кг	0.0 кг
Всего	6.8 кг 0.08%	8.3 кг 0.10%	8144.6 кг 99.82%	1.8 кг 0.2%	659.5 кг 85.2%	283.7 кг 28.0%	41.8 кг 4.1%	24.7 кг 2.5%
Общий итог	8160 кг			1012 кг				
Делящиеся материалы	0.08%			69.3%				
ЕЖЕГОДНАЯ ВЫГРУЗКА								
	U-235	U-236	U-238	Pu-238	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242
Активная зона	1.5 кг 0.05%	3.1 кг 0.11%	2870.1 кг 99.84%	1.6 кг 0.2%	545.5 кг 80.4%	288.4 кг 32.0%	42.2 кг 4.7%	24.8 кг 2.7%
Аксиальный бланкет	1.6 кг 0.07%	2.5 кг 0.10%	2391.7 кг 99.83%	0.017 кг 0.032%	50.15 кг 96.434%	1.78 кг 3.425%	0.056 кг 0.108%	0.001 кг 0.001%
Радиальный бланкет	1.5 кг 0.06%	2.6 кг 0.10%	2502.8 кг 99.84%	0.066 кг 0.071%	86.33 кг 93.459%	5.71 кг 6.177%	0.262 кг 0.284%	0.008 кг 0.009%
Всего	4.6 кг 0.06%	8.2 кг 0.10%	7764.6 кг 99.84%	1.6 кг 0.16%	682.0 кг 85.15 %	295.9 кг 28.28%	42.5 кг 4.08%	24.8 кг 2.37%
Общий итог	7777 кг			1047 кг				
Делящиеся материалы	0.06%			69.2%				
Частичные суммы по бланкетам	52,0 кг плутония с долей делящихся материалов 96,5% в аксиальном бланкете							
	92,4 кг плутония с долей делящихся материалов 93,7% в радиальном бланкете							
	144,4 кг плутония с долей делящихся материалов 94,8% в обоих бланкетах							
ЕЖЕГОДНАЯ ПОДПИТКА								
	U-235	U-236	U-238	Pu-238	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242
Всего	1.4 кг 0.25%	0.4 кг 0.07%	540.2 кг 99.68%					
Делящиеся материалы	382 кг + 160 кг 0.25%							
Подпитка+разгрузка	6.0 кг 0.07%	9.0 кг 0.10%	8305.0 кг 99.83%					
Всего	8320 кг							
Делящиеся материалы	0.07%							

В 60-100 раз большее количество энергии можно извлечь из первоначально добытого урана с помощью замкнутого топливного цикла реакторов-бридеров по сравнению с незамкнутым циклом в обычных легко-водных реакторах. Такая чрезвычайно высокая эффективность делает реакторы-бридеры очень привлекательными для производства энергии.

8.5 Виды плутония: оружейный и гражданский

Плутоний нашёл широкое применение в качестве взрывчатого вещества для атомных и термоядерных бомб, как тактического, так и стратегического назначения.

К концу 20-го века в мире было произведено в общей сложности около 1300 тонн плутония, из которого около 300 т для оружейного использования, остальное - побочный продукт АЭС (реакторный плутоний).

Замечание. Если учесть, что наиболее типичное значение критической массы плутония 5,6 кг (шар, диаметром 4,1 см), то из наработанного плутония можно изготовить довольно много бомб.

По классификации изотопных составов плутония, принятой в США:

плутоний относится к плутонию оружейного качества (WGPu), если содержание изотопа ^{240}Pu составляет менее 7% (в некоторых зарядах используется плутоний с содержанием ^{240}Pu менее 1,7%;

плутоний относится к плутонию "топливного" качества (FGPu), если содержание изотопа ^{240}Pu составляет от 7% до 18%;

плутоний относится к плутонию "реакторного" качества (RGPu), если содержание изотопа ^{240}Pu составляет более 18%.

Оружейный плутоний отличается от реакторного не столько степенью обогащения и химический состав, сколько изотопный состав, сложным образом зависящий как от времени облучения урана нейтронами, так и от времени хранения после облучения. Особенно важно содержание изотопов ^{240}Pu и ^{241}Pu .

Важный вопрос: надо ли понимать термин «оружейный плутоний», как возможность создания атомной бомбы при содержании ^{240}Pu менее 7% и невозможность создания атомной бомбы при содержании ^{240}Pu более 7%? Нет! Это не так – бомбу можно создать с любым содержанием ^{240}Pu . Наличие ^{240}Pu в ^{239}Pu точно определяет характеристики оружия, ибо именно от него зависит нейтронный фон и такие явления как рост критической массы (незначительный) и тепловой выход. Нейтронный фон влияет на проект ядерного взрывного устройства ограничением общей массы заключенного плутония, необходимостью достижения высоких скоростей имплозии. Поэтому проекты низкого дизайна («плохие» бомбы) и бомбы старых схем требуют низкого содержания ^{240}Pu . Но в проектах «высокого» дизайна уже с 1960-х успешно используется плутоний любой чистоты. Поэтому термин «оружейный плутоний» никакого военного значения не имеет; это – чисто экономический параметр. «Высокий» дизайн существенно дороже «низкого».

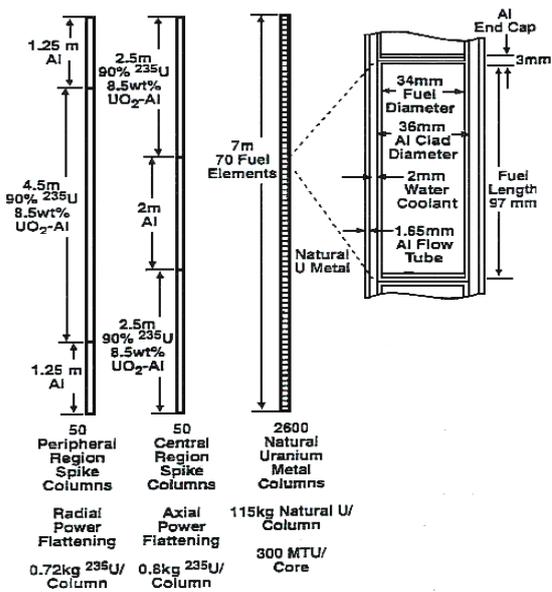


Рис. 42. Схема загрузки каналов промышленного уран-графитового реактора типа АДЭ.

С одной стороны, стоимость плутония падает с ростом доли ^{240}Pu . С другой - ^{240}Pu увеличивает критическую массу. Содержание 6-7% ^{240}Pu делает общую стоимость плутония, с учетом указанных причин, минимальной. Принимая средний состав оружейного плутония: 93.4% ^{239}Pu , 6.0% ^{240}Pu и 0.6% ^{241}Pu (с весьма малым содержанием остальных изотопов) можно просчитать следующие его свойства. Начальная тепловая мощность свежеработанного оружейного плутония 2.2 Вт/кг, уровень спонтанного деления 27100 делений/с. Этот показатель деления позволяет использовать в оружии 4-5 кг плутония с очень низкой вероятностью предетонации в хорошей имплозионной системе. По прошествии пары десятилетий, большая часть ^{241}Pu превратится в ^{241}Am , существенно увеличив тепловыделение - до 2.8 Вт/кг. Поскольку ^{241}Pu прекрасно делится, а ^{241}Am - нет, это приводит к снижению запаса реактивности плутония, что должно приниматься в расчет конструкторами.

Нейтронное излучение 5 кг оружейного плутония 300000 нейтронов/с создаёт уровень излучения 0.003 рад/час на 1 м. Фон снижается отражателем и взрывчатым веществом, окружающим его, в 5-10 раз. Тем не менее, длительный контакт обслуживающего персонала с ядерным взрывным устройством во время его обычного обслуживания может привести к дозе радиации, приближающейся к предельной годовой. Сотрудники плутониевых предприятий, обрабатывающие плутониевые заряды непосредственно или в

герметичных боксах, имеют ограниченную защиту от радиации поэтому их периодически надо переводить на другую работу, чтобы не превысить годового лимита облучения.

Из-за малой разницы в массах ^{239}Pu и ^{240}Pu , эти изотопы не разделяются промышленно широко распространенными способами обогащения. Впрочем, при желании эти изотопы плутония всегда можно разделить на электромагнитном сепараторе. Проще, однако, более чистый ^{239}Pu получить путём сокращения времени пребывания в реакторе кассеты с ^{238}U . Для развитых государств нет причин для снижения процента ^{240}Pu менее 6, так как эта концентрация не мешает создавать эффективные и надежные триггеры термоядерных зарядов. Очень малое количество ^{240}Pu позволяет достичь некоторой дополнительной гибкости, требующейся специализированным или экзотическим изделиям.

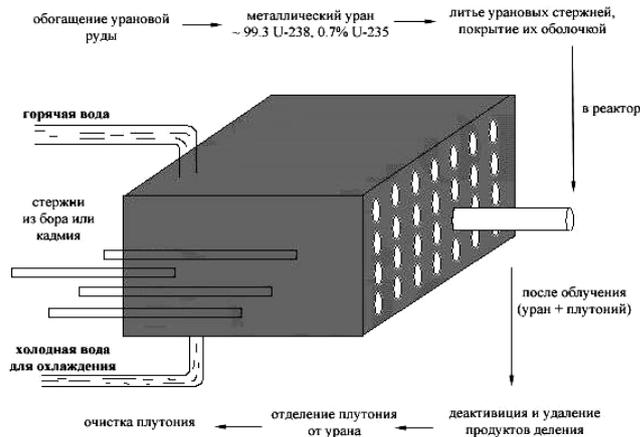


Рис. 43. Схема производства плутония в манхэттенском проекте (США).

Помимо оружейного, существует и реакторный плутоний. Плутоний из отработанного ядерного топлива состоит из множества изотопов. Состав зависит от типа реактора и рабочего режима. Типичные значения для реактора на легкой воде (CANDU): ^{238}Pu - 2%, ^{239}Pu - 61%, ^{240}Pu - 24%, ^{241}Pu - 10%, ^{242}Pu - 3%. Из такого плутония бомбу изготовить трудно (для террористов - практически невозможно). Однако, как уже упоминалось, в странах с развитой технологией реакторный плутоний вполне можно пустить на производство ядерных зарядов (в основном - для триггеров водородных бомб).

Композиция изотопов плутония, накапливающегося в реакторе в результате реакций, происходящих в урановом топливе, зависит от степени выгорания топлива. Из пяти основных образовавшихся изотопов два с нечетными массовыми номерами - ^{239}Pu и ^{241}Pu являются расщепляющимися, т.е. способными к расщеплению под действием тепловых (медленных) нейтронов, и в принципе могут быть использованы в качестве реакторного топлива. Поэтому, если речь идет о возможности использования плутония в качестве реакторного топлива, значение имеет количество накопленного ^{239}Pu и ^{241}Pu . Для ядерного же оружия необходим практически чистый ^{239}Pu , т.к. излучатели нейтронов ^{240}Pu и ^{238}Pu могут спонтанно вызвать «предначальное воспламенение», а это приведет к существенно меньшей силе взрыва атомной бомбы. Поэтому разница в «качестве» плутония обычно определяется его изотопным составом.

Сверхчистый плутоний	практически чистый ^{239}Pu , содержание нерасщепляющегося ^{240}Pu менее 3 %
Оружейный плутоний	содержание ^{240}Pu менее 7 %
Плутоний, используемый в виде реакторного топлива:	содержание ^{240}Pu от 7 % до 18 %
Реакторный (энергетический) плутоний	содержание ^{240}Pu более 18 %

Если извлеченный из отработавшего топлива плутоний повторно использовать в реакторах на быстрых нейтронах, его изотопный состав постепенно становится менее пригодным для оружейного использования. После нескольких топливных циклов, накопление ^{238}Pu , ^{240}Pu и ^{242}Pu делает его неупотребимым для этой цели. Подмешивание такого материала - удобный метод «денатурировать» плутоний, гарантируя нераспространение делящихся материалов.

Табл. 39. Некоторые характеристики оружейного и реакторного плутония

Изотопы плутония	Период полураспада, лет	Активность, кюри/г	Количество оружейного плутония, %	Количество реакторного плутония, % 1
плутоний-238	87,74	17,3	---	1,3
плутоний-239	24110	0,063	93,0	56,6
плутоний-240	6537	0,23	6,5	23,2
плутоний-241	14,4	104	0,5	13,9
плутоний-242	379000	0,004	---	4,9

¹ Типично для водяных под давлением реакторов, наиболее широко распространенного типа действующих реакторов.

Как оружейный, так и реакторный плутоний содержит некоторое количество ^{241}Pu . ^{241}Pu распадается на ^{241}Am путем излучения β -частицы. Поскольку дочерний ^{241}Am обладает значительно большим периодом полураспада (432 года), чем материнский ^{241}Pu (14,4 года), его количество в заряде (или в отходах ЯТЦ) возрастает по мере распада ^{241}Pu . γ -радиация, образующаяся в результате распада ^{241}Am , значительно

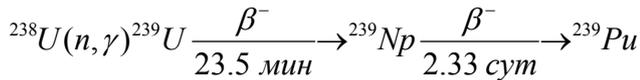
сильнее, чем у ^{241}Pu , следовательно, со временем она также нарастает. Таким образом, концентрация ^{241}Pu и период его хранения прямо коррелируют с уровнем γ -радиации, образующейся в результате увеличения содержания ^{241}Am .

Таким образом, плутоний долго хранить нельзя – после его наработки, его надо как можно скорее пустить в дело. Иначе его придётся снова повергнуть трудоёмкому и весьма дорогому рециклингу.

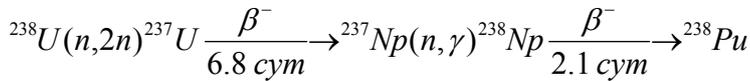
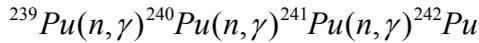
8.6 Нароботка плутония

При производстве плутония, уран (как правило – в виде металла) облучают в промышленном реакторе (обычно тепловом, но может быть использован и реактор-размножитель на быстрых нейтронах). Преимущество промышленного реактора: высокая плотность нейтронов, невысокая температура (и, как следствие, отсутствие трудно растворимых оболочек, типа циркония, возможность облучения в течение заданного времени (намного меньшего, чем кампания реактора).

В облучаемом уране идёт ядерная реакция деления и интересующая нас реакция:

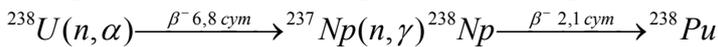


К сожалению, идут и другие ядерные реакции, приводящие к возникновению других изотопов плутония: ^{238}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu и ^{242}Pu , отделение которых от ^{239}Pu , хоть и разрешимая, но весьма сложная задача.



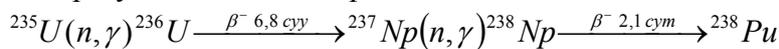
За время работы уранового реактора ^{239}Pu образуется в количестве, прямо пропорциональном дозе нейтронного облучения или освобождаемой энергии. Однако выход реакций, приводящий к образованию других изотопов плутония, приблизительно пропорционален квадрату или более высоким степеням дозы нейтронного облучения. Как уже было указано, в результате последовательного нейтронного захвата ^{239}Pu в реакторе образуется ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu и ^{243}Pu . Поэтому изотопный состав конечного плутония зависит от уровня его производства.

При производстве изотопа ^{239}Pu в результате некоторых реакций образуется ^{238}Pu . Небольшая часть нейтронов, испускаемых в процессе деления, обладает энергией, достаточной для возбуждения реакции $^{238}\text{U}(n, 2n) ^{237}\text{U}$. ^{237}U - β -излучатель и с периодом полураспада 6,8 суток превращается в долгоживущий ^{237}Np . Этот изотоп в графитовом реакторе на природном уране образуется в количестве 0,1% от общего количества одновременно образующегося ^{239}Pu . Захват медленных нейтронов ^{237}Np приводит к образованию ^{238}Np . Поперечное сечение этой реакции 170 барн. Цепочка реакций может быть записана так:



Поскольку здесь участвуют два нейтрона, выход пропорционален квадрату дозы облучения и отношение количеств ^{238}Pu к ^{239}Pu приблизительно пропорционально отношению ^{239}Pu к ^{238}U . Пропорциональность соблюдается не совсем точно из-за отставания в образовании ^{237}Np , связанного с 6,8 суточным периодом полураспада ^{237}U . Менее важным источником образования ^{238}Pu в ^{239}Pu является распад ^{242}Cm , образующегося в урановых реакторах.

^{238}Pu образуется также в результате цепочки реакций:



Поскольку это нейтронная реакция третьего порядка, отношение количества ^{238}Pu , образовавшегося таким путём, к ^{239}Pu приблизительно пропорционально квадрату отношения ^{239}Pu к ^{238}U . Однако эта цепочка реакций становится относительно более существенной при работе с ураном, обогащённым ^{235}U .

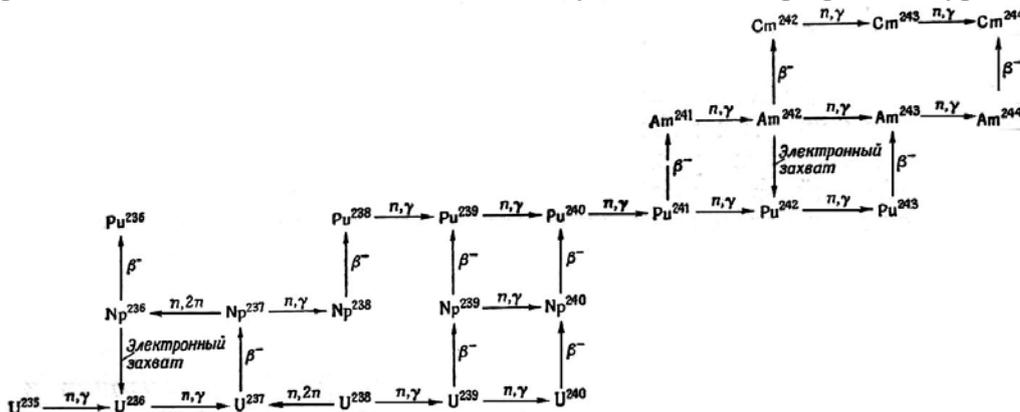
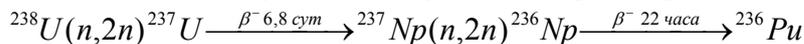
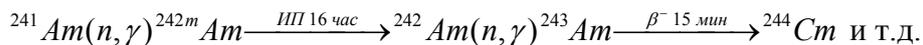
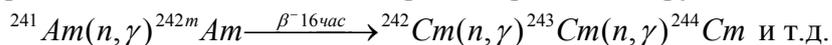


Рис. 44. Некоторые ядра, образующиеся в уране и плутонии при нейтронном облучении.

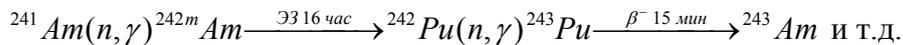
Наличие ^{236}Pu в плутонии, получаемом в реакторе, связано с подобным же рядом реакций:



Если уран или плутоний подвергнуть сильному нейтронному облучению, то, помимо уже описанных реакций, под действием нейтронов протекают другие важные реакции:



и



При наработке плутония в ядерном реакторе приходится принимать специальные меры, чтобы не допустить образование паразитных изотопов.



Рис. 45. Накопление изотопов плутония в реакторе (изменение изотопного состава: от оружейного – к реакторному, т.е. к негодному для оружейного использования).

Из **Рис.** видно, что при увеличении времени облучения урана растёт выход ^{240}Pu , но при этом (причём опережающими темпами) растёт выход ^{238}Pu . В результате, чем дольше пребывает плутоний в реакторе, тем больше в нём доля паразитного ^{240}Pu . Поэтому уран находится в промышленном реакторе не 6-8 месяцев (как в энергетическом реакторе), а всего 10-12 дней. Плутония получается мало, но зато он – изотопно чистый! Плутоний, производящийся в промышленных реакторах, содержит относительно небольшой процент ^{240}Pu (<7%). Это – плутоний «оружейного качества». В реакторах АЭС отработанное ядерное топливо имеет концентрацию ^{240}Pu более 20% – это плутоний «реакторного качества».

Общую меру облученности (отработанности) топливного элемента выражают в мегаватт-днях/тонну (МВт-день/т). Плутоний оружейного качества получается из элементов, с небольшим количеством МВт-день/т, в нем образуется меньше побочных изотопов. Топливные элементы в современных водо-водяных реакторах достигают уровня в 33000 МВт-день/т. Типичная экспозиция в оружейном бридерном (с расширенным воспроизводством ядерного горючего) реакторе 1000 МВт-день/т. Плутоний в Хэнфордских реакторах с графитовым замедлителем облучался до 600 МВт-день/т, в Саванне на реакторе на тяжёлой воде производился плутоний такого же качества при 1000 МВт-день/т (часть нейтронов уходила на образование трития). Во время Манхэттенского проекта топливо из природного урана получало всего 100 МВт-день/т, поэтому, получался очень высококачественный ^{239}Pu (всего 0.9-1% ^{240}Pu , остальные изотопы ещё в меньших количествах).

8.7 Выделение плутония из облучённого урана

Радиохимическое производство (и сопровождающие его методы радиохимического анализа и радиометрического контроля) – важнейшая часть ядерной индустрии. Облучение урановой мишени интенсивными потоками нейтронов поставило перед радиохимиками такие задачи, как выделение, концентрирование и очистка оружейного урана, оружейного плутония и нептуния.

Основная трудность извлечения плутония – отделение его от урана и продуктов деления. Из-за присутствия сильно радиоактивных продуктов деления многие операции проводятся при дистанционном управлении. Для того чтобы с конечным продуктом переработки – плутонием – можно было свободно обращаться, концентрация продуктов деления в уране нужно уменьшить в 10^6 - 10^7 раз. Обычно содержание плутония в облученном уране составляет всего несколько граммов на тонну, поэтому серьёзной проблемой является количественное отделение небольших количеств плутония от больших количеств продуктов деления и непрореагировавшего урана. 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. На детали процесса влияет режим ядерной реакции получения плутония и состав окружающих его материалов, неодинаковый во многих существующих типах реакторов и в реакторах разнообразных конструкций.

Несмотря на эти очевидные затруднения, разработан ряд удовлетворительных способов отделения и извлечения плутония. К этим методам относятся: 1) осаждение; 2) экстракция органическими растворителями; 3) ионный обмен и 4) пирометаллургия. Выбор методик в значительной степени определяется экономическими соображениями. Так, для относительно небольших операций может оказаться пригодным метод ионного обмена, а для экономичного производства плутония в крупных масштабах может

потребуется экстракция органическими растворителями. Для переработки сильно облученного горючего будущих реакторов с большой плотностью энергии, вероятно, потребуются пирометаллургические методы.

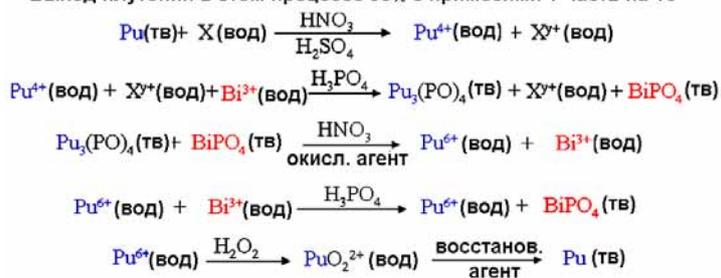
Химические методы разделения основаны на том, что плутоний существует в нескольких степенях окисления. Например, плутоний (VI) гораздо менее устойчив, чем уран (VI), но плутоний (III) более устойчив, чем уран (III). Таким образом, можно приготовить растворы, в которых уран (VI) присутствует вместе с плутонием (III) или (IV). В этом случае осуществить разделение довольно легко. Отделение продуктов деления также основано на отличии их свойств от свойств плутония в той или иной степени окисления. Первоначальная стадия извлечения плутония - это период охлаждения, которое заключается в хранении облученных тепловыделяющих элементов в течение двух-четырех месяцев под водой, чтобы уменьшилась активность продуктов деления (главным образом ^{133}Xe и ^{131}I) и прошло достаточное время для распада изотопа ^{237}U до ^{237}Np и достаточно полного превращения ^{239}Np в ^{239}Pu .

Из-за низкой концентрации плутония, его нельзя высадить непосредственно. Поэтому, любой процесс разделения должен основываться на методах соосаждения с носителем. Первым был разработан крупномасштабный процесс выделения плутония из реакторного урана, основанный на использовании фосфата висмута. Процесс основывался на количественном соосаждении Pu^{4+} из кислотного раствора с носителем - фосфатом висмута, и на способности Pu^{6+} остаться в растворе в присутствии фосфат-висмутового носителя.

Для плутония разработаны циклы очистки с применением таких носителей, как фторид лантана, фосфат циркония, уранилацетат натрия, фениларсонат циркония и оксалат тория. Обычно используются четырёхвалентное и шестивалентное состояния, но есть циклы, основанные на различии в соосаждении трёхвалентного и четырёхвалентного плутония, например, с фениларсонатом циркония. Окислительно-восстановительный цикл, помимо отделения других элементов от нептуния и плутония, часто применяется для отделения этих элементов друг от друга. Различие в устойчивости степеней окисления и в кинетике изменения валентного состояния позволяет получить нептуний и плутоний в одном растворе в разных валентных состояниях и использовать различие в их поведении для разделения. Любые условия, достаточные для восстановления нептуния до четырёхвалентного состояния, приводят к восстановлению плутония до трёхвалентного состояния.

Процесс выделения плутония, основанный на использовании фосфата висмута

Низкая концентрация плутония (<250 ppm) в реакторных продуктах
Оружейный плутоний должен быть химически чистым (<1 части на 10^7 частей Pu)
Выход плутония в этом процессе 95% с примесями 1 часть на 10^7



X(s) = продукт деления или уран ; y^+ = состояние окисления

Рис. 46. Схема выделения плутония из облучённого урана и производство металлического плутония оружейного качества в ходе Манхэттенского проекта (США).

Метод осаждения с применением фосфата висмута - старейший метод извлечения плутония из облученного природного урана. В нём плутоний осаждается совместно с BiPO_4 и LaF_3 , применяемыми в качестве носителей. Облученный нейтронами уран растворяют в азотной кислоте и к полученному раствору приливают серную кислоту, которая образует комплексное соединение с ураном, препятствующее его осаждению. Затем плутоний (IV) осаждают совместно с BiPO_4 . Осадок растворяют в азотной кислоте, и плутоний (V) окисляется до плутония (VI), а образующийся осадок фосфата висмута удаляют. Оставшийся в растворе плутоний (VI) восстанавливается до плутония (IV), который снова осаждают с BiPO_4 , и цикл очистки повторяют. После второго осаждения в качестве носителя применяется LaF_3 ; дальнейшая очистка и концентрирование плутония производятся таким же циклом окисления-восстановления. После этого концентрация плутония становится достаточной, и окончательную очистку проводят без носителя. Плутоний осаждается из кислого раствора в виде перекиси. Недостаток фосфат-висмутового процесса - извлечение исключительно плутония и переход всего урана в отходы из которых его потом трудно извлечь.

Эта радиохимическая технология известна в научных кругах под названием «Королева Мэри» (**Рис. 46**). Облучённое топливо, извлечённое из реакторов «В» и «D», обрабатывали фосфатом висмута, с целью получения нитрат плутония, который затем отправляли в Лос-Аламос для изготовления бомбы,

задействованной в испытании «Тринити» («Троица») и бомбы, сброшенной на г. Нагасаки. Из-за высокой концентрации плутония в полученном продукте, на заключительной стадии очистки не было нужды в каком-либо носителе, поэтому осаждение пероксида плутония вели прямо из основного раствора. Пероксид был преобразован в пасту нитрата плутония, которая и направлялась в Лос-Аламос. В этом процессе выход плутония составлял более 95% и плутоний содержал примесей менее 1 части на 10^7 частей плутония. Процесс генерировал большое количества химических и радиоактивных отходов (примерно 10000 галлонов на метрическую тонну переработанного урана).

Разделение близких по химическим свойствам актинидов - урана, нептуния и плутония - основано на разнице в свойствах их четырех- и шестивалентных соединений. Нептуний в виде нептуний $Np(IV)$ и плутоний в виде $Pu(III)$ или $Pu(IV)$ практически количественно захватываются при осаждении фторида лантана в определённой области кислотности в растворах соляной, азотной и серной кислоты. Большая очистка (коэффициент очистки, больше 1000) от урана получается в растворах серной кислоты, так как сульфатные ионы образуют прочные комплексы с ионами уранила. В шестивалентном состоянии нептуний и плутоний не захватываются.

В ходе лантанфторидного цикла облучённые урановые бруски растворяют в азотной кислоте. Азотная кислота - сильный окислитель при растворении и уран, и плутоний, и примеси окисляются. Нульвалентные атомы плутония превращаются в ионы Pu^{6+} . Плутоний растворяется вместе с ураном. Из этого раствора его восстанавливают до трехвалентного состояния сернистым газом, а затем осаждают фторидом лантана. Осадок кроме плутония содержит нептуний редкоземельные элементы. Но основная масса вещества уран - остается в растворе и отделяется от плутония. Полученный осадок растворяют вновь и окисляют нептуний до четырехвалентного состояния броматом калия. На плутоний этот реактив не действует, и при вторичном осаждении тем же LaF_3 трехвалентный плутоний переходит в осадок, а нептуний остается в растворе. Чтобы отделить осколки дарения, плутоний снова окисляют до шестивалентного состояния и вновь добавляют фторид лантана. Теперь редкоземельные элементы переходят в осадок, а плутоний остается в растворе. Затем полученные соединения плутония превращали в химически чистый тетрафторид PuF_4 , который при 1200° восстанавливают парами бария. Так получали чистый плутоний.

Для производства плутония в большом масштабе из нескольких имеющихся методов разделения была выбрана экстракция органическими растворителями. Широко использовались два метода экстракции - пурекс- и редокс-процессы, а также различные их варианты.

ПУРЕКС-процесс (PUREX -plutonium/uranium/recovery/extraction) был внедрён в ядерную технологию в начале 1960-х. Этот процесс позволял извлекать из облучённого урана плутоний, уран и другие элементы путём непрерывной экстракции органическими растворителями. 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. После растворения в азотной кислоте, нитраты плутония и урана переходят в органическую фазу, тогда как продукты деления удаляются с водной фазой. Этот процесс оказался намного более экономичным, чем фосфат-висмутовая технология.

В технологической схеме, которая получила название **пурекс-процесса (Рис.)**, раствор, после растворения ТВЭЛ в азотной кислоте, содержащий $U(VI)$, $Pu(IV)$, продукты деления (ПД), экстрагируют раствором трибутил фосфата (ТБФ) в керосине. Экстракция ведётся при различных типах контактирования потоков. При этом $U(VI)$, $Pu(IV)$, и частично ПД переходят в органическую фазу, а основная часть ПД остается в водной фазе. ТБФ, содержащий уран и плутоний, контактирует с разбавленной азотной кислотой в колонне восстановительной реэкстракции, в результате чего плутоний восстанавливается до трехвалентного состояния (плутоний восстанавливается 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 остаётся в водном растворе. U^{4+} реэкстрагируют водой. Дальнейшая очистка плутония достигается за счет окисления его снова до четырехвалентного состояния и реэкстракции ТБФ.

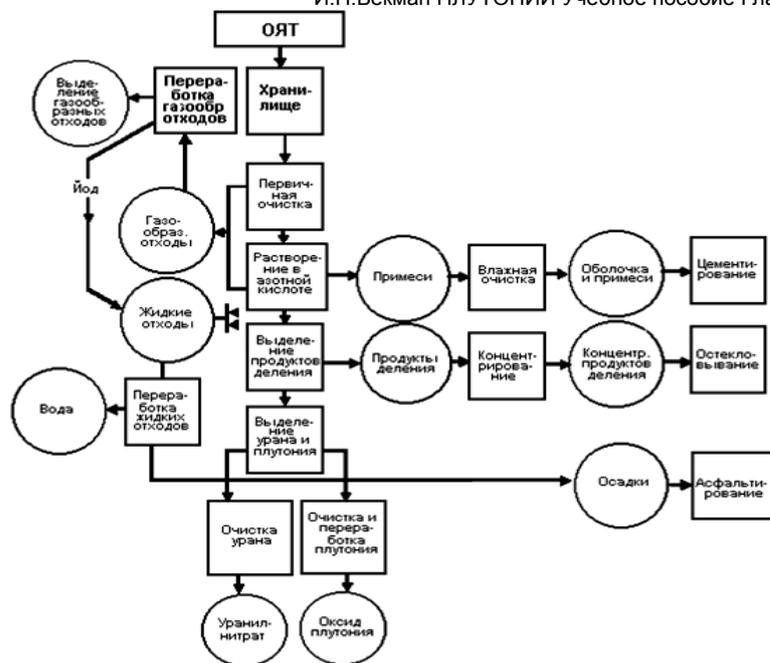


Рис. 47. Общая схема ПУРЕКС – процесса.

Пьюрекс-процесс (от англ. *Plutonium-Uranium Recovery by EXtraction (PUREX)* - регенерация урана и плутония посредством экстракции) — технологический процесс переработки облученного урана.

Пурекс-процесс имеет три ветви: урановую, плутониевую и нептуниевую. Две из них мы рассмотрели в обзорах УРАН и НЕПТУНИЙ (в целом этот процесс описан в курсе лекций ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ). Здесь мы коротко остановимся на плутониевой ветви.

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.

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. Восстановителями плутония могут быть: гидразин, гидросиламин, ион железа (II), добавляемый в виде сульфата, нитрата или ацетата, нитрат урана (IV), азотная кислота, аскорбиновая кислота, водород. Рабочая 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 удается получить коэффициенты очистки плутония от урана и урана от плутония, равные соответственно 10⁶ и 10⁴.

Плутоний после отделения от основной массы урана подвергают дальнейшей очистке от продуктов деления, урана и других актинидов до собственного фона по γ - и β -активности. В качестве конечного продукта стремятся получать диоксид 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 главным образом 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 диоксид. 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 окислами азота, пропуская их противотоком в насадочной абсорбционной колонне, либо электрохимически. Методы окисления нитритом натрия и газообразными оксидами азота несовершенны: применение нитрита натрия приводит к образованию соледержащих среднеактивных отходов, а применение оксидов 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 указанных 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. Обычно 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. Избежать этих осложнений можно, используя безупрочный вариант экстракционной очистки и концентрирования плутония, так называемый рефлекс-процесс.

Процесс осуществляют в двухколонном экстракционном цикле. В среднюю часть первой колонны подают исходный раствор плутония, подлежащий очистке и концентрированию. Снизу колонны поступает раствор ТБФ, сверху - водный промывной раствор. Промытый органический экстракт затем поступает во вторую колонну, где плутоний реэкстрагируется в водный раствор. Небольшую долю этого водного экстракта выводят из процесса как плутониевый продукт. Остальную же часть возвращают в процесс, смешивая с водным промывным раствором, поступающим в первую колонну сверху. При достижении динамического равновесия концентрация плутония в водном растворе, выходящем из второй колонны, в десятки раз больше, чем она была в простом традиционном цикле без возврата. Применение рефлекс-технологии повышает эффективность очистки плутония от продуктов деления и позволяет без упаривания получить концентрированные растворы плутония (40-50 г/л), пригодные для осуществления оксалатного осаждения плутония. В результате двух циклов экстракции с использованием 30%-ного раствора ТБФ с 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.

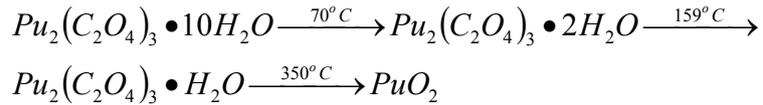
Диоксид плутония получают осаждением пероксида Pu(III) или оксалата Pu(III) и Pu(IV) с последующим прокаливанием этих соединений. Оксалатное осаждение - наиболее распространенный способ денитрации плутония. Для типового перерабатывающего завода мощностью 1500 т/год установка отверждения плутония должна потреблять 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 $Pu(NO_3)_4$ 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

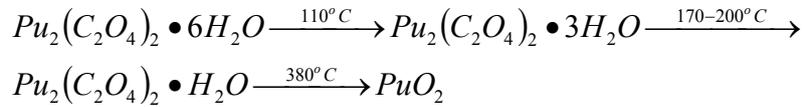
[Pu(C₂O₄)₂·H₂O] с фильтра направляют на сушку и прокаливание. Прокаливание осуществляют при температуре 300-400° в шнековой печи, имеющей ядернобезопасные размеры.

Термическое разложение оксалатов плутония происходит по схемам:

Для Pu(III)



Для Pu(IV)



На физические характеристики порошка PuO₂ 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 его 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 рекстракций. Таким способом можно получать (U, Pu)O₂ для легководных ядерных реакторов на тепловых нейтронах с содержанием PuO₂ около 3%, а также для реакторов на быстрых нейтронах с содержанием PuO₂ 20%.

В другом методе - **редокс**-процессе непрерывной экстракции - после растворения ТВЭЛ в азотной кислоте плутоний окисляют бихроматом калия до шестивалентного состояния, затем извлекают его вместе с ураном экстракцией гексоном из раствора алюминия в HNO₃ при недостатке азотной кислоты против стехиометрического по отношению к алюминию, что предотвращает окисление гексона азотной кислотой. Уран и плутоний переходят в органическую фазу, а ПД остаются в водной фазе. Органическую фазу очищают от продуктов деления промыванием раствором нитрата алюминия. Затем уран и плутоний рекстрагируют разбавленной HNO₃. Далее плутоний восстанавливают до 3⁺, оставляя уран в степени окисления 6⁺ и разделяют их экстракцией урана гексоном. U(VI) переходит в органическую фазу, а Pu(III) – в водную. Затем уран рекстрагируют разбавленной азотной кислотой, а плутоний подвергают дополнительным операциям очистки. Этот процесс подобен пирекс-процессу в том отношении, что выполняются одинаковые функции и берутся те же исходные вещества, но экстрагент и высаливатель другие. Экстрагентом служит гексон (метил-мзобутилкетон), а высаливателем обычных ионов является нитрат алюминия. Восстановление и окисление плутония осуществляют соответственно с помощью Fe(SO₃NH₂)₂ и K₂Cr₂O₇.

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 рекстрагируют из органической фазы путем промывки восстановителем. Поскольку плутоний (III) не экстрагируется в заметной степени ТТА, он переходит в водную фазу. Цирконий не рекстрагируется с плутонием и удаляется из экстр агента при промывке смесью щавелевой и азотной кислот. Преимущество данного процесса состоит том, что в этом случае не применяются высаливатели, содержащие ионы тех или иных металлов, поэтому упрощается удаление отходов. Однако большим недостатком является то, что экстракция происходит медленно и трудно осуществить непрерывный процесс.

В настоящее время разрабатываются пирометаллургические методы извлечения и концентрирования плутония: дистилляция, экстракция солями и экстракция расплавленными металлами.

Плутоний можно извлечь из расплавленного урана дистилляцией в вакууме при 1500-1800°. Давление пара плутония при 1540° в 300 раз больше, чем у урана. Может быть достигнута степень извлечения выше 99%. Главные проблемы способа состоят в выборе конструкционных материалов и разработке приемников для плутония. Легче осуществим метод дистилляции, в котором уран переводится в гексафторид. Облученное горючее растворяют в трифториде хлора или брома. Гексафторид урана очищают и отделяют дистилляцией от фторирующих агентов и продуктов реакции. Плутоний оставляют в аппарате для растворения в виде осадка нерастворимого тетрафторида плутония. Этот осадок обрабатывают раствором нитрата алюминия для извлечения плутония экстракцией растворителем или фторируют содержащийся в нём плутоний до

гексафторида и затем извлекают его дистилляцией. Недостаток процесса возгонки фторида - высокая стоимости фтора. Однако он компенсируется выгодой работы с меньшими объемами перерабатываемых материалов и отходов и простотой фторидных процессов.

Плутоний успешно экстрагировался из расплавленного урана такими галогенидами, как UF_4 и MgF_2 . Из расплавленной смеси UF_4 и металлического урана, взятых в одинаковых по весу количествах, 90% плутония переходит в солевую фазу. Путем повторных операции экстракции можно извлечь почти весь плутоний. Таким путем извлекают фторид или хлорид плутония, которые затем восстанавливают до металла. Экстракция расплавленными металлами. Серебро и магний не смешиваются с расплавленным ураном и оба удовлетворительно экстрагируют плутоний. В случае применения магния следует иметь в виду его высокое давление пара при температуре плавления урана. Магний можно отделить от плутония возгонкой. При использовании серебра последующее отделение плутония затруднительно. В настоящее время серебро предпочитают отделять дистилляцией. Церий и лантан также можно применять как возможные. Эти металлы не смешиваются с ураном в расплавленном состоянии, и хорошо экстрагируют продукты деления, особенно РЗЭ. Однако плутоний извлекается лишь частично. Методы экстракции расплавленными металлами отличаются невысокой избирательностью для отделения урана и плутония от продуктов деления, но пригодны при дистанционном контроле. По-видимому, они окажутся перспективными, если будут допустимы сравнительно высокие концентрации радиоактивных загрязнений в извлекаемом металле.

8.8 Металлургия плутония

8.8.1 Способы получения металлического плутония

В результате экстракции органическими растворителями получается разбавленный раствор нитрата плутония в азотной кислоте. Чтобы избежать больших потерь при осаждении и свести к минимуму размеры применяемого оборудования, исходный раствор, полученный путем экстракции, концентрируют до содержания плутония 10-100 г/л. Это достигается выпариванием, экстракцией растворителями или методами ионного обмена. Далее из концентрата можно получить металлический плутоний, осаждая подходящее соединение, например трифторид плутония, который затем восстанавливается до металла, оксалаты плутония или перекись плутония, которые перед восстановлением переводятся сухим методом в PuF_4 . Выбор процесса зависит от степени чистоты исходного раствора, легкости извлечения из него плутония, желаемых коэффициентов очистки и от применяемого оборудования.

Металлический плутоний может быть получен пирохимическим восстановлением любого галогенида плутония подходящим щелочным или щелочноземельным металлом. Обычно PuF_4 восстанавливается кальцием и йодом, это стандартный в США метод. Высокую очистку достигают электролитическим рафинированием пирохимически произведенного металла. Это делается в ячейках для электролиза при 700° с электролитом из натрия, калия и хлорида плутония, вольфрамовым или танталовым катодом. Таким образом получают 99,99% плутоний. Другие способы базируются на прямом пирохимическом восстановлении и электрорафинировании плутониевого оксида. Преимущество этих методов - меньшее количество утилизируемых отходов производства. Обработка расплавленного плутония и литье плутония осуществляется из оборудования, сделанного из слегка окисленного тантала. Литейные формы могут изготавливаться из графита, мягкой стали или чугуна, если они покрыты фторидом кальция или оксидом циркония или иттрия

Лучшей реакцией является восстановление тетрафторида PuF_4 кальцием, так как он не гигроскопичен, и удобнее в обращении, чем литий. Хлорид, бромид и иодид плутония сильно гигроскопичны, поэтому нужно соблюдать особую предосторожность, чтобы в них не попала влага до операции восстановления в бомбе. Восстановление PuF_4 проводят при нагревании в индукционной печи или в печи сопротивления реактора, выложенного огнеупорным материалом и выдерживающего давление 28 атм при температурах до 1600° . К PuF_4 добавляется кальций (избыток 25% против стехиометрического количества); реакция начинается около 600° . При введении подогревающей добавки из эквивалентных количеств кальция и йода выделяется дополнительное количество тепла, и улучшаются свойства шлака. Оптимальное отношение йода к PuF_4 зависит от веса восстанавливаемой шихты. В процессе восстановления в бомбе достигаются выходы выше 99%. Обычно получают плутоний со степенью чистоты 99,87 вес.%. Металл может содержать примеси 0,05% железа, 0,04% углерода, 0,02% хрома, 0,02% никеля, 0,01% сурьмы и 0,01% кремния. Однако при соблюдении необходимых мер предосторожности восстановлением в бомбе можно получить плутоний со степенью чистоты 99,97%.

К металлическому плутонию предъявляются особенно высокие требования по чистоте в отношении элементов, изотопы которых обладают большим сечением захвата нейтронов. Некоторые из них (Nd, Sm, Eu, Gd, Ru) являются продуктами деления. После отделения от урана и осколков и тщательной очистки солей или оксидов плутония, металл может быть получен различными путями. Большинство методов основано на восстановлении галогенидов плутония или его окиси щелочноземельными металлами.

Как уже упоминалось, впервые металлический плутоний был получен восстановлением тетрафторида плутония парами бария при 1400° под высоким вакуумом. Впоследствии в качестве исходного соединения применяли фториды плутония, которые менее гигроскопичны, чем хлориды. Однако применение хлоридов для получения металлического плутония позволяет уменьшить в 100 раз нейтронный поток, образующийся под действием α -излучения на галогены. Это значительно облегчает условия работы. Безводные галогениды получают из диоксида плутония.

