

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИФИ»

И. Г. Тананаев

У Р А Н

*Допущено УМО по образованию в области химической технологии
и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших
учебных заведений, обучающихся по специальности
«Химическая технология материалов современной энергетики»*

Москва 2011

УДК 546.799.2

ББК 24.1

T18

Тананаев И.Г. **Уран:** Учебное пособие. – М.: НИЯУ МИФИ, 2011. – 92 с.

В пособии представлены и обсуждены основные химические свойства урана, методы его выделения и определения, рассмотрено поведение урана при переработке облученного ядерного топлива и в объектах окружающей среды.

Пособие предназначено для студентов старших курсов и специалистов, интересующихся вопросами неорганической химии, радиохимии и вопросами обращения с радиоактивными отходами

Пособие подготовлено в рамках Программы создания и развития НИЯУ МИФИ.

Рецензенты: *А.С. Буйновский*, доктор техн. наук, проф. (СТИ НИЯУ МИФИ),

Н.Д. Бетенеков, доктор хим. наук, проф. (УГТУ-УПИ),

Ю.Н. Макаеев, доц. (СТИ НИЯУ МИФИ)

Е.А. Демченко, канд. хим. наук (ФГУП «ПО «Маяк»)

ISBN 978-5-7262-1401-6

© Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2011

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Исторические сведения	6
2. Положение урана в периодической системе Д.И. Менделеева	11
3. Ядерные свойства урана, нахождение в природе и радиотоксичность	14
3.1. Ядерные свойства урана	15
3.2. Содержание урана в природе	18
3.3. Месторождения урана	22
4. Свойства металлического урана и его важнейших соединений	28
4.1. Металлический уран	28
4.2. Интерметаллические соединения урана и сплавы	33
4.3. Оксиды урана	33
4.4. Галогениды урана	36
4.5. Поведение урана в водных растворах	42
5. Получение и очистка урана	45
5.1. Технологии ядерного топлива	45
5.2. Обогащение урановых руд	47
5.3. Выщелачивание урана в водную фазу	47
5.4. Извлечение урана из растворов	54
5.5. Аффинаж урана	63
5.6. Получение урана из морской воды	75
6. Разделение изотопов урана	77
6.1. Методы разделение изотопов урана	77
6.2. Проблемы утилизации обедненного урана	80
7. Технология металлического урана и наиболее важных его соединений	83
7.1. Получение металлического урана	83
7.2. Получение гексафторида урана	86
Рекомендованная литература	90

ВВЕДЕНИЕ

Открытие радиоактивности на пороге XX века в значительной мере определило не только пути дальнейшего развития познания мира, но и человеческой цивилизации. С позиции сегодняшнего времени можно оценить прошедший век как столетие научно-технического прогресса. Были совершены величайшие открытия и достижения в технических областях науки, которые изменили окружающую человека среду, ритм его жизни и условия проживания. Можно с уверенностью сказать, что в ряду выдающихся научных открытий двадцатого века находится обнаружение явления радиоактивности и её применение. Возникла новая современная и развивающаяся наука – радиохимия, а вместе с ней такие важные дисциплины, как радиобиология, радиационная химия, ядерная медицина, ядерная химия, радиоэкология и другие.

Можно сказать, что атомная эра открылась в марте 1896 г., когда Антуан Анри Беккерель на заседании Парижской академии наук доложил о своих опытах с кристаллами двойного сульфата калия и уранила: в них завернутая в черную бумагу фотопластинка в присутствии соли урана темнела. Наблюдаемое А. Беккерелем таинственное излучение, испускаемое этим веществом, было названо, по предложению Марии Кюри, радиоактивным, а само явление – радиоактивностью.

Одним из первых значение открытия радиоактивности понял В.И. Вернадский. В своем историческом выступлении на заседании Академии наук в 1910 г. он сказал: «...теперь перед нами открываются в явлениях радиоактивности источники новой энергии, в миллионы раз превышающие все те источники сил, какие рисовались человеческому воображению». В том же году в записке «О необходимости исследований радиоактивных минералов Российской империи» он писал: «По мере того, как мы углубляемся в явления радиоактивности, их значение становится для нас все более важным... Мы сознаем неизбежность колоссальных изменений условий человеческого существования, если только человек овладеет радиоактивными явлениями, хотя бы в той мере, в какой он овладел силой

пара и электричества... Здесь характер открывающихся перед человеком возможностей в случае даже своего частичного осуществления должен самым могущественным образом отразиться на общественной и государственной жизни». Сейчас мы видим, насколько справедливы были слова В. И. Вернадского.