Полученный из галогенидов металлический плутоний содержит 1% примесей. Один из приёмов дополнительной очистки является метод зонной плавки, позволяющий получать металл исключительно высокой чистоты. Существуют методы получения плутония электролизом расплавов хлоридов. Электролитический метод позволяет получать металл с содержанием 99,98% плутония. Интересен метод высокотемпературного разложения PuC_2 с возгонкой плутония, в результате которого образуется продукт высокой чистоты. Однако использование этого метода связано с рядом технических трудностей.

Во всех описанных выше методах получается порошкообразный металл, из которого плавлением изготавливают слитки. Возможно прямое получение компактного плутония путем восстановления хлорида плутония металлическим кальцием в присутствии йода.



Рис. 48. Кольцо из электролитически очищенного металлического плутония (чистота более 99,96%). Такие кольца получали в Лос-Аламосе и отправляли в Роки Флетс для производства оружия. Масса кольца 5,3 кг, достаточна для изготовления современного стратегического заряда, диаметр - 11 см. Кольцевая форма важна для обеспечения критической безопасности.

8.8.2 Требования к оружейному плутонию

При комнатной температуре плутоний представляет собой кристаллическую структуру, называемую «альфа фаза». В этой форме плутоний имеет свою максимальную плотность - 19,84 г/см³ при 20°. Атомы в α -альфа фазе связаны ковалентной связью (в отличие от металлической связи), поэтому физические свойства ближе к минералам, чем к металлам. Это твёрдый, хрупкий и ломающийся в определенном направлении материал. α -фаза не поддается обработке обычными для металлов технологиями производства. В самом «лёгком» виде, дельта-фаза (плотность 15,9), плутоний достаточно ковкий и вязкий. Так же и в γ -фаза. В δ -фаза плутоний имеет нормальные металлические свойства, включая превосходную ковкость. Дельта фаза имеет прочность и пластичность сходную с алюминием, делая простой обработку и отливку. Хотя δ -фаза и проявляет аномальное свойство сжиматься при нагревании, этот отрицательный коэффициент расширения невелик. Плутоний в δ -фаза неустойчив - стремится осесть в плотную α -фазу под очень небольшим давлением, увеличив на 25% свою плотность. В чистом плутонии δ -фаза не может существовать при давлении более 1 килобара. Увеличение на 25% плотности урана (или α -фазы плутония) требует давления 450 килобар. При давлениях свыше 30 килобар плутоний существует только в α - и β -фазах. Это свойство перехода дельта→альфа фазы (и увеличение его плотности на 25%) используется в имплозионных схемах оружия.

Плутоний можно стабилизировать в δ -фаза при комнатной температуре путем сплавления его с трёхвалентными металлами, такими как галлий, алюминий, церий, индий и америций в концентрации нескольких молярных процентов. Даже стабилизированная, δ -фаза продолжает оставаться легко сжимаемой давлением в несколько килобар. Интересен факт, что в стабилизированном галлием плутонии δ -фаза действительно метастабильна при содержании галлия менее 4 мол%. Это означает, что процесс фазового перехода под давлением в α -фазу необратим. Для оружейного применения плутоний стабилизируется в δ -фаза сплавлением с 3-3,5 мол% (0,9-1% по весу) галлия. Этот сплав стабилен при температурах по крайней мере от -75 до 475°. Стабилизация предотвращает изменения объема плутония при колебаниях температуры после изготовления, что может повредить прецизионно сделанные компоненты устройства. Сплав имеет почти нулевой коэффициент теплового расширения. Так же он облегчает литье из-за наличия единственного ϵ → δ фазового перехода во время охлаждения. Наконец, стабилизация снижает восприимчивость плутония к коррозии. Трёхпроцентный галлиевый сплав применялся в Gadget`e и Fat Man`e. Если не считать галлий, плутоний в их ядрах был очень высокой чистоты.

Алюминий хороший материал для сплавления, но первоначально он отсутствовал в американской оружейной программе из-за образования нейтронов в результате реакций α →n. Церий не использовался вообще, т.к. он не давал стойкость к коррозии. Плутоний для ядер бомб покрывается слоем металла (обычно никелем) для защиты его от ржавчины и снижения биологической опасности. Никелем были покрыты ядра Fat Man`a, бомб, взорванных в операции Crossroads, и первом советском заряде РДС-1.



Рис. 49. Пресс для горячего прессования плутониево-галлиевого сплава в виде полусфер. Этот пресс использовался в Лос-Аламосе для изготовления плутониевых ядер для зарядов, взорванных в Нагасаки и в испытании Тринити.

Потенциально серьезная проблема для использования плутония в оружии - наличие у него высокого фона спонтанных нейтронов. Присутствие нейтронов в то время, когда ещё только достигается надкритическая масса ведёт к преждевременной ядерной реакции, недостаточному выходу энергии и в некоторых случаях вообще к отказу оружия, лёгкому «хлопку». Существуют два источника нейтронного фона: изотоп ^{240}Pu , чей уровень спонтанного деления достаточен для появления 10^6 нейтронов/с·кг и взаимодействие сильного α -излучения с легкими элементами, находящимися в плутонии. Эти проблемы заставили отказаться от пушечного дизайна домбы. Поэтому присутствие лёгких элементов в плутонии должно находиться в отношении одна часть к миллиону, что трудно добиться. Алюминий, из которого α -частицы выбивают нейтроны, не очень желательное вещество для сплавления.



Рис. 50. Плутониевые изделия, изготовленные во время манхэттенского проекта на представленном на предыдущем снимке прессе. Две полусферы из плутониево-галлиевого сплава, покрытые снаружи никелем для защиты от коррозии. Из них было изготовлено ядро одного из первых американских атомных взрывных устройств. В современных мощных атомных бомбах радиус сфер намного меньше.

8.8.3 Плавка, отливка и обработка изделий из плутония

К сожалению, полученный в пирохимических процессах плутоний не годится на роль конструкционного материала – тепловыделяющих элементов энергетических ядерных реакторов из него не сделать, заряда атомной бомбы не отлить. При каких бы «ультращадящих» режимах ни отливали детали из чистого плутония, в отливках при затвердевании всегда появятся трещины. При 640° (температура плавления) твердеющий плутоний образует кубическую кристаллическую решетку. По мере уменьшения температуры плотность металла постепенно растёт. Но при температуре 480° плотность плутония резко падает - атомы плутония перестраиваются в кристаллической решетке. Она становится тетрагональной и очень «рыхлой». Такой плутоний может плавать в собственном расплаве, как лёд на воде. Температура продолжает падать и при 451° атомы снова образуют кубическую решетку, но располагаются на большем, чем в первом случае, расстоянии друг от друга. При дальнейшем охлаждении решетка становится сначала орторомбической, затем моноклинной. Всего плутоний образует шесть различных кристаллических форм! Две из них отличаются замечательным свойством – отрицательным коэффициентом температурного расширения: с ростом температуры металл не расширяется, а сжимается. Когда температура достигает 122° и атомы плутония в шестой раз перестраивают свои ряды, плотность меняется особенно сильно – от $17,77$ до $19,82$ г/см³. Больше, чем на 10%! Соответственно уменьшается объем слитка. Если против напряжений, возникавших на других переходах, металл ещё мог устоять, то в этот момент разрушение неизбежно. Для изготовления деталей из этого металла металлурги легируют плутоний галлием и получают отливки без единой трещины. Из них и делают плутониевые заряды ядерных бомб.

Плавка и отливка плутония осложняются высокой реакционной способностью расплавленного металла. Чтобы избежать реакции с воздухом, плутоний и богатые плутонием сплавы плавят в высоковакуумных печах. Условия плавки и литья бедных плутонием сплавов определяются характеристиками основного компонента сплава. Алюминиевые сплавы, содержащие до 20 вес.% плутония, были получены в тигельной печи, которая помещалась в камеру с перчатками, заполненную аргоном. Сначала плавился алюминий, а затем при интенсивном перемешивании расплава добавлялись небольшие куски плутония. Успешно применяется и метод дуговой плавки на охлаждаемом подду. При дуговой плавке отпадает необходимость подбора подходящего материала для тигля. Ввиду сильной восстановительной способности плутония в качестве материала контейнеров для расплавленного металла пригодны только более устойчивые оксиды, карбиды, нитриды, бориды и силициды. Обычно тигли для расплавленного плутония, нагреваемого при температурах не выше 1200° , изготавливают из высокообоженных окиси магния и окиси кальция. При этом заметной реакции между тиглем и расплавом не наблюдается. Если время плавки ограничено и допускает значительное загрязнение углеродом, то применяют графитовые тигли. Покрытие графита фторидами магния или кальция расширяет возможность применения таких тиглей. Для более высоких температур (выше 1500°), используются тигли из диоксида тория. В качестве материалов для тиглей применялись также некоторые тугоплавкие металлы. Меньше всего реагирует с плутонием вольфрам, но из

него трудно изготовлять сосуды подходящей формы, имеющие настолько малую пористость, чтобы они не впитывали плутоний. Танталовые тиглей пригодны для расплавленного плутония, если максимальная температура равна 1000° . Относительно низкая температура плавления, большая жидкотекучесть и высокая плотность плутония, а также малое изменение объема при затвердевании - благоприятные литейные свойства. Но большие положительные и отрицательные изменения объема в твёрдом состоянии вследствие аллотропических превращений делают практически неосуществимой отливку изделий сложной формы.

Отливка изделий простой формы, например цилиндров и сфер, не представляет затруднений. В некоторых случаях для отливки более сложных изделий можно конструировать изложницы, разбираемые при достаточно высокой температуре, чтобы полиморфные превращения могли пройти без задержки, создаваемой изложницей. Чаще всего материалом литейной формы служит оксид магния. Используется также графит, покрытый фторидом магния или фторидом кальция. Из него можно изготовлять изложницы с более точными размерами. Хорошим материалом для охлаждаемых водой изложниц или массивных изложниц, от которых должно отводиться большое количество тепла, служит медь. При литье бедных плутонием сплавов выбор материала изложницы определяется свойствами основного компонента сплава. Для изготовления прототипов сердечников прутковых ТВЭЛ для реактора EBR-II сплав урана с 20 вес.% плутония успешно отливался под давлением в стеклянные трубки, покрытые диоксидом тория

Горячая и холодная прокатка, выдавливание, ковка и волочение проволоки из плутониевых сплавов производятся обычными способами при надлежащем изолировании оборудования с целью предотвращения загрязнения плутонием. Плутоний-алюминиевые сплавы отличаются очень высокой стойкостью против окисления. Их поверхность может быть очищена химическими и ультразвуковыми методами от активных загрязнений частицами плутония. Это значительно упрощает последующее одевание оболочки на сплав.



8.8.4 Сложность обращения с металлическим плутонием

Хотя испускание нейтронов не является такой уж серьезной проблемой для конструкторов оружия, оно может создать сложности в производстве и обращении с таким зарядом. Нейтроны создают дополнительный вклад в облучение тех, кто собирает или обслуживает оружие. Заряды требующие непосредственный контакт с людьми, например Davy Crocket, требуют по этой причине сверхчистого плутония с низким уровнем испускания нейтронов.

Непосредственная отливка и обработка плутония выполняется вручную в герметичных камерах с перчатками для оператора. Это подразумевает совсем небольшую защиту человека от испускающего нейтроны плутония. Поэтому плутоний с большим содержанием ^{240}Pu обрабатывается только дистанционно либо жёстко ограничивается время работы с ним каждого работника. Этими причинами (радиоактивность, худшие свойства ^{240}Pu) объясняется, почему плутоний реакторного качества не применяется для изготовления оружия - дешевле нарабатывать оружейный плутоний в специальных реакторах. Хотя и из реакторного плутония, как мы уже говорили, можно изготовить ядерное взрывное устройство.

9. ЯДЕРНОЕ ОРУЖИЕ

Ядерное оружие (устаревшее - атомное оружие) - оружие массового поражения взрывного действия, основанное на использовании внутриядерной энергии, которая выделяется при цепных реакциях деления тяжелых ядер некоторых изотопов урана и плутония или при термоядерных реакциях синтеза легких ядер-изотопов водорода - дейтерия и трития в более тяжелые, например ядра изотопов гелия.

Устройства, предназначенные для осуществления взрывного процесса освобождения внутриядерной энергии, называются ядерными зарядами.

Ядерный заряд - устройство, в котором осуществляется взрывной процесс освобождения ядерной энергии. Ядерные заряды входят в состав ядерных боеприпасов и делятся на ядерные, энергия взрыва которых обусловлена ядерными цепными реакциями, и термоядерные (устаревшее название - водородные), энергия которых обусловлена термоядерными реакциями синтеза и реакциями деления. В ядерном оружии ядерные заряды помещают в авиационную бомбу, боевую головку ракеты, в торпеду и др. Мощность ядерного взрыва (тротиловый эквивалент) составляет от нескольких сотен до нескольких десятков Мт тротила. При взрыве поражающее воздействие оказывают ударная волна, световое излучение, проникающая радиация, радиоактивное заражение и электромагнитный импульс.



Рис. 51. Отливка из плутониево-галлиевого сплава (плутониевый пит).

9.1 ПИТ

Ядерный заряд составлен из питов - недемонтируемых таблеток ядерного материала, герметично запечатанного в оболочку из тугоплавкого металла. В некоторых видах оружия пит состоит из ^{235}U и плутония (обогащение по ^{239}Pu более 90%). В России питы изготавливают и потребляют заводы военно-промышленного комплекса, производящие ядерные боеголовки (Екатеринбург-45, Пенза-19 и Златоуст-36).

При производстве пит, облученный интенсивными потоками нейтронов обогащенный металлический уран, растворяется в азотной кислоте и осаждается в виде нитрата плутония, который затем переводят в оксид. Основные операции этого процесса: хранение и корректировка исходного технологического материала, осаждение и разделение твердой и жидкой фазы, прокаливание, обращение с продуктом, вентиляция, обращение с отходами и управление процессом. Технологические системы позволяют избежать достижения критичности и радиационных эффектов, а также сводят к минимуму опасности, связанные с токсичностью. На установках по переработке этот процесс включает конверсию нитрата плутония в диоксид плутония.

На следующей стадии осуществляется производство металлического плутония. Этот процесс включает фторирование диоксида плутония, с применением высокоактивного фтористого водорода, с целью производства фторида плутония, который впоследствии восстанавливается металлическим кальцием высокой чистоты для получения металлического плутония и фторида кальция в виде шлака. Основные операции: фторирование (например, с применением оборудования, содержащего благородные металлы или защищенного покрытием из них), восстановление металла (например, с применением керамических тиглей), регенерация шлака, обращение с продуктом, вентиляция, обращение с отходами и управление процессом. Другие процессы включают фторирование оксалата плутония или перекиси плутония с последующим восстановлением металла.

На заключительной стадии осуществляют производство пита. При этом учитывается, что плутоний обладает уникальным комплексом ядерных и физико-химических свойств. В ядерных зарядах применяют сплав плутония с галлием (0,9–1,0% по массе), который позволяет стабилизировать при комнатной температуре наиболее пластичную (и потому легко обрабатываемую) кристаллическую модификацию плутония. Стабилизирование позволяет обойти еще одну проблему: изменение плотности металла. При повышении температуры плотность резко уменьшается (от 19,82 до 17,8 г/см³ при 122° и 15,9 г/см³ при 319°), вызывая распухание заготовки, а при плавлении несколько увеличивается (до 16,65 г/см³ при 641°).

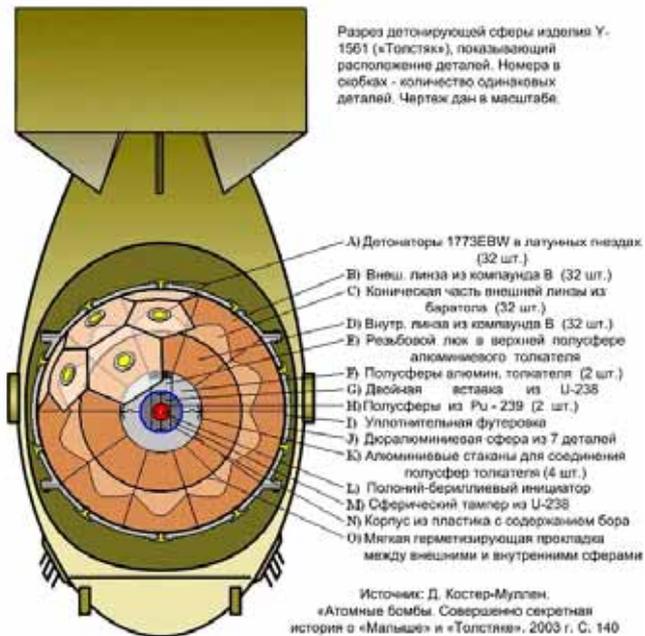
9.2 Атомная бомба

Атомная бомба - сильно надкритичный реактор на быстрых нейтронах.

К ядерным боеприпасам относятся снаряженные ядерными зарядами боевые (головные) части ракет различных типов и назначения, бомбы, торпеды, глубинные бомбы, артиллерийские снаряды и ядерные мины. Мощность ядерных боеприпасов принято характеризовать тротиловым эквивалентом, т. е. таким количеством тротила в тоннах, при взрыве которого выделяется такое же количество энергии, что и при взрыве данного ядерного заряда. Ядерные боеприпасы по мощности условно делятся на сверхмалые (до 1 кт), малые (1 - 10 кт), средние (10 - 100 кт), крупные (100 кт - 1 Мт) и сверхкрупные (свыше 1 Мт).

Атомная бомба построена на принципе освобождения колоссальной энергии при разделении тяжелых ядер урана или искусственного плутония. Чтобы сделать атомную бомбу, необходимы либо радиоактивный изотоп урана-235 с обогащением 90%, либо радиоактивный изотоп плутония-239 с обогащением 94%.

Рис. 52. Плутониевая атомная бомба.



Простая пушечная схема, приемлемая для урана, для плутония не подходит: ядерная реакция начнется преждевременно, и взрывной эквивалент окажется мизерным. Кроме того, пушечная схема требует большого количества плутония. Оружейный плутоний взрывают по имплозионным схемам: взрыв во внутрь из не критической создаёт критическую массу путём увеличения плотности плутония внешним сжатием. Мощность и коэффициент использования материала в имплозивных бомбах выше, чем в ствольных на два порядка. Схема эта сложна, требует точной организации обжима заряда.

При создании первых плутониевых бомб (Штуковина и Толстяк) конструкторы столкнулись с проблемой плохого изотопного состава наработанного плутония – несколько процентов ^{240}Pu (состав этот, кстати, был намного лучше, чем у последующего продукта (до 6% ^{240}Pu) получаемого на мощных реакторах, но сборщики бомбы всё равно были недовольны). Дело в том, что интенсивное спонтанное деление ^{240}Pu создаёт сильный нейтронный фон от заряда.

Это даёт дополнительную радиационную нагрузку на персонал, но главное – не позволяет создать надёжный и эффективный заряд из-за преждевременной его детонации. Сильные потоки нейтронов делают сложным сжатие ядра бомбы, содержащего несколько килограммов плутония, в надкритическое состояние - до этого оно разрушалось сильнейшим, но все-таки не максимально возможным энерговыходом (КПД – первых бомб – не выше 10%). Выходом явилось использование смешанных зарядов, включающих урановую (^{235}U) и плутониевую компоненты, причём содержание плутония существенно меньше, чем урана. Окончательно проблема примесного ^{240}Pu была снята с переходом на водородные бомбы: усиление за счет синтеза гарантировала высокое выделение энергии (высокий КПД), даже при маломощных начальных зарядах деления.



Рис. 53. Первые американские бомбы «Малыш» (Хиросима) и «Толстяк» (Нагасаки).

В ходе создания атомного оружия в рамках манхэттенского проекта одновременно велись работы по созданию двух ядерных бомб – урановой (пушечная схема) и плутониевой (имплозивная схема). Пушечная схема, основанная на сближении двух (или более) зарядов с докритической (но близкой к ней), проста и очевидна. Никаких испытаний она не требует и первая же урановая бомба «Малыш» была успешно сброшена на Хиросиму. Имплозивная схема вызова неуправляемой цепной реакции – взрыв во внутрь – основана на преобразовании с помощью системы специальных линз расходящихся взрывных волн в сходящуюся сферически симметричную ударную волну, резко сжимающую сферу из делящегося материала. Эта схема очень сложна (и к счастью, до сих пор не освоена террористами) - её пришлось испытывать.

Только после успешного испытания имплозивной бомбы Штуковина («Gadget») в рамках программы Троица, решились сбросить аналогичную бомбу Толстяк (Mk-III, «FatMan») на Нагасаки. Успех превзошёл все ожидания, так что СССР сразу отказался от пушечной схемы, и все атомные бомбы (с урановым, плутониевым или уран-плутониевыми зарядами) собирались по имплозивной схеме.

Рис.54 . Схема плутониевой бомбы.



Замечание. Схему имплозии предложил Сет Неддермейер. Имплозия (можно перевести как взрывное схлопывание) - технология создания сходящейся к центру детонационной ударной волны во взрывчатом веществе, которая может обеспечивать очень быстрое сжатие

делящегося материала, помещенного в центре такой бомбы, тем самым переводить его из подкритического состояния в сверхкритическое, приводящее к ядерному взрыву. Кроме Неддермейера вклад в разработку этой технологии внесли еще многие ученые, в том числе фон Нейман, Теллер и другие. Важным элементом имплозионной бомбы являются линзы-фокусаторы из взрывчатых веществ с сильно отличающейся скоростью детонации (от 2-3 км/с в "медленном" до 7-8 км/с в "быстром"), в которых расходящаяся от точечного детонатора волна преобразуется в сходящуюся. Очень важен также одновременный подрыв всех детонаторов (32 в бомбах Gadget и Fat Man) - с точностью до одной стомиллионной секунды.

Основная трудность при создании имплозивного заряда - обеспечить сферически симметричную сходящуюся ударную волну. Оболочка химического взрывчатого вещества (ВВ), окружавшего плутониевое ядро, разделена на отдельные блоки-линзы со своими взрывателями. В Mk.III было 32 такие линзы. Общая масса ВВ достигала 2300 кг, то есть примерно половину общей массы бомбы. Баллистический корпус Mk.III имел эллиптическую форму и напоминал дыню, отсюда и общеизвестное прозвище этой бомбы - "Толстяк" («Fat man», полный аналог «Gadget», но только в аэродинамическом корпусе). Чтобы противостоять осколкам зенитных снарядов, он был выполнен из броневой стали толщиной 9,5 мм. Масса корпуса тоже составляла почти половину массы бомбы. Размеры боеприпаса определялись довольно тесным бомбоотсеком В-29 - диаметр 1520 мм, длина 3250 мм. Полная масса "Толстяка" составляла 4680 кг. Ядерный заряд взрывался по команде радиовысотомера на высоте 500-600 м. В случае отказа системы подрыва бомба самоликвидировалась ударным взрывателем при ударе о землю, при этом ядерный взрыв исключался, т.к. подрыв блоков ВВ происходил несимметрично.

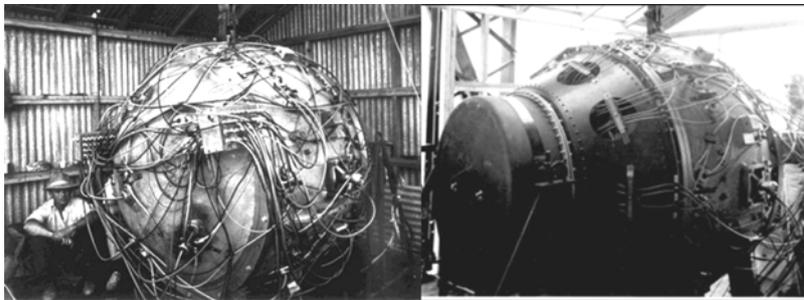


Рис. 55. Готовое к испытанию устройство «Gadget» (Штуковина, имплозивная схема, прототип Толстяка). 32 детонатора равномерно распределены по поверхности шара, 5 кг плутония чистоты по ^{239}Pu более 90% (в цепной реакции участвовал 1 кг).

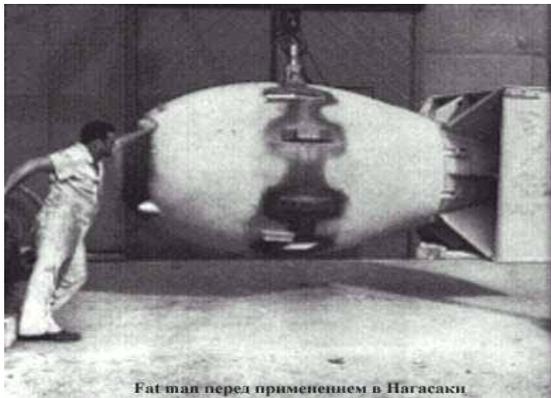


Рис. 56. Бомба Mk-III, Толстяк (согласно легенде названа в честь У.Черчилля), при погрузке: вес 4,630 кг, длина 3,25 м, диаметр 1,52 м, мощность 21 кт.

Ядро бомбы Толстяк представляет собой набор вложенных друг в друга сфер. Перечислим их в вложенности: 1 - взрывчатая оболочка - 65 см, 2 - "толкатель"/поглотитель нейтронов - 23 см, 2 - урановый корпус/отражатель нейтронов - 11.5 см, 3 - плутониевое ядро - 4.5 см, 4 - бериллиево-полониевый нейтронный инициатор - 1 см (приведены размеры для внешних радиусов сфер).

Первая ступень - нейтронный инициатор, называемый также Урчин (Urchin), представляет собой бериллиевую сферическую оболочку, диаметром 2 см и толщиной 0.6 см. Внутри нее находится бериллиевый вкладыш диаметром 0.8 см. Общий вес конструкции составляет около 7 граммов. На внутренней поверхности оболочки проделано 15 клиновидных щелей, глубиной 2.09 мм. Сама оболочка получена горячим прессованием в атмосфере карбонильного никеля, поверхность ее и внутренней сферы покрыта слоем никеля и золота. На внутренней сфере и щелях в оболочке осаждено 50 кюри ^{210}Po (11 мг).

Слои золота и никеля предохраняют бериллий от альфа-частиц, испускаемых полонием либо окружающим инициатор плутонием.



Рис. 57. Имплозивная схема (бомба Толстяк).

Инициатор закреплен на кронштейне внутри полости диаметром 2.5 см в плутониевом ядре. Урчин активизируется при достижении ударной волны центра заряда. Когда ударная волна достигает стенок внутренней полости в плутонии, ударная волна из испарившегося плутония воздействует на

инициатор, сминая щели с полонием и создавая эффект Манро (Munroe) - сильные струи вещества, которые быстро смешивают полоний и бериллий из внешней и внутренней сфер. Альфа-частицы, испускаемые ^{210}Po , поглощаются атомами бериллия, которые в свою очередь и испускают нейтроны.

Плутониевый заряд - девятисантиметровая сфера, с полостью в центре размером 2.5 см для нейтронного инициатора. Данную форму заряда предложил Роберт Кристи (Robert Christy) для уменьшения асимметрии и нестабильности при имплозии. Плутоний в ядре стабилизирован в дельта-фазе с низкой плотностью (плотность 15.9) при помощи сплавления его с 3% галлия по количеству вещества (0.8% по массе). Преимущества использования дельта-фазы по сравнению с более плотной альфа-фазой (плотность 19.2) состоят в том, что дельта-фаза ковкая и податливая, в то время как альфа-фаза ломкая и хрупкая, кроме того, стабилизация плутония в дельта-фазе позволяет избежать усадки при охлаждении и деформации заготовки после литья или горячей обработки.

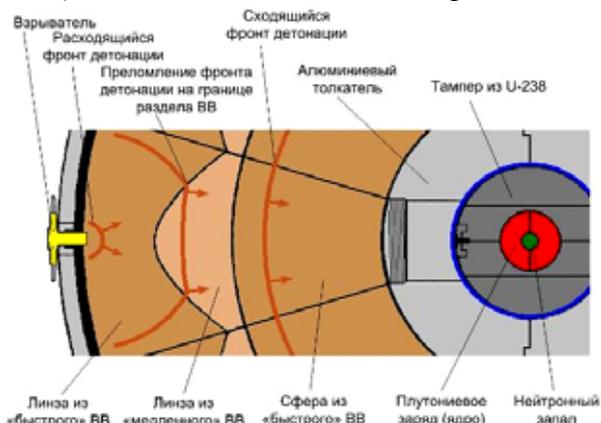


Рис. .58 Схема имплозии.

Может показаться, что использование для ядра материала с более низкой плотностью невыгодно, так как применение более плотного материала предпочтительнее из-за повышения эффективности и снижения количества требуемого плутония, но это оказывается не совсем так. Дельта-стабилизированный плутоний подвергается переходу в α -фазу при относительно низком давлении в десятки тысяч атмосфер. Давление в несколько миллионов атмосфер, возникающее при имплозионном взрыве совершает этот переход наряду с остальными явлениями, возникающими при таком сжатии. Таким образом, с плутонием в δ -фазе происходит большее увеличение плотности и больший ввод реактивности, чем это происходило бы в случае с плотной α -фазой. Ядро собрано из двух полусфер, первоначально отлитых в заготовки, а затем обработанных при помощи горячего прессования в атмосфере карбонильного никеля. Так как плутоний химически очень активный металл, а, кроме того, представляющий опасность для жизни, каждая полусфера покрыта слоем никеля (либо серебра, как сообщалось для ядра Gadget'a). Это покрытие создало неприятность с ядром Gadget'a, так как быстрое гальванопокрытие плутония никелем привело к образованию раковин в металле и непригодности его к использованию в ядре. Бережная шлифовка и наслаивание слоев золота восстановили полученные полусферами дефекты. Тонкая золотая прослойка (0.1 мм толщиной) между полусферами была в любом случае необходимой частью проекта, служащая для предотвращения преждевременного проникновения струй ударной волны между полусферами, что могло бы преждевременно активизировать нейтронный инициатор.



Рис. 59. Взрыв атомной бомбы, собранной по имплозивной схеме.

Плутониевый заряд окружен корпусом из природного урана массой 120 кг и диаметром 23 см. Этот корпус образует 7 см слой вокруг плутония. Толщина урана обусловлена задачей сохранения нейтронов, так, слоя в несколько сантиметров достаточно для обеспечения торможения нейтронов. Более толстый корпус (превышающий по толщине 10 см) дополнительно обеспечивает значительное сохранение нейтронов для всей конструкции, однако, эффект "временного поглощения" присущий быстрым, экспоненциально развивающимся цепным реакциям уменьшает выгоды от использования более толстого отражателя. Около

20% энергии бомбы выделяется за счет быстрого деления уранового корпуса. Ядро и корпус образуют вместе минимально подкритическую систему. Когда при помощи имплозионного взрыва происходит сжатие сборки до 2.5 раз по сравнению с обычной плотностью, ядро начинает содержать около четырех-пяти критических масс.



Рис. 60. Советское ядерное оружие: РДС-1 (слева), РДС-4 (вверху) – первая серийная авиационная бомба и водородная бомба РДС-6С (справа).

Окружающий уран слой алюминия, толщиной 11.5 см весит 120 кг. Назначение этой сферы - "толкателя" - уменьшение действия тейлоровой волны, быстрого понижения

давления, происходящего позади детонационного фронта. Эта волна имеет тенденцию возрастать при имплозии, вызывая все более и более быстрое падение давления при сжатии детонационного фронта в одну точку. Частичное отражение ударной волны происходящее на границе раздела взрывчатка (композиция "Б")/алюминий (вследствие различия плотностей: 1.65/2.71) отправляет вторичный фронт обратно во взрывчатку, подавляя тейлорову волну. Это усиливает давление прошедшей волны, увеличивая сжатие в центре ядра. Алюминиевый "толкатель" содержит в себе и долю бора. Так как сам по себе бор хрупкое неметаллическое вещество, трудное в применении, то он содержится в форме удобного в обработке сплава с алюминием, называемого боракс (35-50% бора). Бор играет роль поглотителя нейтронов, предотвращая попадание обратно в плутониево-урановую сборку вылетающих оттуда нейтронов, замедлившихся в алюминии и взрывчатке до тепловых скоростей.

Взрывчатая оболочка представляет собой слой бризантного взрывчатого вещества. Её толщина 47 см, масса 2500 кг. Эта система содержит 32 взрывные линзы, 20 из которых шестиугольные, а 12 - пятиугольные. Линзы соединяются вместе по образцу футбольного мяча, образуя сферическую взрывчатую сборку, около 130 см диаметром. Каждая имеет 3 части: две из них сделаны из взрывчатого вещества (ВВ) с большой скоростью детонации, одна - с низкой.

Самая крайняя часть быстродетонирующего ВВ имеет конусообразное углубление, заполненное ВВ с низкой скоростью детонации. Эти сопряженные части формируют действующую линзу, способную создавать круглую, растущую ударную волну, направленную в центр.

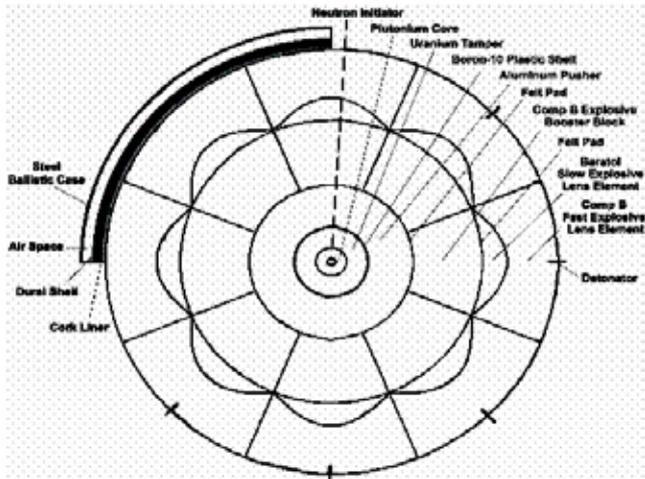


Рис. 61. Имплозивная схема современной атомной бомбы.

Внутренняя сторона быстродетонирующего ВВ почти что покрывает алюминиевую сферу для усиления сходящегося удара. Линзы изготавливались точным литьем, так что взрывчатка должна была быть расплавлена перед использованием. Основным быстродетонирующим ВВ была "композиция Б", смесь 60% гексагена (RDX) - очень быстродетонирующее, но плохо плавящееся бризантное ВВ, 39% тротила (TNT) - хорошо взрывающееся и легко

плавящееся ВВ и 1% воска. "Медленным" ВВ был баратол - смесь тротила и нитрата бария (доля тола обычно 25-33%) с 1% воска в качестве связующего вещества. Линзовая система подгонялась с очень малым допуском, так что её части соединялись друг с другом с точностью менее 1 мм, для избежания неоднородностей в ударной волне, но выравнивание поверхности линз было даже более важно, чем подгонка их друг к другу. Для получения точной синхронизации детонаторов, у стандартных детонаторов имелись электрически нагреваемые проводники. Эти проводники представляют собой отрезки тонкой проволоки, которые

моментально испарялись от броска тока, полученного от мощного конденсатора. Происходил подрыв взрывчатого вещества детонатора. Разряд конденсаторной батареи и испарение проволоки у всех детонаторов может быть произведено практически одновременно - разница составляет +/-10 наносекунд. Обратная сторона такой системы - необходимость в больших батареях, высоковольтном источнике питания и мощного блока конденсаторов (X-Unit, вес 200 кг), предназначенных для одновременного срабатывания 32 детонаторов. Готовая взрывчатая оболочка помещалась в корпус из дюралюминия. Конструкция корпуса состояла из центрального пояса, собранного из 5 обработанных дюралевых отливок, и верхней и нижней полусфер, образующих законченную оболочку.

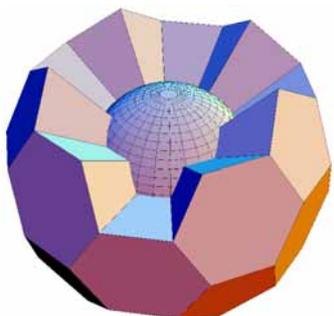


Рис. 62. Взрывчатка бомбы, собранной по имплозивной схеме.

Финальный проект бомбы предусматривал особую "крышку", через которую в конце закладывался делящийся материал. Заряд может быть изготовлен целиком, за исключением вставки плутония с инициатором. В целях безопасности, сборка завершается непосредственно перед практическим применением. Удаляется дюралевая полусфера вместе с одной из взрывных линз. Нейтронный инициатор устанавливается между плутониевыми полусферами и крепится внутри 40-килограммового уранового цилиндра и, затем, вся эта конструкция вкладывается внутрь уранового

Масса плутония А-бомбы ТОЛСТЯК



отражателя. Линза возвращается на свое место, к ней подключается детонатор, сверху прикручивается на свое место крышка.

Fat Man представлял серьезную опасность в плане доставки и хранения в готовом к использованию состоянии, правда, даже в самом наихудшем случае опасность была все же меньшая, чем у Little Boy. Критическая масса ядра с урановым отражателем составляет 7.5 кг плутония для δ -фазы, и только 5.5 кг для α -фазы. Любая случайная детонация взрывной оболочки может приводить к сжатию 6.2-килограммового ядра Fat Man'a в надкритическую α -фазу. Предполагаемая мощность взрыва от такого несанкционированного срабатывания заряда будет составлять от десятков тонн (грубо говоря, на порядок больше, чем заряд взрывчатки в бомбе) до пары-другой сотен тонн тротилового эквивалента. Но главная опасность кроется от потока проникающей радиации во время взрыва. Гамма-лучи и нейтроны, могут стать причиной смерти или тяжелого заболевания намного дальше зоны распространения ударной волны. Так, небольшой ядерный взрыв в 20 тонн вызовет смертельную дозу облучения в 640 бэр на расстоянии 250 м. Перевозка Fat Man'a из соображений безопасности никогда не осуществлялась в полностью собранном виде, бомбы завершали непосредственно перед применением.

Вследствие сложности оружия на этот процесс требовалось по меньшей мере пара дней (с учетом промежуточных проверок). Собранная бомба не могла долго находиться в работоспособном состоянии из-за разряда батарей X-Unit'a. Очертания боевой плутониевой бомбы в основном состоят из конструкции экспериментального Gadget'a, упакованного в стальную оболочку. Две половины стального эллипсоида крепятся к бандажу взрывной системы вместе с X-Unit'ом, батареями, предохранители и пусковая электроника размещены на передней стороне оболочки. Как и в Little Boy, высотным запалом в Fat Man'e служит радиолокационная дальномерная система "Атчис" (Archies - её антенны можно видеть сбоку на фотографиях Малыша). При достижении зарядом нужной высоты над землей (установлена на 1850±100 футов) она выдает сигнал к детонации. Кроме него, бомба оснащена еще и барометрическим датчиком, предотвращающим взрыв выше 7000 футов.



Рис. 63. Первая советская серийная бомба РДС-3Т («Татьяна»).

Мк.III, разрабатываемая в годы войны в спешке, имела много серьезных недоработок. Уже после испытаний выяснилось, что из-за неудачной центровки она неустойчива на траектории. Даже при идеальном прицеливании с высоты 10000 м её круговое вероятное отклонение достигало 300 м. Непредсказуемость своей траектории "Толстяк" не раз демонстрировал на практике: в Нагасаки он взорвался в 2000 м (!) от точки прицеливания, при испытаниях на Бикини в 1946 г. он "промазал" на 600 м. Кроме того, свинцовые аккумуляторы "Толстяка" имели срок службы в заряженном состоянии всего 9 суток. Причём через каждые трое суток требовалась подзарядка батарей, а для их замены нужно было разбирать корпус бомбы. Из-за тепловыделения плутония, вызванного его радиоактивностью, время хранения ядерного заряда в собранном состоянии не превышало десяти суток. Дальнейший нагрев мог повредить блоки ВВ и электродетонаторы. Сборка и разборка заряда были очень трудоёмкими и опасными операциями, в которых задействовали 40-50 человек в течение 56-76 часов. Серийное производство Мк.III началось в апреле 1947 и продолжалось до 1949. Всего выпустили 120 таких бомб. Но уже в конце 1950 все Мк.III сняли с вооружения, а их плутоний использовали в более совершенных Мк.4.



Рис. 64. Первая советская бомба РДС-1 (Joe-1, плутониевый заряд, имплозивная схема, аналог американской бомбы Толстяк), мощность 22 кт.

Первый ядерный боеприпас СССР. РДС-1. (Реактивный Двигатель Специальный, Россия Делает Сама или Реактивный Двигатель Сталина) – плутониевая бомба, собранная по имплозивной схеме, аналог МкIII (конструктор Ю.Б.Харитон, руководитель работ Л.П.Берия), разрабатывался применительно к подвеске в самолете ТУ-4, бомболюк которого обеспечивал возможность размещения изделия диаметром до 1500 мм. Исходя из этого габарита и был определен мидель баллистического корпуса бомбы РДС-1. Заряд ВВ конструктивно представлял собой полый шар и состоял из двух слоев. Внутренний слой формировался из двух полусферических оснований, изготовленных из отечественного сплава тротила с гексогеном. Внешний слой заряда ВВ РДС-1 собирался из отдельных элементов. Этот слой, предназначенный для формирования в основании ВВ сферической сходящейся детонационной волны и получивший название фокусирующей системы, был одним из основных

функциональных узлов заряда, во многом определявшим его тактико-технические показатели. Первый ядерный взрыв СССР был проведен 29.08.1949, а последний ядерный взрыв – 24.10. 1990. Программа ядерных испытаний СССР продолжалась 41 год 1 месяц 26 дней. За это время было произведено 715 ядерных взрывов, как мирного назначения так и боевых.



Рис. 65. Макет первой советской атомной бомбы РДС-1.

Всего было изготовлено 4 бомбы типа РДС-1, но ни одна из них ни разу не сбрасывалась с самолета даже для испытания. Первой советской бомбой, испытанной с самолета 18.10.1951, была бомба РДС-3 - полностью отечественная разработка, мощность 41,2 кТ. Разработанный на её основе боеприпас РДС-3Т стал первой советской авиабомбой, поступившей на вооружение

авиации дальнего действия в 1953. Первой советской тактической авиабомбой стала РДС-4 «Гатьяна» - вдвое меньше по габаритам и втрое меньше по весу по сравнению с РДС-3Т. Она испытана путём сброса с самолета 23.08.1953. Мощность 30 кТ.

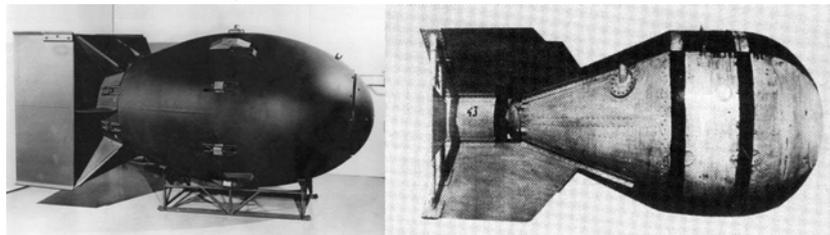


Рис. 66. Корпуса первых плутониевых бомб: Толстяк (слева) и РДС-1 (справа).

Уже в 1945 были ясны основные недостатки созданных на тот момент ядерных устройств: низкой боеготовности,

невозможности хранения в снаряженном состоянии, опасности несанкционированного срабатывания, низкой эффективности использования дорогостоящих делящихся материалов, большого веса и габаритов. После первых демонстраций ядерных устройств были сделаны существенные усовершенствования, позволившие увеличить мощность ядерных бомб при одновременном уменьшении их размеров и количества делящихся материалов. Вот главные из них: 1) полоний-бериллиевый нейтронный запал, срабатывающий при его механическом сжатии, был заменен на импульсный нейтронный источник, управляемый электрическим импульсом и способный выдать нужный поток нейтронов в момент наибольшего сжатия ядра из делящихся материалов; 2) применение технологии "левитирующего ядра" при которой тампер отделяется от ядра воздушным или вакуумным зазором; при этом к моменту соприкосновения с ядром тампер успевает набрать кинетическую энергию и возникает эффект "молотка", обеспечивающий значительно большую степень сжатия ядра; 3) "бустирование", т.е. усиление заряда путем заполнения полого ядра из делящихся материалов смесью дейтерия и трития - при сжатии ядра термоядерные реакции в ДТ-смеси дают дополнительные нейтроны, увеличивающие степень выгорания делящихся материалов и мощность бомбы; 4) применение композитного ядра, состоящего из слоев высокообогащенного урана 235 и плутония. В американском ядерном проекте эти усовершенствования связаны с именами Теллера, Альвареса, фон Неймана, Фукса, Конопински, а в советском - Зельдовича, Забабахина, Альтшулера, Цукермана и др.



Рис. 67. Схема улучшенного ядерного оружия.

Усовершенствованная плутониевая бомба – первый шаг к термоядерному оружию. Плутониевые заряды играют важную роль в водородных бомбах, но мы ими здесь заниматься не будем. Кто интересуется этими вопросами может ознакомиться с нашим курсом

лекций ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ, кроме того, урановые бомбы описаны в обзоре УРАН.

10. УРАН-ПЛУТОНИЕВЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЦИКЛ

Долгие годы плутоний (в основном – оружейного качества) целенаправленно нарабатывался на промышленных (военных) реакторах на тепловых нейтронах, и отчасти – на реакторах-бридерах на быстрых нейтронах и шёл на создание ядерных боеголовок. В настоящее время в основных ядерных странах промышленные реакторы остановлены, а быстрые так и не получили развития. Некоторая часть изотопно чистого плутония целенаправленно нарабатывается уже не для военных, а для гражданских целей. Переработка «отходного», обеднённого по изотопу ^{235}U в ценное энергетическое сырьё ^{239}Pu позволяет в 100 раз повысить эффективность уранового топлива. Однако эта часть не велика – в основном из-за проблем с распространением ядерного оружия. Сейчас плутоний в мире сам-с собой нарабатывается в топливе медленных энергетических и транспортных реакторов. В принципе, процесс самопроизвольной наработки плутония в реакторе можно только приветствовать, т.к. почти половина энергии в урановом реакторе генерируется как раз образовавшимся плутонием. Проблема плутония возникает после извлечения из реактора отработанного топлива. Чтобы вернуть не сожженный ^{235}U обратно в процесс, облучённое урановое топливо надо комплексно переработать, очистив уран от продуктов деления (нейтронных ядов), актинидов, и, конечно, плутония. Получаемый при этом реакторный плутоний – вещество крайне плохого качества. Его изотопный состав ужасен: нужного нуклида – ^{239}Pu – там только половина! (Типичный изотопный состав топлива отработанного топлива американского водо-водяного реактора: ^{239}Pu (58%), ^{240}Pu (24%), ^{241}Pu (11%), ^{242}Pu (5%), ^{238}Pu (2%)). Причём зловредного ^{240}Pu – четверть. Военным такой плутоний даром не нужен, энергетикам, в принципе, тоже: в условиях, когда урановое топливо стоит копейки, кто будет связываться с дорогой, невероятно сложной и опасной технологией очистки ^{239}Pu от сопутствующих изотопов?! Американская позиция здесь однозначна: реакторный плутоний специально отравляют γ -излучающими изотопами для обеспечения невозможности его какого-либо использования, заливают в стекло или керамику, и отправляют на длительное хранение с перспективой его окончательного захоронения в геологических структурах. В некоторых странах (Япония, Франция, Россия) полагают, что решение проблемы плутония – производство смешанного уран-плутониевого топлива и сжигание МОКС топлива в быстрых и медленных энергетических реакторах. Полагают, что это – топливо будущего. Возможно! Но не ранее конца 21-го века...

10.1 Энергетические реакторы

В настоящее время за единственным исключением (быстрый реактор БН-600 на Белоярской АЭС) в энергетике используются реакторы на тепловых нейтронах: уран-графитовые, водо-водяные на обычной воде, водо-водяные на тяжёлой воде и газо-охлаждаемые уран-графитовые реакторы. Общее количество нарабатываемого в них плутония и его изотопный состав зависят от типа реактора, вида топлива, степени обогащения урана изотопом ^{235}U , интенсивности потока нейтронов и его энергетического спектра, продолжительности кампании (времени облучения) и др. параметров.

Коротко остановимся на конструкции различных типов энергетических реакторов.

10.1.1 Уран-графитовый реактор канального типа

Это – бескорпусной тепловой одноконтурный реактор с графитовым замедлителем, теплоноситель – обычная (дистиллированная) 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).

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).

В одноконтурном канальном энергетическом уран-графитовом реакторе, установленном на АЭС, вода при прохождении через активную зону нагревается до температуры кипения. В верхней части активной зоны образуется пар. 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. В топливном канале устанавливается тепловыделяющая сборка (ТВС). Активная зона собрана из графитовых шестигранных колонн, составленных из блоков. По центру каждого блока сквозь всю колонну проходят сквозные отверстия для размещения технологических каналов и стержней управления защитой.

Ядерным топливом служит диоксид урана (UO_2), обогащенный ^{235}U 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. Одна топливная загрузка – 200 т урана. Преимущество РБМК - возможность перегрузки выгоревшего топлива без остановки реактора. Загрузка топлива в реактор осуществляется с помощью разгрузочно-загрузочной машины. 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. 68. Разрез реактора РБМК-1000.

Основные характеристики реактора РБМК-1000 приведены в Табл. 40.

Табл. 40. 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

10.1.2 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.

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.

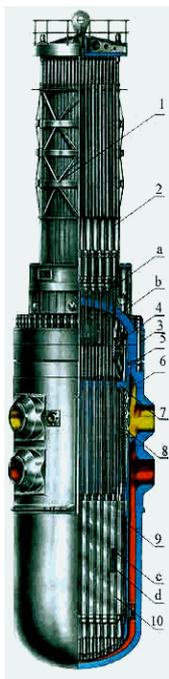
ВВЭР - водо-водяной энергетический реактор. Корпусной энергетический реактор, теплоносителем и замедлителем, в котором служит некипящая вода под давлением.

В энергетических реакторах корпусного типа ВВЭР (водо-водяной энергетический реактор) в качестве замедлителя нейтронов и теплоносителя используется обычная вода (гетерогенный реактор). Активная зона помещается в один общий корпус, через который прокачивается вода. Используется двухконтурная схема теплоотвода. В первом контуре циркулирует вода под давлением 160 атм при температуре на выходе из реактора 325⁰. 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.

Загрузка природного урана 66 т, обогащение ²³⁵U до 3-4%.

В корпусном кипящем реакторе активная зона размещена в высокопрочном, толстостенном стальном баке (**Рис. 69**). 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 эрозийному воздействию теплоносителя и ионизирующих излучений.

Рис. 69. 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 — выгородка; 10 — топливные сборки. а — теплоизоляция реактора; b — крышка реактора; с — 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 находиться 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 Табл. 41 приведены основные технические характеристики ядерного реактора ВВЭР-1000.

Табл. 41 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

10.1.3 Тяжёловодный реактор

Самым известным реактором на тепловых нейтронах, использующим в качестве замедлителя тяжёлую воду и работающим на природном (не обогащённом) уране является реактор CANDU - канадский дейтерий-урановый реактор с тяжелой водой под давлением, в котором тяжелая вода используется в качестве замедлителя и теплоносителя.

CANDU (CANada Deuterium Uranium) – тяжёлый водо-водяной двухконтурный ядерный реактор производства Канады. В 1-м контуре CANDU используется не обычная, а тяжёлая вода, что позволяет (при достаточно больших размерах активной зоны и, соответственно, большом запасе ядерного топлива) использовать в качестве топлива обычный природный уран. В отличие от большинства водо-водяных реакторов (например, ВВЭР), CANDU – канальный реактор, это позволяет заменять использованное топливо свежим, не останавливая реактор.

Большинство энергетических реакторов во всём мире копируют американские принципы - активная зона должна быть размещена в едином корпусе высокого давления. Но в CANDU - иной подход. Здесь активная зона разбита на сотни топливных каналов, способных выдерживать относительно высокое давление. Эксплуатировать подобный реактор сложнее, но зато его возможно перегружать "на ходу", в то время как легководные аппараты для смены топлива приходится полностью останавливать.

В настоящее время мощность действующих реакторов этого типа не превышает 750 МВт, однако разработан проект реактора мощностью 1200 МВт. В реакторах CANDU тяжёловодный теплоноситель в пределах активной зоны распределяется по топливным каналам, т. е. индивидуальным трубам, содержащим ТВС. В первом контуре поддерживается давление примерно 10 МПа. Температура теплоносителя на входе в топливный канал 267°, на выходе 310°. Для теплоизоляции замедлителя топливные каналы заключены в другие трубы, так что образуется кольцевой газовый зазор. 390 таких двустенных труб располагаются горизонтально в корпусе реактора, заполненном тяжёлой водой. Каждая канальная труба через коллектор связана с циркуляционным насосом и парогенератором. Для поддержания необходимого давления первый контур оборудован компенсатором давления. Тяжёловодный замедлитель заключен в корпус каландра, который имеет собственную систему охлаждения, его температура поддерживается примерно на уровне 70°, давление близко к атмосферному. Каландр реактора мощностью 600 МВт имеет диаметр 7,6 и длину

внутренней полости 6 м; толщина стенки благодаря низкому давлению составляет всего 29 мм. Первый контур теплоносителя представляет собой две петли, соединенные в форме восьмерки и оборудованные циркуляционными насосами и парогенераторами. Во втором контуре применяется обычная вода, используемая для получения пара, питающего турбогенератор. КПД энергоблока с реакторами CANDU. В качестве топлива в реакторах CANDU используется диоксид природного урана (0,72% ^{235}U). Трубки из циркония наружным диаметром 13,1 мм с таблетками из UO_2 образуют ТВЭЛы. 37 ТВЭЛов, объединенных в цилиндрический пучок, образуют ТВС. В каждый топливный канал реактора загружается комплект из 12 таких ТВС. Всего в активной зоне содержится 4560 ТВС или 95 т диоксида урана. Активная зона имеет диаметр 6,3, длину 5,9 м, энергонапряженность 11 кВт/л. В CANDU ТВС могут выгружаться на работающем реакторе. За 200 эффективных суток эксплуатации выгорание выгружаемого урана равно 7 МВт•сут/кг. При этом выгружаемое топливо содержит 0,2% ^{235}U и 0,3% Pu.

Этот реактор стал успешно продвигаться в мире, поскольку имел самый высокий коэффициент установочной мощности. В Канаде было построено 22 блока с реакторами CANDU, и ещё 11 канадских тяжёловодников появилось за рубежом (правда, в таких странах, как Южная Корея, Румыния, Индия). Однако, потом начались неприятности. Сначала четыре блока с этими установками на АЭС "Дарлингтон" подскочили в цене с запланированных 2,5 миллиардов до 14,4 миллиардов долларов, затем, вместо ожидаемого продления срока эксплуатации, восемь реакторов в Онтарио пришлось остановить ещё до истечения 25-летнего срока эксплуатации, причём на возврат в строй четырёх из них было затрачено несколько миллиардов долларов, а два блока на АЭС "Пикеринг" признано нецелесообразным модернизировать. Сами блоки с CANDU работают неплохо, но в терминах среднего за срок службы КИУМ они уступают своим собратьям от "Вестингауза" и AREVA. Кроме того, время перегрузки топлива в американских реакторах намного меньше, чем в канадских. Поэтому подобные реакторы больше не строятся.

Тем не менее, сейчас они активно эксплуатируются и зарабатывают интересующий нас плутоний.

В реакторах «CANDU» топливо находится во множестве напорных труб внутри корпуса реактора, называемого «Каландрия» (или «бак-каландр»). Короткие пучки топливных стержней расположены в горизонтальных каналах. Тяжелая вода в герметичном контуре под давлением прокачивается через напорные трубы и передает теплоту парогенератору. Тяжелая вода низкого давления также заполняет «Каландрию», окружая напорные трубы, и выполняет функции холодного замедлителя. Все процессы происходят внутри большой бетонной или стальной оболочки. Пар подают на генератор турбины. В CANDU используется естественный уран (в виде диоксида), содержащий 0,7% изотопа ^{235}U . Именно это обстоятельство обеспечило популярность CANDU в мире, поскольку не требует дорогостоящего и трудоёмкого разделения изотопов урана при обогащении его по ^{235}U (правда, тяжёлая вода тоже денег стоит). Реактор CANDU работает с самым высоким коэффициентом нагрузки (84% - 87%) в мире.

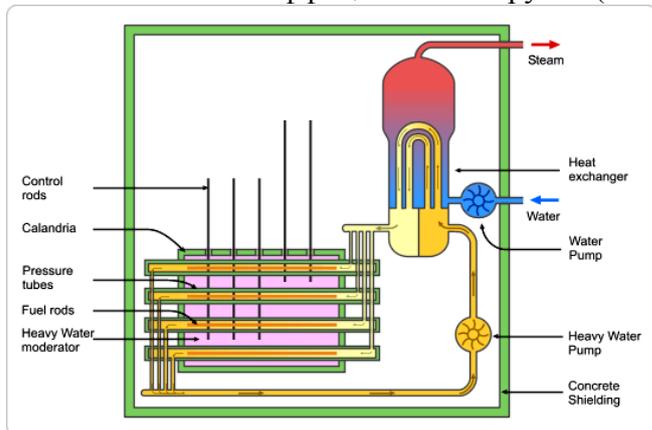


Рис. 70. Схема реактора CANDU.

Горизонтальность топливных позволяет осуществлять перегрузку топлива непосредственно в процессе работы реактора, которая осуществляется проталкиванием пучков во встречных направлениях в соседних каналах. Перегрузка позволяет иметь минимальные потери нейтронов и приемлемое выгорание на природном топливе. Горизонтальность каналов с топливом и бака-каландра с замедлителем играет свою позитивную роль ослабления последствий наиболее тяжелых аварий. При тяжелой аварии

приводящей к длительному осушению контура и каналов и потери D_2O замедлителя (утечки или испарения) из бака-каландра, разрушенные из за перегрева топливные сборки упадут вниз бака-каландра и будут долго охлаждаться через его обечайку, отдавая остаточное тепло большому объему воды биозащиты, в которую погружен бак-каландр.

Сейчас основное преимущество CANDU видят в возможности полного перехода этих реакторов на смешанное уран-плутониевое топливо (MOX-топливо), т.к. другие тепловые энергетические реакторы в мире (и то далеко не все) позволяют только треть своей загрузки переводить на MOX-топлива. Поэтому реакторы этого типа – основная надежда на уничтожение мировых запасов плутония.

Среди важных неприятных особенностей КАНДУ отметим небольшой, но существенный положительный паровой эффект реактивности (рост реактивности при потере тяжелой воды в каналах), который трудно устранить, особенно в реакторах КАНДУ с природным топливом, что привело к необходимости второй системы быстрого аварийного гашения реактора.

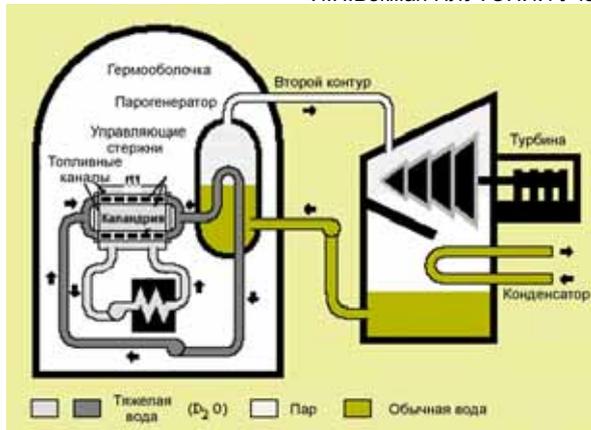


Рис. 71 Энергетический реактор "CANDU" на тяжелой воде (PWRH) в схеме АЭС.

Атомные электростанции CANDU лучше других используют ресурсы ядерного топлива, и могут функционировать на разновидностях низко обогащенного топлива, включая топливо, отработанное на других типах реакторов. Обогащение топлива не требуется, но необходимо производство тяжелой воды. Однако тяжелая вода загружается один раз при запуске реактора, а сроков ее использования не существует. Реакторы CANDU хорошо подходят для сжигания уран-плутониевого (MOX) топлива. Торий можно также использовать как топливо для реакторов CANDU. В этом случае торий (^{232}Th), поглощая нейтроны в реакторе, становится расщепляющимся ураном (^{233}U), который и продолжает цепную реакцию деления. Торий приблизительно в три раза более распространен в земной коре, чем уран.

10.1.4 Газоохлаждаемый реактор

Графит является хорошим замедлителем и обладает относительно небольшим сечением поглощения нейтронов. В связи с этим тепловые реакторы с графитовым замедлителем и газообразным теплоносителем (диоксид углерода или гелий) могут работать на природном уране. Однако из-за низкого содержания делящегося материала выгорание топлива в таких реакторах мало. По этой причине в усовершенствованных газоохлаждаемых реакторах используется обогащенный уран. Меньшая доля замедляющихся нейтронов по отношению к нейтронам тепловых энергий является результатом относительно большого объема замедлителя в активной зоне. Поэтому использование графита приводит к значительным размерам активной зоны и весьма низкой энергонапряженности. Газографитовые реакторы на природном уране (магноксовые реакторы) начали разрабатываться в Великобритании, и Франции в 50-60-х годах. Первая АЭС с четырьмя такими реакторами Колдер-Холл, мощностью 4x40 МВт(эл.), была пущена в 1956. В настоящее время маг-ноксовые реакторы больше не строятся,

Первыми двумя реакторами в ядерном центре в г. Селлафильде (Великобритания) были реакторы «Виндскейл Пейл», представляющие собой реактор с графитовым замедлителем и воздушным теплоносителем. Эти реакторы использовались для наработки оружейного плутония. Они имели горизонтальные топливные каналы. Эти два реактора производили 35 кг оружейного плутония ежегодно. Мощность одного реактора составляла 180 МВт.

Название «Магнокс» происходит от ядерного топлива, применявшегося в этих реакторах. В качестве топлива использовался **природный** металлический уран, который помещался в специальную оболочку из оксида **магния**.

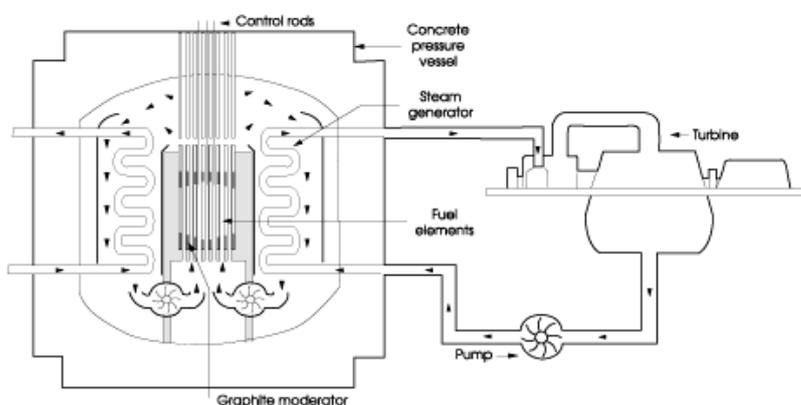


Рис. 72. Уран-графитовый реактор с CO₂-теплоносителем Магнокс (Великобритания) в схем АЭС.

Магноксовый реактор (Magnox reactor) - газоохлаждаемый реактор с графитовым замедлителем, в котором теплоносителем является углекислый газ, а в качестве ядерного топлива используется природный уран. Наименование "магноксовый" произошло от названия материала топливной оболочки - сплава магния. Реакторы такого типа эксплуатируются в

Великобритании.

Активная зона реактора состоит из нескольких графитовых стержней, внутри каждого из которых имелся канал охлаждения. Газ выводится снизу бака реактора через активную зону на вершину бака. Это нагревает воду во вторичном контуре и превращает её в пар, что в свою очередь приводит в действие генератор электричества. Давление во вторичном контуре (в котором находится вода) выше, чем в первичном (в котором находится газ). В больших башнях-градирнях происходит охлаждение пара до состояния воды. Большинство реакторов типа «Магнокс» для уменьшения давления внутри реактора имеют большие круглые реакторные баки. Бак встроен в бетонный кожух для защиты от радиации. Реакторы строились для производства оружейного плутония, но потом стали первыми в мире реакторами, производящими и подающими потребителю электричество в коммерческих масштабах. Мощность АЭС с реактором «Магнокс»

- всего 50 МВт(э). Магноксовые реакторы имеют низкую выработку электроэнергии на единицу объема активной зоны и большое число ТВЭЛов. При температуре газа 400° производится пар с более низкими параметрами, чем на ТЭС на угле. Общий тепловой КПД составляет 30%.

Следующие модели реакторов типа АGR достигли широкого распространения в 70-е – 80-е годах. По сравнению с реакторами типа «Магнокс» новое поколение имело большую производительность – до 600 МВт, а затем и 1000 МВт(э). В реакторах АGR температура газа на выходе достигает 650°, а КПД – 40%. Использование металлического топлива «Магнокс» стало основной причиной экологических проблем, связанных с безопасностью. Металлический уран быстрее подвергается коррозии при взаимодействии с водой, чем керамическое топливо на основе окиси урана. При взаимодействии с водой металлический уран образует оксид урана и гидрид урана, оба легковоспламеняемые вещества. Это представляет дополнительную угрозу безопасности реактора. Сильно корродируют и отработанные ТВЭЛы при их промежуточном хранении в бассейнах при АЭС.

В конце 20-го века, в рамках борьбы с потеплением климата, британское правительство приняло решение о сокращении использования в промышленности углекислого газа и строительство подобного типа реакторов было прекращено.

Тем не менее, в настоящее время Великобритания остаётся единственной в мире страной, до сих пор использующей на АЭС реакторы с газовым охлаждением (26 из 27). Реакторы подобного типа есть в Италии и Японии.

Дальнейшее развитие этого направления в основном происходило в Великобритании и привело к созданию усовершенствованных газоохлаждаемых реакторов. В США и ФРГ построены высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы, имеющие высокие температуру газа и КПД. Такие реакторы могут служить источниками высокопотенциальной теплоты для ряда производств с высокотемпературными технологическими процессами.

10.2 Нарботка плутония энергетическим реактором

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 $E_{\text{тепл}} = 1,86 \cdot 10^7 \cdot 1,16 = 2,15 \cdot 10^7$ Вт.ч/г=0,89 МВт.сут/г=2,44*10⁻³ МВт/г.

КПД современных энергетических реакторов составляет примерно 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 . Поэтому плутоний - полноценное ядерное топливо даже при загрузке в реактор чистого уранового топлива. С учетом деления ^{239}Pu в реактор мощностью 1000 МВт (эл.) необходимо загрузить 670 кг/год ^{235}U , что при 3%-ном обогащении соответствует 22 т U. При длительности кампании 3 года, загрузка составит 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 должны быть постепенно, в течение трех лет, заменены свежим топливом. Поэтому из легководного реактора мощностью 1000 МВт (эл) выгружается и поступает на переработку 20-30 т U в год. Тепловая энергия реактора 3300 МВт (тепл). $365 = 1,2 \cdot 10^6 / 30 = 40$ ГВт.сут/г. 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.

Естественно, состав выгружаемого топлива зависит от его исходного состава. Напомним, что топливо реакторов Канду и Магнокс – природный уран (0,7% ^{235}U), РБМК – 2% и ВВЭР – 4% (Это не идёт ни в какое сравнение с топливом быстрых реакторов, в которых 40% и более ^{235}U).

Об элементном и изотопном составе отработанного топлива реактора на тепловых нейтронах можно судить по приведённым ниже таблицам и рисункам.

Табл. 42. 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.

Табл. 43. 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. 44. Изменение состава топлива легководного реактора в результате облучения

Состав топлива до облучения в реакторе	Количество выгоревшего топлива	Состав облученного топлива
^{238}U 967 кг ^{235}U 33 кг	^{238}U 24 кг ^{235}U 25 кг	^{238}U 943 кг ^{235}U 8 кг ^{236}U 4.6 кг Изотопы Pu 8.9 кг ^{237}Np 0,5 кг ^{243}Am 0.12 кг ^{244}Cm 0.04 кг Осколочные нуклиды 35 кг
Всего: 1000 кг Обогащение 3,3%	Всего: 49 кг	
Изотоп	Свежее топливо	Отработанное топливо после выгрузки из реактора, вес, %
^{235}U	3.3	0.80
^{236}U	-	0.46
^{238}U	96.7	94.30
Продукты деления	-	3.50
Pu	-	0.89

Другие трансурановые изотопы*	-	0.05
Итого:	100	100

Примечание: данные приведены для ВВЭР-1000, при КИУМ = 70 %. Атомные номера трансурановых изотопов больше, чем у урана; изотопы образуются при абсорбции нейтронов (без деления) урановым топливом (в особенности ^{238}U).

Табл. 45. Концентрация актинидов в ОЯТ энергетических реакторов, г/т U.

Нуклид ВВЭР-440 ВВЭР-1000 РБМК-1000

U ²³⁵	12700	12300	2940
U ²³⁶	4280	5730	2610
U ²³⁸	942000	929000	962000
Pu ²³⁸	75,6	126	68,6
Pu ²³⁹	5490	5530	2630
Pu ²⁴⁰	1980	2420	2190
Cm ²⁴⁴	14,8	31,7	5,66
Am ²⁴¹	517	616	293
Am ²⁴³	69,3	120	73,8

Табл. 46. Состав ОЯТ ядерных реакторов типа ВВЭР

Показатель	Тип реактора	
	ВВЭР-440	ВВЭР-1000
Объем ОЯТ, выгружаемого в год, т/Гвт	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/г	$2 \cdot 10^{16} - 2,5 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$
Содержание а ОЯТ радионуклидов (3 года выдержки), кг/г		
Уран	960	947
Плутоний	9-9,5	9,9
Нептуний	0,5-0,6	0,7
Америций	0,15	0,2
Кюрий	0,04	0,06
Палладий	0,7-1,4	0,8-1,5
Технеций	0,8-0,9	0,9-1,0
стронций-90, Бк/г	$2,4 \cdot 10^{15}$	$3,5 \cdot 10^{15}$
цезий-137, Бк/г	$3,0 \cdot 10^{15}$	$4,8 \cdot 10^{15}$
Общее содержание продуктов деления, кг/т	30	42

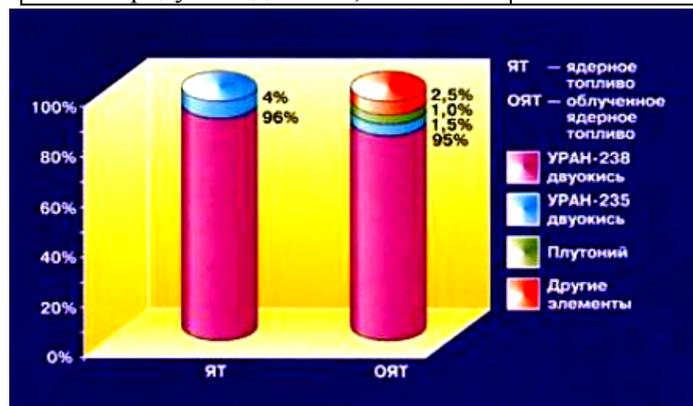


Рис. 73. Изоотопный состав свежего и отработан

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) выгружают из реактора в виде сборок ТВЭЛов, которые направляют на выдержку в специальные хранилища, а затем транспортируют на химическую переработку. В процессе выдержки, активность радионуклидов изменяется по довольно сложному закону, но в целом – уменьшается.

Табл. 47. Изоотопный состав плутония в отработавшем топливе различных АЭС

Тип реактора	Выгорание, ГВт·сут/т U	Изотопный состав, % Pu				
		²³⁸ Pu	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu
ВВЭР–440	10	0,2	69,7	20,3	8,4	1,3
	22	0,8	59,9	22,9	12,8	3,6
	30	1,2	59,2	22,1	13,6	3,9
ВВЭР–1000	40	1,6	44,1	30,4	16,4	7,3
LWR	33	1,3	56,6	23,2	13,9	4,7
	43	2,0	52,5	24,1	14,7	6,2
AGR	18	0,6	53,7	30,8	9,9	5,0
BWR	27,5	2,6	59,8	23,7	10,6	3,3
Magnox	5	—	68,5	25,0	5,3	1,2
CANDU	7,5	—	66,0	26,6	5,3	1,5
РБМК–1000 *	18	0,8	44,0	40,0	9,0	6,2
БН–600 **	—	0,1	85,0	13,5	1,0	0,1
Оружейный плутоний	—	0,05	93,6	6,0	0,4	0,05

Примечания. * Расчётные данные. ** Расчетные данные при загрузке реактора оружейным плутонием.

10.3 Переработка отработанного топлива реакторов АЭС

Основные процессы переработки отработанного топлива тепловых реакторов те же, что и при обработке облучённого урана из промышленных реакторов: растворение, экстракция-реэкстракция, широкое применение окислительно-восстановительных реакций, позволяющих переводить элементы из одной валентности в другую и тем самым разделять актиниды. Здесь применяются варианты уже описанных нами процессов пурекс и редокс. Мы их ещё раз бегло рассмотрим.

Отличие состоит, прежде всего, в необходимости вскрытия прочных ТВЭЛов энергетических реакторов и избавления от тугоплавкой, прочной и кислотоустойчивой оболочки, и растворение керамических таблеток (растворить металлический уран в процессе получения оружейного плутония, естественно, намного проще).

Первая стадия радиохимического производства включает подготовку топлива, т.е. 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 в требуемую 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.

ТВЭЛы энергетических реакторов изготавливают из термостойких UO_2 или PuO_2 , из смешанных уран-плутониевых оксидов ($UO_2 \cdot PuO_2$). Оболочки ТВЭЛ - из термостойких, механически прочных и коррозионно-стойких материалов с высокой теплопроводностью - циркония и его сплавов, нержавеющей стали. Все конструкционные материалы отличаются химической стойкостью, и растворение их представляет трудную задачу. 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.

Глубина выгорания топлива промышленных реакторов, используемых 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.

Обработанное 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%.

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.

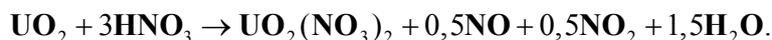
Удачной альтернативой методам вскрытия с одновременным удалением оболочки и методам совместного разрушения оболочки и сердечников оказался метод «рубка-выщелачивание». Метод пригоден для переработки ТВЭЛов в оболочках, нерастворимых в азотной кислоте. Сборки ТВЭЛов разрезают на мелкие куски, обнаружившийся 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 твёрдом 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 обработанных ТВЭЛлах энергетических реакторов высокой и средней глубины выгорания накапливается большое количество газообразных радиоактивных продуктов, которые представляют серьезную биологическую опасность: тритий, йод 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, J, 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.

В принципе, радиохимическая переработка ОЯТ АЭС - достаточно устоявшаяся технология. Универсальным процессом является экстракция трибутилфосфатом (ТБФ) четырех- и шестивалентных актинидов (урана, плутония, нептуния) из азотнокислых растворов. Экстракционный процесс включает в головном цикле следующие стандартные операции: совместную экстракцию урана, плутония, нептуния; промывку экстракта от слабоэкстрагируемых осколочных нуклидов; восстановительную реэкстракцию плутония и нептуния с последующей отмывкой реэкстракта от урана тем же экстрагентом; реэкстракцию урана; содовую регенерацию экстрагента.

Выбор метода переведения 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°. При этом происходят реакции:

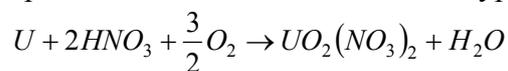


Разрушение топливной композиции при растворении приводит к освобождению всех радиоактивных продуктов деления. При этом газообразные продукты деления попадают в систему сброса отходящих газов. Перед выбросом в атмосферу сбросные газы очищают.



Рис. 74. Ёмкости на радиохимическом производстве где происходит процесс экстракции урана и плутония трибутилфосфатом (извлечение делящихся материалов из жидкой смеси органическим растворителем). Такая ёмкость взорвалась в 1993 на СХК.

Лучше растворение проводить в присутствии кислорода. Тогда 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 количество образующихся продуктов деления достигает килограммов на 1 т U, часть труднорастворимых осколочных элементов полностью в раствор не переходит и образует нерастворимые взвеси. К таким элементам относятся рутений и молибден. В нерастворенном виде остаётся 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.

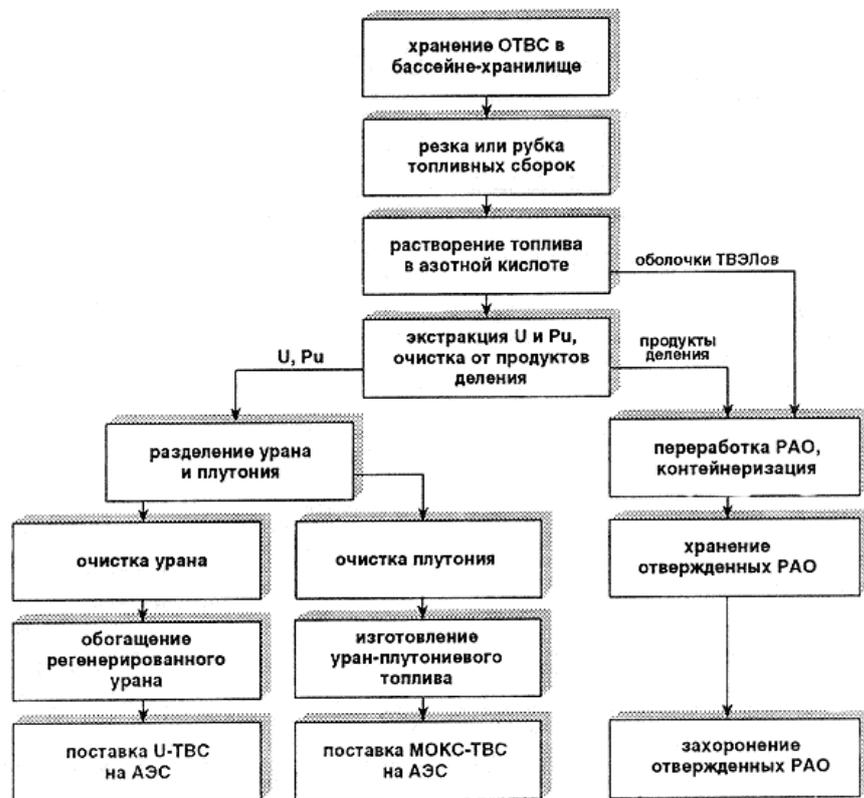


Рис. 75. Основные операции по радиохимической переработке отработавшего топлива АЭС. ТВС - тепловыделяющая сборка; РАО - радиоактивные отходы; МОКС (mixed oxides, MOX) - смешанные оксиды урана и плутония, используемые как вторичное топливо; ТВЭЛ - тепловыделяющие элементы; ОТВС - отработавшая тепловыделяющая сборка.

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 плёнки, стабилизирующие капли эмульсии и уменьшающие скорость расслаивания фаз. При значительном накоплении взвесей в зоне расслаивания образуется объёмный 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.

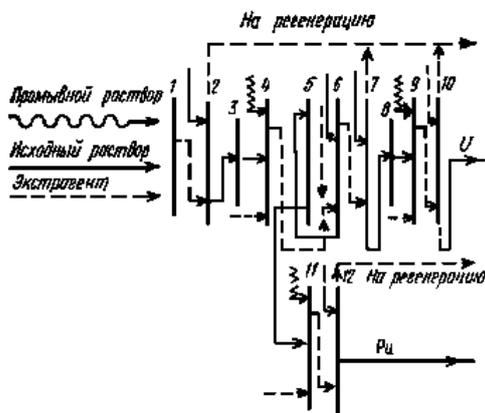
Для осветления растворов в промышленных условиях используют центрифугирование или фильтрацию через твёрдые фильтрующие материалы. Осветление растворов предусматривает удаление не только нерастворенных взвешенных частиц, но и содержащихся в растворе веществ, таких как кремниевая кислота, цирконий, молибден и другие компоненты. Для этого используют их флокуляцию с помощью водорастворимых органических соединений с последующим удалением образующихся осадков вместе с другими взвесьями 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 нептуния 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.

Далее следуют операции, мало чем отличающиеся от уже описанных нами процессов экстракции в ходе наработки оружейного плутония. Отметим только несколько моментов.

Переработка отработанного ядерного топлива, извлечение из него урана, нептуния и плутония, а также некоторых ценных продуктов деления проводилась и проводится методами экстракции. Для той цели используются ТБФ, гексон (метилизобутилкетон), бутекс (бутиловый эфир диэтиленгликоля), Д2ГЭФК, ТОА (триоктиламин) и др. Наиболее эффективным способом остаётся пурекс-процесс (восстановление урана и плутония путем экстракции). В пурекс-процессе используется три-н-бутилфосфат (ТБФ), который может быть разбавлен, например, керосином или парафиновым (углеводородным) растворителем. ТБФ устойчив к азотной кислоте и может селективно экстрагировать комплексы нитратов трехвалентного и шестивалентного урана и плутония, но не экстрагирует комплексы нитратов трёхвалентного плутония.

На **Рис.** представлена схема низкокислотного экстракционного разделения урана и плутония с использованием в качестве экстрагента 30%-ного (по объему) раствора ТБФ в разбавителе типа керосина. В первом цикле этой схемы уран (VI) и плутоний (IV) совместно отделяются от основной массы (99,9%) продуктов деления. Для этого исходный раствор $[HNO_3, 1 \text{ моль/л, Pu (IV)}$ непрерывно подается в середину экстракционной колонны 1 и направляется вниз навстречу потоку экстрагента. Водный раствор попадает в противоток с существенно более лёгким органическим растворителем (ТБФ в керосине), поднимающимся снизу колонны. Таким способом создаются условия для селективной экстракции в системе из двух несмешивающихся жидкостей. В этом процессе органический растворитель экстрагирует уран и плутоний. В



то же время продукты деления и актиниды остаются в водном растворе, который вместе с азотной кислотой вытекает из колонны снизу, образуя водные отходы высокой удельной активности (ОВУА), содержащие продукты деления и актиниды. Эти отходы выпаривают для извлечения азотной кислоты, получая концентрат ОВУА.

Рис. 76. Схема низкокислотного экстракционного разделения урана и плутония.

Движущийся вверх органический растворитель содержит U(VI), Pu (IV) и незначительные следы продуктов деления, основная часть которых увлекается вниз раствором азотной кислоты (2 моль/л), вводимой в колонну сверху. Органический растворитель выходит из верхней части колонны 1 и направляется в колонну 2, в которой осуществляется реэкстракция урана и плутония разбавленным раствором HNO_3 (10^{-2} моль/л). Реэкстракт, содержащий уран и плутоний, после концентрирования и подготовки с целью перевода Pu(III) и Pu(VI), образующихся при выпарке, в Pu (IV) с помощью $NaNO_2$ в аппарате 3 подается на второй цикл очистки в колонну 4, в которой осуществляется совместная экстракция U(VI) и Pu(IV). В колонне 6, в нижнюю часть которой подается объединенный органический раствор из колонн 4 и 5, происходит восстановительная реэкстракция раствором HNO_3 ($6 \cdot 10^{-1}$ моль/л) Pu (IV) и Pu(VI) восстанавливаются в Pu(III) с помощью восстановителя. Им может быть нитрат четырехвалентного урана с гидрозиннитратом, гидросиламиннитрат или сульфамат Fe(II). Водный раствор, содержащий Pu(III) и около 1% U, подается в верхнюю часть экстракционной колонны 5, в которой осуществляется очистка Pu от U(VI) экстракцией последнего свежим 30%-ным раствором ТБФ. Органический раствор, содержащий U(VI), из колонны 6 поступает в колонну 7 на реэкстракцию урана раствором HNO_3 (10^{-2} моль/л). Трехвалентный плутоний слабо растворим в органических жидкостях, вследствие чего он повторно экстрагируется в водной среде, в то время как шестивалентный уран остается в органической фазе ТБФ с керосином. Небольшое количество экстрагированного урана экстрагируется снова в ТБФ с керосином, вводимом к нижнюю часть очередной экстракционной колонны. Реэкстракт, содержащий U(VI), после концентрирования в аппарате 8 направляется на последний цикл очистки.

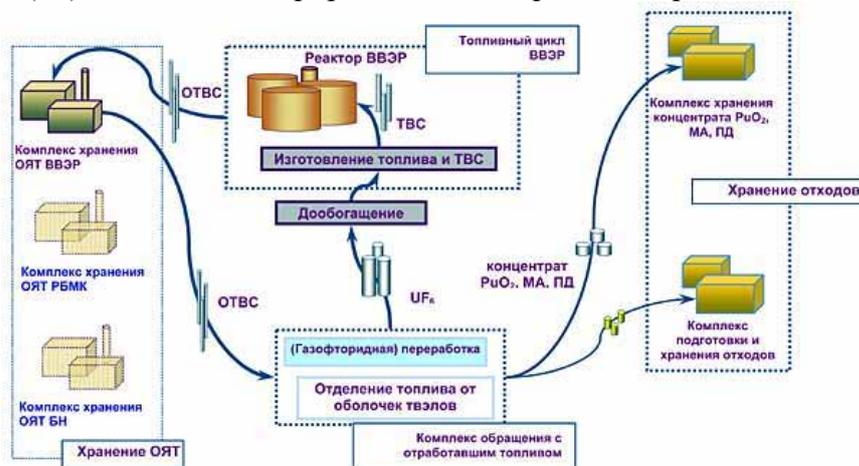


Рис. 77. Схема извлечения урана из облученного топлива реакторов ВВЭР.

Последний урановый цикл включает в себя две операции: промывку и реэкстракцию В колонне 9 осуществляется двойная промывка органического раствора, содержащего U (VI), водой и раствором HNO_3 (2,6 моль/л) от продуктов деления, микроколичеств плутония и примесей металлов. В колонне 10 происходит реэкстракция урана раствором HNO_3 (10^{-2} моль/л). Водный раствор урана из колонны

10 направляется на концентрирование и очистку силикагелем, органический раствор - на регенерацию растворителя. Водный раствор, содержащий Pu (III), из нижней части колонны 5 поступает на последний плутониевый цикл в середину экстракционной колонны 11. В колонне 11 плутоний после окисления $NaNO_2$ до Pu(IV) и корректировки концентрации HNO_3 (высаливатель), экстрагируется движущимся навстречу потоком экстрагента. В верхней части колонны 11 осуществляется промывка экстракта, содержащего плутоний, от продуктов деления раствором разбавленной HNO_3 . После восстановительной реэкстракции плутония в колонне 12 азотнокислым раствором (0,6 моль/л HNO_3) сульфамата Fe (II) водный раствор,

содержащий плутоний, направляется на очистку с помощью ионообменных смол. Органический раствор из колонны 12 идет на регенерацию. Рассмотренная схема обеспечивает извлечение 99,95% урана и 99,7 % плутония с коэффициентами очистки 10^7 .

После очистки от продуктов деления и продуктов разложения органических веществ растворитель может быть использован повторно. Конечные продукты после концентрации и очистки представляют собой нитрат плутония $Pu(NO_3)_4$ и уранилнитрат $UO_2(NO_3)_2$.

Экстракционные аппараты, могут быть представлены тремя различными конструкциями, а именно: пульсационными колоннами с перфорированными платами, смесителями-отстойниками и центробежными контактными. Центробежные контакторы характеризуются очень коротким временем контакта водной и органической фаз, что позволяет лучше предохранить органический растворитель от радиационного разложения. Это особенно важно для топлива с небольшим временем выдержки и высоким выгоранием, каким является топливо легководных реакторов-размножителей (торий-урановый цикл). Пульсационные колонны также характеризуются относительно коротким временем контакта органического растворителя с топливом. Смесители отстойники представляют собой очень надежные, гибкие и простые системы с большими временами контакта. Они успешно применяются при переработке топлива небольшого выгорания во втором и третьем циклах очистки урана. Однако для первого цикла очистки и для циклов очистки плутония предпочтение отдается пульсационным колоннам.

Существуют и другие методики переработки ОЯТ. Например, в одной из них осуществляют выведение в отдельный поток технеция, соэкстрагируемого из исходного раствора топлива совместно с ураном, плутонием и нептунием, путем мягкого восстановления плутония и нептуния, отмывки технеция и урана экстрагентом из реэкстракта плутония и нептуния и последующего восстановления технеция с использованием того же восстановителя в присутствии гидразина. В качестве восстановителя используется ацетгидроксамовая кислота. Потребности в таких методиках возникли в связи с тем, что в последнее время увеличилась степень выгорания топлива. Как следствие, в экстракционном процессе возросла роль химического поведения отдельных осколочных элементов, в особенности технеция. Последний экстрагируется совместно с ураном, плутонием и нептунием и выводится в восстановительный раствор совместно с плутонием и нептунием. Выведение технеция в реэкстракт плутония и нептуния связано с его восстановлением гидразином до низших слабоэкстрагируемых форм. Технеций также является катализатором окисления гидразина и способен вызывать осложнения в процессе восстановления. Продукт каталитического окисления гидразина - азотистоводородная кислота (HN_3) образуется с выходом до 0,3 молей на 1 моль окисленного гидразина и, т.к. является хорошо экстрагируемой, следует по органической линии до операции содовой регенерации, где выводится в промывной раствор. Поскольку HN_3 взрывоопасна, образование её в процессе должно быть сведено к минимуму. При дальнейшей переработке реэкстрактов плутония и нептуния технеций поступает в рафинат афинажных отделений, объем которого превышает объем исходного раствора в несколько раз. Как коррозионноопасный агент, технеций нежелателен на операции упаривания рафинатов.