Прошедший век открыл деление атомного ядра, «ядерную стихию», которая была использована не только во благо человека. Был создан новый вид оружия массового поражения – ядерное и термоядерное. Процесс его совершенствования и испытаний, наработка делящихся материалов, а также развитие атомной энергетики привело к необходимости создания радиохимической переработки облученных материалов, выделения и определения целевых компонентов. Созданное в СССР ядерное оружие стало сдерживающим фактором, позволившим нашей стране в течение длительного времени жить в относительном мире без разрушительных и опустошительных войн. К сожалению, наша страна заплатила за этот мир большую цену – многие регионы России были подвержены радиоактивному загрязнению. Возникли экологические, экономические и социальные проблемы, требующие реабилитации радиоактивно загрязненных территорий.

Двести лет тому назад известный естествоиспытатель Жанн-Батист Ламарк писал, что «назначение человека заключается в том, чтобы уничтожить свой род, предварительно сделав земной шар непригодным для обитания». Однако автор настоящего учебного пособия надеется, что его читатели – студенты, аспиранты, молодые научные сотрудники и инженеры, напротив, используют свои знания для того, чтобы, по словам В.И. Вернадского, «лучистая энергия» стала бы силой для защиты и для борьбы с поражающими нас несчастьями».

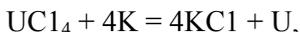
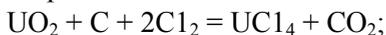
Начиная работу над этой книгой, автор не претендовал на оригинальность, поскольку более 99 % материала прямо или косвенно заимствуется из предыдущей литературы и у коллег. Поэтому автор в долгу у многих из них, которым выражается глубокая признательность.

1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Химический элемент уран был открыт в 1789 г., когда немецкий натурфилософ и химик Мартин Генрих Клапрот выделил из золотисто-желтой саксонской смоляной руды («земли») новое металлоподобное черное вещество с металлическим блеском. Новый, как полагал Клапрот, элемент был назван «Ураном» в честь открытой в 1781 г. У. Гершелем планеты Уран. Это название оказалось пророческим – будучи в греческой мифологии сыном богини земли Геи и отцом титанов и сторуких исполинов, уран стал не только источником невиданной мощи, но и прародителем невиданных искусственных трансурановых элементов – от Np до Lr.

«Уран Клапрота» числился металлом всего пятьдесят лет.

В 1841 г. француз Эжен Пелиго доказал, что, несмотря на характерный металлический блеск, «уран Клапрота» не является индивидуальным химическим элементом, а всего лишь его диоксидом – UO_2 . Прокаливая «уран Клапрота» с углем в струе хлора, Э. Пелиго получил летучий тетрахлорид урана (IV) UCl_4 , который при контакте с калием дал тяжелый металл стального цвета – уран. Так произошло второе открытие элемента:



атомный вес которого определили как 120.

Следующий важный шаг в изучении урана сделал Д.И. Менделеев в 1874 г. Опираясь на разработанную им Периодическую систему, Дмитрий Иванович поместил уран в самой дальней клетке своей таблицы и сделал вывод о возможно неправильном определении атомного веса элемента. В первом издании «Основ химии», рассматривая уран вместе с семейством железа, Дмитрий Иванович высказал предположение, что следует «вес атома урана увеличивать в два раза и положить $U = 240$ ». Кроме того, великий химик наметил программу исследований для проверки этого предположения, в рамках развития которой через 12 лет смелое предположение Д.И. Менделеева было полностью подтверждено опытами немецкого химика К. Циммермана по определению плотности паров UCl и UCl_2 . «Для меня лично, – писал позже Менделеев, – уран весьма

знаменателен уже потому, что играл выдающуюся роль в утверждении Периодического закона, так как перемена его атомного веса вызвана была признанием закона и оправдана действительностью, а для меня (вместе с атомными весами Се и Ве) служила пробным камнем общности Периодического закона». Только за работу по определению атомного веса урана можно с полным основанием считать Д.И. Менделеева одним из основоположников химии и химической технологии урана, хотя на самом деле Дмитрий Иванович сделал в этой области ещё многое другое – охарактеризовал оксиды, галогениды и некоторые другие соединения урана.