Эффективный способ отделения технеция в схеме "Пурекс" обеспечивает локализацию технеция в малом объеме с достаточно высокой концентрацией, причём последнее происходит в ходе самой восстановительной реэкстракции плутония и нептуния с последующей селективной реэкстракцией технеция. Выделение технеция в отдельный технологический поток позволяет ликвидировать неконтролируемые сбросы технеция в окружающую среду с низкоактивными растворами, а при выведении технеция в высокоактивный поток - предотвращает вымывание его из матрицы стекла ввиду слабой фиксации технеция в указанной матрице и способствует улучшению экологической обстановки. Одновременно повышается коэффициент очистки урана от радионуклидов, в частности от рутения, и снижается выход продукта разложения гидразина - азотистоводородной кислоты.

Способ предусматривает совместную экстракцию урана, плутония, нептуния и технеция в общепринятом режиме, слабокислотную промывку экстракта, после чего проводится мягкая восстановительная реэкстракция плутония и нептуния с помощью реагентов, не восстанавливающих технеций (УП). В качестве такого реагента используется раствор ацетатгидроксамовой кислоты (АГК). Далее экстракт урана и технеция промывается раствором АГК с добавкой небольших количеств гидразина, благодаря чему достигается селективная реэкстракция технеция с высокой степенью концентрирования. Реэкстракты плутония-нептуния и технеция промываются экстрагентом от урана с присоединением этого экстракта к основному потоку на обеих операциях. Далее следует общепринятая операция реэкстракции урана. При осуществлении такого процесса получается реэкстракт плутония и нептуния, содержащий соответственно 10 г/л плутония и 1 г/л нептуния при содержании технеция не более 3 мг/л, т. е. $\approx 1\%$ от исходного количества. Реэкстракт технеция при этом содержит его 1 г/л, т. е. степень концентрирования его по сравнению с исходным раствором достигает 10. Кроме этого, операция реэкстракции технеция имеет и

дополнительные функции, а именно повышение очистки урана от рутения-106, который лимитирует общую очистку урана от γ -излучающих продуктов деления.

10.4 Обращение с реакторным плутонием

10.4.1 Изменение изотопного состава реакторного плутония при хранении

По экономическим причинам урановое топливо на АЭС работает долгое время и выгорает почти полностью. Степень облученности топливного элемента можно измерить в мегаватт-днях/тонну (МВт-день/т). В Табл. приведены типичные значения изотопного состава плутония в отработанном ядерном топливе зарубежных реакторов, работающих на природном (не обогащённом) уране: реакторы CANDU, MAGNOX при различных степенях облучённости топливного элемента.

Табл. 48. Изотопный состав плутония в ОЯТ зарубежных реакторов.

Изотоп	Типичный	33000 Мв/день·т	7500 Мв/день·т	3000 Мв/день·т
Pu-238	2%	1.5%	<0.1%	-
Pu-239	61%	56.2%	66.6%	80.0%
Pu-240	24%	23.6%	26.6%	16.9%
Pu-241	10%	14.3%	5.3%	2.7%
Pu-242	3%	4.9%	1.5%	0.3%

Реакторы с 33000 МВт-день/т оперировали с ураном 3% обогащения в 1970-80-х гг. Со снижением цен на обогащенный уран (из-за освобождения армейских производственных мощностей) в настоящее время используется более насыщенное ^{235}U топливо - 4-4.5%, позволяя довести выгорание до 45000 МВт-день/т и даже выше. В результате в отработанном горючем содержится еще больше паразитных изотопов ^{238}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu и ^{242}Pu .

Плутоний такого состава поступает на долговременное хранение. Важный вопрос, если он будет похищен из хранилища террористами, то годится ли он для создания атомной бомбы?

Взяв за основу плутоний из типичного легководного реактора, определим его тепловую мощность - 14.5 Вт/кг, увеличивающуюся до 19.6 Вт/кг за 14 лет после полураспада ^{241}Pu и после полного распада ^{241}Pu - 24 Вт/кг. Уровень нейтронов - 350000 нейтронов/кг, удельная радиоактивность - 11.0 кюри/г (0.442 кюри/г (α -активности). Принимая в расчёт явление изотопного разбавления критической массы (хорошо делятся только ^{239}Pu и ^{241}Pu) бомба, созданная из 8 кг такого материала выдавала бы 116 Вт тепла (электролампочку такого же размера и такой же мощности невозможно держать в руках) и $2.8 \cdot 10^6$ нейтронов/с. С таким веществом создание атомной бомбы остаётся под вопросом. Потребовалось бы система постоянного активного охлаждения заряда для предотвращения порчи ядерного материала, взрывчатки и других компонентов. Высокий уровень нейтронного излучения неизбежно вызывает преждевременную детонацию, даже с очень эффективной имплозионной системой. Тем не менее, даже с относительно примитивной по нынешним меркам конструкцией Fat Man'a, можно произвести взрыв мощностью 0.5 кт. С оптимальной имплозионной системой выход составит несколько килотонн. При технологии усиления заряда за счет синтеза, все нежелательные свойства реакторного плутония полностью обходятся, можно изготовить мощный боеприпас (водородную бомбу) и с этим «плохим» плутонием.

После долгого периода времени, несколько десятилетий или столетий, тепловая мощность реакторного плутония значительно снижается с распадом ^{238}Pu и ^{241}Am . На нейтронный фон это сказывается мало. Сейчас отработанное реакторное топливо обычно сохраняется на неопределенное время в герметичных контейнерах. Оно может представлять интерес для террористов, особенно хранящееся уже долгое время, с сократившимся тепловыделением и радиацией. Сорокалетнее хранение приведёт к распаду 30% ^{238}Pu , 88% ^{241}Pu , 1.5% ^{238}Pu , 67.3% ^{239}Pu , 26.4% ^{240}Pu , 1.3% ^{241}Pu и 3.3% ^{242}Pu . Произойдёт снижение мощности до 11.7 Вт/кг и меньший её рост в дальнейшем (максимум до 13.8 Вт/кг). Хранение реакторного плутония 150 лет изменит состав таким образом: 0.66% ^{238}Pu , 69.06% ^{239}Pu , 26.86% ^{240}Pu , 0.01% ^{241}Pu , 3.41% ^{242}Pu , с сохранением стабильного тепловыделения на уровне 7.5 Вт/кг.

10.4.2 Обогащение плутония

Применение технологий обогащения урана для удаления нежелательных изотопов плутония и обогащение его по изотопу ^{239}Pu технически возможно. Оно усложнено присутствием множества изотопов, отличающихся друг от друга всего одной атомной единицей массы (^{235}U и ^{238}U отличаются на 3) - значительно снизится и без того небольшой коэффициент сепарации. Может потребоваться двухпроходное разделение - сначала удаляются тяжелые изотопы - ^{240}Pu и выше, а затем (в зависимости от начального содержания), отделяется ^{238}Pu . Токсичность, нейтронное излучение и самонагрев плутония во входном и выходном потоках, в обогащенном продукте - все эти факторы ещё больше усложняют технологию разделения плутония по сравнению с ураном. Есть и облегчающий процесс обогащения момент - масса

сырья, которая должна быть переработана, более чем на два порядка меньше, чем при разделении природного урана. Это происходит и из-за высокого изначального содержания ^{239}Pu (60-70% сравнивая с 0.72% у урана) и из-за меньшей критической массы плутония (6 против 15 кг). Даже со всеми указанными выше сложностями, завод по обогащению плутония будет много меньше уранового. Не трудно производить оружейный плутоний из реакторного на электромагнитных сепараторах, которые, благодаря очень высокому коэффициенту разделения требуют всего одну стадию очистки.

Электромагнитный сепаратор, способный нарабатывать 0.5 урановых бомбы в год (аналогичный планировался Ираком до войны 1991), способен на производство 100 плутониевых бомб из реакторного плутония. Газовая диффузия и центрифугирование тоже жизнеспособные кандидаты. Свойства гексафторида плутония сходны с гексафторидом урана и требуют лишь незначительных изменений в центрифугах или диффузионных мембранах. Если подать на вход 60% ^{239}Pu /25% ^{240}Pu плутоний, задаться выходом 94% ^{239}Pu и терять в шлаке половину поступающего с сырьем ^{239}Pu , то потребуется мощность всего в 2 МПП-кг (напомним, что производительность выражается в единицах массы переработанного вещества (МПП) за единицу времени, например МПП-кг/год/год) для производства 1 кг оружейного плутония. Это менее 1 % от ресурсов, нужных для производства 1 кг 90% ^{235}U из природного урана. Технология AVLIS (испарение с использованием лазера) создает возможность недорогого разделения и может использоваться с реакторным плутонием в качестве исходного материала.

Таким образом, хранение реакторного плутония должно проводиться под постоянной вооружённой охраной. И в течение весьма продолжительного времени – несколько столетий. Занятие весьма дорогое, и не гарантирующее, что самопроизвольно улучшивший свой изотопный состав при хранении плутоний не попадёт в руки опытного и активного террориста.

Поэтому длительное хранение такого материала – не решение проблемы плутония. Его надо или денатурировать, замуровать в стекло и захоронить (американский вариант), или превратить в смешанное уран-плутониевое топливо и сжечь в реакторе (франко-российский вариант).

11. РАДИАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

11.1 Радиотоксичность плутония

Хотя плутоний химически токсичен, как и любой тяжелый металл, но этот эффект выражается слабо по сравнению с его радиотоксичностью. Все изотопы и соединения плутония ядовиты. Токсические свойства плутония появляются как следствие α -радиоактивности, т.к. обычно приходится работать с α -активными изотопами плутония (например, с ^{239}Pu). Альфа частицы представляют серьезную опасность только в том случае, если их источник находится в теле (т.е. плутоний должен быть принят внутрь). При этом, α -частицы повреждают только ткани, содержащие плутоний или находящиеся в непосредственном контакте с ним. Хотя плутоний излучает еще и γ -лучи и нейтроны, которые могут проникать в тело снаружи, уровень их слишком мал, чтобы причинить сильный вред. Разные изотопы плутония обладают разной токсичностью: типичный реакторный плутоний в 8-10 раз токсичнее чистого ^{239}Pu .

Замечание. В СМИ регулярно утверждается, что плутоний – самое токсичное вещество из известных человеку, а ^{239}Pu – самый вредный изотоп. Враньё!

Плутоний отнюдь не самый радиотоксичный элемент. Если радиологическую токсичность ^{238}U принять за единицу, этот же показатель для плутония и некоторых других элементов образует ряд:

$$^{235}\text{U} 1.6 - ^{239}\text{Pu} 5.0 \cdot 10^{-4} - ^{241}\text{Am} 3.2 \cdot 10^{-6} - ^{90}\text{Sr} 4.8 \cdot 10^{-6} - ^{226}\text{Ra} 3.0 \cdot 10^{-7}$$

Можно видеть, что радий почти тысячу раз опаснее плутония-239.

При поступлении с водой и пищей, плутоний менее ядовит, чем такие известные вещества, как кофеин, ацетаминофен, некоторые витамины, псевдоэфедрин и множество растений и грибов. Он чуть менее вреден этилового спирта, но вреднее табака и, тем более, всех запрещённых наркотиков. С химической точки зрения при приёме внутрь, он ядовит как свинец и другие тяжёлые металлы (*Кто пробовал, утверждают, что у плутония типичный вкус металла*). Спорообразующие палочки, вызывающие ботулизм, бактерии вызывающие столбняк, мухоморы и т.п. намного страшнее плутония. Не так уж опасен плутоний и при вдыхании – с точки зрения ингаляции это – рядовой токсин (примерно соответствует парам ртути).

Не удивительно, что за всю историю ядерной индустрии достоверно зафиксирован единственный случай смерти от плутония, а смерти из-за плутония, попавшего в организм человека через лёгкие или желудок, до сих пор ни разу не случилось (здесь мы не учитываем гибель нескольких человек, превысивших на своём рабочем месте критическую массу плутония). Выжили и те 26 американцев, кто был переоблучён плутонием в 40-ых годах, а также 18 добровольцев, которым вводили плутоний для изучения темпов его вывода из человеческого организма.

Другое дело, что при ингаляции плутоний обладает канцерогенным эффектом и способен вызвать рак лёгкого. Но опять же: природные β - и γ - излучатели (например, ^{14}C и ^{40}K) при поступлении с пище гораздо канцерогенней, так как могут вызывать такие виды раков, на которые α -излучатели (в том числе – плутоний), в принципе не способны.

Тем не менее, плутоний, естественно, опасен, т.к. при вдыхании и при приёме пищи, концентрируется непосредственно в кроветворных участках костей и может вызвать заболевание даже через много лет после поступления в организм.

α -частицы обладают относительно малой проникающей способностью: для ^{239}Pu пробег α -частиц в воздухе составляет 3,7 см, а в мягкой биологической ткани - 43 мк. В совокупности с высокой полной ионизацией ($1,47 \cdot 10^7$ пар ионов на одну α -частицу) небольшая величина пробега обуславливает значительную величину плотности ионизации. А чем выше плотность ионизации, тем больше биологический эффект. Поскольку пробег α -частиц в твёрдом веществе мал, резиновые перчатки, надетые на руки работающего, служат достаточной защитой.

Особенно опасно попадание радиоактивных веществ внутрь организма. В связи с тем, что α -излучение плутония производит большие необратимые изменения в скелете, печени, селезёнке и почках, все изотопы плутония относят к группе элементов с особо высокой радиотоксичностью (группа А токсичности). Эти изменения трудно диагностировать; они не проявляются настолько быстро, чтобы можно было принять меры к искусственному выведению плутония с помощью растворов комплексообразующих реагентов.

Хотя плутоний - металл, он крайне летуч. Стоит пронести открытый его образец через комнату, как допустимое содержание плутония в воздухе будет превышено. Кроме того, он очень склонен к образованию аэрозолей. Поэтому в процессе дыхания он легко проникает в легкие и бронхи. Хотя плутоний излучает ещё и γ -лучи и нейтроны, которые могут проникать в тело снаружи, уровень их слишком мал, чтобы причинить сильный вред. α -частицы повреждают только ткани, содержащие плутоний или находящиеся в непосредственном контакте с ним. Значимы два типа действия: острое и хроническое отравления. Если уровень облучения достаточно высок, ткани могут страдать острым отравлением, токсическое действие проявляется быстро. Если уровень низок, создается накапливающийся канцерогенный эффект.

Токсичность плутония сильно зависит от пути его поступления в организм. Значимы два типа действия: острое и хроническое отравления. Если уровень облучения достаточно высок, ткани могут страдать

острым отравлением, токсическое действие проявляется быстро. Если уровень низок, создается накапливающийся канцерогенный эффект.

Количество плутония, попавшего в организм с пищей, определяется коэффициентом всасывания: $K=1 \cdot 10^{-3}$. Для биологически инкорпорированного (связанного) плутония коэффициент выше $K=1 \cdot 10^{-2}$, причём K всасывания возрастает в 10-100 раз для детей по отношению к взрослым.

Плутоний может попадать в организм через раны и ссадины, путем вдыхания или заглатывания. Однако наиболее опасный путь попадания его в организм - поглощение из легких.

Ингаляция является основным путём поступления плутония, т. к. потребность человека в воздухе примерно в 10 тыс. раз больше, чем в воде и пище. Значительное количество осажденного плутония возвращается в атмосферу с пылью. Попавший в лёгкие плутоний частично оседает на поверхности лёгких, частично переходит в кровь, затем - в костный мозг и лимфоузлы. Примерно 60% попадает в костную ткань, 30% - в печень и 10% выводится естественным путем. Количество захваченного при вдыхании плутония зависит от таких факторов, как величина аэрозольных частиц и растворимость в крови.

Плутоний очень плохо всасывается желудочно-кишечным трактом, даже когда попадает в виде растворимой соли, впоследствии она все равно связывается содержимым желудка и кишечника. Загрязненная вода, из-за предрасположенности плутония к осаждению из водных растворов и к формированию нерастворимых комплексов с остальными веществами, имеет тенденцию к самоочищению. Плутоний в своём четырехвалентном состоянии уже в течение нескольких суток на 70-80% отлагается в тканях печени человека и на 10-15% - в костных тканях. Плутоний, попавший в желудочно-кишечный тракт, менее ядовит, чем хорошо известные яды цианид или стрихнин. Поглощение 500 мг плутония как мелкодробленого или растворенного материала может привести к смерти (цианида хватило бы 100 мг) от острого облучения пищеварительной системы за несколько дней или недель. Вдыхание 100 мг плутония в виде частиц оптимального для удержания в лёгких размера ведёт к смерти от отека лёгких за 1-10 дней. Вдыхание дозы в 20 мг ведет к смерти от фиброза за 1 месяц. Для доз много меньших этих величин проявляется хронический канцерогенный эффект.

Полный коэффициент всасывания через кожу 0,02, но при площади открытых частей тела около 1800 см² суммарное количество может оказаться значительным. Плутоний диффундирует сквозь кожу и у работников сельского хозяйства, работающих на обработке земли.

Для хронического действия, плутоний должен долгое время присутствовать в организме человека. Вдыхание частиц подходящего для удержания в лёгких размера (1-3 микрона) ведёт к постоянному нахождению их там (детонация взрывчатки, не повлекшая за собой ядерный взрыв, может превратить 20-50% плутония в такую форму). Самая вероятная химическая форма, попадающая в тело, это оксид плутония. Оксид используется в реакторном топливе и частицы металлического плутония быстро окисляются на воздухе. Оксид почти нерастворим в воде.

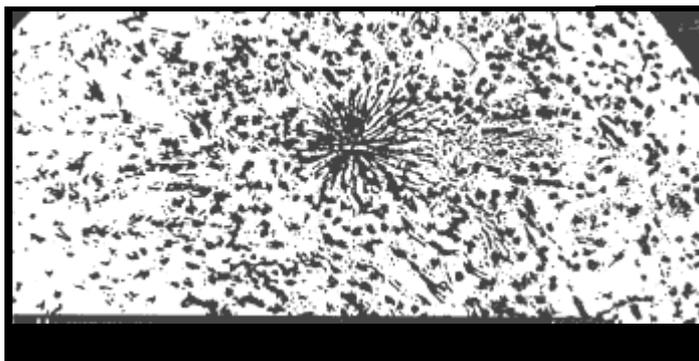
На протяжении всей жизни риск развития рака лёгких для взрослого зависит от количества попавшего в тело плутония. Приём внутрь 1 микрограмма плутония представляет риск в 1% развития рака (нормальная вероятность рака 20%), а 10 микрограмм увеличивают риск рака с 20% до 30%. Попадание 100 микрограмм или более гарантируют развитие рака лёгких (обычно через несколько десятилетий), хотя свидетельства повреждения лёгких могут появиться в течение нескольких месяцев.

Плутоний обычно содержится в биологических системах в степени окисления 4+, имея химическое сходство с Fe^{3+} . Если он проникнет в систему кровообращения, то с большой вероятностью начнёт концентрироваться в тканях, содержащих железо: костном мозге, печени, селезёнке. Организм путает плутоний с железом. Белок трансферина вместо железа забирает плутоний. В результате останавливается перенос кислорода в организме. Микрофаги растаскивают плутоний по лимфоузлам. Если 1.4 микрограмма разместятся в костях взрослого человека, в результате ухудшится иммунитет и через несколько лет может развиваться рак.

Попавший в организм плутоний выделяется медленно. Скорость выделения такова, что через 50 лет после попадания в организм остается 80% усвоенного количества. Период биологического полувыведения плутония 80-100 лет при нахождении в костной ткани, т.о. концентрация его там практически постоянна. Период полувыведения из печени - 40 лет. Хелатные добавки могут ускорить выведение плутония. Максимально допустимым содержанием плутония в организме считается такое количество, которое может находиться неограниченное время в организме взрослого человека, не причиняя ему вреда. В настоящее время эта величина для ^{239}Pu установлена равной 0,047 мккюри что эквивалентно 0,75 мкг.

Табл. 49. Физиологические характеристики изотопов плутония.

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ДС _А , Бк	ПДП, Бк/год	ДК _А , Бк/л
²³⁸ Pu	P	Кость	7,4·10 ²	88,8	3,7·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,6·10 ²	1,6·10 ³	—
²³⁹ Pu	P	Кость	7,4·10 ²	77,7	3,3·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,9·10 ²	1,7·10 ³	—
²⁴⁰ Pu	P	Кость	7,4·10 ²	77,7	3,3·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,9·10 ²	1,7·10 ³	—
²⁴¹ Pu	P	Кость	1,4·10 ⁴	4,7·10 ³	1,7·10 ⁻³
	НР	Легкие	2,9·10 ⁵	1,8·10 ⁶	—
²⁴² Pu	P	Кость	8,1·10 ²	81,4	3,3·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	2,9·10 ²	1,7·10 ³	—
²⁴³ Pu	P	ЖКТ (ВТК)	—	1,6·10 ³	66,6
	НР	ЖКТ (ВТК)	—	2,0·10 ³	—
²⁴⁴ Pu	P	Кость	1,7·10 ³	1,5·10 ²	5,9·10 ⁻⁵
	НР	Легкие	6,3·10 ²	2,9·10 ³	—



На снимке:
препарат ткани легкого - черная звезда в центре фотографии представляет собой след излучения от частицы плутония.

Международная комиссия по радиологической защите установила норму ежегодного поглощения на уровне 280 нанограмм. Это значит, что для профессионального облучения концентрация плутония в воздухе не должна превышать 7 пикокюри/м³. Максимально допустимая концентрация ²³⁹Pu (для персонала) 40 нанокури (0.56 микрограмма) и 16 нанокури (0.23 микрограмма) для легочной ткани.

Для ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴²Pu, ²⁴⁴Pu группа радиационной опасности А, МЗА = 3,7·10³ Бк; для ²⁴¹Pu, ²⁴³Pu группа радиационной опасности Б, МЗА = 3,7·10⁴ Бк.

Замечание. Активность минимально значимая (МЗА) - 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.

Радионуклид	Состояние радионуклида в соединении	Критический орган	ПГП, Бк/год		ДК _Б , Бк/л	
			через органы дыхания	через ЖКТ	в атмосферном воздухе	в воде
²³⁸ Pu	P	Кость	8,9	7,4·10 ⁴	1,2·10 ⁻⁶	92,5
	НР	Легкие	1,6·10 ²	—	—	—
²³⁹ Pu	P	ЖКТ (НТК)	—	4,1·10 ⁵	—	—
	P	Кость	7,8	6,7·10 ⁴	1,1·10 ⁻⁶	81,4
	НР	ЖКТ (НТК)	—	4,4·10 ⁵	—	—
²⁴⁰ Pu	P	Легкие	1,7·10 ²	—	—	—
	P	Кость	7,8	6,7·10 ⁴	1,1·10 ⁻⁶	81,4
	НР	Легкие	1,7·10 ²	—	—	—
²⁴¹ Pu	P	ЖКТ (НТК)	—	4,4·10 ⁵	—	—
	P	Кость	4,1·10 ³	—	5,9·10 ⁻⁵	—
	НР	Легкие	1,8·10 ⁵	—	—	4,1·10 ³
²⁴² Pu	P	ЖКТ (НТК)	—	2,04·10 ⁷	—	—
	P	Кость	8,1	7,0·10 ⁵	1,1·10 ⁻⁶	88,8
	НР	Легкие	1,7·10 ²	—	—	—
²⁴³ Pu	P	ЖКТ (НТК)	—	4,4·10 ⁵	—	—
	P	ЖКТ (ВТК)	1,6·10 ⁷	9,9·10 ⁶	2,2	1,3·10 ⁴
	НР	ЖКТ (ВТК)	2,0·10 ⁷	9,9·10 ⁶	—	—
²⁴⁴ Pu	P	Кость	15,2	1,3·10 ⁵	2,1·10 ⁻⁶	1,6·10 ³
	P	Легкие	2,9·10 ²	—	—	—
	НР	ЖКТ (НТК)	—	3,3·10 ⁵	—	—

Табл. 50. Гигиенические нормативы плутония (Категория А)
Критические органы для плутония – печень, скелет и лимфоузлы.

Периоды полувыведения промышленных соединений плутония из легких составляют 3 года и 7 лет для аэрозолей, содержащих плутоний в форме нитрата и диоксида. Период биологического полувыведения плутония из гонад – 300 суток, из печени – 30 лет, а из скелета – 80 лет. Хелатные добавки ускоряют выведение плутония. Молоко выводит плутоний в 2-10 раз активнее, чем

вода.

Плутоний достаточно опасен и соблюдать предосторожность при работе с ним надо.

11.2 Радиационная гигиена плутония

Особая роль плутония определяется его высокой удельной активностью (~62 Ки/кг для ^{239}Pu) и высокой радиотоксичностью. Согласно НРБ-76/87 допустимое содержание ^{239}Pu в скелете - органе основного депонирования радионуклида – у лиц категории Б (ограниченная часть населения) составляет ДКБ=0,1, ДКА=0,002 мкКи или 74 Бк, чему соответствует годовая эквивалентная доза облучения костной ткани 3 бэр.

В Нормах радиационной безопасности (НРБ-76/87) даны значения предельно-допустимых концентраций радиоактивных веществ в воде и воздухе для профессиональных работников и ограниченной части населения. Данные по некоторым важным, биологически активным радионуклидам приведены в **Табл. 51**.

Табл. 51. Значения допустимых концентраций для некоторых радионуклидов.

Нуклид	Период полураспада, $T_{1/2}$ лет	Допустимая концентрация, Ки/л		Допустимая концентрация	
		в воздухе	в воздухе	в воздухе, Бк/м ³	в воде, Бк/кг
^{226}Ra	1600	$8,5 \cdot 10^{-16}$	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	4,5
^{238}U	$4,47 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^{-15}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^1$	$7,3 \cdot 10^{-1}$
^{239}Pu	$2,4 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{-17}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	5

Реакторный плутоний в 8-10 раз токсичнее, чем ^{239}Pu .

Предельно допустимая концентрация для ^{239}Pu в воздухе рабочих помещений составляет $3,3 \cdot 10^{-5}$ Бк/л ($1 \cdot 10^{-13}$ кюри/л, 20 расп/мин·м³). Максимально допустимое количество ^{239}Pu в теле человека не должно превышать нескольких десятых микрограмма.

В соответствии с Нормами радиационной безопасности, НРБ-95, дозовый коэффициент (ДК) при ингаляции плутония (для оксидов и других нерастворимых соединений) составляет ДК=9.3·10⁻⁵ Зв/Бк для населения, ДК=7·10⁻⁵ Зв/Бк для персонала, ДК=7.6·10⁻⁷ Зв/Бк при поступлении с водой и пищей. Эволюция норм для содержания плутония приведена в **Табл. 52**. В скобках приведены значения ДП(Н)=С_А*V, ДПВ(Н)=С_В*М, а также ДП(П)=С_{АР}*V_А.

	Персонал		Население		Население	
	САР	ДП(П)	С _А	ДП(Н)	С _В	ДПВ(Н)
НРБ-95	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^1$	1.6	$1.3 \cdot 10^3$
НРБ-76/87, НРБ-76	$3.3 \cdot 10^{-5}$	($8.25 \cdot 10^1$)	$1.1 \cdot 10^{-6}$	(8)	81	($6.5 \cdot 10^4$)
НРБ-333-60	$7.4 \cdot 10^{-5}$	($1.95 \cdot 10^2$)	$7.4 \cdot 10^{-7}$	(5.5)	1.85	($1.5 \cdot 10^3$)

Из данных **Табл. 52** следует, что допустимое содержание плутония в атмосферном воздухе практически сохранялось во всех НРБ на одном и том же уровне, возрастая от $0.74 \cdot 10^{-6}$ Бк/л в НРБ-333-60 до $1.5 \cdot 10^{-6}$ Бк/л в НРБ-95. Уровню С_А= $1.5 \cdot 10^{-6}$ Бк/л соответствует ДП(Н)=11 Бк/год и допустимая эффективная доза 10^{-3} Зв=0.1 бэр; - допустимое содержание плутония в воде в НРБ-95 и НРБ-333-60 находится на одном уровне, соответствующем ДПВ(Н)= $1.3 \cdot 10^3$ Бк/год и эффективной дозе в 10^{-3} Зв. В НРБ-76/87(76) допустимое содержание плутония в воде было в ~50 раз выше; допустимое содержание плутония в атмосфере рабочих помещений примерно одинаково в НРБ-95 и НРБ-333-60 (отличие в ~1.5 раз); при этом в НРБ-76/87(76) содержание плутония было в 3.3 раза меньше, чем в НРБ-95. НРБ-95 упорядочило и ужесточило нормы по содержанию плутония.

НРБ-99 сохранили эту тенденцию.

Международная комиссия по радиологической защите установила норму ежегодного поглощения на уровне 280 нанограмм. Это значит, что для профессионального облучения концентрация плутония в воздухе не должна превышать 7 пикоКи/м³. Максимально допустимая концентрация ^{239}Pu (для профессионального персонала) 40 наноКи (0.56 микрограмма) и 16 наноКи (0.23 микрограмма) для легочной ткани.

В **Табл.** для персонала для случая поступления радионуклидов с вдыхаемым воздухом приведены значения дозового коэффициента, допустимого годового поступления ПГП_{перс}, допустимой среднегодовой объемной активности ДОА_{перс}. Если химическая форма соединения радионуклида неизвестна, то следует использовать данные из **Табл.** для соединения с наибольшим значением величины дозового коэффициента и наименьшими значениями ПГП_{перс} и ДОА_{перс}.

Табл. 53. Значения дозовых коэффициентов, предела годового поступления с воздухом и допустимой среднегодовой объемной активности в воздухе отдельных радионуклидов для персонала (НРБ99).

Радионуклид	Период полураспада	Тип соединения при ингаляции	Дозовый коэффициент возд ϵ перс, Зв/Бк	Предел годового поступления ППП _{перс} , Бк в год	Допустимая среднегодовая объемная активность ДОО _{перс} , Бк/м ³
Pu-234	8,80 час	П	1,9-08	1,1+06	4,2+02
		М	2,2-08	9,1+05	3,6+02
Pu-235	0,422 час	П	1,5-12	1,3+10	5,3+06
		М	1,6-12	1,2+10	5,0+06
Pu-236	2,85 лет	П	1,8-05	1,1+03	4,4-01
		М	9,6-06	2,1+03	8,3-01
Pu-237	45,3 сут	П	3,3-10	6,1+07	2,4+04
		М	3,6-10	5,6+07	2,2+04
Pu-238	87,7 лет	П	4,3-05	8,9+01	3,7-02
		М	1,5-05	1,3+03	5,3-01
Pu-239	2,41+04 лет	П	4,7-05	7,8+01	3,2-02
		М	1,5-05	1,3+03	5,3-01
Pu-240	6,54+03 лет	П	4,7-05	7,8+01	3,2-02
		М	1,5-05	1,3+03	5,3-01
Pu-241	14,4 лет	П	8,5-07	4,1+03	1,7
		М	1,6-07	1,3+05	5,0+01
Pu-242	3,76+05 лет	П	4,4-05	7,4+01	3,1-02
		М	1,4-05	1,4+03	5,7-01
Pu-243	4,95	П	8,2-11	1,6+08	6,8+04
		М	8,5-11	2,0+08	8,5+04
Pu-244	8,26+07 лет	П	4,4-05	1,5+02	6,3-02
		М	1,3-05	1,5+03	6,2-01
Pu-245	10,5 час	П	4,5-10	4,4+07	1,8+04
		М	4,8-10	4,2+07	1,7+04
Pu-246	10,9 сут	П	7,0-09	2,9+06	1,1+03
		М	7,6-09	2,6+06	1,1+03

Табл. 54. Значения дозовых коэффициентов, величин предельного годового поступления с воздухом и пищей, допустимой объемной активности во вдыхаемом воздухе и удельной активности в воде отдельных радионуклидов для населения.

Радионуклид	Период полураспада	Поступление с воздухом				Поступление с водой и пищей			
		Критическая группа	Дозовый коэффициент,	Предел годового поступления,	Допустимая среднегодовая объемная активность,	Критическая группа ¹	Дозовый коэффициент,	Предел годового поступления,	Допустимая среднегодовая удельная активность в питьевой воде,
Pu-236	2,85 лет	6	2,0-5	5,0+1	6,2-3	2	2,2-7	4,5+3	1,6
Pu-237	45,3 сут	5	4,3-10	2,3+6	3,2+2	2	6,9-10	1,4+6	1,4+3
Pu-238	87,7 лет	6	4,6-5	2,2+1	2,7-3	2	4,0-7	2,5+3	6,0-1
Pu-239	2,41+4 лет	6	5,0-5	2,0+1	2,5-3	2	4,2-7	2,4+3	5,6-1
Pu-240	6,54+3 лет	6	5,0-5	2,0+1	2,5-3	2	4,2-7	2,4+3	5,6-1
Pu-241	14,4 лет	6	9,0-7	1,1+3	1,4-1	6	4,8-9	2,1+5	2,9+1
Pu-242	3,76+5 лет	6	4,8-5	2,1+1	2,6-3	2	4,0-7	2,5+3	5,8-1
Pu-244	8,26+7 лет	6	4,7-5	2,1+1	2,6-3	2	4,1-7	2,4+3	5,8-1
Pu-246	10,9 сут	5	9,1-9	1,1+5	1,5+1	2	2,3-8	4,3+4	4,2+1
Pu-236	2,85 лет	6	2,0-5	5,0+1	6,2-3	2	2,2-7	4,5+3	1,6
Pu-237	45,3 сут	5	4,3-10	2,3+6	3,2+2	2	6,9-10	1,4+6	1,4+3
Pu-238	87,7 лет	6	4,6-5	2,2+1	2,7-3	2	4,0-7	2,5+3	6,0-1
Pu-239	2,41+4 лет	6	5,0-5	2,0+1	2,5-3	2	4,2-7	2,4+3	5,6-1
Pu-240	6,54+3 лет	6	5,0-5	2,0+1	2,5-3	2	4,2-7	2,4+3	5,6-1
Pu-241	14,4 лет	6	9,0-7	1,1+3	1,4-1	6	4,8-9	2,1+5	2,9+1
Pu-242	3,76+5 лет	6	4,8-5	2,1+1	2,6-3	2	4,0-7	2,5+3	5,8-1
Pu-244	8,26+7 лет	6	4,7-5	2,1+1	2,6-3	2	4,1-7	2,4+3	5,8-1
Pu-246	10,9 сут	5	9,1-9	1,1+5	1,5+1	2	2,3-8	4,3+4	4,2+1

Напомним, что НРБ для целей нормирования поступления радионуклидов через органы дыхания в форме радиоактивных аэрозолей, их химические соединения разделены на три типа в зависимости от скорости перехода радионуклида из легких в кровь:

- тип "М" (медленно растворимые соединения): при растворении в легких веществ, отнесенных к этому типу, наблюдается компонента активности радионуклида, поступающая в кровь со скоростью $0,0001 \text{ сут}^{-1}$; для плутония – оксиды и диоксиды.

- тип "П" (соединения, растворимые с промежуточной скоростью): при растворении в легких веществ, отнесенных к этому типу, основная активность радионуклида поступает в кровь со скоростью $0,005 \text{ сут}^{-1}$; для плутония – иные кроме оксидов и хелатов.

Табл. 55. Минимально значимые удельная активность плутония (МЗУА) и его активность в помещении или на рабочем месте (МЗА)

Pu-234	1 E+02	1 E+07
Pu-235	1 E+02	1 E+07
Pu-236	1 E+01	1 E+04
Pu-237	1 E+03	1 E+07
Pu-238	1 E+00	1 E+04
Pu-239	1 E+00	1 E+04
Pu-240	1 E+00	1 E+03
Pu-241	1 E+02	1 E+05
Pu-242	1 E+00	1 E+04
Pu-243	1 E+03	1 E+07
Pu-244	1 E+00	1 E+04

Табл. 56. Допустимое радиоактивное загрязнение различных поверхностей (в частицах/см² в 1 минуту)

Объект загрязнения	α -излучающие радионуклиды (уран, плутоний, торий, нептуний, америций и др.)	β -излучающие радионуклиды (стронций-90, итрий-90, церий-144, рутений-106, цезий-137-бета, гамма и др.)
Кожные покровы тела человека, волосы и внутренняя поверхность головного убора	0,1	10
То же	0,1	2 (стронцием-90 и итрием-90)
Полотенца, нательное белье, внутренняя поверхность верхней одежды	0,1	10
То же	0,1	2 (стронцием-90 и итрием-90)
Верхняя одежда	0,5	20
То же	0,5	4 (стронцием-90 и итрием-90)
Наружные поверхности обуви	5	200
Внутренние поверхности обуви	0,5	20
То же	0,5	4 (стронцием-90 и итрием-90)
Внутренние поверхности жилых помещений и находящихся в них бытовых предметов	0,5	20
Наружные поверхности жилых и подсобных	5	200

помещений, предметов во дворе		
Внутренние поверхности транспортных средств и контейнеров	1	100
Мешковина, упаковочные материалы, внутренняя поверхность ящиков под пищевые продукты	Не допускается	Не допускается

Если органы дыхания как наиболее уязвимые для попадания аэрозолей плутония надёжно защищены, то его токсичное воздействие относительно невелико: из желудочно-кишечного тракта он практически не усваивается (коэффициент перехода от 10^{-4} до 10^{-5} для разных форм Pu), а через кожные покровы, которые одновременно задерживают α -излучение изотопов ^{238}Pu - ^{240}Pu , этому элементу очень трудно проникать.

Табл. 57. Максимальные значения безопасных концентраций различных изотопов плутония.

Изотоп	E_{α} , МэВ	Максимально допустимые концентрации				Предельно допустимое поступление в организм	
		в воде		в воздухе		мкКи	мкг
		мкКи/мл	мкг/мл	мкКи/мл	мкг/мл		
^{238}Pu	5,50	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	0,04	$2,32 \cdot 10^{-3}$
^{239}Pu	5,16	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	0,04	0,653
^{240}Pu	5,17	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-12}$	0,04	0,176
^{241}Pu	(4,90)	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	0,9	$9,08 \cdot 10^{-3}$
^{242}Pu	4,90	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$5,1 \cdot 10^{-10}$	0,05	0,131
^{244}Pu	4,58	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,04	$2,26 \cdot 10^{-6}$

11.3 Охрана труда

При работе с плутонием и его соединениями следует соблюдать особую осторожность, что обусловлено следующими факторами:

1. Металлический плутоний и некоторые его сплавы пирофорны.
2. Изотопы плутония являются источниками интенсивного α -излучения или образуют (например, ^{241}Pu) α -излучающие дочерние продукты (^{241}Am).
3. При работе с большими количествами делящихся изотопов плутония (например, ^{239}Pu) при определённых условиях может быть достигнуто критическое состояние.

При работе с большими концентрациями плутония необходимо принимать меры по предотвращению превышения критической массы или критических размеров. При этом следует учитывать, что критическая масса ^{239}Pu в три раза меньше, чем у ^{235}U . Плутоний склонен к самонагреву и способен проплавить или разорвать окружающую его оболочку. Надо тщательно следить за формой изделия и избегать компактных форм типа сфер. Важно понимать, что критическая масса плутония в растворе намного меньше, чем в твёрдом состоянии. Конечно, просто так устроить ядерный взрыв не удастся, но расплавление и фрагментация изделия вполне возможны. При этом даже незначительное превышение критической массы вызовет смертельную дозу радиации, что и случилось пару раз в разных странах.

Обычно в лабораторных условиях критическая масса не достигается. Однако при работе со значительными количествами плутония следует ограничиваться менее 200 г ^{238}Pu и ^{239}Pu («двойной запас»). Если всё же необходимо использовать количество плутония, превышающее критическую массу, то можно предотвратить достижение критического состояния с помощью нейтронных ядов (В, Cd, сосудов из боратного стекла) или геометрически безопасного оборудования.

При работе с плутонием в лаборатории необходимо принять следующие меры предосторожности.

Работы с плутониевыми материалами необходимо проводить в боксе, выдерживающим помимо атмосферного давления разрежение до 25 мм водяного столба, причём использовать хирургические перчатки с длинными рукавами. Отходящий из бокса воздух следует пропускать через противопылевые фильтры. При работе со значительными количествами ^{239}Pu боксы нужно защищать плексигласовыми экранами толщиной 10 см. Поскольку ^{239}Pu диффундирует через резиновые перчатки, следует использовать специальные, покрытые слоем гипалона. При работе с ^{241}Pu боксы следует огородить со всех сторон свинцовыми экранами с толщиной стенок 3-4 мм и использовать окна, изготовленные из свинцового стекла толщиной 6-7 мм, а также радиационностойкие перчатки.

При хранении растворов плутония в плотно закрытых сосудах следует учитывать образование газов - продуктов радиолиза воды. Для предупреждения разрыва сосудов их периодически открывают; иногда они снабжаются предохранительными клапанами.

Следует особо обратить внимание на то, что в лабораториях, где проводятся работы с плутонием, должна соблюдаться исключительная чистота. Воздух и сточные воды необходимо ежедневно проверять на α -активность и регулярно проводить медицинское обследование персонала. При входе в лаборатории должны быть установлены приборы дозиметрического контроля для проверки рук и ног сотрудников на α -активность и предусмотрены специальные помещения для смены одежды. Защитная одежда состоит из плотно застегивающегося лабораторного халата, колпака, хирургических резиновых перчаток и специальной обуви. Во время работы в боксах в лаборатории должно находиться не менее двух человек.

Поскольку обычно плутоний испускает только α -активность (имеющую очень небольшую среднюю длину пробега), защиты от излучения при работе с плутонием не требуется. Однако если плутоний получил дозу облучения в реакторе, большую, чем необходимо для получения ^{239}Pu , то в нем могут содержаться изотопы с высокой γ -активностью. Сильно облученный плутоний нельзя обрабатывать в горячих камерах, предназначенных для работы с облученным ураном, так как такие камеры недостаточно герметичны и может происходить утечка аэрозолей с α -активностью. Поэтому для работы облученным плутонием, требуются специальные горячие камеры, защищающие исследователей от α -, β - и γ излучений. Дозы рентгеновых и γ -излучений умеренной интенсивности, испускаемых плутонием, подвергнутым облучению промежуточными дозами нейтронов, достаточны для значительного увеличения содержания высших изотопов плутония, но недостаточны для образования заметных количеств продуктов деления. Сплавы, соединения и растворы, содержащие плутоний вместе с лёгкими элементами, например бериллием, могут довольно интенсивно испускать нейтроны по реакции (α , n), создавая этим опасность для здоровья персонала.

Неотложная помощь при аварийном поступлении растворимых соединений плутония в лёгкие состоит в промывании носоглотки и полости рта водой; лечебные ингаляции 5% раствором пентацина. Рекомендованы промывание желудка, слабительные, очистные клизмы, дезактивация кожных покровов мыльным раствором препаратом "Защита". При глубоких колотых ранах - иссечение загрязненных участков.

Несмотря на принимаемые меры борьбы с загрязненностью лабораторного оборудования, иногда необходимо проводить его дезактивацию. В качестве дезактивирующих растворов применяют минеральные кислоты, соду, соли лимонной и щавелевой кислот и комплексоны

Недостаток жидких методов дезактивации - образование значительных объемов жидких радиоактивных отходов. Альтернативой жидкостным методам является сухая дезактивация, основанная на использовании различных пленкообразующих композиций. Использование дезактивирующих и локализирующих пленок позволяет уменьшить объемы радиоактивных отходов и повысить уровень безопасности проведения работ. Наиболее эффективно сухие методы можно использовать при дезактивации больших поверхностей с загрязнениями преимущественно адгезионного характера. Используемые в радиохимических производствах пленкообразующие композиции на основе водных растворов поливинилового спирта медленно формируют пленки, что увеличивает время проведения работ по дезактивации и локализации загрязнений. Введение комплексонов приводит к повышению эффективности дезактивации. Самым малым временем формирования защитных пленок обладает композиция состава: 10% поливинилбутираля, 1% глицерина, 3-4% фосфорной кислоты, 12-13% воды. Такие композиции эффективны как при удалении плутония, так и продуктов деления.

12. РАДИОЭКОЛОГИЯ ПЛУТОНИЯ

Величины периодов полураспада всех изотопов плутония много меньше возраста Земли, и поэтому весь первичный плутоний (существовавший на нашей планете при её формировании) полностью распался. Однако ничтожные количества ^{239}Pu постоянно образуются при β -распаде ^{239}Np , который, в свою очередь, возникает при ядерной реакции ^{238}U с нейтронами (например, нейтронами космического излучения). Концентрация плутония определяется вековым равновесием. Следы (количество - одна часть на 10^{15}) обнаружены в урановых рудах. Найденная в канадской смоляной руде и карнотите α -активность обязана ^{239}Pu , образовавшемуся из ^{238}U при нейтронном захвате. В урановой руде Конго (Африка) один грамм плутония приходится на 4 млн. т урана. Содержание ^{239}Pu в смоляных и монацитовых рудах колеблется в небольших пределах: $^{239}\text{Pu}:\text{U}=(0,7-2)\cdot 10^{-11}$. ^{239}Pu образуется из ^{238}U под действием нейтронов, возникающих при спонтанном делении ^{238}U , и также при делении ^{235}U и в результате реакций (α, n) на лёгких элементах. Чрезвычайно малые количества ^{244}Pu (самого долгоживущего изотопа плутония, $T=80$ миллионов лет) были обнаружены в цериевой руде, по видимому, оставшиеся там со времен формирования Земли.