Позднее, в 1903 г. Д.И. Менделеев указывал на огромное значение урана как элемента с наивысшим атомным весом, сыгравшего в итоге исключительную роль в открытии радиоактивности. Он писал: «Убежденный в том, что исследование урана приведет еще ко многим новым открытиям, я смело рекомендую тем, кто ищет новых предметов для исследования, особо тщательно заниматься урановыми соединениями». Это высказывание Менделеева представляет собой как бы напутствие молодым поколениям химиков и подтверждает замечательную научную интуицию великого ученого. Его слова, по нашему мнению, актуальны и сейчас.

Следует отметить также большую роль и других русских ученых в развитии химии урана. В 1910 году академиком В. И. Вернадским были начаты работы по обнаружению и изучению природных радиоактивных веществ, в частности урана, в нашей стране. Позднее эти исследования продолжили А.Е. Ферсман и К.А. Ненадкевич. Знаменательно, что еще в 1911 г. В.И. Вернадским было предсказано широкое использование энергии радиоактивного распада, т. е. атомной энергии. «Благодаря открытию радиоактивности, – писал В.И. Вернадский, – мы узнали новый источник энергии. Этим источником являются химические элементы. Перед нами открыты источники энергии, перед которыми по силе и значению бледнеют силы пара, силы электричества, силы взрывчатых химических процессов».

В конце 1895 г. Вильгельм Рентген опубликовал сообщение о проникающем излучении, названном им X-лучами. Открытие сразу же приобрело известность. На заседании Парижской академии наук

20 января 1896 г. всемирно известный математик Анри Пуанкаре зачитал полученное от Рентгена письмо и высказал некоторые соображения по поводу его открытия. Рентгеновские лучи возникали в люминесцирующем пятне стеклянной вакуумной трубки, в том месте, куда падали катодные лучи. Пуанкаре допускал, что X-лучи могут возникать и без помощи катодных, что они сопровождают фосфоресценцию вообще. Однако эта идея требовала экспериментальной проверки.

Самой подходящей кандидатурой для такого рода исследований был 43-летний профессор физики А. Беккерель. Между прочим, изучение фосфоресценции было семейной традицией Беккерелей, ею занимались его дед и отец. Ни у кого в Париже не было такой коллекции фосфоров, как у Беккереля. Были в ней, в частности и кристаллы уранилсульфата калия, которые ярко светились в темноте после выдержки на свету. С ними он и начал экспериментировать. Беккерель выдерживал на свету тонкие кристаллы, положенные поверх фотопластинки, завернутой в черную бумагу. Между урановым препаратом и защитной бумагой он помещал металлические кольца, считая, что возбуждаемые солнечным светом X-лучи легко пройдут сквозь бумагу, но будут задержаны металлом. В этом случае на пластинке должна появиться кольцевая тень. Опыты оказались успешными: после проявления на пластинке четко просматривались очертания кольца.

В конце февраля настали ненастные дни, и приготовленные для опытов препараты и пластинки остались в ящике профессорского стола. Первого марта вновь засияло солнце, но пунктуальнейший Беккерель поставил опыт сравнения – «старые» пластинки были проявлены. Силуэты урановых препаратов и металлических колец оказались даже более четкими, чем в прежних «солнечных» экспериментах. Стало ясно, что проникающее излучение никак не связано с фосфоресценцией, а связано с наличием урана. Вскоре Беккерель, а затем и другие физики установили, что интенсивность излучения пропорциональна числу атомов урана, содержащихся в препарате, и не зависит от того, в какое химическое соединение они входят. Так свершилось основополагающее открытие ядерной физики – открытие радиоактивности.