Рис. 78. Уран-бериллиевый природный минерал, содержащий плутоний.

Можно вспомнить и такой природный источник плутония, как ядерный реактор в Окло (Африка), действовавший в естественных условиях многие миллионы лет назад на богатейшем урановом месторождении. Наконец, плутоний образуется из урана при действии всепроникающих космических лучей. Плутоний на нашей планете был всегда, причем раньше его было гораздо больше - значительная часть за прошедшие миллиарды лет распалась. В малых количествах уран рассеян везде: в гранитах, фосфоритах, апатитах, морской воде, почве и т.д., так что говорить об абсолютной чужеродности плутония для биосферы не вполне корректно.

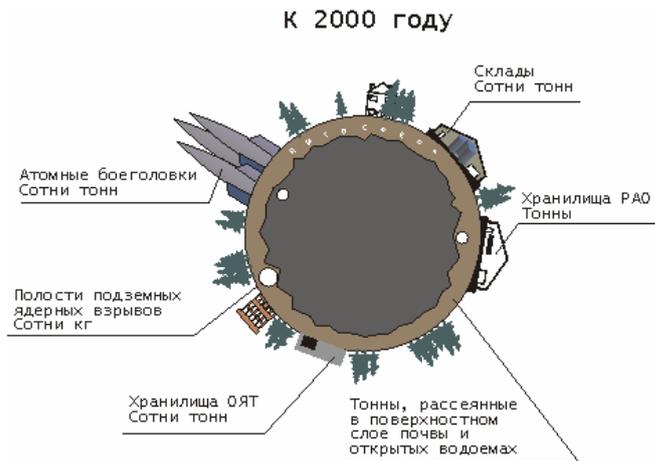


Рис. 79. Плутоний в природе в 2000 г.

До пуска в 1942 первого ядерного реактора Э.Ферми в г. Чикаго США, во всей Земной коре и растворенном виде в воде Мирового океана находилось менее 50 кг плутония. В ходе развития ядерных технологий, за счет несовершенных технологий переработки плутоний попал в окружающую среду в местах расположения ядерных производств.

Табл. 58. Содержание плутония в ториевых рудах

Руда	U%	$\frac{^{239}\text{Pu}}{\text{U}} \cdot 10^{12}$
Канадская урановая смоляная руда	13,5	7,1
Урановая смола Бельгийского Конго	38,0	12,0
Урановая смоляная руда Колорадо	50,0	7,7
Бразильский монацит	0,24	8,3
Монацит Северной Каролины	1,64	3,6
Колорадский фергусонит	0,25	<4
Колорадский карнотит	10	<4

Как было сказано, в экосфере Земли природные источники плутония практически отсутствуют. Однако, действуют техногенные источники: аварии на АЭС, атомных подводных лодок, некоторых космических аппаратов, деятельность предприятий ядерной индустрии, возрастающее использование изотопов плутония в науке и технике. Сказываются и последствия ядерных испытаний. Например, в результате ядерных испытаний в середине 20-го века, в атмосферу выделилось 7-10 т суммы изотопов плутония. Испытания в 1945-1976 гг. привели к выбросу в окружающую среду изотопов плутония ^{239}Pu , ^{240}Pu - 13 ТБк, ^{241}Pu - 360 ТБк, и 0,13 ТБк других трансураниевых элементов.

Замечание. Испытание СССР атомного оружия внесло заметный вклад в поступление плутония в биосферу. Общее энерговыделение 715 ядерных испытаний СССР составило 285 мегатонн, 1056 испытаний США - 193 мегатонны. На поверхность Земли выпало 3,9 т плутония.

В 1964 при сгорании спутника в атмосферу попало 0,63 ТБк ^{238}Pu , что вдвое увеличило концентрацию его в атмосфере. Были и другие аварии

Табл. 59. Содержание плутония в различных рудах.

Руда	Содержание урана в руде, ‰	Отношение Pu^{239} : руда	Отношение Pu^{239} : уран
<i>Урановая смоляная руда</i>			
Канадская	13,5	$9,1 \cdot 10^{-13}$	$7,1 \cdot 10^{-12}$
Из Бельгийского Конго	38	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$12 \cdot 10^{-12}$
Из Колорадо	50	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$7,7 \cdot 10^{-12}$
<i>Монацит</i>			
Бразильский	0,24	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$8,3 \cdot 10^{-12}$
Из Северной Каролины	1,64	$5,9 \cdot 10^{-14}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$
<i>Фергусонит</i>			
Из Колорадо	0,25	$< 1 \cdot 10^{-14}$	$< 4 \cdot 10^{-12}$
<i>Карнотит</i>		$\leq 4 \cdot 10^{-14}$	$\leq 0,4 \cdot 10^{-12}$

В результате выпадения радиоактивных осадков почва США стала содержать 2 мКи (28 мг) плутония на км² от выпадения радиоактивных осадков.

В настоящее время основным резервуаром плутония является почва и донные отложения водоёмов (более 99% количества, поступившего во внешнюю среду). Плутоний мигрирует в форме растворимых органокомплексов, нитратов. В основном (99%) откладывается в придонных отложениях и поверхностных слоях почвы. В биологических компонентах экосистем содержится менее 1%. Наибольшая концентрация Pu приходится на низкорослые растения, травы, грибы, мхи, лишайники. В зависимости от источника поступления и состава почвы до 10% плутония может находиться в растворимой форме, доступной для усвоения растениями. Обычно плутоний очень плохо (с коэффициентами 10^{-5} - 10^{-8}) переходит из почвы в растения. Он быстро и прочно фиксируется частицами почвы, а затем медленно мигрирует с водными потоками. Попавший в моря и океаны плутоний постепенно осаждаётся и закрепляется в донных слоях. В природных водах плутоний адсорбируется на коллоидных частицах гидроксида железа и мигрирует с ними. Загрязнённая вода, из-за предрасположенности плутония к осаждению из водных растворов и к формированию нерастворимых комплексов с остальными веществами, имеет тенденцию к самоочищению.

Миграция плутония в природной среде связана с растворимостью его соединений в природных средах, что имеет решающее значение в перемещении нуклида в цепи: почва (вода) → растения → животные → человек. При испытаниях ядерного оружия плутоний поступал в природную среду в форме оксидов и отдельных атомов. Тугоплавкие оксиды плутония практически нерастворимы. Плутоний в выбросах атомной энергетики (переработка отработанного топлива) представлен в основном растворимыми формами, а также комплексными соединениями с органическими лигандами.

Сейчас установлены следующие временные нормы содержания радионуклидов в почве: до 15 Ки/км² - цезия-137, 3 - стронция-90 и 0,1 Ки/км² - плутония.

В некоторых регионах загрязнены поверхностные воды суши, что, помимо угрозы природной экосфере, создаёт проблемы при использовании таких вод для полива сельскохозяйственных растений и в качестве питьевых вод для животных и человека.

Прекращение ядерных испытаний и процессы ядерного разоружения резко снизили поступление плутония в питьевую воду. Однако применение радионуклидов в медицине и промышленности, а также использование атомной энергии для производства электроэнергии привело к проникновению некоторых радионуклидов в водную среду, понизив качество некоторых поверхностных вод. Поскольку радионуклиды в питьевой воде создают риски для здоровья людей, то содержание плутония в питьевой воде строго нормируется законами и правилами.

Согласно международным правилам, предельно допустимый уровень загрязнения (ПДУ) по суммарной радиоактивности α -частиц, куда входят ^{226}Ra , ^{239}Pu и все другие α -излучающие радионуклиды в целом, за исключением урана и радона, составляет 15 пикоКи/л воды. Для ^{226}Ra и ^{228}Ra существует общий подуровень, который составляет 5 пикоКи/л воды (куда входит весь природный ^{226}Ra и ^{228}Ra). Например, если в воде присутствует только ^{239}Pu , уровень загрязнения может составлять до 15 пикоКи/л, при условии, что отсутствуют другие, указанные в нормах, α -излучающие радионуклиды. Если ^{226}Ra присутствует в предельно допустимой дозе 5 пикокюри на один литр воды³, тогда, в соответствии с нормой, максимально допустимый уровень загрязнения для суммарной α -активности составляет 10 пикоКи/л. ПДУ загрязнения α -

излучающими долгоживущими трансурановыми радионуклидами был установлен при дозе для костей, равной менее 4 мБк/кг в год.

По российским законам предельно допустимая концентрация для ^{239}Pu в открытых водоемах 81,4 Бк/л.

Согласно НРБ99, при аварии, повлекшей за собой радиоактивное загрязнение обширной территории, на основании контроля и прогноза радиационной обстановки устанавливается зона радиационной аварии. В зоне радиационной аварии проводится контроль радиационной обстановки и осуществляются мероприятия по снижению уровней облучения населения. Принятие решений о мерах защиты населения в случае крупной радиационной аварии с радиоактивным загрязнением территории проводится на основании сравнения прогнозируемой дозы, предотвращаемой защитным мероприятием, и уровней загрязнения с уровнями А и Б, приведенными в **Табл. 60** для плутония. Если уровень облучения, предотвращаемого защитным мероприятием, не превосходит уровень А, нет необходимости в выполнении мер защиты, связанных с нарушением нормальной жизнедеятельности населения, а также хозяйственного и социального функционирования территории. Если предотвращаемое защитным мероприятием облучение превосходит уровень А, но не достигает уровня Б, решение о выполнении мер защиты принимается по принципам обоснования и оптимизации с учетом конкретной обстановки и местных условий. Если уровень облучения, предотвращаемого защитным мероприятием, достигает и превосходит уровень Б, необходимо выполнение соответствующих мер защиты, даже если они связаны с нарушением нормальной жизнедеятельности населения, хозяйственного и социального функционирования территории.

Табл. 60. Критерии для принятия решений об ограничении потребления загрязненных продуктов питания в первый год после возникновения аварии

Радионуклиды	Удельная активность радионуклида в пищевых продуктах. кБк/кг	
	уровень А	уровень Б
^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs	1	10
^{90}Sr	0,1	1,0
^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{241}Am	0,01	0,1

В настоящее время имеет место некоторое среднее фоновое загрязнение поверхности Земли техногенным плутонием. На этом фоне выделяются местности с повышенным загрязнением – район аварии на Чернобыльской АЭС, окрестности радиохимических предприятий (Челябинская и Красноярская области), полигоны для испытания атомного оружия (Семипалатинск, Новая Земля), воды, окружающие затонувшие атомные подводные лодки, и некоторые другие). К 1958 году, по данным ООН, в атмосферу выброшено 8-10 тонн ^{239}Pu , в том числе радиохимическими заводами более 1,5 тонн, в результате аварий космических аппаратов около 0,5 тонн, остальной вклад дали испытания ядерного оружия в атмосфере. Уровень глобального загрязнения плутонием почвы колеблется от 30 до 300 Бк/м². Максимальные значения относятся к районам расположения радиохимических предприятий и ядерных аварий.

Уровень загрязнения плутонием почв некоторых стран северного полушария показан в **Табл. 61**. На 2001 активность плутония, обусловленная глобальными выпадениями, в почвах различных регионов России попадала в диапазон 0,02-1,0 Бк/кг

Табл. 61. Загрязнение плутонием почв некоторых стран и территорий, Бк/м²

Страна, территория	Плотность загрязнения
Великобритания	33-122
Ирландия	33-127
Россия: район Ленинградской АЭС	114-262
Россия: район Белоярской АЭС	116-183
ФРГ	67-148
Япония	90
Россия: район ПО "Маяк" (в радиусе 350 км)	до 1400
Украина: 30-км зона Чернобыльской АЭС	>3700

В СССР наибольшее количество испытаний производилось на Новой Земле. В результате к началу 1990-х загрязнение почв отдельных участков архипелага Новая Земля плутонием составило от 500 Бк/кг до

950 Бк/кг. А радиоактивные выпадения достигали Якутии и Байкала. Но испытания не ограничивались только наземными взрывами. На территории СССР под землей было произведено 115 взрывов, некоторые из которых сопровождалось выбросами в окружающую среду радиоактивных веществ.

Более 99% плутония, поступившего в окружающую среду, депонируется в поверхностных слоях почвы и в речных отложениях. Считают, что тип почвы не влияет на величину удельной активности плутония, который она содержит. Плутоний относится к числу малоподвижных элементов, его перераспределение по поверхности Земли происходит преимущественно за счет ветрового переноса и эрозии почв.

Плутоний практически не поступает из почвы в растения и относится к радионуклидам с очень низкой биологической подвижностью. Основная опасность загрязнения плутонием растений - поверхностное (первичное и вторичное) радиоактивное загрязнение. Зафиксировано несколько случаев загрязнения шляпок грибов пылинками различной дисперсности, содержащими плутоний, которые прочно зафиксировались на грибах, очевидно, при выходе их из-под поверхностного слоя земли. Фиксация пылинок загрязненной земли характерна для маслят, сыроежек, зеленушек, груздей и пр. Постепенно плутоний переходит в ионное состояние и становится более подвижным, а пятна радиоактивного загрязнения, связанные с ^{239}Pu и ^{240}Pu медленно «расползаются», загрязняя (вторично) новые территории.

Пределы поверхностного загрязнения почвы, установленные комиссией по ядерному регулированию США для условий нормальной эксплуатации предприятий ядерно-топливного цикла, равны 100 Бк/м^2 , пределы отечественной системы гражданской обороны для зоны "опасного загрязнения", в которой не допускается пребывание населения – $1 \cdot 10^6 \text{ Бк/м}^2$

Сильное загрязнение изотопами плутония почв Украины и Белоруссии произошло после аварии на Чернобыльской АЭС.

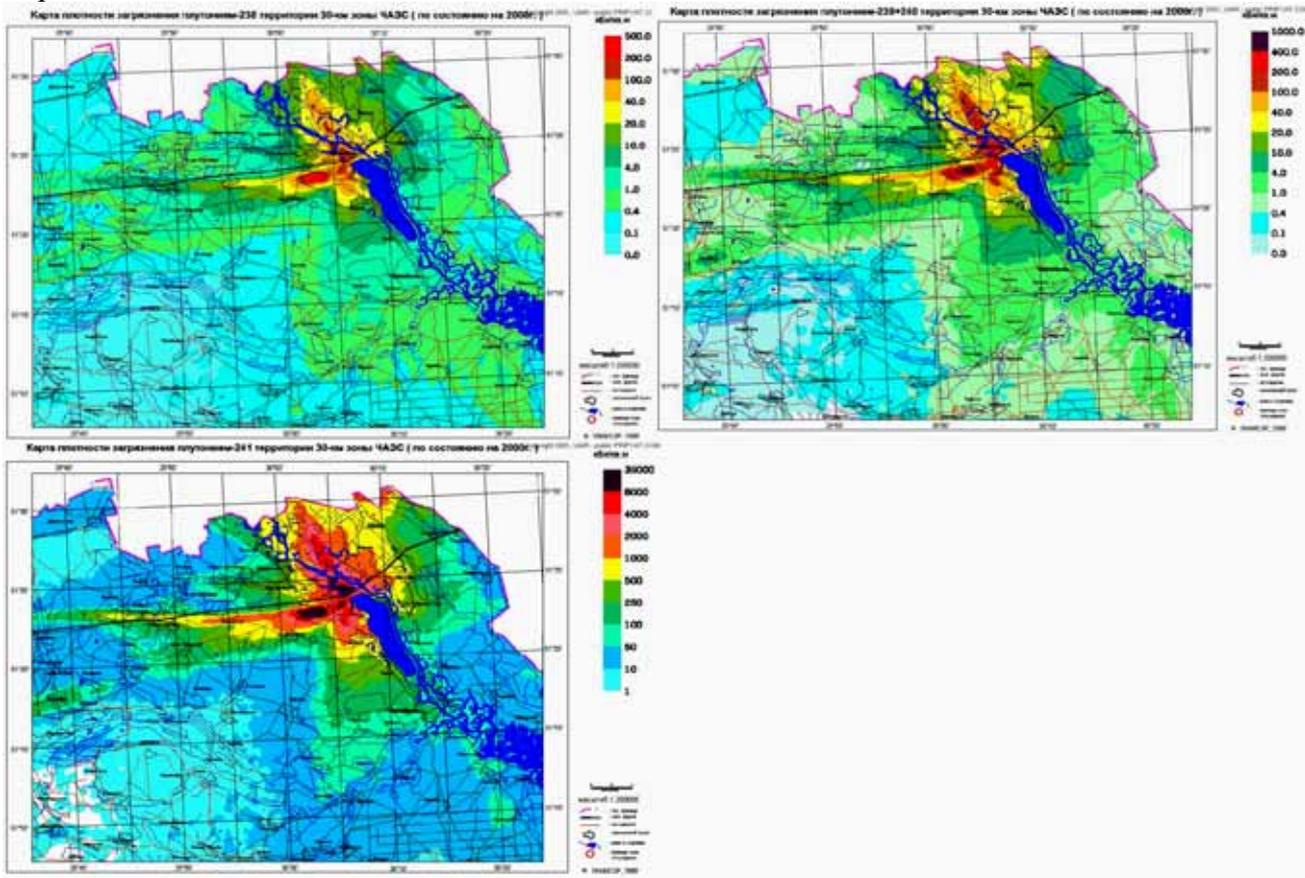


Рис. 80. Загрязнение почв Украины изотопами плутония (2000).



Рис. 81. Содержание плутония 238, 239, 240 в почве на территории Белоруссии на 01.01.1995.

Загрязнение почвы изотопами плутония ($^{238}, ^{239}, ^{240}\text{Pu}$) с плотностью более $0,37 \text{ кБк/м}^2$ охватывает $4,0 \text{ тыс. км}^2$, или 2% площади Беларуси. Эти территории преимущественно находятся в Гомельской области и Чериковском районе Могилевской области. Загрязнение изотопами плутония с высокой плотностью характерно для 30-км зоны ЧАЭС. Наиболее высокие

уровни наблюдаются в Хойникском районе - более 111 кБк/м².

Удельная активность плутония в верхнем слое почвы на территориях Брянской области, загрязнённых в результате Чернобыльской аварии, в 1992 находилась в интервале от 2,7 до 7,8 Бк/кг. Загрязнение плутонием почв на Семипалатинском испытательном полигоне в радиусе до 150-200 км от места проведения испытаний в 1990 составляла 20 Бк/кг.

В России деятельность Горно-химического комбината (ГХК) по производству оружейного плутония привела к загрязнению почв некоторых регионов Красноярского края. Загрязнение плутонием обусловлено, главным образом, изотопами ^{239, 240}Pu. Территория Красноярского края может быть разделена на три группы почв, различающиеся по уровню загрязнения плутонием: 1) почвы в границах 20-км зоны ГХК, 2) пойма Енисея протяженностью до 1500 км от г. Железногорска вниз по течению реки и 3) остальная территория (Табл.). Основными источниками загрязнения плутонием почв края являются: 1) глобальные выпадения из атмосферы, связанные с испытаниями ядерного оружия; 2) газо-аэрозольные выбросы ГХК; 3) сбросы вод охлаждения реакторов ГХК. Распределение плутония в вертикальных разрезах пойменных почв и аллювиальных отложений Енисея крайне неравномерно. Максимальные активности плутония, как правило, фиксируются в маломощном слое, который может находиться как на поверхности, так и быть заглубленным до 100-140 см.

Табл. 62. Районирование территорий Красноярского края и Республики Хакасия по уровню загрязнения почв плутонием

Территория	Активность, Бк/кг
1. Почвы Красноярского края вне зоны влияния ГХК (фоновый уровень)	0,34
Для справки: почвы Республики Хакасия (фоновый уровень)	0,27
2. Почвы Красноярского края в границах 30-км зоны ГХК (без пойменных почв в долине Енисея)	0,68

Как известно, по отношению удельных активностей ²³⁸Pu/^{239,240}Pu можно судить об источниках загрязнения плутонием объектов окружающей среды. Известно, что для оружейного плутония это отношение не превосходит 0,04; для плутония глобальных выпадений оно несколько больше и достигает 0,08. Еще более высокие значения характерны для газо-аэрозольных выбросов атомных электростанций (в районе Ленинградской АЭС это отношение равно 0,1-0,2). Максимальных значений отношение достигает в аварийных выбросах (в первые дни после Чернобыльской катастрофы отношение ²³⁸Pu/^{239,240}Pu в атмосферном воздухе достигало 0,65; в настоящее время в почвах Брянской области, загрязнённых чернобыльским плутонием, оно колеблется от 0,33 до 0,59).

В Красноярском крае в пробах почв и донных отложений отношение ²³⁸Pu/^{239,240}Pu колеблется в пределах от 0,013 до 0,39. К первому типу (оружейный плутоний) относятся высокоактивные пробы, отобранные на надпойменной террасе вблизи внешней границы промышленной зоны ГХК. Отношение удельных активностей изотопов в них равно 0,013-0,019, что соответствует характеру основной деятельности комбината. В пробах, взятых на острове Городской в г. Енисейске, установлены более высокие значения и широкий диапазон отношения - от 0,013 до 0,39. Это указывает на возможное участие в загрязнении пойменных почв и донных отложений Енисея не только глобальных выпадений, но и технологических сбросов, в том числе при нештатных ситуациях на ГХК. В пробах, отобранных на контрольных фоновых участках, расположенных в г. Красноярске, отношение ²³⁸Pu/^{239,240}Pu не превышает 0,08, что свидетельствует о преимущественном вкладе глобальных источников радиоактивного загрязнения. В почвогрунтах коренного берега Енисея в районе с. Атаманово это отношение доходит до 0,2, что указывает на участие реакторных газо-аэрозольных выбросов. Максимальные значения удельной активности плутония в аллювиальных отложениях приурочены к чётко локализованному слою мощностью до 10 см, занимающему разное положение в разрезе - от поверхности до глубины 140 см. Этот слой перекрыт слаборадиоактивными или практически чистыми отложениями. К нему приурочена основная доля активности и других техногенных радионуклидов. Такое распределение активности является следствием сложных гидрологических процессов формирования речных отложений.

Другой регион России, загрязнённый плутонием, - север Челябинской области. В результате деятельности ПО «Маяк» (г.Озёрск) по наработке оружейного плутония и переработки отработанного ядерного АЭС, а также из-за произошедших на нём нескольких аварий, земли в Челябинской области в зоне 400 км от комбината оказались заражены плутонием. В 1996 в разных районах Челябинской области содержание плутония- 238,239,240 в пахотном слое варьировалось от 0,75 до 4,2 Бк/кг, т.е. уровень

загрязнения некоторых участков пахотных земель в десятки раз превышает фоновые значения, обусловленные глобальными выпадениями. Перенос аэрозолей плутония на несколько сотен километров от ПО "Маяк" связан с мелкодисперсной фракцией аэрозолей плутония, что может приводить к более высокому уровню депонирования плутония в организме человека по сравнению с районами, более близкими к ПО "Маяк" (при равных поверхностных плотностях загрязнения почв плутонием).

Табл. 63 Поверхностная плотность загрязнения почвы плутонием в зоне влияния ПО "МАЯК" в Бк/м² (данные разных авторов)

"Зона влияния" (радиус, R (км))	^{239,240} Pu на 1992 г.	^{238, 239, 240} Pu на 1996 г.
R=100-400 км	Фон (37-110)	28-3000
R= 40-100 км	Фон (37-110)	150-6000
R-с.з.з. ² – 40 км	370-550	350-6000
Граница с.з.з.	Мах. 3700	Мах. 40 000
Пойма р. Теча (50-100 м от уреза воды)	Мах. 7400	Мах. 300 000

Предельно допустимая плотность загрязнения по плутонию - 0,1 Ки/км², т. е. 3700 Бк/м²

97% изотопов плутония фиксированы в слое до 20 см. Максимальный запас находится в слое 5-15 см. Фоновый уровень загрязнения почв ^{239,240}Pu равен 0,003 Ки/км². Пойма р. Течи загрязнена изотопами ^{239,240}Pu в несколько тысяч раз интенсивней, чем в фоновых регионах.

Содержание ^{239,240}Pu в воде водоемов севера Челябинской области составляет 6·10⁻³ Бк/л, что превышает максимальный уровень ^{239,240}Pu в воде водоемов северного полушария в 200 раз (10⁻¹⁶-10⁻¹⁵ Ки/л). Содержание ^{239,240}Pu в донных отложениях рек Теча и Караболка равно 59 Бк/кг. В наиболее загрязненной зоне грунтовых вод вблизи озера Карачай плутоний находится в виде малоподвижных форм – он сорбирован на железосодержащих минералах.

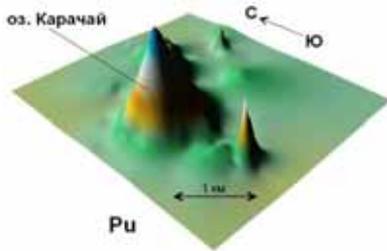


Рис. 82. Распределение плутония по озеру Карачай (ПО«Маяк»).

Больше всего плутония в картофеле, который составляет значительную часть рациона местного населения: среднее равно 2,87 мБк/кг, а максимальное - 5,75 мБк/кг сырой массы. Однако доля потребления плутония даже при максимальной его концентрации в картошке при потреблении 110 кг/г составит лишь 9,45·10⁻⁴%, поскольку снятие кожуры с клубней картофеля удаляет 99% содержащегося в них плутония.

Суммарная концентрация естественных и искусственных α-активных аэрозолей в воздухе населенных пунктов изменяется от 0,016·10⁻³ Бк/м³ (г. Касли) до 0,075·10⁻³ Бк/м³ (г. Кыштым). Концентрация радионуклидов в пробах воздуха, отобранных за движущимся транспортом, по суммарной α-активности возрастает до 100 и более раз (по сравнению с пробами, отобранными в это же время, но вне действия автодорог), что, однако, ниже допустимого.

В Челябинской области территория с уровнями загрязнения плутонием выше 0,005 Ки/км² вытянута с юго-запада на северо-восток вдоль оси Аргаяш-Багаряк, а с запада на восток вдоль параллели Кыштым-Кунашак. Граница указанного загрязнения проходит примерно в 15 км к северу, в 35 км к северо-востоку, в 20 км к востоку, в 15 км к югу и 4 км к западу от санитарно-защитной зоны предприятия. Территория с уровнями загрязнения более 0,01 Ки/км² по конфигурации та же, что и предыдущая, но по площади примерно в 1,5 раза меньше. Наиболее удалена граница этой плотности загрязнения в северо-восточном направлении - до 30 км, значительно меньше в северном и восточном - 9 и 12 км соответственно. Территория с плотностью загрязнения более 0,1 Ки/км² охватывает территории, расположенные в непосредственной близости от санитарно-защитной зоны ПО "Маяк" (2-4 км), лишь в направлении на северо-восток она удалена от неё до 7 км. Уровни загрязнения почв Ри-239,240 выше 1 Ки/км² имеют место на небольшом участке на северо-востоке от озера Кызылташ.



Рис. 83. Карта-схема уровней накопления плутония жителями Челябинской области: 3,7 (—), 0,74 (---), 0,37 Бк (- - -) (начало ординат – метеостанция Озёрска – 8 км от промплощадки Маяка). (Фоновое содержание плутония в организме человека 0,07 до 0,12 Бк).

С увеличением расстояния от источника выброса содержание плутония в организме лиц, не имеющих профессионального контакта с плутонием, медленно снижается, корреляция с направлением прослеживается на значительном расстоянии от предприятия.

Важным фактором, определяющим динамику накопления плутония в организме лиц, относящихся к населению регионов с повышенным его содержанием, является срок проживания в зоне наблюдения. Например, с начала 50-х годов содержание радионуклида у лиц Челябинской области росло линейно с постоянной скоростью, 0,11 Бк/год и достигло значений 4,2 Бк, что в 40 раз выше, по сравнению с уровнем накопления плутония глобального происхождения. Поэтому фактор

накопления плутония в организме у населения Челябинской области рассматривается как наиболее значимый источник внутреннего облучения техногенного происхождения.

13. ПРОБЛЕМА ПЛУТОНИЯ

13.1 Две концепции

В настоящее время мир стоит перед выбором одной из двух противоречивых концепций: Концепции устойчивого развития и Концепции международной безопасности. Первая концепция предполагает устойчивое обеспечение нынешнего и будущего поколений энергией, пищей, пресной водой и т.п. Здесь главное – энергия: будет она в достатке – будет и всё остальное. Выход «бедных» стран на уровень «развитых» требует роста энергии не в разы, а на порядки. Между тем новых источников энергии в реальности не видно: термояда нет и не будет, альтернативные источники бесполезны (нет аккумуляторов электроэнергии), биотопливо грозит оставить население без пищи, водород взрывается... Нефти-газа хватит на 100 лет, ^{235}U - на столько же. Добыча урана не достаточна (добыча урана покрывает не более 60% потребностей энергетики, остальное - из складских запасов, а они тают на глазах). Поэтому остаётся единственный вариант – строить быстрые реакторы, и перерабатывать весь ^{238}U (его в уране 99,3%) в ^{239}Pu и сжигать последний в реакторах АЭС и АЭСТ, получая тепло, электричество, пресную воду и т.п. В 1.2 г способного к делению ^{239}Pu заключено такое же количество энергии, как и в 1 г ^{235}U , это – мощный энергетический ресурс. Заодно избавимся от отвального, обеднённого по ^{235}U , урана, которого скопилось много и которого некуда девать. Бесполезный отход превратится в ценнейшее сырьё. Такого топлива гарантированно хватит на два тысячелетия. Причём, чем беднее страна, тем сильнее она нуждается в плутонии (в хорошем, чистом плутонии оружейного качества).

Но здесь мы сталкиваемся с Концепцией международной безопасности. Нарабатывать плутоний?! Как можно?! Это – оружейный нуклид! Любой террорист сделает из него атомную бомбу и незамедлительно сбросит на соседа, или ещё хуже – на нас. И так в развитых странах образовались излишки оружейного плутония, куда его девать не понятно, большое количество плутония хранится в отработанных ТВЭЛах энергетических реакторов, причём – во временных, плохо охраняемых хранилищах, часть плутония выделена из ОЯТ, но это гражданский плутоний, т.е. имеющий изотопный состав плохо подходящий для оружейного использования, а энергетических реакторов, пригодных для его сжигания мало. Нужно срочно избавляться от этого плутония пока он не попал в руки тому, кому не надо. Химическими методами плутоний не уничтожить, а сам он распадётся не скоро (период полураспада ^{239}Pu 24 тысячи лет). Можно спорить как это проще сделать: сжечь в виде топлива в реакторах АЭС, загрязнить γ -излучателями, застекловать и захоронить, трансмутировать в другие элементы, уничтожить подземными ядерными взрывами, опустить на дно океанов или отправить в космос. Главное - избавиться. А Вы хотите специально наработать! Нет!!! Распространение делящихся материалов – опасность политическая. Ядерная война на пороге! Не говоря уж о терроризме...

Так какой путь нам выбрать? Должны мы реально решать проблему энергетической безопасности путём устойчивого развития ядерной энергетики или будем мечтать о несбыточном и собственной тени бояться?

Давайте разбираться.

13.2 Вопросы международной безопасности

В мире накоплено большое количество оружейного плутония и это количество, хотя и не большими темпами, но продолжает увеличиваться, в основном, за счёт новых ядерных стран. Большими темпами растёт и количество гражданского плутония, извлекаемого из отработанного ядерного топлива реакторов АЭС (в мире действует более 400 реакторов, в которых нарабатывается плутоний), атомных судов и т.п. Более того, в некоторых странах в быстрых реакторах-бридерах специально нарабатывают плутоний, не столько для военных, сколько для энергетических целей (в рамках концепции устойчивого развития).

Замечание 1. Мы уже много раз говорили, что с военной точки зрения принципиальной разницы между военным (оружейным) и гражданским (энергетическим) плутонием нет – оружие можно изготовить из любого из них. Далее мы будем пользоваться этими терминами просто для краткости, имея в виду, что оружейный – сравнительно чистый плутоний, с изотопным и химическим (сплавы) составами специально подобранными для оружия, тщательно охраняемый и дорогой, годный для изготовления высокоэффективного оружия, а гражданский – смесь изотопов плутония, самопроизвольно возникшая в реакторе, состав которой сильно зависит от типа реактора, вида топлива, кампании реактора, способа переработки ОЯТ и т.д., сравнительно дешёвый, плохо охраняемый и пригодный для изготовления малоэффективной и неудобной в обращении атомной бомбы (однако триггер для водородной бомбы из гражданского плутония можно сделать качественный).

Замечание 2. Из того, что что-то можно сделать, вовсе не следует, что кто-то это сделал. Нет никакого свидетельства взрыва бомбы из реакторного плутония. Нашумевший американский тест 1964, не верно классифицирован молвой как испытание заряда на базе гражданского плутония. Действительно, в заряде плутония-240 было больше 7% (оружейное качество), но всё же существенно меньше 20% (типичный гражданский плутоний). Поэтому тест 1964 нельзя рассматривать, как реализацию идеи создания атомного оружия на реакторном плутонии. Реальность такова: ядерные страны с большими усилиями, но могут создать плохую атомную бомбу, однако, делать этого не будут, так как без

особых проблем делают хорошие бомбы на оружейном плутонии. Страны-изгой и из хорошего плутония бомбу не сделают (получение плутония – только четверть пути до оружия), а из плохого плутония – тем более (причём оружейный плутоний сами они не произведут, а другие не дадут). Так что опасность гражданского плутония в военном плане равна нулю. Зря нас пугают истеричные экологисты....

Далеко не все страны перерабатывают ОЯТ АЭС, и не все, кто перерабатывает, нарабатывает плутоний. Сейчас в мире действует несколько радиохимических заводов по переработке топлива АЭС. Их потенциальная мощность составляет: во Франции 2250 т/г., в Великобритании - 2700, России (ПО „Маяк“) - 400, Японии - 900 т/г.), Индии – 200 т/г. Заводы Франции и Великобритании за плату со стороны поставщика перерабатывают топливо АЭС, в основном реакторов PWR и BWR, цена переработки достигает 1 млн. долл. за 1 т ОЯТ. В России на заводе РТ-1 (ПО „Маяк“) перерабатывается топливо ВВЭР–440, БН–600, атомных ледоколов и подводных лодок, а также реакторов на быстрых нейтронах. Его мощность 400 т в год.

Таким образом, в настоящее время перед ядерной индустрией стоят две задачи: утилизация оружейного плутония и избавление от реакторного плутония. При этом, если «испортить» оружейный плутоний, например, путём облучения его в энергетическом реакторе накопить в нём ^{240}Pu и тем самым превратить его в гражданский, то задача будет одна – избавление от реакторного плутония.

Сравнение эффективности разных вариантов обращения с оружейным плутонием проводят по критериям:

- Безопасность: переработка, хранение и обращение с оружейным плутонием должны осуществляться так, чтобы возможное повторное извлечение плутония по сложности процесса было сравнимо с его производством.

- Критерий времени: превращение оружейного плутония в форму, исключающую его использование в военных целях, должно быть осуществлено как можно быстрее.

- Риск аварий: для каждого рассматриваемого варианта следует оценивать риск масштабных аварии, связанных с распылением плутония, а также ядерными или неядерными взрывами.

- Защита окружающей среды и здоровье населения: рассматриваемые варианты должны соответствовать всем требованиям законов и стандартов по охране окружающей среды и безопасности населения. Необходимо учитывать, что возрастающий объём переработки и транспортировки оружейного плутония ведет к дополнительному риску для окружающей среды, превышающему риск, связанный с его хранением.

- Потенциальные возможности поощрения производства плутония: некоторые варианты обращения с оружейным плутонием связаны с его переработкой и/или его использованием при изготовлении топлива для ядерной энергетики.

- Затраты: различные варианты должны сопоставляться по приведенным затратам, несмотря на то, что риск для глобальной безопасности, связанный с плутонием, отодвигает этот критерий на второй план.

Очевидно, что никакая стратегия обращения с оружейным плутонием не будет идеальной. Например, условие максимального усложнения возможного повторного извлечения плутония может противоречить требованию максимально быстрого его преобразования и форму, исключающую применение в военных целях.

Переработка ОЯТ (репроцессинг) и использование плутония в энергетике несут двоякую угрозу. Растущие запасы гражданского плутония подрывают международно-правовые обязательства по разоружению. Репроцессинг плутония, даже если он ведется в коммерческих целях, может восприниматься как создание дополнительных запасов оружейных материалов. В краткосрочной перспективе подорвёт переговоры по прекращению производства делящихся материалов, а в долгосрочном плане – Договор о нераспространении ядерного оружия, согласно статье VI которого государства-участники приняли обязательство вести переговоры в духе доброй воли по выработке эффективных мер по скорейшему прекращению гонки вооружений и ядерному разоружению.

Другая опасность заключается в проникновении плутония на чёрный рынок. Энергетическая стоимость плутония определяется ценой на уран. Предполагая, что цена 1 кг урана составляет 40 долл., стоимость 1 кг ^{235}U достигает 5600 долл. Поскольку выделение энергии на единицу распада у ^{239}Pu и ^{235}U примерно одинаково, теоретическая цена расщепляющегося плутония эквивалентна примерно 5600 долл. за 1 кг. Реакторный плутоний также содержит нерасщепляющиеся изотопы, что снижает цену до 4400 долл. за 1 кг. От 6 до 10 кг реакторного плутония достаточно для создания ядерной бомбы, что определяет её цену от 26400 до 44000 долл. Однако ценность плутония на потенциальном чёрном рынке, где основным стимулом выступает приобретение доступа к ядерному оружию намного превышает эти оценки.

Поскольку плутоний любого состава применим в ядерном оружии, любая программа использования плутония в мирных целях создает условия для его применения в военных целях. Реакторный плутоний может быть использован как непосредственно в примитивном ядерном взрывном устройстве, так и в качестве топлива для реактора на быстрых нейтронах, в blankets которого можно будет производить военный плутоний сверхвысокого качества.

Применимость плутония для военных целей определяется не только возможностью его использования в ядерном оружии, но двойным военно-гражданским характером всей технологической схемы использования плутония. Полномасштабная гражданская плутониевая программа должна включать производство плутония в реакторе, выделение его на перерабатывающем предприятии и изготовление топливных стержней. При наличии соответствующего политического решения эти мощности могут быть переориентированы на военные цели. Даже если государство не стремится к созданию ядерного оружия и его плутониевая программа находится под строгим международным контролем, сам факт наличия запасов плутония и мощностей по его переработке может породить подозрения в других (соседних) странах и заставить их развивать свои плутониевые программы, которые вполне могут иметь военный характер.

Таким образом, двойственный характер плутониевых программ порождает ряд проблем международного характера и проблем безопасности, которые должны быть приняты во внимание при анализе любой программы утилизации плутония.

Накопление запасов энергетического и оружейного плутония в процессе реализации замкнутого топливного цикла и сокращения военных программ, является на сегодняшний день серьезной экономической, политической и экологической проблемой. Важным политическим аспектом является инициатива мировых держав, направленная на укрепление глобального партнерства, связанного с разработкой технологий утилизации ядерного оружия и отработанного ядерного топлива. Переработка и утилизация ядерных материалов – основной вопрос мировой безопасности. Но если технологии переработки урана уже отработанны, то проблема утилизации и иммобилизации плутония на сегодняшний день стоит наиболее остро. Основным направлением утилизации избыточного оружейного плутония, как и плутония из облученного ядерного топлива (ЯТ) является использование смешанного уран-плутониевого (МОХ) топлива. Но отходы, полученные от данного вида утилизации, так же представляют большую опасность, как для окружающей среды, так и для жизни и безопасности человечества в целом.

13.3 Определения

Прежде, чем рассматривать вопросы утилизации плутония, дадим некоторые определения.

Плутоний оружейного качества - плутоний с соотношением изотопов ^{240}Pu к ^{239}Pu не более 0,1 (обычно – 7% ^{240}Pu).

Утилизируемый плутоний - плутоний оружейного качества,

Подмешиваемый материал - любой плутоний, не являющийся утилизируемым плутонием, который поступает на установку по утилизации для смешивания с утилизируемым плутонием.

Отработавшее плутониевое топливо - топливо, изготовленное с использованием утилизируемого плутония и облученное в ядерных реакторах.

Иммобилизованные формы - утилизируемый плутоний, который заключен в стеклянную или керамическую матрицу и находится в капсуле с радиоактивными отходами высокой активности в системе «упаковка-в-контейнере», пригодной для геологического захоронения, или любой другой системе иммобилизации, согласованной Сторонами в письменном виде.

Установка по утилизации - любая установка, которая построена, модифицирована или эксплуатируется или на которой хранится, обрабатывается или иным способом используется утилизируемый плутоний, отработавшее плутониевое топливо или иммобилизованные формы, включая установку по конверсии или конверсии/смешиванию, установку по изготовлению топлива, установку по иммобилизации, ядерные реакторы, и хранилища.

13.4 Запасы урана

В настоящее время в мире растут запасы оружейного и гражданского плутония. Точные цифры, однако, не сообщаются. Между тем плутоний - радиоактивное вещество, опасное для здоровья; его хранение, транспортировка, утилизация сопряжены с финансовыми и техническими трудностями и требуют принятия особых мер безопасности. Мир вздохнул бы с облегчением, если бы были предложены простые, экономически надёжные и безопасные технологии избавления от этого элемента (*Не весь мир – многие будут огорчены*).

При эксплуатации АЭС на урановом топливе, плутоний накапливается в облученном топливе: частично выгорает, частично остаётся в смеси с недогоревшим ^{235}U , матричным ^{238}U и продуктами деления. Суммарное содержание изотопов плутония от ^{238}Pu до ^{242}Pu в отработанном ядерном топливе (ОЯТ) легководного реактора составляет около 1%. При ежегодной выгрузке 24 т облученного топлива из одного блока ВВЭР-1000 получается, что реактор производит примерно 240 кг энергетического, или гражданского, плутония в год. В отработавшем топливе реакторов ВВЭР-1000 или PWR содержится ориентировочно от 0,8 до 1% невыгоревшего ^{235}U и от 0,95 до 1,2% плутония; 3–4% массы топлива составляют продукты деления, остальные 94–95% – ^{238}U . Чем дольше работает ядерное топливо в активной зоне реактора типа ВВЭР, тем

больше в нём чётных изотопов и тем ниже энергетическая ценность этого плутония для использования в качестве вторичного ядерного топлива. Плутоний неизбежно нарабатывается, «горит» в топливе АЭС и вырабатывает электроэнергию даже тогда, когда первоначально в реактор загружается только урановое топливо. Чем дольше работает ядерное топливо в активной зоне реактора типа ВВЭР, тем больше в нём чётных изотопов и тем ниже энергетическая ценность этого плутония для использования в качестве вторичного ядерного топлива. В реакторах на быстрых нейтронах делятся (выгорают) как нечётные, так и чётные изотопы. Поэтому состав плутония в топливе «быстрых» реакторов относительно стабилен.

По данным (МАГАТЭ), запасы гражданского плутония последние годы быстро растут, к 2000 превысив 200 т. При этом есть страны, имеющие программы использования плутония, в которых его запасы скоро достигнут пика и начнут постепенно снижаться, а есть страны, у которых таких программ нет и переработка сводится лишь к выделению плутония из отработанного топлива, - там запасы растут.

В 2000 США имели запас оружейного плутония 99,5 т, российский запас примерно вдвое больше.

На момент распада СССР Россия имела 25-30 тыс. тактических и стратегических ядерных боеголовок. К концу века Россия демонтировала 50% боеголовок. Расщепляющиеся материалы (уран и плутоний), извлекаемые при демонтаже из боеголовок, являются не только национальной, но и международной проблемой с точки зрения как экологической безопасности, так и политики нераспространения.

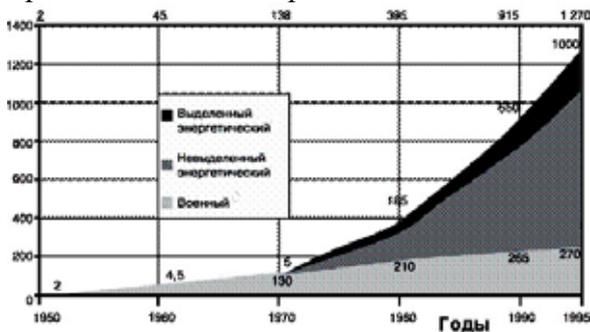


Рис. 84. Динамика мировых запасов плутония во второй половине 20-го века (тонны).

После Второй мировой войны ядерными реакторами мира было наработано 1200 т плутония: 250 т — это оружейный плутоний, из которых 150 т принадлежат России, 85 т — США, 7,6 т — Великобритании, 6–7 т — Франции, 1,7–2,8 т — Китаю, 300–500 кг — Израилю, 150–250 кг — Индии. Произведено более 200 т гражданского плутония: у Франции накоплено 70 т, у Великобритании — 50, у России — 30, у Японии — 21, у Германии — 17, у США — 14,5, у Аргентины — 6, у Индии — 1 и т.д. Япония к 2010 г. будет иметь более 80 т. Ежегодное накопление плутония в мире 70 тонн.

Замечание. Выделенный энергетический плутоний принадлежит государствам, до сих пор занимающимся его переработкой или заключившим контракты по его переработке с Великобританией и Францией. Страны, обладающие собственными запасами плутония: Бельгия, Германия, Италия, Нидерланды и Швейцария. США обладают относительно небольшими запасами энергетического плутония, наработанного на радиохимическом предприятии в Уэст-Вэлли, штат Нью-Йорк (закрыто в 1972). Помимо США, ни одно государство не рассекретило данные по производству плутония.

Табл.64 . Сравнительные данные по запасам ядерных оружейных материалов в мире (1995)

Страна	Оружейный плутоний, т
Россия	131 ± 20%
США	85 ± 3%
Франция	5 ± 30%
Китай	4 ± 50%
Великобритания	3 ± 20%
Другие страны	0,8

Табл. 65. Запасы наработанного плутония (в тоннах) – 2005 г.

Государство	Гражданский плутоний	Военный плутоний
Россия	38,2	95
США	45,05	49,95
Франция	47,95	5
Великобритания	70,8	3,2
Германия	25,63	Нет
Япония	38,6	Нет
Китай	Нет	4,8
Бельгия	1,8	Нет
Индия	1,0	0,36
Израиль	0	0,56
Швейцария	2	Нет
Северная Корея	0	<0,04
Пакистан	0	0,04

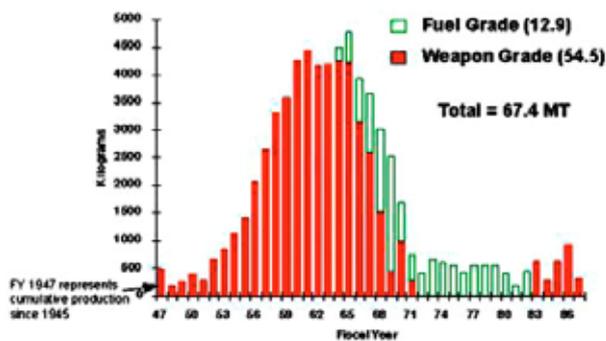


Рис. 85. Производство плутония заводами Хэнфорда (США): оружейного и реакторного.

В конце 20-го века запасы ВОУ в России оценивались в 900 т, в то время как запасы оружейного плутония, – в 140–160 т (по другим источникам – 150 т оружейного плутония и около 30 т энергетического плутония). Эти данные не включают запасы плутония, который может быть извлечен из ядерного топлива, нарабатываемого реакторами АЭС, транспортными ядерными установками, а также промышленными реакторами.

В 2008 ряд государств поделился с МАГАТЭ данными по накопленному у них плутонию гражданского назначения. Информационный обмен проходил в соответствии с руководящими документами МАГАТЭ по обращению с плутонием (INFCIRC/549), принятыми в 1998. По состоянию на 31.12.2007, мировое плутониевое хозяйство выглядело следующим образом.

Табл. 66. Необлучённый выделенный плутоний на складах перерабатывающих заводов (масса плутония - в килограммах).

Страна	На 31.12.2007	На 31.12.2006
Бельгия	0	0
Великобритания	103800	102900
Германия	0	0
Россия	43600	41100
США	0	0
Франция	49500	48600
Япония	3400	1600

Табл. 67. Необлучённый выделенный плутоний, находящийся в процессе переработки или фабрикации.

Страна	На 31.12.2007	На 31.12.2006
Бельгия	0	300
Великобритания	1300	1200
Германия	0	0
Россия	0	0
США	<50	<50
Франция	9700	12700
Япония	3700	3500

Табл. 68. Необлучённый плутоний, содержащийся в МОХ-топливе или иных видах топливных сборок.

Страна	На 31.12.2007	На 31.12.2006
Бельгия	1400	300
Великобритания	1900	1900
Германия	5500	10400
Россия	300	300
США	4600	4600
Франция	22100	19600
Япония	1200	1200

Примечание: хранящийся в Бельгии плутоний принадлежит другим государствам.

Табл. 69. Необлучённый плутоний в формах, не описанных выше

Страна	На 31.12.2007	На 31.12.2006
Бельгия	0	0
Великобритания	1000	1000
Германия	0	0
Россия	1000	1000
США	49300	40300
Франция	900	1200
Япония	400	400

Примечание: из общего количества 108 тонн плутония, перечисленных для Великобритании в таблицах выше, 26,8 тонны принадлежали 31.12.2007 другим государствам, но хранились на территории Соединённого Королевства.

Примечание: из общего количества 44,9 тонн плутония, перечисленных для России в таблицах выше, 300 грамм принадлежали 31.12.2007 другим государствам, но хранились на территории России.

Табл. 70. Плутоний во всех видах, хранящийся за рубежом

Страна	На 31.12.2007	На 31.12.2006
Бельгия	0	0
Великобритания	900	900
Германия	0	0
Россия	0,6	0,6
США	0	0
Франция	<50	<50
Япония	25200	25300

Примечание: Германия не раскрывает данные по количеству своего плутония, находящегося за рубежом.

Примечание: для Японии приводятся данные по делящимся изотопам плутония.

Табл. 71. Оценочное количество плутония в ОЯТ на реакторных площадках.

Страна	На 31.12.2007	На 31.12.2006
Бельгия	31000	28000
Великобритания	6000	6000
Германия	78400	67100
Россия	66000	63000
США	480000	459000
Франция	95300	94600
Япония	112000	108000

Табл. 72. Оценочное количество плутония в ОЯТ на перерабатывающих заводах.

Страна	На 31.12.2007	На 31.12.2006
Бельгия	0	0
Великобритания	29000	28000
Германия	0	0
Россия	3000	4000
США	0	0
Франция	116800	110900
Япония	19000	18000

Табл. 73. Оценочное количество плутония в ОЯТ, хранящихся в других местах

Страна	На 31.12.2007	На 31.12.2006
Бельгия	0	0
Великобритания	<500	<500
Германия	6600	8000
Россия	42000	37000
США	12000	12000
Франция	6600	6600
Япония	<500	<500

ИТОГО

Страна	На 31.12.2007	На 31.12.2006
Бельгия	32400	28600
Великобритания	144 400	142400
Германия	90500	85500
Россия	155900,6	146400,6
США	545950	515950
Франция	300950	294250
Япония	165400	158500

Всего по состоянию на 31.12. 2007 у семи государств - Бельгии, Великобритании, Германии, России, США, Франции и Японии - в различных формах имелось 1435,5 т плутония. По состоянию на 31.12.2006 данная семёрка владела 1371,6 т плутония. За год количество гражданского плутония в шести странах возросло на 63,9 т. Плутоний содержится в ядерных зарядах, находящихся на боевом дежурстве, в виде заготовок к оружию, в виде выделенного энергетического плутония, в отработанных ТВЭЛах, хранящихся при АЭС, в виде остеклованных отходов, и в виде радиоактивных пульп, образовавшихся при выполнении оборонных программ. (Только на объектах Росатома хранятся десятки тысяч кубометров радиоактивных пульп, содержащих 1,5 тонны оружейного плутония).

Табл. 74. Топливные ресурсы при повторном использовании ОЯТ реакторов различного типа

Тип реактора	Полезные компоненты	Компоненты, требующие трансмутации	Сырьевые материалы (для реакторов БН)
Российские реакторы			
ВВЭР (выгорание менее 50 МВт•сут/т)	U, Pu	Np, Am, Cm	
ВВЭР (выгорание более 50 МВт•сут/т)	Pu	Np, Am, Cm	U
РБМК	Pu	Np, Am, Cm	U, Pu
БН-600	U, Pu	Np, Am, Cm	U
ИР, реакторы АПЛ, ледоколов, АМБ	U, Pu	Np, Am, Cm	
Иностранные реакторы			
LWR (PWR, BWR)	U, Pu	Np, Am, Cm	U
CANDU	Pu	Np, Am, Cm	U, Pu

13.5 Соглашение Россия-США по оружейному плутонию

В то время как обращение с высокообогащенным ураном, выделяемым при демонтаже, не составляет больших трудностей – этот материал перерабатывают и используют в качестве топлива для АЭС, пути обращения с плутонием, период полураспада которого составляет 24 тыс. лет и который является высокотоксичным материалом, до сих пор не определены.

В 1995 Б.Клинтон объявил о решении изъять из ядерных арсеналов США 200 т делящихся материалов. Б.Н.Ельцин со стороны России в ответ на это обещал постепенно вывести из военных программ 500 т высокообогащенного урана и до 50 т плутония. 1.09.2000 было заключено соглашение между вице-президентом США А.Гором и премьер-министром России М.М.Касьяновым, предусматривающее, что каждая сторона примет все меры для сокращения военных запасов плутония не менее чем на 34 т начиная с 2007.

Согласно соглашению Россия - США (соглашение Гора – Касьянова) каждая сторона сокращает 34 т излишков оружейного плутония, что Россия намеривалась выполнить посредством перевода плутония в МОХ-топливо и использовать его в реакторах, а США - применять как МОХ-метод, так и метод захоронения. Каждая сторона должна ликвидировать по крайней мере 2 т плутония в год. Межправительственное соглашение определяет уровень сжигания в минимум 20 ГВт·сут/т, а уровень радиации - в 13 в/ч на расстоянии одного метра от отработанного топлива спустя 30 лет после обработки топлива в реакторе.

Табл. 75. Количество и методы утилизации плутония в рамках соглашения Гор-Касьянов.

А) Для Российской Федерации:

Количество (тонны)	Форма	Способ утилизации
25	Питы и металл в чистом виде	Облучение
9	Оксид	Облучение

Б) Для Соединенных Штатов Америки:

Количество (тонны)	Форма	Способ утилизации
25	Питы и металл в чистом виде	Облучение
0,57	Оксид	Облучение
2,7	Смешанный металл	Иммобилизация
5,73	Оксид	Иммобилизация

Таким образом, предполагается переработка таких форм плутония, как

1. Питы и металл в чистом виде: плутоний в виде оружейных компонентов или в виде оружейных деталей или извлекаемый из них, а также металлический плутоний, подготовленный для изготовления из него оружейных деталей.
2. Смешанный металл: плутоний легированный одним или несколькими другими элементами в форме однородного металла и нелегированный металлический плутоний не в чистом виде.
3. Оксид: плутоний в форме диоксида плутония.

Правительство США выбрало два способа ликвидации избыточного плутония:

- часть плутония будет использована в качестве топлива в реакторах американских и канадских АЭС (имеются технологические разработки и отвечающие необходимым требованиям безопасности реакторы). Плутоний, переведенный в форму отработанного МОХ-топлива, будет находиться под контролем до окончательного удаления в геологическое хранилище;
- из того плутония, который загрязнен примесями и не будет использован в топливе АЭС, предложено по специальной технологии изготовить керамические "шайбы", которые будут упакованы в стальной контейнер, залиты расплавом радиоактивного стекла и направлены на хранение и последующее захоронение (требуется доработка технологии - создание подземного могильника).

Для России энергетическое использование высвобождаемого оружейного плутония предполагает решение нескольких задач:

- создание производства ядерного топлива на основе оружейного плутония. Наиболее освоенным в настоящее время является смешанное оксидное уран-плутониевое топливо (МОХ-топливо). Его производство включает этап конверсии металлического оружейного плутония (деталей и узлов ядерных боеприпасов) в двуокись плутония необходимого качества и изготовление ТВЭЛов и ТВС из порошков диоксидов плутония и обедненного урана;
- модернизацию российских АЭС для использования в них МОХ-топлива;
- последующее контролируемое хранение облученного в реакторах МОХ-топлива, содержащего значительное остаточное количество плутония, утратившего после облучения оружейное качество;
- работы для создания демонстрационной и промышленной установок конверсии металлического оружейного плутония в оксид, пригодный для изготовления уран-плутониевого топлива для российских АЭС. Решаются задачи по очистке плутония от легирующих и радиогенных примесей, получению оксида плутония керамического качества и заданного изотопного состава, а также по утилизации отходов.

Прогресс в переговорах по сокращению стратегических вооружений может привести к тому, что ещё большее количество оружейного плутония станет лишним, и не только в Америке и России. Так, Великобритания уже заявила, что из её заметно меньших ядерных арсеналов 4.1 т плутония является излишком.

13.6 Обращение с плутонием

Проблемы использования плутония в первую очередь связаны с заключительной стадией топливного цикла.

Страны - обладатели ядерных реакторов в отношении обращения с ОЯТ делятся на две неравные группы. Большинство из них (в том числе США, Канада, Швеция) являются приверженцами разомкнутого (открытого) цикла, который характеризуется тем, что ОЯТ считается высокоактивными радиоактивными

отходами, которые подлежат захоронению в глубоких подземных могильниках. При этом они полагают, что через длительный промежуток времени, измеряемый многими десятилетиями, по мере старения отработанного топлива, значительного снижения радиоактивности и появления новых технологий его утилизации, станет целесообразной его переработка. (Сейчас ещё ни одного могильника для ОЯТ не построено). Однако технические проблемы представляются вполне преодолимыми, и вопрос лишь во времени и наличии необходимых средств.

Другие страны (в частности, Россия, Франция, Япония, Бельгия, Великобритания, Индия) сделали ставку на переработку топлива с целью выделения и дальнейшего использования невыгоревшего урана, наработанного плутония, других весьма ценных материалов, т.е. на замкнутый топливный цикл. Радиохимическая переработка ОЯТ требует использования технологий высокого уровня и в настоящее время только Россия, Франция, Великобритания, Япония, Индия проводят эту операцию и лишь три первые страны принимают ОЯТ других стран на переработку. На захоронение направляются только отвержденные отходы, причём объём высокоактивных отходов (и соответственно затраты на их дорогостоящее глубокое захоронение) оказывается существенно меньше, чем в случае непереработанного топлива. И, наконец, ряд стран (в том числе Германия, Корея и др.) заняли выжидательную позицию - отложенный топливный цикл. Действительно, топливо после выгрузки из реактора можно несколько десятилетий хранить либо в заполненных водой, либо в сухих хранилищах, отложив решение его судьбы «на потом». Это означает не вполне корректное решение переложить существующую проблему на плечи наших детей и внуков.

Возможны три основных варианта обращения с плутонием. После промежуточного непродолжительного хранения ядерного материала можно:

- продолжать хранить плутоний (в той или иной форме) неопределённо долго;
- сделать ядерный материал труднодоступным для какого-либо дальнейшего, и, прежде всего, военного, использования, т.е. обеспечить необратимость решений о ядерном разоружении и устранить возможность несанкционированного распространения плутония. Эта задача может быть решена путем иммобилизации плутония (денатурирование, т.е. превращение оружейного плутония из металла в оксид (соединение, непригодное для использования в ядерной взрывчатке), смешением с радиоактивными добавками (γ -излучателями типа ^{137}Cs или высокоактивными отходами), исключая возможность скрытного перемещения этого материала), застекловывания и последующего надежного хранения в глубоких могильниках или на дне океанов.
- уничтожить плутоний как элемент (возможно сжигание избыточного оружейного плутония в ядерных реакторах, что также предполагает его предварительное денатурирование) или полностью удалить его из среды обитания человека (использовать в ядерных реакторах с постоянной переработкой топлива либо, например, отправить в космическое пространство).

(Самый разумный вариант - использование плутония в ядерном топливном цикле для расширения (во многие сотни раз) сырьевой базы атомной энергетики и его специальную наработку для этих целей мы здесь пока не рассматриваем.)

Наиболее реальными и приемлемыми являются два способа ликвидации плутония:

- использовать его в качестве топлива ядерных реакторов (есть отработанная технология, имеются лицензированные реакторы);
- остекловать плутоний вместе с высокоактивными отходами и направить на окончательное захоронение (требуются доработка технологии и создание подземных могильников). Такие способы уничтожения, как отправка плутония в космос, растворение в воде морей и океанов до безопасной концентрации и другие варианты ликвидации, а также неопределённо долгое хранение признаны менее перспективными или неприемлемыми.

Универсального, быстрого и дешёвого способа использования как энергетического, так и оружейного плутония пока нет. Но нет и острой необходимости в принятии поспешных решений, особенно по «закапыванию» столь дорогостоящего и перспективного материала.

Табл. 76. Плутоний, предполагаемый к использованию и уничтожению.

Тип	Состав	Происхождение	Использование
Пригодный для использования в реакторах	55-60% Pu-239, более 19% Pu-240, примерно 30% нерасщепляющихся изотопов	Содержится в количестве, примерно, 1% в составе отработанного ядерного топлива в обычных гражданских реакторах	Как составная часть (5-7%) смешанного оксидного топлива (MOX-топливо) для обычных реакторов. Как топливо для реакторов на быстрых нейтронах.
Оружейный	Pu-239 с содержанием менее 7% Pu-240	Производится на специальных реакторах военного назначения.	Для создания ядерного оружия. Может перерабатываться в топливо для реакторов на быстрых нейтронах или в MOX-топливо

Итак, сегодня рассматривается два способа избавления от запасов плутония. Первый - производство на основе плутония топлива и сжигание его в обычных реакторах на атомных электростанциях. Второй - захоронение. США склоняется к захоронению плутония в глубоких геологических формациях в остеклованном виде, смешанного с высокоактивными отходами; Россия рассматривает плутоний, как энергетический материал, который можно использовать в качестве топлива для АЭС. При этом наиболее приемлемым считается смешанное урано-плутониевое топливо, МОКС-топливо, представляющее собой смесь оксидов урана и плутония. Вторичное плутониевое топливо для тепловых реакторов - это обычно смесь оксидов урана и плутония, содержащая 5% энергетического плутония, смешанного (с высокой степенью однородности) с 95% природного или обеднённого урана (изотопный состав и содержание ^{235}U в них различны). Для быстрых реакторов состав уран-плутониевого топлива иной: обычно плутония в таком топливе 20- 30%, остальное - уран.

Сторонники плутония как ресурса утверждают, что, хотя он сегодня и имеет ряд минусов с точки зрения рынка, не использовать вообще его энергетический потенциал нецелесообразно и даже безответственно. Ведь, как и уран, плутоний способен стать ограничителем цен на исчерпаемые энергоносители и, плюс к этому, в отличие от урана может обеспечить нас практически неистощимым и возобновляемым источником энергии.

Согласно французской точки зрения, МОХ - готовая промышленная технология, дающая надежную стратегию безопасного уничтожения запасов очищенного плутония.

Если часть уранового топлива в реакторе на тепловых нейтронах заменить на МОХ, т.е. уменьшить нагрузку по ^{235}U , можно добиться примерно равного количества плутония в загружаемом и выгружаемом материале. А реактор на быстрых нейтронах (например, российский реактор с натриевым теплоносителем БН-800) способен к полному сжиганию значительного количества плутония любого качества, причем содержание его в топливе может быть заметно больше, чем при работе на тепловых нейтронах. Сегодня разрабатываются новые виды ядерных топлив (например, карбидное, нитридное, с инертной матрицей), допускающие еще более высокие концентрации плутония, чем в МОХ-топливе.

Другое направление – постоянное хранение (захоронение) в геологических структурах (с перспективами добычи его будущими поколениями в этих плутониевых шахтах. Возможна также консервация плутония с соблюдением всех мер безопасности и хранение его в пределах досягаемости, чтобы в будущем, когда технологически смогут обращаться с ним без риска, наши потомки воспользовались его потенциальной энергией. В ближайшие годы консервация в странах, противящихся переводу реакторов на использование МОХ-топлива, и в случаях, когда включенные в плутоний загрязнения не позволят использовать его для производства МОХ-топлива. Метод консервации в лучшей степени обеспечивает геологическую изоляцию и предотвращает утечку в грунтовые воды, чем использование МОХ-топлива. Однако, уже на первом этапе программа консервации излишков оружейного плутония в рамках концепции «банка в канистре» столкнулась с проблемой обеспечения цезием в достаточном количестве - для устройства радиационного барьера.

Американская концепция «банка в канистре» (“can-in-canister”) предполагает для предотвращения несанкционированного доступа и извлечения плутония заливать плутониевую керамику радиоактивным стеклом, содержащим мощный γ -излучатель ^{137}Cs . Таким образом, создается «непроходимый» радиационный барьер на пути к плутонию, такой же эффективный, какой создают продукты деления в облученном МОХ-топливе. Однако залитый стеклом плутоний сохраняет свой исходный оружейный изотопный состав, в то время как в МОХ-топливе, прошедшем через реактор, он теряет «оружейное качество».

В настоящее время США поддерживают оба решения: для ликвидации излишков оружейного плутония решено одновременно использовать обе технологии - МОХ и консервацию. Это позволит раньше начать ликвидацию плутония и застрахует от возможных трудностей реализации одной программы. 26 т плутония (из своих 34 по соглашению Гора - Касьянова) США намереваются обратить в МОХ-топливо, оставшиеся 8 т законсервировать.

Надо отметить, что программы утилизации плутония, по сути, идентичные в России и в США, существенно отличаются в цене - 1,72 и 4,65 миллиарда долларов соответственно.

Не останавливаясь на заявленных 68 т, США и Россия намереваются изыскивать любые пути, чтобы ликвидировать как можно больше излишков плутония, включая использование российского МОХ-топлива за пределами страны. Анализируется перспектива сжигания российского военного плутония в канадских реакторах CANDU. В будущем в России могли бы быть построены новые, более совершенные реакторы, позволяющие утилизировать плутоний. Совместные усилия Министерства по атомной энергии (Россия) и компаний “General Atomics” (США), “Framatome” (Франция) и “Fuji Electric” (Япония) направлены на разработку прототипного реактора с газовым теплоносителем, который обладал бы высокой пропускной способностью по плутонию.

13.7 Концепция России по обращению с плутонием

В силу чрезвычайной важности проблемы обращения с плутонием, особенно с оружейным плутонием, в 1998 была разработана «Концепция Российской Федерации по обращению с плутонием, высвобождаемым в ходе ядерного разоружения». Основные положения «Концепции...» сводятся к следующему: «Национальная долгосрочная стратегия обращения с делящимися материалами, высвобождаемыми в ходе ядерного разоружения, состоит в эффективном использовании их энергетического потенциала путем развития соответствующих технологий и производств в атомно-энергетическом комплексе России при соблюдении международных норм безопасности и нераспространения».

Россия собирается организовать производство МОХ-топлива на ПО «Маяк» или в Железногорске (чтобы гарантировать нераспространение ядерного горючего, оружейный плутоний следует сжигать в ядерных реакторах, расположенных на площадках военных заводов). Росэнергоатом будет использовать МОХ-топливо на блоках ВВЭР-1000 в Балаково и на блоках Калининской атомной станции. Другим потребителем МОХ-топлива станет уже действующий российский реактор на быстрых нейтронах БН-600. На то чтобы наладить промышленный выпуск МОХ-топлива для российских программ, направлены исследовательские работы во многих странах. Они включают адаптацию европейского МОХ-опыта к российским топливным разработкам, оценку возможности промышленного производства топлива в России, параллельные исследования во Франции и в Германии, производство опытных образцов топлива. При этом рассматриваются три канала утилизации плутония: в канальных реакторах (типа CANDU), в водо-водяных корпусных реакторах (типа ВВЭР) и в быстрых реакторах (типа БН).

Принимая в качестве допущения, что 4 тонны оружейного плутония утилизируются в России, а остальные 30 используются при изготовлении МОХ-топлива для зарубежных (в том числе европейских) реакторов типа LWR, общее производство составит ~750 тонн "свежего" МОХ-топлива для зарубежных АЭС. Исходя из существующих рыночных условий, цена МОХ-топлива принята равной цене стандартного уранового топлива (~1100 долл/кг ТМ). Наиболее экономически привлекательной является реализация схемы "лизинга МОХ" с возвратом облученного МОХ-топлива в Россию для безопасного хранения.

Решение проблемы предупреждения несанкционированного вовлечения гражданских делящихся материалов в производство ядерных взрывных устройств возможно в рамках создания ядерно-энергетических плутониевых центров. То есть размещение объектов радиохимической переработки, производящих «опасные» соединения плутония, ядерных реакторов и других установок, на которых эти материалы используются, в пределах одной производственной площадки типа площадки ПО «МАЯК». При этом можно обеспечить надежную защиту от хищений и диверсий и организовать действенный международный контроль. Здесь возможна реализация концепции замкнутого топливного цикла с утилизацией плутония, при которой не только увеличиваются национальные энергетические ресурсы, но и в перспективе снижается радиотоксичность долгоживущих ядерных отходов.

Начало работ в России по использованию плутония в качестве ядерного топлива относится ко второй половине пятидесятых годов. В 1957 для импульсного реактора ИБР-30 была изготовлена зона из металлического топлива - сплава плутония. В 1959-1965 изготовлено топливо в виде диоксида плутония для реакторов БР-5 и ИБР-2. В исследовательском реакторе БОР-60 испытано большое количество ТВЭЛов, изготовленных по разным технологиям с использованием плутония разного изотопного состава. Многие годы этот реактор работает, рециркулируя собственный плутоний. Положительные результаты испытаний МОХ топлива позволили перейти к применению этого топлива в опытно-промышленных реакторах БН-350 и БН-600, использующих с момента их пуска в качестве основного топлива - обогащенный уран. Для целей экспериментального обоснования технологии утилизации плутония в быстрых реакторах на ПО "МАЯК" была создана опытно-промышленная установка ПАКЕТ, позволяющая изготавливать для этих реакторов до 10 ТВС с плутониевым топливом в год. В реакторе БН-350 прошли реакторные испытания с последующими исследованиями и химической переработкой, опытные ТВС со смешанным оксидным топливом (350 кг плутония оружейного состава).

Начало реализации замкнутого цикла атомной энергетики в России было положено вводом в эксплуатацию регенерационного завода РТ-1 (1976, ПО "МАЯК"). Завод РТ-1 - производство многоцелевого назначения, обеспечивающее регенерацию отработавшего топлива реакторов ВВЭР-440, быстрых реакторов-конвертеров БН-350 и БН-600, транспортных установок ледоколов и подводных лодок, исследовательских реакторов и иных энергетических установок. Мощность завода по основной категории топлива - ВВЭР-440 - составляет 400 т/год, что позволяет обрабатывать топливо не только российских АЭС, но и зарубежных реакторов этого типа. К настоящему времени на заводе переработано около 3000 т отработавшего топлива. С 1978 осуществляется рецикл регенерированного урана (с кондиционированием по содержанию изотопа ^{235}U методом смешивания) в реакторы БН-350, БН-600, несколько позднее - в РБМК, а в последнее время - в реакторы ВВЭР-1000. В России уже сегодня топливный цикл является замкнутым, хотя пока только по урану

для реакторов ВВЭР-440 и БН. Безусловно, что без одновременного использования урана и плутония, замкнутый цикл экономически и экологически не оправдан.

В результате переработки топлива наряду с обогащенным ураном, основным продуктом деятельности военного завода, происходит выделение и реакторного плутония. При максимальной загрузке такого плутония на заводе РТ-1 производится до 2,6 т/год. В последние годы масштабы производства этого плутония снизились до 0,6 т/год. К настоящему времени на ПО "МАЯК" накоплено 30 т выделенного реакторного плутония. Этот плутоний надежно хранится в виде диоксида для последующего его использования в реакторах на быстрых нейтронах. Основная проблема вынужденного длительного хранения реакторного плутония связывается с распадом коротко живущего делящегося изотопа ^{241}Pu , начальная доля которого в выгружаемом плутонии 10%, в особо неприятный с экологической точки зрения изотоп ^{241}Am .

Накопление обозначенных объемов выделенного плутония на ПО "МАЯК", планируемые значительные масштабы выделения плутония в будущем на заводе РТ-2 до 10 т Pu/год и ожидаемое высвобождение до 100 т оружейного плутония обостряют проблему ускорения развития быстрых реакторов как с точки зрения энергетики и экономики, так и с учетом проблемы нераспространения и безопасности утилизации плутония.

Необходимость организации временного хранения высвобождаемого оружейного плутония в настоящее время. Вместе с тем очевидно, что такое хранение в силу экономических, экологических и политических соображений не должно быть чрезмерно долгим. Этим критериям удовлетворяет вариант утилизации свободного плутония на базе ядерного центра на ПО "МАЯК", включающего в себя помимо действующего завода по химпереработке уранового топлива РТ-1, также завод по изготовлению смешанного уран-плутониевого топлива для быстрых реакторов (Комплекс-300) и АЭС с тремя блоками энергетических реакторов на быстрых нейтронах БН-800. Разработанный проект реактора БН-800 характеризуется коэффициентом воспроизводства плутония $=1$, т. е. предполагалось, что эти реакторы будут использовать плутоний из тепловых реакторов только в качестве своей стартовой загрузки, переходя в последующем на собственный плутоний (БН-800, сооружаемый на Южно-Уральской АЭС, рассчитан на начальную загрузку 2,3 т плутония и 1,6 т для ежегодной подпитки).

В рамках создаваемого на ПО МАЯК ядерного центра, с учетом строящегося ещё одного реактора БН-800 на Белоярской площадке, можно решить проблему не только накапливаемого на РТ-1 свободного плутония, но и всего высвобождаемого оружейного плутония. Для этого достаточно будет отложить химическую переработку отработавшего топлива реакторов БН-800 до момента, когда значительная часть уже выделенного энергетического и высвобождаемого оружейного плутония будет обезврежена, т.е. переведена в форму отработавшего топлива.

Решение проблемы нераспространения делящихся материалов в рамках базовой концепции достигается ограничением района перемещения выделенного энергетического и оружейного плутония в рамках режимной зоны на ПО МАЯК и барьером в виде наличия в отработавшем топливе радиоактивных осколков деления.

В целях снижения количества плутония в отработавшем топливе и затрат на хранение ОЯТ рассматривается модернизированный вариант реактора БН-800 без зон воспроизводства с $\text{КВ} \sim 0,8$. Годовой расход оружейного плутония на изготовление ТВС для одного реактора БН-800 составляет 1,6 т. При вводе реакторов БН-800 возможно разово использовать (т.е. превратить в форму отработавшего топлива) весь накопленный на ПО "МАЯК" энергетический и высвобождаемый оружейный плутоний в течение первых двух-трех десятилетий нашего века.

В принципе, начальный этап утилизации плутония мог бы строиться и на базе сооружения в рамках оборонных объектов типа ПО "МАЯК", СХК (Томск) или КрГХК (Красноярск) легководных реакторов нового поколения с использованием МОХ-топлива. Однако, для России такое неприемлемо по нескольким причинам.

1) Ни один из тепловых реакторов в России не проектировался с учетом возможности использования МОХ-топлива. Показатели безопасности большинства действующих реакторов ВВЭР даже на урановом топливе не удовлетворяют перспективным требованиям, предъявляемым к показателям реакторов повышенной безопасности нового поколения. Поэтому возможность замены части урановых ТВС во всех действующих ВВЭР на ТВС с МОХ-топливом вызывает сомнения. При ограничении доли ТВС с МОХ-топливом в реакторе до 1/3 загрузки активной зоны (как, например, в Западной Европе) строительство реакторов типа ВВЭР вместо БН-800 (3 блока Южно-Уральской АЭС) может обеспечить годовое потребление оружейного плутония на уровне примерно 1 тонны. Т. е. на площадке ПО "МАЯК" для решения задачи утилизации накопленного и высвобождающегося плутония (даже в открытом цикле) вместо трех БН-800 пришлось бы построить 15 блоков легководных реакторов, что практически невозможно.

2) Присутствие в ОЯТ долгоживущих изотопов плутония, америция, нептуния и кюрия усложняет технологию рецикла МОХ топлива и решение проблемы долгосрочного захоронения. Во многом эти

проблемы связываются с накоплением в отработавшем топливе ^{241}Pu . Удельная радиотоксичность его в 40 раз выше, чем радиотоксичность основного изотопа ^{239}Pu . При хранении ^{241}Pu превращается в еще более токсичный ^{241}Am ($T=433$ года). Этот изотоп определяет основной вклад в радиотоксичность трансурановых элементов в ОЯТ после распада короткоживущих продуктов деления. При работе легководных реакторов на урановом топливе из общей массы нарабатываемого энергетического плутония порядка 250 кг/ГВт(э)-год 30 кг составляет изотоп ^{241}Pu . Утилизация оружейного плутония с использованием тепловых реакторов увеличивает годовую наработку ^{241}Pu в три раза по сравнению с его наработкой в ВВЭР на урановом топливе. В условиях длительного хранения ОЯТ топлива значительная часть ^{241}Pu превратится в ^{241}Am , затруднив дальнейшее использование плутония

Утилизация оружейного плутония с использованием ВВЭР приведет к увеличению в несколько раз массы малых актинидов в сравнении с ВВЭР на уране. В результате "выжигания" основного изотопа ^{239}Pu при утилизации оружейного плутония в ВВЭР накопятся нуклиды с радиотоксичностью, превышающей в три раза радиотоксичность трансурановых элементов, накапливаемых при работе ВВЭР такой же мощности, но на уране. Иная картина складывается при утилизации оружейного плутония в реакторах БН. Радиотоксичность утилизированного плутония здесь практически совпадает с радиотоксичностью первоначального плутония.

4) Вопрос об использовании плутония в тепловых реакторах во многих странах связывается с относительной дороговизной быстрых реакторов. И первый энергетический быстрый реактор БН-600 производит электроэнергию на 40% дороже, чем реакторы ВВЭР-1000. Однако, опыт БН-600 учтён при разработке проекта БН-800. Удельная металлоемкость этого реактора составляет 80% аналогичного показателя БН-600. Улучшение экономики топливного цикла БН-800 определяется переходом с неэффективного для быстрых реакторов уранового топлива на МОХ топливо и увеличением в последующем выгорания топлива. После аварий на АЭС требования безопасности удорожили тепловые реакторы и по цене они приблизились к быстрым.

Использование плутония в тепловых реакторах - это вынужденное решение, и это использование ограничивается несколькими рециклами из-за накапливаемых радиотоксичных младших актинидов. Быстрые реакторы замкнут топливный цикл тепловых реакторов, разрешив проблемы изотопного состава плутония и выжигания младших актинидов. Российская концепция обращения с плутонием (как энергетическим, так и оружейным) основана на постулате замыкания топливного цикла не только на тепловых, но и на быстрых реакторах.

13.8 Временные хранилища плутония

Оружейный плутоний хранится на складах военных заводов под усиленной и надёжной охраной. Он может храниться в трех различных формах. Во-первых, в виде недемонтируемых таблеток (пит), которые представляют собой металлический плутоний, герметично запакованный в оболочку из тугоплавкого металла. Во-вторых, это может быть плутоний в металлической форме. В-третьих, в виде оксида. В виде пит, плутоний может храниться длительное время, хотя при этом не исключаются коррозия таблеток и нарушение герметичности металлической оболочки. Хранение металлического плутония может привести к самовозгоранию. Хранение в виде оксида относительно безопасно, но требует дополнительных затрат по переводу металлического плутония в оксид. Сразу после демонтажа боеголовки плутоний в виде пит поступает в хранилище предприятия по производству и демонтажу боеголовок. По мере заполнения хранилища плутоний должен передаваться в специально оборудованное долгосрочное хранилище.

Гражданский плутоний довольно длительное время (10-20 лет) находится в отработанных ТВЭЛах в водных хранилищах АЭС, а затем перемещается в хранилища заводов по производству уран-плутониевого топлива, там же будет храниться и готовое МОХ топливо Росатом не заинтересован в строительстве долговременных хранилищ плутония, предлагая хранение в форме, допускающей быстрое его использование в качестве топлива для АЭС.

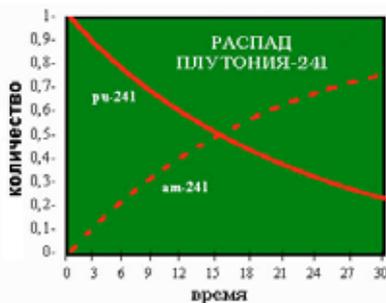


Рис. 86. Распад ^{241}Pu и накопление ^{241}Am .

Поскольку реакторный плутоний содержит большое количество ^{241}Pu , чем дольше он хранится, тем выше доза радиации, которую получает работающий с ним персонал. Когда для производства МОХ-топлива используется плутоний, выделенный из отработанного топлива легководных реакторов, более старые партии плутония вызывают более высокие дозы облучения персонала предприятий по производству МОХ-топлива. Старые предприятия по производству МОХ-топлива сконструированы таким образом, что они могут использовать реакторный плутоний, который хранился после репроцессинга не более двух с половиной лет (это позволяет избежать чрезмерных

концентраций изотопов америция, содержащихся в отработанном топливе). Новые МОХ-предприятия способны работать с реакторным плутонием со сроком хранения три года. Поэтому Япония и Россия, не использующие реакторный плутоний, но выделяющие его и хранящие в течение многих лет, впустую тратят значительные средства, поскольку для избавления от накапливающегося ^{241}Am им придется прибегнуть к повторной переработке.

Присутствие в отработавшем топливе долгоживущих плутония, америция, нептуния и кюрия существенным образом усложняет технологию рецикла смешанного топлива и решение проблемы долгосрочного захоронения отходов. Эти проблемы связаны с накоплением в отработавшем топливе ^{241}Pu , удельная радиотоксичность которого в 40 раз выше радиотоксичности основного изотопа ^{239}Pu . При хранении ^{239}Pu превращается в еще более токсичный ^{241}Am с периодом полураспада 433 года, вносящий основной вклад в радиотоксичность трансурановых элементов отработавшего топлива после распада короткоживущих продуктов деления. При работе легководных реакторов на урановом топливе из общей массы нарабатываемого плутония - 250 кг/(ГВт(эл) о год) 30 кг составляет ^{241}Pu . Утилизация оружейного плутония в тепловых реакторах увеличивает его годовую наработку в 3 раза по сравнению с наработкой в ВВЭР на урановом топливе. В условиях длительного хранения ОЯТ значительная часть ^{241}Pu превращается в ^{241}Am , что затрудняет дальнейшее использование плутония и захоронение отходов. Помимо нежелательного накопления ^{241}Pu утилизация оружейного плутония в ВВЭР приводит к увеличению в несколько раз массы Am, Np и Cm по сравнению с ВВЭР на уране. В результате выжигания основного изотопа ^{239}Pu при утилизации оружейного плутония в ВВЭР накопится нуклидов общей радиотоксичностью, превышающей в 3 раза радиотоксичность трансурановых элементов, накапливаемых при работе ВВЭР такой же мощности, но на уране. Иная картина складывается при утилизации оружейного плутония в быстрых реакторах. Радиотоксичность утилизированного плутония здесь почти совпадает с радиотоксичностью первоначального плутония.

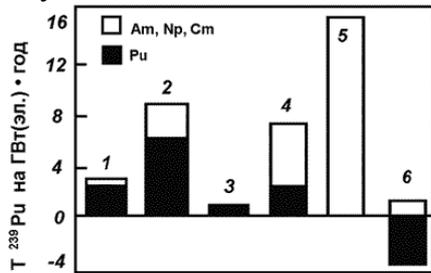


Рис. 87. Изменение радиотоксичности трансурановых элементов за первый цикл утилизации оружейного и энергетического плутония в ВВЭР на урановом топливе (1), оружейном плутонии (2), 1/3 загрузки энергетического плутония (4), энергетическом плутонии (5) и быстром реакторе на оружейном (3) и энергетическом плутонии (6).

Характер изменения индекса радиотоксичности показан на Рис. . Для сравнения приведен индекс радиотоксичности годовой выгрузки трансурановых элементов для ВВЭР на урановом топливе. Видно, что наилучший радиозэкологический эффект достигается при утилизации энергетического плутония в быстром реакторе. В этом цикле такой реактор является выжигателем наиболее радиотоксичного изотопа плутония - ^{241}Pu . Поэтому при прочих равных условиях в первую очередь необходимо утилизировать выделенный энергетический плутоний, а затем оружейный.

Табл. 77. Изменение содержания изотопов в реакторном плутонии во времени.

Изотоп	Первоначальный состав	после 2 лет	после 14,4 лет
плутоний -241	1	0,91	0,5
америций-241	0	0,09	0,5

Табл. 77. показывает, каким образом ^{241}Am накапливается в 200 г реакторного плутония, содержащего 1 г ^{241}Pu во время переработки. Период полураспада ^{241}Pu составляет 14,4 года, и в течение каждого периода полураспада половина ^{241}Pu преобразуется в ^{241}Am . Для простоты мы проигнорировали распад самого америция. Кроме того, 28,8 лет слишком незначительный срок по сравнению с $T = 432$ года для америция.

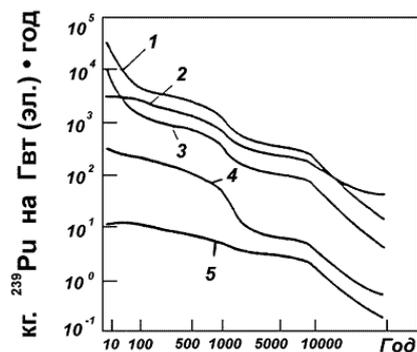


Рис. 88. Изменение радиотоксичности отходов во времени в зависимости от типа топливного цикла (кг ^{239}Pu в расчете на 1 ГВт(эл)•год); 1 - ВВЭР, замкнутый ЯТЦ с 1/3 смешанного уран-плутониевого топлива; 2 - ВВЭР, открытый ЯТЦ; 3 - ВВЭР, замкнутый ЯТЦ со смешанным уран-плутониевым топливом; 4 - БН с плутонием; 5 - БН с плутонием и Np, Am, Cm.

Из анализа Рис. 88 следует, что работа быстрого реактора в режиме рецикла плутония и Am, Np, Cm существенно (в 100 раз и более) сокращает объем и радиотоксичность актиноидов, уходящих в безвозвратные потери.

Отработанное топливо после выгрузки из реактора проходит цикл операций, который начинается с помещения его в специальный водяной бассейн выдержки, находящийся на территории каждой АЭС, в

котором оно должно выдерживаться 5-10 лет для снижения теплоотдачи и радиационного фона. Типичная активная зона коммерческого реактора содержит 80 т топлива, а бассейн - 400 т. Через год количество выделяемого ОЯТ тепла снижается в 200 раз, а радиоактивность - в 10 раз. После выдержки в бассейне ОЯТ можно перемещать в централизованное хранилище или направлять на переработку.

ОЯТ после извлечения из реактора представляет собой высокотехнологичный продукт, 98% которого составляют энергетически ценные диоксиды природных изотопов урана (^{238}U и ^{235}U) и плутоний, нарабатанный в реакторе. В процессе выдержки в бассейне нарастает, практически в линейной пропорции, концентрация весьма опасного изотопа ^{137}Cs . Цезий обладает периодом полураспада 30 лет и вместе со своим короткоживущим продуктом распада ^{137}Ba создают половину активности продуктов деления. В бассейне выдержки содержится суммарная радиоактивность продуктов распада 5 МКи. Поэтому есть угроза выброса в атмосферу радиоактивных веществ в результате аварий в бассейне или преступных действий, способных привести к выкипанию, вытеканию воды в другие водоемы, а также вследствие неисправности системы водоводов или пожара, возникшего при падении в бассейн большого самолета и пробивания его стенки валом авиационной турбины, или кумулятивным зарядом.

С целью предотвращения в топливе явления критичности, топливные сборки помещаются в металлические контейнеры, стенки которых содержат бор, поглощающий нейтроны. При этом установлено, что в случае внезапной потери в бассейне воды, в результате аварии или террористического акта, конвективное охлаждение сборок воздухом будет малоэффективным. Это означает, что свежее ОЯТ может относительно быстро нагреться до температуры, при которой оболочка топлива потеряет герметичность и из неё начнут выделяться летучие продукты деления, включая опасный ^{137}Cs . Возникший пожар может распространиться и на более старое ОЯТ, что приведёт к долговременному загрязнению окружающей местности. Возможна также потеря охладителя в результате атаки террористов.

С целью предотвращения подобных происшествий предлагается предусмотреть ряд превентивных мер: снижение вероятности случайной потери охладителя из бассейна с ОЯТ; повышение защищенности бассейнов от возможной атаки террористов; снижение вероятности возникновения пожара в случае потери охладителя; сокращение запасов ОЯТ в бассейнах.

Бассейны с ОЯТ представляют собой весьма прочные железобетонные сооружения, размещенные внутри охраняемой территории; - конструкция бассейнов создается таким образом, что сам бассейн с ОЯТ находится ниже уровня окружающего грунта, что препятствует вытекке из него воды даже в случае повреждения; - в бассейне находится громадное количество воды, в результате чего при гипотетически возможных авариях и связанных с ними утечкой воды, у оператора имеется большой запас времени для устранения их последствий.

В том случае, если ОЯТ выдерживалось в бассейне 10 лет, оно может быть переведено на содержание в контейнерах сухого хранения. Такие контейнеры не боятся потери охладителя, поскольку они охлаждаются путем естественной конвекции, которая создается теплотой распада отработанного топлива, т.е. их охлаждение является полностью пассивным. Для того, чтобы произошел выброс радиоактивного материала стенка контейнера должна быть пробита снаружи или контейнер должен быть подвергнут сильному нагреву внешним источником до такой степени, что его оболочка разрушится. Для образования большого выброса ОЯТ необходимо произвести одновременное разрушение многих контейнеров, что весьма маловероятно.