В 1934 г. Э. Ферми начал эксперименты по взаимодействию нейтронов – частиц, открытых Дж. Чедвиком в 1932 г., с химическими элементами. В 1938 г. О. Ган и Ф. Штрассман после долгих и тщательных исследований установили, что в результате нейтронной бомбардировки урана образуются продукты с химическими свойствами бария и лантана.

16 января 1939 г. в английском журнале «Nature» появилось письмо Л. Майтнер и О. Фриша, объяснявших результаты Гана и Штрассмана. Было предположено, что в условиях нейтронного облучения ядро урана распадается на две части. Так впервые были начертаны слова «деление ядер», оценивалась энергия, освобождающаяся в процессе распада атомного ядра. Статьи Гана и Штрассмана, Майтнер и Фриша знаменовали новый этап в изучении свойств урана. Почти во всех физических лабораториях мира начались опыты по расщеплению уранового ядра. Многие ученые подтвердили правильность выводов Майтнер и Фриша.

Одним из первых был Ф. Жолио. Французский физик нанес на поверхность фольги тонкий урановый слой и поместил получившуюся мишень в счетчик заряженных частиц. Когда к счетчику подносили источник нейтронов, возникали мощные импульсы: осколки деления ионизовали газ, которым была заполнена камера счетчика. По степени ионизации определили энергию осколков. Она оказалась огромной: при делении одного атома урана высвобождалось примерно 200 млн. эВ – столько же энергии освобождается при окислении нескольких миллионов атомов углерода. Спустя несколько месяцев экспериментально подтвердилось предположение теоретиков о том, что расщепление урана сопровождается испусканием дополнительных нейтронов. Стало ясно: подобно горению, ядерная реакция может поддерживаться сама собой.

Советские физики Ю.Б. Харитон и Я.Б. Зельдович в 1940 г. первыми в мире предложили расчет цепной ядерной реакции деления. Теперь взгляды на перспективы практического применения ядерного деления резко изменились. «Заключительным аккордом» стало открытие спонтанного деления ядер урана (К.А. Петржак и Г.Н. Флеров, 1939–1940 гг., Ленинград). В дальнейшем поток информации об уране разом иссяк: все было засекречено. Расщепле-

ние уранового ядра и открытие цепной реакции деления подвели итог каскаде великолепных, ни с чем не сравнимых открытий, которые легли в основу современной ядерной физики и атомной энергетики, позволили понять строение атома. В нейтронных потоках урановых реакторов в наши дни тоннами накапливаются элементы в десятки раз более ценные, чем золото. В каком-то смысле уран сыграл роль философского камня, о котором грезил поколени алхимиков.

Тем не менее, до 1940 г. не проводились никакие горные работы с целью добычи урана, любое производство урана всегда было побочным. Разработка урановых руд предпринималась почти исключительно для извлечения радия, содержание которого в урановых рудах составляет 1 г на 3 т руды. В старые времена небольшие количества урана получали для окрашивания керамики. Его также использовали для окраски стекол фонарей семафоров и светофоров в красный и зеленый цвет. Некоторые соли урана служили катализаторами химических реакций (органический синтез, окисление ароматических углеводов). Соли урана применяли в фотографии для окрашивания позитивных изображений в приятный коричневый цвет. Известно, что добавление небольшого количества урана в сталь повышает ее твердость и кислотостойкость, а сплав, содержащий примерно 66 % U и 33 % Ni, устойчив даже в царской водке. Однако все эти применения имели весьма ограниченный масштаб.

Открытие ядерного деления выдвинуло задачу о поставке больших количеств урана, и месторождения урана, которые были совершенно экономически нерентабельными для извлечения радия, стали иметь огромное значение как источники делящегося изотопа ^{235}U . Очевидно, что экономический критерий изменился очень быстро, когда была признана стратегическая роль урана в производстве оружия, и в итоге низкосортные месторождения, которые ранее не разрабатывались, стали весьма важными. Поиск урана в период с конца 1940-х и в 1950-е годы продолжался темпами, не имевшими аналогов во всей истории горного дела и металлургии. Так, с 1906 по 1939 гг. во всем мире было добыто 4000 т урана как попутного продукта, то есть около 120 т в год. В течение следующего десятилетия добыча увеличилась почти вдвое – до 200 т в год, то-

гда как только с 1956 г. по 1960 г. было получено уже 122 000 т, то есть добыча увеличилась в 200 раз!