13.9 Утилизация оружейного плутония

Утилизация оружейного плутония, имеющая целью ликвидацию его оружейного потенциала, и эффективное использование плутония для получения энергии – существенно разные задачи.

Для исключения или затруднения использования плутония в военных или террористических целях достаточно перевести его в состояние, по составу и форме близкое к состоянию энергетического плутония. Сделать это можно, пропустив оружейный плутоний через легководный энергетический реактор. При этом оружейный (военный) плутоний будет иметь изотопный состав, идентичный реакторному (гражданскому). Однако, при стандартной кампании это требует много времени. Поэтому имеет смысл вести облучение плутониевого топлива не в энергетическом, а в специальном (укороченном) режиме. Сокращение времени облучения ТВС, содержащих оружейный плутоний, до уровня, обеспечивающего необходимую степень денатурации, позволяет повысить пропускную способность современных реакторов при сокращении расхода урановых ТВС, и сохранить остаточный энергетический потенциал денатурированного плутония для его эффективной реализации в реакторах следующих поколений (наряду с накапливаемым в современных реакторах энергетическим плутонием).

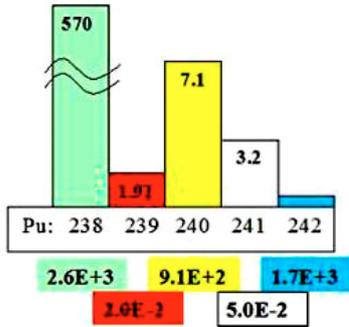
Критерием степени денатурации может служить «стандарт отработанного топлива», одним из показателей которого является относительное содержание изотопа ^{240}Pu , типичное для энергетического плутония. В условиях реактора типа ВВЭР в рамках не более 1/3 загрузки плутониевых ТВС с содержанием плутония 3-4,4% и при их одногодичной кампании возможно увеличение пропускной способности по

крайней мере в 2-3 раза, т.е. с примерно 300 т/год в энергетическом режиме до 600-900 т/год в режиме денатурации. При этом энерговыработка урановых ТВС за счёт недожигания плутония может быть увеличена по крайней мере на 20 %. Поскольку средние сечения взаимодействия нейтронов с изотопами плутония, влияющие на эффективность денатурации, существенно зависят от спектра нейтронов в реакторе, то процесс денатурации более эффективен в условиях, характерных для реакторов типа РБМК.

Возможности решения проблемы путем только технического контроля ограничены. Известная позиция, что полное решение проблемы - это прекращение и запрещение радиохимической переработки отработавшего топлива и направление его на захоронение - при комплексном рассмотрении всех вопросов топливного цикла, связанных с использованием ядерного топлива, оказывается неприемлемой с точки зрения

дальних перспектив развития человеческой цивилизации, т. к. приводит практически к безвозвратной потере энергоресурсов, при необходимости надежного и контролируемого хранения этих "отходов" в течение сотен тысяч лет.

Рис. 89. Энерговыделение при спонтанном делении (Ватт/кг) и интенсивность источника нейтронов (н/г/с) из-за спонтанного деления для различных изотопов плутония.



Другая идея денатурации плутония заключается в увеличении доли ^{238}Pu в топливе за счёт трансмутации младших актининов (т.е. осуществление процесса $^{237}\text{Np}, ^{241}\text{Am} \rightarrow ^{238}\text{Pu}$) и в сжигании высокообогащённого по ^{235}U топлива (т.е. осуществление процесса $^{235}\text{U} (<20\%) \rightarrow ^{236}\text{U} \rightarrow ^{237}\text{Np} \rightarrow ^{238}\text{Pu}$). Такая денатурация важна из-за высокого энерговыделения за счёт α -распада. Кроме того, спонтанное деление ^{238}Pu даёт источник нейтронов большой интенсивности.

Табл. 78. Физико-технические характеристики ядерных реакторов.

Параметр	Тепловые корпусные		Тепловые каналные		Быстрые реакторы	
	ВВЭР-1000	ВВЭР-440	РБМК-1000	CANDU (PHWR)	БН-600	БН-800
Мощность, МВт						
тепловая	3000	1375	3200	2779	1470	2100
электрическая	1000	440	913	881	600	800
Срок службы, лет	30	30	30	30	30	30
КИУМ, %	70	70	70	75	70	70
Масса перегружаемой топливной партии, т	23.4	14.0	44,5/год	119.0	4.3	2.8
Обогащение топлива подпитки, %						
урановый цикл	4.40	3.35	2.40	0.71	21.0	28,6***
плутониевый рецикл*	4.67	3,50**	2,44**	0.89	16.0	22.0
Остаточное обогащение отвалов, %	0.2	0.2	0.2	нет	0.2	0.2
Кампания топлива, лет	3.0	3.0	3.7	1.0	1.0	1.3
Глубина выгорания, ГВт.дней/т	40	29	21	8.33	62	100
Содержание в выгружаемом урановом топливе (справочно), %						
урана-235	1.24	1.20	0.66	0.20	?	?
делящегося Pu	0.82	0.66	0.30	0.26	?	?

* эффективность делящихся изотопов Pu по отношению к урану-235 принята 0,9 и 1,3 в тепловых (ВВЭР, CANDU) и быстрых реакторах (БН) соответственно; разбавителем МОХ-топлива служит отвалный уран с остаточным обогащением 0,2%; содержание плутония в МОХ-топливе CANDU принято, исходя из загрузки 1 тонна плутония на реактор.

** плутониевый цикл ВВЭР-440 и РБМК рассматривается для сравнения с ВВЭР-1000 и CANDU соответственно. *** урановый цикл БН-800 рассматривается для сравнения с плутониевым циклом того же реактора.

13.10 Плутониевое топливо энергетических реакторов

Интерес к сплавам плутония вызван главным образом возможностью использования их как горючего в ядерных реакторах. Такое горючее может быть двух типов: жидкое и твердое. Идея горючего в виде жидкого

плутониевого сплава была предложена еще в 1946. В первых же исследованиях сплавов плутония пытались найти умеренно разбавленные легкоплавкие сплавы, т. е. растворы плутония в легкоплавких металлах, которые не были бы настолько разбавлены, что для достижения сверхкритического размножения нейтронов в реакторе потребовалась бы слишком большая масса сплава. Однако, с большинством металлов, особенно с такими легкоплавкими металлами, как ртуть, галлий, олово, свинец и другие, плутоний образует тугоплавкие соединения, поэтому растворимость его в этих металлах при низких температурах ограничена. Только магний и висмут могут растворять нужные количества плутония при низких температурах. Расплавленный магний растворяет при температуре эвтектики (552°) 15 ат. % плутония, а максимальная растворимость плутония в расплавленном висмуте при 700° 8 ат.%, т. е. более чем вдвое превышает содержание урана при той же температуре.

В качестве жидкого горючего для реактора LAMPRE в Лос-Аламосе предусматривается применение легкоплавких эвтектических сплавов плутония с железом, кобальтом и никелем. Однако, поскольку эти двойные сплавы содержат больше плутония, чем это желательно, были предприняты поиски третьего компонента - разбавителя, который не повышал бы заметно температуру плавления. Им оказался церий. Поэтому в Лос-Аламосе и Лаборатории Маунда в Майамисберге (штат Огайо) были проведены исследования диаграмм состояния тройных систем плутония и церия с кобальтом, никелем или медью. В исследованиях тройных систем с добавками металлов, понижающих температуру плавления (железо, кобальт, никель или медь), было найдено, что сплавы плутоний - церий - медь могут иметь достаточно низкую температуру плавления при не очень высоком содержании плутония, но сплавы плутоний - церий - железо достаточно легкоплавки только тогда, когда содержание плутония в них выше, чем желательно для применения в реакторах.

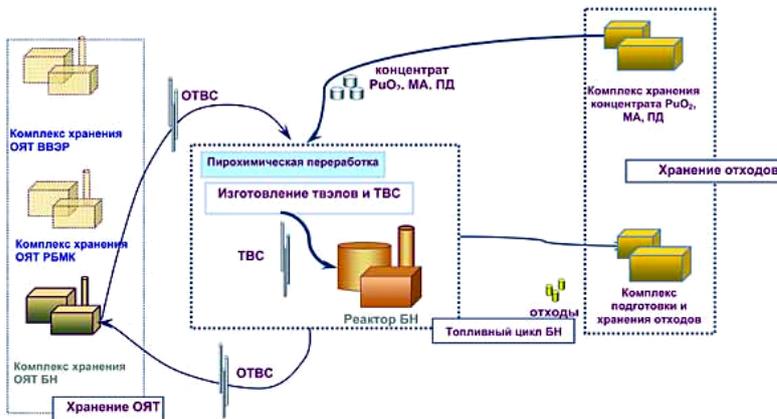


Рис. 90. Обращение с плутонием после переработки ОЯТ реакторов ВВЭР

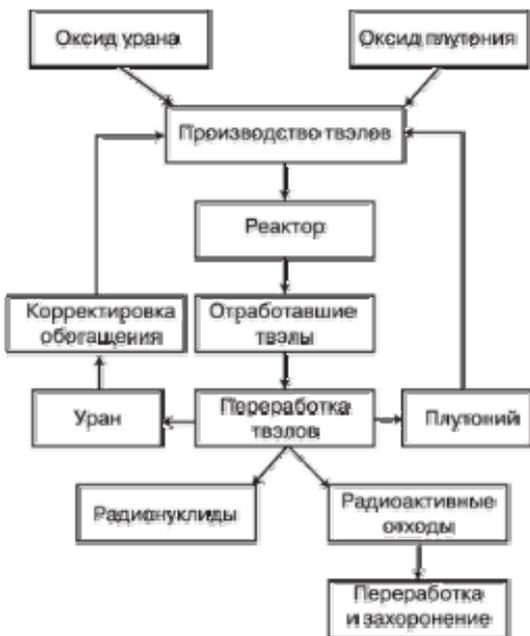


Рис. 91. Схема производства и «сжигания» МОКС-топлива в быстрых реакторах.

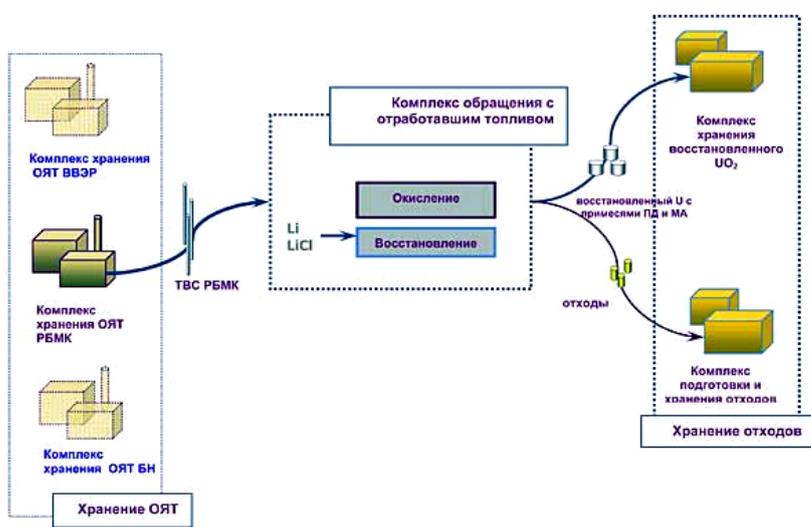


Рис. 92. Сокращение объемов долговременно хранимого ОЯТ.

Некоторые конструкторы реакторов интересовались жидким горючим из тройных сплавов, содержащих в качестве разбавителя уран (вместо церия), плутоний и металл, понижающий температуру плавления. Был исследован ряд тройных сплавов плутония, урана и третьего металла, однако оказалось, что они слишком тугоплавки, и нет такого материала для контейнера, чтобы их можно было поддерживать в нем в расплавленном состоянии. По этой причине тройные сплавы с ураном далее не исследовались. Обычно

считается, что жидкое горючее менее подвержено радиационному повреждению, чем твердое ядерное горючее, и из него проще удалить продукты деления.

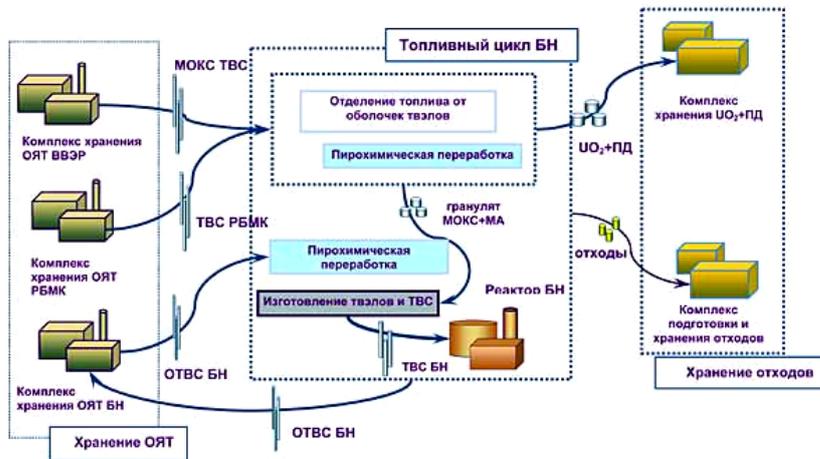


Рис. 93. Замещение части хранимого топлива.

Сплавы, используемые в реакторах как твердое горючее, классифицируются по содержанию плутония на два типа: 1) очень разбавленные и 2) умеренно концентрированные. Фактически в ядерных реакторах используются, за исключением нескольких критических сборок и экспериментальных реакторов малой мощности, только сплавы алюминий-плутоний. Эти сплавы содержат 2-20 вес.% плутония и принадлежат к классу сплавов, очень

разбавленных горючим. Они пригодны для тепловых реакторов, но непригодны для реакторов на быстрых нейтронах, так как из-за малого содержания плутония требуется очень большая критическая масса. В этих сплавах плутоний находится в виде соединения $PuAl_4$, распределенного в матрице из очень чистого алюминия, что придает им хорошую теплопроводность. Сплавы радиационно стойкие. Было достигнуто выгорание 60% плутония с незначительным увеличением твердости и объема (разбуханием). Перспективны сплавы медь-плутоний и железо - плутоний.

В качестве горючего рассматривались и другие разбавленные плутонием сплавы, состоящие из твердых растворов его в уране, тории, α -цирконий и γ -церий (кубическая фаза при комнат-ной температуре). Однако поскольку эти фазы могут растворять более 10 ат.% плутония, правильнее рассмотреть их в категории умеренно концентрированных твердых сплавов. Под «умеренно концентрированными» сплавами подразумеваются сплавы, содержащие 5-50 ат.% плутония. Низшие составы в этой области отвечают однофазным сплавам, которые можно получить, используя металлы, образующие твердые растворы. Сплав, содержащий 15 вес.% плутония в тории, довольно устойчив, а все твердые растворы плутония в α -уране (ромбическая структура) слабо сопротивляются радиационному повреждению. В двойных сплавах при концентрациях плутония более 10 ат.% появляются нежелательные промежуточные фазы, но однофазный сплав циркония с 40 ат.% плутония удерживает δ -фазу (кубической структуры) при комнатной температуре. Сплав высоко устойчив против действия облучения.

При облучении ^{238}U нейтронами образуется ^{239}Pu . Вводя ^{238}U в нейтронный поток реактора, загруженного плутонием, можно осуществить «воспроизводство» нового ^{239}Pu . Поэтому если к горючему, содержащему плутоний, добавить уран, то скорость снижения реактивности уменьшится вследствие воспроизводства нового плутония, замещающего часть сгоревшего. По этим причинам кажется заманчивой идея создания горючего из сплава урана с плутонием. Наибольший интерес представляют сплавы, содержащие 20-40 ат.% плутония. Однако такие сплавы состоят целиком или большей частью из фазы, имеющей такие неблагоприятные свойства, как большая хрупкость, малая прочность, пирофорность, низкая коррозионная стойкость и, наконец, плохая устойчивость против облучения. Было предпринято широкое исследование тройных сплавов урана, плутония и третьего элемента с целью улучшения механических свойств. Наиболее успешно эта цель была достигнута добавками молибдена к урану и плутонию. В опытах с

умеренным выгоранием сплавы уран - плутоний - молибден показали довольно хорошую устойчивость против облучения. Существенным фактором, способствующим превосходной устойчивости к радиационным повреждениям, является изотропная кристаллическая структура кубической объемноцентрированной фазы. Поскольку одним из основных продуктов деления ^{239}Pu является молибден, у металлургов возникла идея стабилизировать фазу посредством сплава уран-плутоний - «фиссиум», где «фиссиум» - смесь продуктов деления, в которых преобладают молибден, рутений и другие элементы, стабилизирующие эту фазу. Такой сплав имеет известные преимущества в отношении работы в реакторе и регенерации горючего. Кроме того, сплавы этого типа имеют лучшую устойчивость против облучения, чем сплавы уран - плутоний – молибден.

К сожалению, исследования в области использования чистого плутония и его сплавов с другими металлами в качестве топлива в реакторах, проводившиеся с 60-х гг. XX в., оказались безуспешными. Основой способа сжигания стал разработанный в конце 50-х годов Бельгийским центром ядерных исследований и компанией “Belgonucleaire” метод производства способной к делению смеси урана и плутония. Метод был назван MIMAS (MIconized MAsTer blend); с 1985. данная компания начала промышленное производство такого топлива. Название MOX (Mixed-OXide fuel) получило топливо, состоящее из диоксидов плутония и ^{238}U . С того момента, как было установлено, что оно может использоваться в обычных реакторах, многие страны стали его производить и более 30 европейских атомных станций перешли с уранового топлива на смешанное. MOX-топливо используется на некоторых АЭС Японии и США.

Есть одно весьма коварное обстоятельство, связанное с МОКС-топливом. Использование его в реакторах приводит лишь к изменению изотопного состава оружейного плутония, однако и гражданский плутоний может быть использован для создания ядерного взрывного устройства.

В качестве одного из возможных видов топлива ядерных реакторов на быстрых нейтронах, способных обеспечить расширенное воспроизводство делящихся материалов, можно использовать смеси расплавленных солей: хлориды урана и плутония в смеси с солями разбавителями, в качестве которых могут быть хлориды лития, натрия, калия, магния, кальция и свинца.

В последнее время повысился интерес к плутониевому топливу типа расплава. Хлоридные смеси вполне пригодны в качестве материалов зоны воспроизводства ядерного горючего. Интерес к топливу в виде солевых расплавов определяется лёгкостью и относительно небольшой стоимостью приготовления, возможностью проведения непрерывной очистки его от продуктов деления и изменения состава смеси в процессе работы реактора и организации теплосъема. Все это подтверждено исследованиями на жидко-солевых реакторах MSRE и MSBR (США). Переработка отработавшего ядерного топлива, которая обеспечивает утилизацию запасов плутония и возврат в топливный цикл невыгоревшего ^{235}U , реальна с использованием электрохимической технологии в расплавах хлоридов щелочных металлов.

Существует технологическая схема процесса переработки облученного оксидного уран-плутониевого топлива и обеспечения его рецикла в реакторах на быстрых нейтронах, включающая: растворение топлива в расплаве хлоридов щелочных металлов хлорированием; очистку расплава от электроположительных продуктов деления (ПД) электролизом; разделение, осадительную кристаллизацию и извлечение из расплава диоксида плутония; доизвлечение урана электролизом; концентрирование ПД осаждением фосфатов. Наилучшие результаты получены с использованием смеси NaCl-KCl и в присутствии в расплаве UCl_4 (до 40%). Процесс исследован и отработан на облученном смешанном топливе реактора БН-350. Предложенный метод принципиально может быть использован для одновременной переработки топлива активной зоны и зоны воспроизводства.

13.11 Сжигание плутония в быстрых реакторах

Главная особенность реакторов на быстрых нейтронах состоит в том, что они открывают возможность использования неделящихся в реакторах на тепловых нейтронах изотопов тяжелых элементов. В топливный цикл могут быть вовлечены запасы ^{238}U и ^{232}Th , которых в природе значительно больше, чем ^{235}U – основного горючего для реакторов на тепловых нейтронах. Может быть использован и «отвалный уран», оставшийся после обогащения ядерного горючего ^{235}U . Реакторы на быстрых нейтронах дают возможность расширенного воспроизводства ядерного горючего. Это значит, что, например, на 100 разделившихся ядер горючего в реакторах на быстрых нейтронах образуется примерно 120–140 новых ядер, способных к делению.

Табл. 79. Основные характеристики быстрых реакторов России.

Реактор	Потребление Pu	Статус работ по обоснованию возможности использования МОКС-топлива
БОР-60 (действующий)	30-50 кг/год	Обосновано, 18-летний опыт эксплуатации
БН-600 (действующий)	60-70 кг/год (18 ТВС) 240 кг/год (гибридная АЗ) 1100 кг/год (100% МОКС)	Обосновано, имеется лицензия Разработка техпроекта Физические расчеты
БН-800 (строящийся)	1650 кг/год (100% МОКС)	Проект, лицензирован на строительство
ВВЭР-1000 (7 действующих и 3 строящихся)	250-280 кг/год (на 1 ВВЭР-1000, 30% МОКС)	НИОКР

Главная особенность использования урано-плутониевого топлива в реакторах на быстрых нейтронах (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. Напомним, что чем дольше работает ядерное топливо в активной зоне реактора типа ВВЭР, тем больше в нём чётных изотопов и тем ниже энергетическая ценность этого плутония для использования в качестве вторичного ядерного топлива. В реакторах на быстрых нейтронах делятся (выгорают) как нечётные, так и чётные изотопы. Поэтому состав плутония в топливе „быстрых“ реакторов относительно стабилен.

На **Рис. 94** представлена схема производства и «сжигания» МОХ-топлива. Утилизация плутония в реакторах на быстрых нейтронах происходит путем «сжигания» его в активной зоне, что превращает реактор из производителя плутония в его потребителя (это вовсе не означает, что потребляется весь плутоний: в отработанном топливе его содержится лишь немного меньше, чем в «свежем»). Концентрация плутония в МОХ-топливе для бридеров существенно выше, чем для легководных реакторов. С точки зрения ядерного распространения одна из проблем, связанных с бридерами, состоит в том, что ядерные материалы, входящие в ядерное топливо, могут быть использованы снова, и это позволит применять данные реакторы для производства большего количества плутония, включая оружейный.

Проектируемый реактор БН-800 сможет полностью работать на МОХ-топливе и способен на утилизацию 50 т плутония в течение 30 лет.

Как уже упоминалось, замкнутый топливный цикл быстрых реакторов позволяет решить ряд концептуальных проблем атомной энергетики. Если говорить о России, то у нас топливные ресурсы реакторов на быстрых нейтронах включают: выделенный ^{239}Pu в смеси с другими изотопами (из ОЯТ ВВЭР-440, 40 тонн), выведенный из оборонных программ плутоний оружейного качества (34 тонны), ^{238}U , накопленный в различных формах и хранящийся, как отвалы (более 100 тысяч тонн), облучённое ядерное топливо, накопленное после выгрузки из реакторов ВВЭР-1000 и РБМК-1000 (к середине века 40 тыс тонн, сейчас 15 тыс тонн). Каждая загрузка (2 т Pu) активной зоны реактора БН-800 при коэффициенте воспроизводства 1,2 даёт 400 кг дополнительного плутония, т.е. 5 перегрузок дают запустить новый реактор. На сегодня ресурс составляет более 70 тонн плутония, пригодного для использования в быстрых реакторах. Поскольку реакторы-размножители позволяют из 38 урана вновь получать плутоний, то ресурсы ^{238}U , обедненного, практически неисчерпаемы. Если реактор-размножитель будет работать с коэффициентом воспроизводства 1,2, то ежегодно он будет выдавать 400 кг нового плутония и после 5 перегрузок накопит плутония на запуск нового реактора. Причём в быстром реакторе можно напрямую использовать облученное топливо из реакторов ВВЭР-1000 и РБМК.

Одним из компонентов облученного топлива, и соответственно радиоактивных отходов, являются минорные актиниды – нептуний, америций, кюрий, которые напрямую не используются как топливо. Сегодня топливо для быстрых реакторов позволяет принять и уничтожить эти компоненты в одном и том же реакторе. В результате заметно снижается радиотоксичность радиоактивных отходов, и сравнительно быстро после выгрузки топлива мы выходим на экологическое равновесие. В этом видится решение экологической проблемы.

Замкнутый топливный цикл быстрых реакторов полезен и с точки зрения защиты от распространения делящихся материалов. Топливо при рецикле в быстрых реакторах может быть очищено не до высокой

степени очистки. Поэтому оно всё время будет находиться в категории облученного ядерного топлива, т. е. в высокорadioактивном состоянии. И это позволяет его контролировать, с одной стороны, а с другой стороны с ним достаточно трудно работать вручную. Важным инженерным барьером является использование дистанционно управляемых автоматических технологий, которые позволяют работать с облученным топливом и с его продуктами только в дистанционных условиях, что создает дополнительный барьер по несанкционированному использованию этих материалов.

В России имеет место пример использования технологий нового поколения для замыкания топливного цикла быстрых реакторов, которое позволит решить проблемы ресурсов, накопления ядерного топлива, радиоактивных отходов и проблему нераспространения.

13.12 Сжигание МОХ-топлива на АЭС с реакторами ВВЭР

Часть плутония может быть сожжена на тепловых реакторах типа ВВЭР. Каждый такой реактор может быть потреблять от 250 до 280 кг плутония в год. В настоящее время программа энергетического использования высвобождаемого оружейного плутония является затратной, такой она останется в течение ближайших десятилетий. Основные причины – отсутствие производства МОХ-топлива с производительностью 2 т плутония в год и более, а также наличие значительных количеств сравнительно дешевого уранового топлива.

Табл. 79. Расчётный изотопный состав ОЯТ реакторов ВВЭР-1000

Выгорание, ГВт•сут/т	^{232}U , $10^{-7}\%$	^{235}U , %	^{236}U , %
40	2,1	1,28	0,58
50	3,5	0,88	0,63
55	4,3	0,71	0,69
60	5,3	0,57	0,70

Следует, однако, учесть, что ни один из российских тепловых реакторов не проектировался с учетом возможности использования такого топлива. Показатели безопасности действующих ВВЭР даже на урановом топливе не отвечают требованиям, предъявляемым к реакторам повышенной безопасности нового поколения. Кроме этого, при ориентировании на ВВЭР с полной загрузкой такого топлива для утилизации оружейного плутония потребовалось бы в два раза больше таких реакторов, чем быстрых такой же мощности. Это обусловлено различиями в годовом расходе плутония на изготовление топлива для ВВЭР и быстрых. При ограничении доли смешанного топлива 1/3 загрузки активной зоны (как, например, во французских АЭС) требуемое число ВВЭР возрастает в 6 раз по сравнению с быстрыми

Изотопы плутония отличаются по своим ядерным свойствам от изотопов урана. Эти различия приводят к следующим последствиям для безопасности реактора, работающего на МОХ-топливе:

- уменьшению поглотительной способности управляющих стержней. Это происходит из-за того, что МОХ-топливо сравнительно хорошо поглощает нейтроны низких энергий, поэтому средняя энергия нейтронов оказывается выше, а управляющие стержни поглощают быстрые нейтроны хуже, чем медленные. По той же причине падает поглотительная способность бора, добавленного в теплоноситель. Из-за этого оказывается недопустимым размещать топливные сборки с МОХ-топливом в непосредственной близости от управляющих стержней;

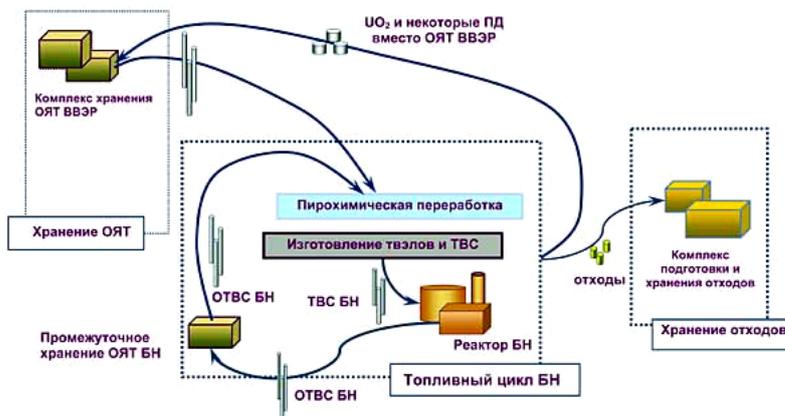


Рис. 94. Комбинированный топливный цикл БН-реакторов с использованием ОЯТ реакторов LWR и с заменой в хранилищах ОЯТ легководных реакторов на UO_2 после переработки.

- использование МОХ-топлива в ВВЭР вносит различные важные для безопасности физико-нейтронные изменения, которые значительно влияют на поведение активной зоны в рабочем и аварийном режиме. В МОХ-топливе доля запаздывающих нейтронов меньше и значения коэффициентов реактивности менее благоприятны, поэтому события, ведущие к возрастанию реактивности, рассматриваются как более серьезные для реактора на МОХ-топливе, чем для реактора с обычным UO_2 топливом. Для реакторов ВВЭР важны события, связанные с охлаждением активной зоны, такие как разрыв главного циркуляционного контура. Из-за меньшей доли запаздывающих нейтронов и меньшего времени жизни мгновенных нейтронов в активных зонах с МОХ-топливом развитие некоторых аварийных ситуаций (таких, как неконтролируемое выведение стержня или избыточное охлаждение при срабатывании системы охлаждения активной зоны) будет более быстрым. Эта особенность будет усиливаться при увеличении доли

МОХ-топлива и степени обогащения плутония, а также с увеличением глубины выгорания ядерного топлива. ВВЭР с МОХ-топливом приближаются по нейтронным характеристикам активной зоны к реакторам на быстрых нейтронах. Для этих типов зон наиболее опасны аварии, связанные с возрастанием мощности (с разрушением активной зоны или вводом положительной реактивности при срабатывании системы аварийной защиты);

- ускорение износа материалов реактора. Использование МОКС-топлива приводит к повышению средней энергии нейтронов, что ускоряет процессы радиационного разрушения материалов реактора нейтронами. В результате сокращается срок службы внутрикорпусных деталей реактора, при этом наблюдается радиационное охрупчивание корпуса реактора, а также увеличивается количество продуктов коррозии в теплоносителе, что приводит к повышенной нагрузке на спецводоочистку I контура и ведет к повышению радиоактивности теплоносителя;

- физико-технические характеристики смешанного урано-плутониевого топлива (по сравнению с урановым топливом) в случае использования его на действующих АЭС оказывают негативное влияние на уровень безопасности самой станции, а именно: более низкая температура плавления (ниже на 20–40°); теплопроводность (ниже); выход газообразных продуктов деления (выше); выход не газообразных элементов (выше); повышенное образование йода, трития, актинидов.

При работе легководных реакторов на урановом топливе из общей массы нарабатываемого энергетического плутония ~250 кг/(ГВт(эл)бгод) около 30 кг составляет ^{241}Pu . Утилизация оружейного плутония в тепловых реакторах увеличивает его годовую наработку более чем в 3 раза по сравнению с наработкой ВВЭР на урановом топливе. В условиях вынужденного длительного хранения отработавшего топлива значительная часть ^{241}Pu превращается в ^{241}Am , что существенно затрудняет дальнейшее использование и захоронение отходов. При использовании МОХ-топлива на АЭС выявляются новые сценарии радиационных аварий, тем самым снижается общий уровень безопасности самой АЭС.

Опыт использования МОКС промышленностью пока очень мал по сравнению с опытом применения уранового топлива. Топливные сборки МОКС-топлива составляют менее 0,2% от всех сборок, используемых в мире для питания ЛВР. Даже в Германии, крупнейшем после Японии иностранном клиенте плутониевой промышленности Франции и Великобритании, доля МОКС-сборок не превышает 4% (200 тонн МОКС на 5000 тонн уранового топлива).

В случае серьезной аварии на реакторе с нарушением герметичности активной зоны, доза на заданном расстоянии от реактора в случае загрузки его на треть МОКС-топливом будет выше в 2,3-2,5 раза. В столько же раз усугубятся последствия выброса радиоактивности.

13.13 Производство МОХ-топлива в России и в мире

Первый завод, который строится на ПО «Маяк», с проектной мощностью 1,3 т плутония, должен был быть введен в эксплуатацию в 2000. Проект осуществляется совместно с Францией с 1993. Новый завод по производству МОХ-топлива будет пятым по счету на ПО «Маяк». Второй завод по производству МОХ-топлива предполагается построить в Красноярске-26, но проект находится в стадии разработки.

МОХ-топливо планируется использовать на строящейся Южно-Уральской АЭС (расположенной в Челябинске-65), которая будет состоять из трех энергоблоков с реакторами типа БН-800. Проект реактора БН-800 Южно-Уральской АЭС рассчитан на использование 2,3 т плутония для начальной загрузки и 1,6 т для ежегодной подпитки.

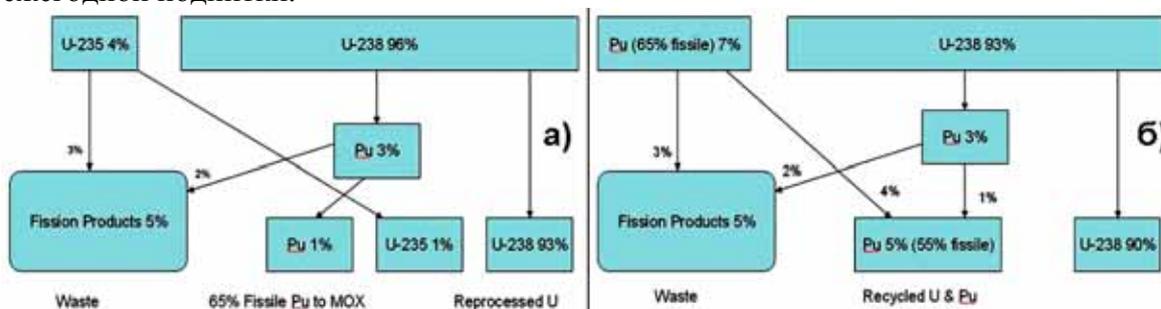


Рис. 95. Ядерные процессы в топливе: а) Стандартное UO_2 топливо; б) МОХ-топливо.

В настоящее время рассматривается возможность строительства установки промежуточной производительности для обеспечения МОХ-топливом восьми реакторов типа ВВЭР-1000 и быстрых реакторов БН-600 и БН-800. Установка проектируется на основе опыта, технологии и оборудования по производству МОХ-топлива в г. Ханау (Германия).

Табл. 80. Предприятия по производству уран-плутониевого топлива в мире

Страна, ядерный комплекс	Производительность по МОКС-топливу, т/г.	
	1995	2000
Бельгия, Дессель	40	80
Франция, Кадараш	20	25
Маркуль	120	120
Япония, Токаи-мура	10	15
Великобритания, British Nuclear Fuel	8	8
Германия, Ханау	-	100
Россия, НИИАР, Димитровград	1	1
ПО «Маяк»	0,4	-
США	0	0

13.14 Технология МОХ-топлива

Технологии изготовления МОХ-топлива из оружейного и реакторного плутония существенно различаются.

В результате демонтажа из боеголовки извлекается таблетка ядерного материала, так называемая «пита», на основе ^{239}Pu (с обогащением более 90%). Её необходимо переработать в ядерное топливо.

Возможна переработка плутония методами «водной» химии, которые хорошо развиты на комбинатах-производителях плутония – растворение плутония в кислотах (смесь $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ или смесь $\text{HNO}_3 + \text{HCOOH}$ или HCl) с последующей очисткой плутония в виде азотнокислого раствора. Из очищенного нитрата можно получить PuO_2 через оксалатное осаждение, или смешанный оксид $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ путем совместного соосаждения ураната и плутоната аммония, или плазменной денитрацией. Вместе с тем, водные способы отличает многостадийность и длительность технологического цикла, а также громоздкость аппаратного оформления. Высокая агрессивность растворов накладывает жесткие ограничения на конструкционные материалы. Главной же проблемой водных технологий было и остается образование при переработке огромных количеств высокотоксичных долгоживущих радиоактивных отходов.

По одной из методик сплав плутоний-галлий растворяют в качестве анода электролизом раствора хлористого аммония (концентрация 3-20мас.%). Одновременно с растворением сплава происходит осаждение гидроксида плутония. Осадок гидроксида плутония отделяют от раствора, содержащего галлий. Осаждают галлий путем разложения гидроксида аммония. Полученный раствор хлористого аммония используют для растворения сплава.

Более прогрессивными методами переработки металлического плутония в соединения, пригодные для изготовления компонентов топлива ядерных реакторов являются «неводные» – пирохимические технологии. При высокой эффективности производства они оказывают минимальное неблагоприятное воздействие на среду. В процессе пирохимической переработки плутония образуется в тысячи раз меньше радиоактивных чем в водных технологиях. К тому же, пирохимические технологии более прозрачны с точки зрения контроля за безвозвратностью демонтажа ядерных зарядов и контроля за нераспространением ядерных вооружений.

Для конверсии плутония в смешанное топливо использован процесс пирохимической переработки сплава Pu-Ga в МОХ-топливо, включающий стадии: растворение металлического сплава плутония и диоксида урана в расплаве солей $\text{NaCl} + 2\text{CsCl}$; электролиз расплава с регулируемым соосаждением оксидов плутония и урана; обработка катодного осадка и получение гранулированного топлива. В процессе производства происходит очистка топлива от легирующей добавки (Ga) до уровня требований технических условий на виброуплотненное оксидное топливо реакторов на быстрых нейтронах. Изготовление ТВЭЛов методом виброуплотнения возможно в двух вариантах: ручном - в перчаточных боксах и дистанционном - в защитных камерах.

На практике используют два «неводных» метода переработки плутония оружейного качества в реакторное топливо: пирохимический – гидрирование металлического плутония с последующим окислением до PuO_2 в одном реакторе; и пироэлектрохимический – растворение металлического плутония в расплаве хлоридов ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) с последующей осадительной кристаллизацией PuO_2 в одном электролизере. Аналогичные технологии используются и для компактных видов топлива, например, нитридного.

Технология изготовления таблеточного оксидного урано-плутониевого топлива для ТВЭЛов энергетических реакторов предусматривает два варианта подготовки топлива для изготовления таблеток: – путем механического смешивания исходных порошков диоксидов урана и плутония; – путем изготовления таблеток из химически соосажденных порошков $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ в присутствии поверхностно-активных веществ.

В первом варианте применяют смешивающий аппарат, что позволяет сократить время смешивания с 16–24 ч до нескольких минут при одновременном измельчении и уплотнении частиц порошка. Этот вариант обеспечивает получение гомогенной структуры таблеток с повышенной плотностью. Технология пыльная, что является её существенным недостатком. По второму варианту производится соосаждение солей урана и плутония из раствора с образованием малопылящих гранул.

При прессовании таблеток используют сухую связку – стеарат цинка, что позволило существенно улучшить технологический процесс и повысить качество таблеток.

Табл. 81. Радиационные характеристики необлученных ТВС БН-600 с различными видами топлива

Топливо	Интенсивность излучения, с ⁻¹	
	нейтронного	гамма-излучения
UO ₂	4,8·10 ²	2,9·10 ⁹
Смешанное:		
оружейный плутоний	6,7·10 ⁵	1,1·10 ¹²
энергетический плутоний	3,6·10 ⁶	7,6·10 ¹²

Табл. 82. Радиационные характеристики отработавших ТВС БН-600.

Топливо	Интенсивность излучения, с ⁻¹	
	нейтронного	гамма-излучения
UO ₂	1,2·10 ⁵	4,52·10 ¹⁴
Смешанное (оружейный плутоний)	3·10 ⁶	5,17·10 ¹²

Исходным продуктом для приготовления оксидов плутония являются азотнокислые растворы плутония после экстракционной очистки. Однако, из-за пассивации металлического плутония в азотной кислоте невозможно получить растворы нитрата плутония прямым растворением металла, что усложняет технологию приготовления этих растворов.

Обычно эту трудность преодолевают растворением за 12-20 часов облучённых уран-плутониевых стержней в растворе 13М азотной + 0,5М фтористоводородной кислот при температуре 125°. Полученные азотнокислые растворы направляют на экстракционный аффинаж с тремя циклами очистки плутония от урана и других элементов. Известен способ растворения отработанного реакторного топлива на основе плутоний-алюминиевого сплава в 5,4 М азотной кислоте, содержащей 0,05 М азотнокислой ртути. Полученные азотнокислые растворы плутония подвергают экстракционной очистке. Известен способ растворения отходов рафинировочных плавок металлического плутония и стружки после токарной обработки изделий из плутония в 1,7 М сульфаминовой кислоте. Растворение проводят при температуре ниже 40°, чтобы избежать разложения сульфат-иона. Этот процесс сопровождается выделением водорода. Плутоний содержащие сульфаминовые растворы могут быть переведены в очищенные азотнокислые растворы осаждением гидроксида плутония, ее растворением в азотной кислоте с последующей экстракционной очисткой азотнокислого раствора. Металлический плутоний быстро растворяется в концентрированной соляной кислоте и с умеренной скоростью в разбавленной с выделением водорода. Солянокислые растворы плутония переводят в очищенные азотнокислые растворы. Азотнокислые растворы плутония после экстракционной очистки (резэкстракты) могут быть сконцентрированы, например, методом упаривания до содержания плутония в упаренных растворах 700-800 г/л. Упаривание нитрата плутония в большинстве случаев является простой операцией, но возможны случаи образования полимерных соединений плутония, что осложняет операции по концентрированию и переработке растворов. Недостатком водных способов получения азотнокислых растворов плутония является их многостадийность, что усложняет технологическую и аппаратурные схемы приготовления этих растворов.

Существует электролитический способ извлечения и очистки металлического плутония в расплаве эквимолярной смеси хлоридов калия и натрия, содержащем 8-10 мас.% трихлорида или трифторида плутония, при температуре 700-750°. Этим способом перерабатывают сплавы плутония, например, с железом и галлием, возвратный оружейный плутоний, отработанное металлическое уран-плутониевое реакторное топливо. Электролитический способ рафинирования не требует переводить очищаемый плутоний в какие-либо химические соединения, так как в процессе рафинирования плутоний из анода переходит в электролит в виде ионов трехвалентного плутония, а на катоде эти ионы разряжаются до металла, таким образом происходит переход плутония из одного металлического состояния в другое с высокой степенью очистки от примесей. Очищенный плутоний может быть использован для приготовления концентрированных растворов нитрата плутония.

Лучшие результаты даёт способ переработки оружейного плутония до очищенных концентрированных растворов нитрата плутония, пригодных для приготовления топлива энергетических реакторов на основе оксидов плутония, включающий электролитическое рафинирование оружейного

плутония в расплаве галогенсодержащих солей. Плутоний после электролитического рафинирования подвергают электрохимическому растворению в 1 - 5 М азотной кислоте (электролите) при температуре от 20° до 80° и анодной плотности тока 0.5 - 10 А/см² с использованием плутония в качестве анода.

Электролитическое рафинирование оружейного плутония проводят в электролизной ячейке, которая включает в себя керамический стакан с катодным и анодным отделениями, вольфрамовый катод, жидкий плутониевый анод, керамическую мешалку для перемешивания электролита, токоподводы к катоду и аноду. Электролитическое рафинирование ведут в электролите KCl-NaCl (эквимольная смесь) + 8-10 масс.% PuCl₃ (PuF₃). Плутоний предварительно переплавляют в слитки цилиндрической формы для удобства их размещения в анодном отделении керамического стакана. Электролизную ячейку, собранную и загруженную плутонием и галогенсодержащими солями, предварительно обезвоженными вакуумной сушкой при 300-350°, помещают в обечайку из жаропрочной металлической стали, прикрепленную к крышке электролизного аппарата. Аппарат герметизируют, вакуумируют при нагреве до 300-350°, заполняют очищенным аргоном и далее нагревают до температуры плавления плутония и солей (700-750С) и затем пропускают через расплавленные соли (электролит) постоянный ток. Электролитическое рафинирование проводят при температуре 700 - 750°, катодной плотности тока 0.05 - 0.1 А/см², анодной плотности тока 0.45-0.9 А/см² с перемешиванием электролита. По окончании электролитического рафинирования плутония электролизный аппарат охлаждают, извлекают электролизную ячейку, отделяют катодный металлический плутоний и очищают его от пристывшего электролита, отбирают пробу от плутония для определения в нем содержания примесей (металлических и неметаллических). Полученный рафинированный плутоний подвергают электрохимическому растворению в азотной кислоте. Электрохимическое растворение проводят с использованием плутония в качестве анода в электролизерах цилиндрической формы или ящечного типа с водоохлаждаемыми стенками при параметрах: кислотность азотнокислого электролита 1 - 5 М, температура электролита от 20° до 80°, анодная плотность тока 0.5 - 10 А/см². В качестве материала катода могут быть использованы тантал, титан, вольфрам, кислотостойкая нержавеющая сталь. Токоподвод к плутониевому аноду от источника постоянного тока осуществляют или через токопроводящую перфорированную корзину (например, из тантала), в которую загружают плутоний, или непосредственно через металлическую подвеску, в которой закрепляют плутоний. Концентрация плутония в азотнокислом растворе (электролите) регулируется объемом электролита, величиной токовой нагрузки и временем электролиза, при этом количество плутония, перешедшего в электролит. Полученный после электрохимического растворения раствор нитрата плутония имеет концентрацию 700 - 800 г Pu/л. Раствор корректируют по валентному состоянию (вводят перекись водорода для стабилизации плутония-IV) и кислотности и в дальнейшем используют в технологии приготовления реакторного топлива.

Данный способ позволяет получать очищенные концентрированные растворы нитрата плутония, сокращает число операций и снижает металлоемкость оборудования. Очищенные концентрированные растворы нитрата плутония могут быть использованы, например, в золь-гель процессах для получения спеченных микросфер оксида плутония, как исходного продукта при производстве оксидного топлива энергетических реакторов, в процессах прямой денитрации высококонцентрированных растворов нитрата плутония с получением оксида плутония, который может быть также использован для приготовления реакторного топлива.

Современные общепринятые на предприятиях России водные методы переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) имеют ряд недостатков, среди которых: наличие значительного количества замедлителя в системе, увеличение объема радиоактивных отходов, потенциальная опасность (из-за возможности хищения) получения урана и плутония в разделенном и очищенном виде. Этим обусловлено развитие альтернативных технологий. Наиболее перспективным является метод пироэлектрического получения смешанного уран-плутониевого топлива при переработке облученного топлива в расплавах хлоридов щелочных металлов. Преимуществами данного метода являются сравнительно небольшое количество высокоактивных, среднеактивных и низкоактивных отходов, а также заметное снижение радиохимических характеристик продукта, уменьшающее вероятность его хищения.

Предложены менее пылящих процессов получения MOX топлива, чем механическое смешение оксидов. Первым из них был золь-гель процесс получения гранулированного MOX топлива, из которого затем прессовались таблетки. Однако этот процесс не позволил обеспечить высокое и стабильное качество таблеток. Поэтому параллельно был разработан метод аммиачного соосаждения урана и плутония.

13.15 Экономика MOX-топлива

В отчете НАН, США 1994 года сказано:

«Итак, с точки зрения экономики излишки оружейного плутония являются скорее обузой, чем ценностью. При любом выборе способа его утилизации этот процесс принесет нам скорее убытки, чем прибыль».

Хорошо сказано, за 15 лет здесь ничего не изменилось.

На пути использования МОКС-топлива в реакторах существуют экономические препятствия. МОКС-топливо дороже топлива из обогащенного урана.

Замечание. Для ориентации в сфере экономики, укажем, что на сентябрь 1998 года цены на плутоний, установленные изотопным отделением Ок-Риджской Национальной лаборатории (ORNL) были таковы: \$8.25/мг за ^{238}Pu (97% чистоты); \$4.65/мг за ^{239}Pu (>99.99%); \$5.45/мг за ^{240}Pu (>95%); \$14.70/мг за ^{241}Pu (>93%); и \$19.75/мг за ^{242}Pu .

При масштабе производства ~1 т по плутонию в год стоимость МОХ-топлива почти вдвое превышает стоимость уранового топлива. Причина прежде всего в обилии на мировом рынке дешевого природного урана и дешевизне и доступности его обогащения. Эти два фактора приводят к тому, что стоимость обогащенного урана достаточно низка. Если предположить, что стоимость природного урана равна 40 долл. за 1 кг (2000 г.) и стоимость обогащения – 100 долл. за единицу разделительных работ (ЕРР), то обогащенный уран стоит 1100 долл. за 1 кг. Цена же производства топливных элементов с МОХ-топливом заметно выше. Минимальная стоимость производства 1 кг МОХ-топлива составляет 1300–1600 долл. На практике стоимость оказывается еще выше. Стоимость МОХ-топлива еще более возрастает при включении в нее стоимости осуществления мероприятий по обеспечению безопасности хранения и транспортировки плутония, которая заметно выше аналогичной стоимости для уранового топлива.

Стоимость МОХ-ТВС РМБК и, соответственно, выработанной электроэнергии в 10 раз больше стоимости эквивалентной ей по энерговыработке стандартной урановой ТВС. Основной вклад в стоимость ТВС со смешанным урано-плутониевым топливом вносят затраты на выделение плутония из ОЯТ. Поэтому стоимость ТВС, изготовляемой из урана и плутония, который выделен из ОЯТ легководного реактора с более высокой концентрацией плутония в нем, будет превышать стоимость стандартного уранового топлива в меньшее число (5 раз). Затраты на хранение урановых ОТВС, отсутствующие в случае переработки ОЯТ, немного уменьшат указанные соотношения (до восьми для РМБК и четырех для легководных реакторов).

Стоимость начальных загрузок быстрых реакторов будущего может достичь 800 млн\$ на блок (примерно 4 т делящегося плутония на 1 ГВт). Согласно расчетам, выполненным Национальной академией наук (НАН) США в 1995, стоимость переработки и производства реакторного топлива на базе низкообогащенного оксида урана (с обогащением 4,4%) составляет 1400\$ за 1 кг в ценах 1992, при условии, что цена 1 кг природного урана составляет 55\$ за 1 кг. Стоимость производства МОХ-топлива, даже при условии наличия бесплатного плутония (т.е. извлеченного из избыточных ядерных боезарядов), составит 1900\$ за 1 кг в ценах 1992, исключая налоги и страховку. Более высокая стоимость МОХ-топлива означает, что ежегодные затраты на полную загрузку реактора мощностью в 1000 МВт данным видом топлива будут на 15 млн\$. выше, чем на урановое топливо для реактора аналогичной мощности. В течение всего срока эксплуатации реактора разница между МОХ- и урановым топливом будет выше на 450 млн\$ (в ценах 1992), даже если плутоний будет бесплатным. Это эквивалентно 500 млн\$ в ценах 1995 г. Стоимость утилизации отработавшего МОХ-топлива будет выше стоимости утилизации уранового топлива, поскольку оно более радиоактивно и содержит в 2–3 раза большее количество остаточного плутония.

Ясно, что до тех пор, пока цены на уран относительно низки, использование МОХ-топлива нерентабельно даже при наиболее благоприятных условиях: когда сам плутоний бесплатен, а цены на уран превышают нынешние рыночные цены «спот». Разница в стоимости ещё выше, при учёте затрат на репроцессинг, который потребует в течение всего срока эксплуатации реактора выделения дополнительно сотен миллионов долларов на каждый реактор.

Как отметила НАН США в докладе 1994, тот факт, что плутоний представляет собой энергетическую ценность с физической точки зрения, не означает его экономической рентабельности. Нефть, содержащаяся в сланцах, также физически можно использовать в качестве топлива. Но стоимость ее извлечения по сравнению с затратами на добычу нефти из обычных месторождений не позволяет использовать ее, как и плутоний, в качестве экономически выгодного источника энергии. Кроме того, плутоний представляет угрозу с точки зрения распространения ядерного оружия, что также сопряжено со значительными убытками.

Табл. 96. Основные характеристики утилизации 50 т избыточного оружейного плутония в ядерной энергетике России

Производство МОХ-топлива на основе оружейного плутония	Комплекс-300	Пилотная установка	
Реакторы - потребители МОХ-топлива	1 БН-600 и 1 БН-800 (сценарий 1)	До 10 ВВЭР-1000 (сценарий 2)	БН-600 и 4 ВВЭР-1000

Срок утилизации 50 т оружейного плутония	2033	2032	2050
Полные затраты, в млн.USD, в том числе на утилизацию плутония, USD, млн	1600-1700 600-700	1800- 2200 600 -1000	1100-1600 1100-1600
Число вовлеченных площадок АЭС	2	5	5
Наличие плутониевой инфраструктуры на площадках АЭС	БН-800 запроектирована БН-600 имеется	Нет	БН-600 имеется ВВЭР-1000 нет
Перевозки плутония, PU - км/год Число реакторо-лет	330 53	5070 187	1670 187
Техническая обоснованность	Подтверждена	Требуется НИОКР	
Социально-общественное согласие	Согласие региональных властей имеется	Требуется выяснение	
Доля реакторов с МОКС-топливом в полной установленной мощности АЭС (28 ГВт эл.)	~ 5%	~ 35%	~ 16%

Стоимость охраны плутония для предотвращения кражи или диверсии с целью его оружейного применения высока. Существующие энергетические реакторы могут работать с топливом, содержащим малую величину плутония, представляющую небольшую ценность, и стоимость проектирования и строительства новых реакторов так же весьма велика. Текущая достаточная поставка урана, наличие больших обогатительных мощностей и большие запасы оружейного урана в США и России, который разбавляется для изготовления коммерческого топлива, гарантируют твердые цены на уран в последующие 20-30 лет.

Даже при нулевых ценах на оружейный плутоний российско-канадский проект утилизации плутония в реакторе типа CANDU проигрывает по экономичности традиционному урановому варианту топливного цикла реакторов CANDU. Для ВВЭР-1000 не видно экономических преимуществ плутониевого варианта топливного цикла по сравнению с урановым, даже при весьма низких ценах на оружейный плутоний (ниже 5 \$/г). Это обусловлено довольно малыми ценами на услуги по обогащению урана, которые предполагает центрифужная технология, развернутая в России. Реактор БН-800 оказывается конкурентоспособным (по критерию приведенных затрат при коэффициенте дисконтирования 10% в год) по сравнению с ВВЭР при ценах на оружейный плутоний ниже 15-20\$/г в предположении сравнимых капитальных составляющих этих реакторов. При назначении нулевой цены на оружейный плутоний АЭС с реактором БН-800 на 15% дороже по капитальным затратам, чем АЭС с реактором типа ВВЭР-1000.

Установленная мощность:	2020 г. – 2,6 ГВт
	2030 г. – 15,6 ГВт
Потребность в МОХ-топливе	720 т
Цена 1 кг МОХ-топлива	\$3500
Стоимость произведенного МОХ-топлива	\$2520 млн.
(без учета стоимости первоначальной загрузки)	

"Советские" реакторы типа ВВЭР по топливорасходным характеристикам традиционно уступают зарубежным PWR (на 20% по удельному расходу природного урана на единицу мощности и по приведенным топливным затратам), вследствие худших нейтронно-физических характеристик активной зоны из-за использования стальных деталей ТВС, являющихся сильными поглотителями нейтронов. Эффективность открытого топливного цикла характеризуется отношением выгорания к обогащению топлива (измеряемых в %).

Для лучших зарубежных образцов PWR, например, французского N4 оно меньше 1, для ВВЭР-1000 это отношение несколько больше 1. Стремление улучшить топливные показатели новых проектов ВВЭР, дабы приблизить их к зарубежным, за счет использования выгорающих поглотителей и оптимизации схем перегрузок приведет к уменьшению топливной составляющей ВВЭР, а значит к некоторому повышению конкурентоспособности относительно БН-800 на плутониевом топливе при прочих равных условиях.

13.16 Иммобилизация плутония

Если извлеченный из отработавшего топлива плутоний повторно использовать в реакторах на быстрых нейтронах, его изотопный состав постепенно становится менее пригодным для оружейного использования. После нескольких топливных циклов, накопление ^{238}Pu , ^{240}Pu и ^{242}Pu делает его неупотребимым для этой цели. Подмешивание такого материала удобный метод «денатурировать» плутоний, или переработать отработавшее ядерное топливо, гарантируя нераспространение делящихся материалов. Это - препятствие против использования реакторного плутония в низкотехнологичных дизайнах. Возросший выход тепла и радиация являются помехами, но не серьезными трудностями, хотя они и рожают проектные ограничения и проблемы с обслуживанием. При усовершенствовании боеголовок и организации надлежащего производственного процесса такие преткновения легко преодолеваются.

Альтернативный сжиганию в реакторах способ утилизации плутония – метод иммобилизации, подразумевающий смешивание оружейного материала с высокорadioактивными отходами, а также жидким стеклом и керамикой, а затем организовать охрану во время хранения, которое кончится в тот момент, когда будет возведен специальный могильник для иммобилизованного плутония. Такая технология, во-первых, обеспечивает невозможность хищения плутония вследствие создания высокого радиационного барьера. А во-вторых, его обратное извлечение оказалось бы настолько затратным мероприятием, что изначально теряет всякий смысл. Таким образом, иммобилизация приведет к тому, что плутоний будет защищен от санкционированного или несанкционированного использования в будущем.

Хорошей альтернативой смешанному оксидному топливу как способу обращения с плутонием является остеклование (витрификация), заключающееся в смешивании плутония с расплавленным стеклом, в результате чего образуются остеклованные блоки. Остеклование плутония (т. е. обращение с ним как с одним из видов радиоактивных отходов) рассматривает его не как «богатое наследство», а как опасный материал, энергетический потенциал которого не следует использовать, даже если бы плутоний доставался «бесплатно».

Технология остеклования имеет некоторые преимущества по таким критериям, как риск нераспространения, возможность быстрого осуществления, но и для ее воплощения требуется разрешить некоторые технические проблемы. Технология остеклования плутония не была испытана в промышленных масштабах, но она базируется на двух широко распространенных технологиях - это производство технического стекла и переработка плутония. Кроме того, Франция имеет десятилетний опыт остеклования высокоактивных РАО. У США такого опыта нет: пуск завода по остеклованию высокоактивных отходов в Саванна-Ривер (штат Южная Каролина), многократно откладывается.

Теоретически для превращения плутония в вещество, непригодное для оружейного использования, могут быть применены различные материалы - керамика, цемент, металлические покрытия, синтетические материалы, а также различные виды стекла. Однако все они, за исключением, стекла, находятся в стадии научных разработок. В 1982 Департаментом энергетики США в качестве основного материала для завода по переработке отходов в Саванна-Ривер было выбрано боросиликатное стекло, способное продолжительно удерживать радиоактивные отходы геологических формациях. Плутоний в металлической форме, содержащийся в ядерных боезарядах, химически активен и взрывоопасен, поэтому не может быть подвергнут остеклованию сразу, а сначала путем химической переработки должен быть преобразован в более стабильную форму (например, диоксид плутония). Приемлемой технологией отверждения плутония является синтез керамики на основе кубического диоксида циркония и пироклора.

Отверждение плутония начинается с растворения его в азотной кислоте в присутствии небольшого количества плавиковой кислоты для получения раствора нитрата плутония, который сразу направляется в стеклоплавильный тигель, что объединяет стадии кальцинирования и остеклования. Превращение плутония в оксалат (с валентностью III или IV) происходит при нагревании до 1000° на воздухе. Обеспечение условия для окисления плутония, находящегося в смешанном виде с расплавленным стеклом, достигается посредством добавления оксида свинца в расплавленную смесь. Металлический плутоний реагирует с кислородом оксида свинца, образуя оксид плутония, а расплавленный свинец, нерастворяемый в стекле, осаждается на дно плавильной печи. Этот свинец можно снова окислить и использовать повторно. Важным параметром процесса остеклования является количество плутония на единицу веса стекла, поскольку от этого зависит число изготавливаемых стеклянных блоков, а также затраты и время остеклования определенного количества плутония. Для диоксида плутония верхний предел его растворимости в боросиликатном стекле составляет 7% веса стекла. При непревышении этого предела не будет риска достижения критической массы. Уровень высвобождения энергии при достижении порога критичности может быть достаточно высок, что создаст угрозу безопасности персонала и целостности контейнера с плутонием. При концентрации ^{239}Pu в каждом стеклянном блоке выше 7% будет легче извлечь плутоний и вновь использовать его для оружейных целей.

Принимая во внимание соображения, связанные с нераспространением оружейных делящихся материалов, следует стремиться к понижению концентрации плутония в боросиликатных блоках, опираясь не только на технические критерии. Для того, чтобы сделать обратную операцию извлечения плутония из стекла сложной и дорогостоящей, до или в процессе остеклования плутоний можно смешать с другими материалами. В США рекомендуется смешивать плутоний с продуктами деления, чтобы сделать стеклянные блоки высокоактивными, и тогда выделение плутония из них будет весьма трудоемкой операцией. Но этот подход имеет недостатки. Потребуется создать дорогостоящую систему защиты персонала от радиации в процессе остеклования и тем самым отодвинуть на некоторое время (около десяти лет) все операции по остеклованию плутония. Можно смешать плутоний с ^{137}Cs , который является сильным γ -излучателем. Поскольку период полураспада ^{137}Cs (27 лет) почти в тысячу раз меньше, чем плутония (24 тыс. лет), через несколько сот лет извлечь плутоний из такой смеси будет достаточно просто. Для повышения сложности химического извлечения плутония из стекла, перед остеклованием его можно смешивать с ураном. Добавление обедненного урана делает смесь неприменимой для оружейных целей. Можно использовать также ^{232}Th . Поскольку ^{232}Th и обедненный уран менее радиоактивны по сравнению с продуктами деления, не потребуется создавать мощной системы радиационной защиты. Определенную привлекательность для смешивания с плутонием имеют редкоземельные элементы (например, европий и гадолиний), которые обладают химическими свойствами, сходными с актинидами. Даже если смесь плутония с РЗЭ удалось бы извлечь из стекла с помощью химической переработки, использовать её для создания ядерного заряда практически невозможно, поскольку критическая масса такой смеси очень велика и требуется дополнительная дорогостоящая переработка. Чтобы удовлетворять критерию нераспространения делящихся материалов, для остеклования смеси плутония с обедненным ураном или редкоземельными элементами потребуется больший объем стекла, чем для остеклования самого плутония. Это означает, что в этом случае должно быть создано более мощное производство стекла. Но и при этом процесс может быть реализован быстрее, чем остеклование плутония с продуктами деления.

Преимущества этих вариантов можно соединить в рамках комбинированного варианта, когда плутоний остекловывается в смеси с актиноидами или редкоземельными элементами, а емкость, в которой будет содержаться стеклянный блок, делается радиоактивной, например, с помощью такого γ -излучающего продукта деления, как ^{137}Cs . При таком подходе достигается цель ускорения процесса остеклования, исключая из него этап работы с радионуклидами - сильными γ -излучателями. ^{137}Cs можно добавлять в емкость непосредственно перед ее закрытием или производить такие емкости заранее из сплавов с ^{137}Cs . Потребовалось бы 15 г ^{137}Cs (13500 Ки) для создания такого же радиационного поля в 5500 рад, которое образуется высокоактивными отходами активностью в 200 тыс. Ки, смешиваемыми со стеклом.

Для того, чтобы убедить Японию, Индию, Великобританию и Францию прекратить переработку и начать остеклование плутония, могут быть использованы следующие стимулы. 1) Создание международных резервов уранового реакторного топлива, образованных в результате разбавления высокообогащенного урана (высвобожденного из ядерных боеголовок) природным или обедненным ураном, которые в течение десятилетий могли бы служить в качестве альтернативы топливу на основе плутония. Это ослабит опасения этих стран по поводу уранового дефицита и энергетической зависимости. 2) Международные гарантии финансирования работ по извлечению плутония из стекла, когда будет создана технология изготовления экономически эффективного топлива из плутония.

Названные пять стран признают, что на современном этапе развития топливо на основе плутония является неэффективным, но они хотели бы сохранить потенциал производства плутония к тому времени, когда он превратится в экономически выгодный энергоноситель. Наличие финансовых гарантий может убедить их перевести имеющиеся нынешние запасы плутония в форму, неприменимую для военных целей.

13.17 Трансмутация плутония

Остеклование гарантирует целостность стекла с плутонием в течение 100 лет, но далее проблема, возможно, станет еще сложнее. Геохимические процессы в земле настолько сложны, что невозможно гарантировать отсутствие непредсказуемых последствий спустя много лет. Наиболее предпочтительный путь уничтожения плутония - это трансмутация его в осколки деления, которые, в основном, имеют гораздо более короткий период полураспада и не обладают высокой α -активностью.

Основной альтернативой подземному захоронению предлагается процедура РИТ (разделение и трансмутация). Эта операция предусматривает ликвидацию долгоживущих радионуклидов (в том числе и плутония) путем извлечения из ОЯТ и последующего их деления или распада в ядерных реакторах или с использованием ускорителей заряженных частиц. Однако для полной переработки наработанных трансуранов по программе РИТ потребуется 40 реакторов на быстрых нейтронах, а весь процесс может занять сотни лет. Более эффективно сжигание плутония и минорных актинидов на специальных ускорителях (см. наш курс лекций ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ).

13.18 Захоронение плутония в геологических структурах

Предполагается, что остеклованный и загрязнённый вредными для использования элементами плутоний будет отправлен на вечное захоронение в тщательно подобранные геологические структуры. Тем самым человечество навсегда избавится от плутония. Однако, безопасность такого подхода вызывает ряд возражений.

Дело в том, что захоронение денатурированного плутония (например, размещение остеклованного плутония в скважинах) не даёт гарантии в его безопасном хранении, особенно в течение длительного времени, и порождает две проблемы. Первая связана с тем, что длительное такого материала является долговременным и относительно недорогим источником делящихся нуклидов, который на протяжении столетий будет сохраняться в таком виде, что из него в любой момент может быть выделен плутоний для создания ядерного оружия. Захоронение по своей сути - залежи «плутониевой руды», находящиеся в резерве. Вторая проблема связана с тем, что в процессе длительного хранения под землей остеклованного плутония будет происходить постепенное вымывание боросиликатного стекла (бор активно поглощает нейтроны – играет роль нейтронного яда), образуемая при этом довольно подвижные соединения плутония с кремнием начнут проникать в окружающую среду. Подобный эффект вызван ослаблением изоляции материала нейтронами деления - явление радиационно ускоренной диффузии. При адсорбции и концентрации таких соединений плутония на глинах вмещающей породы со временем может сформироваться критическая масса плутония, способная привести к произвольному ядерному взрыву значительной мощности. Это может произойти в том случае, если около 100 кг ^{239}Pu в виде смеси с диоксидом кремния, имеющей форму сферы, станут критическими при радиусе сферы около 0,5 м (в сухом виде, при наличии воды критическая масса меньше на порядок). Важно, что возникающее критическое состояние обладает положительной обратной связью: выделение энергии в системе приводит к таким изменениям в ней, которые постепенно приводят к ещё более высоким темпам энерговыделения. Такие системы являются автокаталитическими. В этом состоит их опасность. Только при содержании в стекле 1% плутония, керамическая форма не будет критичной, даже без дополнительных поглотителей нейтронов. Критичность можно предотвратить путем добавки к стеклу менее выщелачиваемых, чем бор поглотителей нейтронов, либо заменить кремнёвые стёкла на керамику.

В качестве долговременной международной политики в отношении ОЯТ признается необходимость ограничения количества его хранилищ в мире, например, не более 25. В хранилище с отработанным топливом одного коммерческого реактора общее количество плутония может достигать 10 т. Увеличение мощности разрабатываемого в США депозитария позволит собрать в одном хранилище ОЯТ от всех реакторов тех стран, где не предполагается вести его переработку. Создание такого международного хранилища поможет значительно сократить риск извлечения ОЯТ, остающегося в хранилищах на площадках АЭС. При этом следует помнить, что в связи с предстоящим в будущем истощением запасов природных энергоносителей, следующим поколениям неминуемо придется обратиться к извлечению и переработке старого ОЯТ и захороненного плутония.

Геологические хранилища должны обеспечивать предотвращение выброса радиоактивных материалов в результате естественных процессов, происходящих под землей, или вмешательства человека. Для контроля за ними с целью предотвращения несанкционированного доступа предлагается использовать анализ фотоснимков, получаемых со спутников, а также проведение регулярных инспекций наземных площадок международными группами инспекторов. Для государства, которому принадлежит хранилище, наиболее важными факторами являются возможная продолжительность тайных операций по извлечению ОЯТ и масштабы получения плутония. От ответов на эти вопросы зависит возможность применения международных санкций или военного вмешательства. Определенную потенциальную угрозу может составить изменение национальных границ, когда хранилища с плутонием могут перейти в руки другого государства. Нельзя исключить и возможность создания доступа в хранилища со стороны наднациональных террористических организаций.

Сторонники длительного захоронения ОЯТ не без оснований полагают, что ОЯТ, прошедшее дополнительную обработку в виде остекловывания, представляет меньшую опасность вследствие значительной степени разбавления и трудностями выделения из него плутония. В то же время подобные хранилища могут стать сравнительно недорогими источниками получения плутония, в том числе и для использования во враждебных целях. В отдаленной перспективе невозможно обеспечить надежный контроль за содержанием его в подземных геологических захоронениях и на основании этого считают нерациональным такой способ его утилизации. По оценкам ученых США, при осуществлении разработанного проекта хранилища ОЯТ в Юкка Маунтин (шт. Невада) возврат одного заложенного там контейнера составит 10 т топлива, содержащего 100 кг плутония, из которого можно сделать 15- 20 боезарядов. Глен Сиборг (первооткрыватель плутония) являлся непримиримым противником захоронения ОЯТ, представляющего

потенциальную угрозу использования содержащегося в нем плутония в военных или террористических целях. В докладе группы Американского ядерного общества под его председательством указывается: "...через длительное время риск распространения плутония может быть полностью устранен только путем его потребления в качестве ядерного топлива".

13.19 Перспективы уран-плутониевого цикла

Вновь вернёмся к Концепции устойчивого развития и к её требованию ускоренного развития энергетики, а, следовательно, к необходимости перевода всего урана в плутоний высокого (не хуже военного) качества.

Важная проблема – организация эффективного воспроизводства ядерного горючего.

Если реактор работает на тепловых нейтронах (напомним, что их скорость – порядка 2000 м в секунду, а энергия – доли электронвольта), то из естественной смеси изотопов урана получают количество плутония, немногим меньшее, чем количество «выгоревшего» ^{235}U . Немногим, но меньше, плюс неизбежные потери плутония при химическом выделении его из облученного урана. К тому же цепная ядерная реакция поддерживается в природной смеси изотопов урана только до тех пор, пока не израсходована незначительная доля ^{235}U . Отсюда закономерен вывод: «тепловой» реактор на естественном уране (Канду, Магнокс) – не может обеспечить расширенное воспроизводство ядерного горючего.

Иначе обстоит дело с быстрыми реакторами на обогатённом изотопом ^{235}U топливе. Сравним ход цепной ядерной реакции на ^{235}U и ^{239}Pu . Важнейшая характеристика любого ядерного горючего – среднее число нейтронов, испускаемых после того, как ядро захватило один нейтрон, η . В «тепловых» реакторах на уране наблюдается закономерность: каждый нейтрон порождает в среднем 2,08 нейтрона ($\eta=2,08$). Помещенный в такой реактор плутоний под действием тепловых нейтронов даёт $\eta=2,03$. Несколько иная ситуация в быстром реакторе. Естественную смесь изотопов урана в такой реактор загружать бесполезно: цепная реакция не пойдёт. Но если обогатить «сырьё» ^{235}U , она сможет развиваться и в «быстром» реакторе. При этом уже $\eta=2,23$. Деление плутония быстрыми нейтронами даёт $\eta=2,70$, т.е. возникают «лишние полнейтрона». В любом реакторе один нейтрон нужен для поддержания цепной ядерной реакции, 0,1 нейтрона поглощается конструктивными материалами установки, а «избыток» идет на накопление ^{239}Pu . В одном случае «избыток» равен 1,13, в другом – 1,60. После «сгорания» килограмма плутония в «быстром» реакторе выделяется колоссальная энергия и накапливается 1,6 кг плутония. А уран и в «быстром» реакторе даст ту же энергию и 1,1 кг нового ядерного горючего. И в том и в другом случае налицо расширенное воспроизводство.

Но нельзя забывать об экономике. В силу ряда причин цикл воспроизводства плутония занимает несколько лет. Допустим, что пять. Значит, в год количество плутония увеличится только на 2%, если $\eta=2,23$, и на 12%, если $\eta=2,7$! Ядерное горючее – капитал, а всякий капитал должен давать, скажем, 5% годовых. В первом случае налицо большие убытки, а во втором – большая прибыль. Этот примитивный пример иллюстрирует «вес» каждой десятой числа η в ядерной энергетике. Важно и другое. Ядерная энергетика должна поспевать за ростом потребности в энергии. Это условие выполнимо в будущем только тогда, когда $\eta=3$. Если же развитие ядерных энергетических источников будет отставать от потребностей общества в энергии, то останется два пути: либо «затормозить прогресс», либо брать энергию из каких-то других источников. (*Вопрос только где их взять?!*)

При планировании развития ядерной энергетике в СССР 20-30 лет назад использованию плутония как топлива придавалось решающее значение. Идея состояла в том, что для увеличения топливного потенциала ядерной энергетике при отсутствии больших запасов урана необходимо развитие расширенного воспроизводства ядерного горючего на основе быстрых бридеров. Наличие достаточного количества бридеров и радиохимических производств снимает вопрос о запасах природного урана, и использование плутония в бридерах должно определять развитие ядерной энергетике. Идея расширенного воспроизводства ядерного топлива должна была обеспечить широкое развитие ядерной энергетике при скудных запасах урана. По разным причинам, эта идея не была воплощена в жизнь, то теперь к ней снова приходится возвращаться.

Хорошо это или плохо, но реальной альтернативы ядерной энергии в крупномасштабном замещении традиционных топлив для решения проблем, связанных с истощением дешёвых ресурсов ископаемого топлива и загрязнением окружающей среды продуктами горения нет, к тому же эти проблемы могут обостриться к середине столетия вследствие роста народонаселения и экономики развивающихся стран. Прогнозируется внедрение в энергетике быстрых реакторов в замкнутом топливном цикле, отвечающих требованиям экономики и безопасности. Это послужит основой энергетического обеспечения устойчивого развития человечества, кардинально решив проблему нераспространения ядерного оружия, и будет способствовать экологическому оздоровлению планеты Земля. Тому же будет способствовать и развитие уран-ториевого цикла (см. наш обзор ТОРИЙ).

Фундаментальным ресурсом для выполнения совокупности главных требований является уникальный избыток нейтронов в быстрых реакторах с топливом U-Pu. Благодаря ему может быть найдена и адекватная техническая концепция (топливо, теплоноситель, конструкция и т.д.) быстрого реактора, не слишком отклоняющаяся от существующей мирной и военной технологии и последовательно реализующая принципы естественной (внутренне присущей) безопасности. Этот подход привел к концепции реактора БРЕСТ со свинцовым теплоносителем.

Ресурсы дешевого урана для тепловых реакторов оцениваются в 10 млн т, что в энергетическом эквиваленте меньше ресурсов нефти и газа, тем более угля, так что реакторы на ^{235}U не могут существенно повлиять как на мировое потребление обычного топлива, так и на снижение выбросов парниковых газов. При сохранении крайне низких цен на уран в тепловых реакторах сможет быть использован и уран из бедных месторождений. Но при возвращении к развитию ЯЭ рост спроса затрат на разведку и освоение новых месторождений, «динамическая рента» приведут к многократному росту цен на уран и его вклада в стоимость энергии. При достигнутой доле в производстве электричества ядерная энергетика на традиционных реакторах, в основном легководных, сможет развиваться лет 40, помогая решению проблем топливо дефицитных стран и районов, или несколько дольше при ожидаемом снижении этой доли. Ядерная энергетика более высокого уровня может быть развита на быстрых реакторах. Однако первое поколение быстрых реакторов оказалось во много раз дороже тепловых. С быстрыми реакторами (БР) и замкнутым циклом связывают и опасность распространения ядерного оружия, что привело к остановке этих разработок в США, затем и в Европе. Но без БР ядерная энергетика лишается серьезной перспективы и главных аргументов.

Между тем, ядерная технология, отвечающая требованиям большой энергетики по безопасности и экономике, может быть создана на уже существующей ядерной технике. Она позволит увеличить прирост на порядок по сравнению с нынешним уровнем ~ 350 ГВт (эл). Создание новой ядерной технологии открывает новые возможности развивающимся странам, отвечает глубоким интересам развитых стран и должно быть поддержано их правительствами при условии, что это будет технология, снижающая риск расползания ядерного оружия. Долговременный сценарий развития ядерной энергетике, разумеется, весьма ориентировочный, представлен на **Рис. 97**. Кривая 1 описывает продолжение развития ядерной энергетике на тепловых реакторах традиционного типа на ^{235}U , в основном легководных.

При потреблении легководным реактором 200 т природного урана в год на 1 ГВт (эл) и ресурсах дешевого урана 10^7 т эти реакторы вырабатывают $5 \cdot 10^4$ ГВт (эл)лет (примерно столько же реакторо-лет) и произведут 10^4 т делящегося Pu (200 кг/г на 1 ГВт (эл)). Повторное использование Pu, выделяемого сейчас на построенных во Франции, Англии и России заводах, позволило бы на 20-25% увеличить топливные ресурсы тепловых реакторов. Но современная нерентабельность использования в них МОХ-топлива не стимулирует расширения этих производств, а распространение этой технологии в мире увеличивает риск расползания ядерного оружия. Малоэффективное сжигание Pu в тепловых реакторах ограничит возможности создания на следующем этапе крупномасштабной ядерной энергетике на быстрых реакторах. Поэтому сценарий исходит из продолжения работы тепловых реакторов первого этапа в основном в открытом топливном цикле. Многие развивающиеся страны проявляют интерес к тяжеловодным реакторам, позволяющим использовать природный уран и обеспечивающим независимость от поставщиков обогащенного урана. Увеличение их доли в ядерной энергетике первого этапа (сейчас около 5%) привело бы к некоторой экономии природного урана (примерно в 1,5 раза на реактор) и росту производства Pu (примерно вдвое на реактор). В 4-6 раз меньшая глубина выгорания топлива в сравнении с легководным реактором увеличит накопление отработанного топлива и потребности в его хранилищах, так что трудно ожидать существенного изменения доли тяжеловодных реакторов. Пока есть дешевый уран, нет необходимости и в переходе тепловых реакторов на цикл Th- ^{233}U . Тепловые реакторы разных типов, вероятно, окажутся предпочтительными и в более отдаленной перспективе в некоторых секторах энергопроизводства: малые и средние атомные станции (десятки-сотни МВт (т)) для удовлетворения локальных нужд в тепле и электричестве удаленных районов, куда проведение линий электропередачи и доставка топлива затруднены и дороги, или технологических потребностей в высокотемпературном тепле. Тепловые реакторы выгодно будет в дальнейшем, с удорожанием U, перевести в топливный цикл Th- ^{233}U с КВ $\sim 0,8$ (кривая 2) с покрытием дефицита в ^{233}U его производством в U-бланкетах БР.

Главной сферой применения ядерной энергии останется централизованное производство электричества на крупных АЭС мощностью тысячи МВт с его передачей на сотни километров для района с миллионным населением.

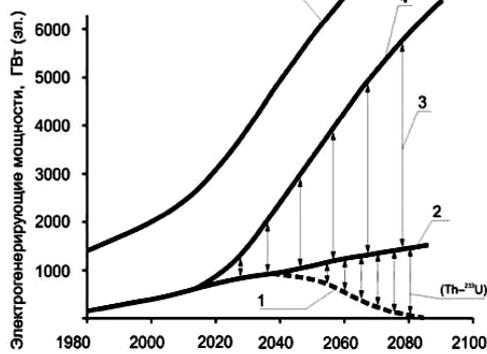


Рис. 97. Ориентировочный сценарий роста ядерных энергогенерирующих мощностей: 1 – развитие ядерной энергетики на тепловых реакторах на ^{235}U (в основном – легководных); 2 – тепловые реакторы с топливным циклом $\text{Th}-^{233}\text{U}$; 3 – быстрые реакторы ($\text{U}-\text{Pu}$); 4 – ядерные мощности в целом (тепловые и быстрые реакторы); 5 – общие мощности (ядерные и неядерные).

Электричество остается наиболее универсальной и удобной для передачи и конечного использования формой энергии, его производство растёт быстро и занимает важное место в потреблении топлив (сейчас около 1/3). Поэтому, крупномасштабное развитие

ядерной энергетики, представленной кривой 3 с условным началом в 2020, предполагает строительство крупных АЭС. Подобные масштабы возможны только на БР с $\text{KB} \geq 1$. Главным мотивом применения в первых быстрых реакторах легкого и теплопроводного натриевого теплоносителя служила его способность отводить высокие тепловые потоки от топлива со снижением времени удвоения Pu , T_2 , необходимого для достижения ожидающихся высоких темпов роста энергетики, в том числе ядерной. Теперь картина изменилась. Темпы роста энергетики снизились (утроение производства электричества за 50 лет соответствует темпам 2%), накапливаются большие количества Pu , так что коротких T_2 не требуется.

Сценарий **Рис.** вполне может быть осуществлен быстрыми реакторами с $\text{KB} \sim 1$ и умеренной энергонапряженностью. Содержащиеся в отработанном топливе реакторов первого этапа 10^4 т Pu и $1,5 \cdot 10^4$ тонн ^{235}U позволят ввести быстрые реакторы мощностью 4 тыс. ГВт (эл), использующие сначала Pu в смеси со слабообогаченным (1-4%) ураном (дообогаченный регенерат топлива тепловых реакторов). При оптимальном $\text{КВА} = 1,05$ (минимум изменения реактивности) ядерные мощности достигнут 8 тыс. ГВт (эл) за счет избыточного воспроизводства Pu . Поэтому их разработка подчинена исключительно достижению экономичности и безопасности. Замена Na на химически пассивный высококипящий теплоноситель, отказ от уранового blankets при обеспечении внутреннего воспроизводства $\text{KB} = \text{КВА} \sim 1$, использование плотного и теплопроводного топлива (но не для повышения энергонапряженности, а для достижения $\text{КВА} \sim 1$ и снижения запасов реактивности) вместо оксидного соответствуют этим целям.

Избыток нейтронов в быстром реакторе в цикле $\text{U}-\text{Pu}$ без U -blankета и высокий поток быстрых нейтронов обеспечивают быстрым реакторам преимущество в трансмутации долгоживущих радионуклидов (как собственных, так и от тепловых реакторов) для решения проблемы радиоотходов без создания специальных «сжигателей». Равновесный состав топлива ($\text{КВА} \sim 1$) создает предпосылки к применению технологии его переработки, сводящейся к не очень глубокой очистке от продуктов деления, исключая извлечение с её помощью плутония. Использование такой технологии в «неядерных» странах обеспечивало бы определенную степень их независимости от ядерных стран, не нарушая международного режима нераспространения, в любом случае требующего пресечения краж топлива и создания нелегальных производств по его переработке.

Таким образом, выбор быстрых реакторов в цикле $\text{U}-\text{Pu}$ в качестве основы крупномасштабной ядерной энергетики, сделанный ее основоположниками еще в 40-50 годы XX в., остается верным и в новых условиях, однако эти условия и накопленный опыт требуют новых подходов к их созданию.

Итак, нравится это кому, или нет, но, начиная с середины этого века, ядерная энергетика перейдет на быстрые реакторы с трансмутацией всего урана (прежде всего – обеднённого) в плутоний высокой изотопной чистоты (не хуже оружейного) с последующим его сжиганием в медленных и быстрых реакторах (окончательное устранение плутония будет производиться на быстрых реакторах с безурановым топливом). Безопасность такой энергетики обеспечит разведка и международные полицейские силы.

14. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛУТОНИЯ

В настоящее время плутоний применяется в ядерном оружии, ядерном горючем, источниках нейтронов, пороговых детекторах для определения спектра нейтронов и в производстве высших изотопов плутония и трансплутониевых элементов. Самая большая доля ^{239}Pu в ядерных странах предназначается для производства компонентов ядерного оружия. Однако в последнее время растёт сознание того, что в ядерной энергетике, основанной на уране, в виде отходов получают большие количества плутония. Поэтому следует ожидать, что доля ядерных реакторов, работающих на плутонии, в энергетике возрастет.

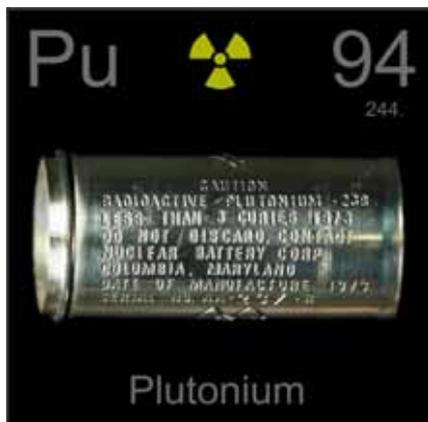


Рис. 98. Корпус плутониевой батареи для электрокардиостимулятора (плутоний -238, активность менее 3 Ки, 1973).

В настоящее время нет реакторов, способных работать на чисто плутониевом топливе. В стандартных атомных реакторах (и то далеко не во всех) можно использовать урановое топливо с добавками плутония - МОХ-топливо - смешанное оксидное уран-плутониевое топливо. На первом этапе предполагается использовать в МОХ-топливе оружейного плутония, а в будущем перейти и к реакторному плутонию.

Изотоп ^{239}Pu является исходным веществом для получения в ядерных реакторах многих трансплутониевых элементов.

Благодаря долгому времени жизни и высокой тепловой мощности (0.567 Вт/г, максимальная мощность такого же по массе антрацита – 0,005 ватт) ^{238}Pu и удобному типу распада (чистый α -излучатель, $T=90$ лет, вероятность самопроизвольного деления мала) применяется для изготовления атомных электрических батарей – радиоизотопных термо-электрических генераторов, РИТЭГов (например, источников энергии на борту космических исследовательских аппаратов, навигационных маяков, бакенов и т.п.) с довольно длительным сроком службы, лабораторных нейтронных источников (плутоний-бериллиевые источники), в качестве источников питания для электрокардиостимуляторов, в составе радиоизотопных дымовых детекторов в Европе (в США такие же детекторы изготавливаются из америция из-за его более короткого времени полураспада). Имплантированные изотопные стимуляторы сердечной деятельности потребляют немного энергии и требуют не более 200 мг ^{238}Pu . Сегодня они созданы и применяются во многих странах мира. Ежегодная потребность в стимуляторах составляет 10 тыс. штук. Чистый ^{238}Pu производят в ядерных реакторах, облучая нейтронами ^{237}Np , а такой нептуний выделяют из отработавшего ядерного топлива. Создан проект искусственного сердца с изотопным источником. На все эти нужды в ближайшие три-четыре года потребуется несколько тонн «легкого» плутония.

В отличие от механических смесей бериллия с α -излучателями соединение $^{238}\text{PuBeJ}_3$ имеет вполне определенный выход нейтронов на данный вес соединения. Если используется плутоний, содержащий максимальное количество ^{238}Pu и минимальное количество высших изотопов, то вследствие большего периода полураспада ^{238}Pu получается относительно постоянный по времени источник нейтронов. Такие источники хороши для калибрования приборов, обнаруживающих нейтроны.

^{241}Pu способен делиться на медленных нейтронах; является основным источником получения ^{241}Am . Изотоп ^{240}Pu также может использоваться для решения подобных задач. Изотоп ^{241}Pu (период полураспада 13 лет) после β -распада превращается в ^{241}Am , который используется в качестве наполнителя в большинстве детекторов задымления.

Один из самых интересных изотопов плутония - ^{242}Pu можно получить, облучая длительное время ^{239}Pu в потоках нейтронов. ^{242}Pu очень редко захватывает нейтроны и потому «выгорает» в реакторе медленнее остальных изотопов; он сохраняется и после того, как остальные изотопы плутония почти полностью перешли в осколки или превратились в ^{242}Pu . ^{242}Pu важен как «сырье» для сравнительно быстрого накопления высших трансурановых элементов в ядерных реакторах. Если в обычном реакторе облучать ^{239}Pu , то на накопление из граммов плутония микрограммовых количеств, к примеру, ^{251}Cf потребуется около 20 лет. Можно сократить время накопления высших изотопов, увеличив интенсивность потока нейтронов в реакторе. Так и делают, но тогда нельзя облучать большое количество ^{239}Pu . Ведь этот изотоп делится нейтронами, и в интенсивных потоках выделяется слишком много энергии. Возникают дополнительные сложности с охлаждением контейнера и реактора. Чтобы избежать этих сложностей, пришлось бы уменьшить количество облучаемого плутония. Следовательно, выход калифорния стал бы снова мизерным. Замкнутый круг! ^{242}Pu тепловыми нейтронами не делится, его, и в больших количествах можно облучать в интенсивных нейтронных потоках. Поэтому в реакторах из этого изотопа производят в весовых количествах все элементы от калифорния до эйнштейния.

Чаще всего используется металлический плутоний, его оксиды и фториды. Такие соединения, как карбид PuC , нитрид PuN , дисилицид PuSi_2 и полупуторный сульфид $\text{PuS}_{1,33-1,5}$, которые представляют известный интерес ввиду их тугоплавкости.