В годы наивысшего подъема добычи урана в зарубежных странах были построены и действовали многочисленные урановые заводы: в США – 28, в Канаде – 19, в ЮАР – 17, в Австралии – 6, во Франции – 6 и, по крайней мере, по одному урановому заводу в Англии, Индии, Аргентине, Швеции, Италии, ФРГ, Испании, Португалии, Габоне, Японии, Мексике, Бразилии, Заире и некоторых других странах. Всего к этому времени в зарубежных странах было построено около сотни заводов только по первичной переработке урановых руд. Их суммарная мощность достигала почти 48 000 т в год (по U_3O_8).

В СССР также была создана совершенно новая отрасль индустрии – атомная промышленность, были построены современные горнорудные предприятия по добыче и обогащению урановых руд, пущены заводы по переработке урановых руд, производству металлического урана и некоторых его соединений (UO_2 , UF_6) исключительной чистоты (с содержанием примесей 10^{-5} – 10^{-6} %). Построены ядерные реакторы, атомные электростанции, организованы уникальные производства урана-235 (и плутония-239). Быстрое развитие урановой промышленности в СССР привело к краху политики агрессии США и созданных ими военных блоков по отношению к нашей стране, в чем огромная историческая победа международной политики Советского государства. Уже в конце 40-х годов прошлого века стало ясно, что развязывание третьей мировой войны приведет к неминуемому самоуничтожению. Однако остается совершенно определенной тенденция развития потребления урана и использования атомной энергии, обусловившая новый подъем производства.

2. ПОЛОЖЕНИЕ УРАНА В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Положение урана в Периодической системе химических элементов до последнего времени служило предметом научных споров. Как известно, Д.И. Менделеев расположил уран в самом конце своей периодической таблицы в группе хрома, молибдена и вольфра-

ма, исходя из их химических свойств. В целом ряде соединений уран, находящийся в высшей степени окисления, проявляет характерные свойства аналога хрома и особенно молибдена и вольфрама. Однако при исследовании электронного строения урана методами эмиссионной рентгеновской спектроскопии, абсорбционной спектроскопии и эмиссионного спектрального анализа было определено, что нейтральный атом урана в низшем энергетическом состоянии имеет следующие полностью или частично заполненные электронные оболочки: $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$.

Шесть внешних электронов распределяются по оболочкам: $5f$, $6d$, $7s$ и образуют систему валентных электронов урана. Это свидетельствует о принадлежности урана не к VI группе Периодической системы, а к группе актинидов. Тем самым сложность химических свойств урана, двойственность его химической природы определяется близостью энергетических уровней подгрупп $5f$ и $6d$ электронной оболочек, взаимное положение которых зависит от состава соединений. Другие 86 электронов являются "внутренними" и при их возбуждении возникают рентгеновские спектры. Исходя из правила отбора для отдельных электронных конфигураций, включающих $5f$ -, $6d$ -, и $7s$ -электроны, может быть предсказано число энергетических уровней для каждого квантового числа. Энергию каждого уровня можно достаточно точно оценить из оптических и рентгеновских спектров, поскольку каждая линия в этих спектрах вызвана переходом электрона между двумя энергетическими уровнями.

Спектры поглощения и люминесценции были получены и исследованы в рамках работ по Манхеттенскому проекту (США). Оптические спектры конденсированных фаз урана изучены для состояний окисления урана (III), (IV), (V) и (VI). Структура спектра поглощения в близкой инфракрасной и видимой областях характеризуется переходами ($f \rightarrow f$) в пределах $5f^n$ конфигурации: для U(III) [$5f^3$], U(IV) [$5f^2$] и U(V) [$5f^1$], в которых участвуют только электроны незаполненных оболочек. $5f$ -Электроны в соединениях U(VI) присутствуют не в основных конфигурациях, поэтому структурные особенности спектров имеют совсем другое происхождение. Полосы поглощения в видимой и близкой ультрафиолетовой

областях обусловлены процессом переноса заряда с заполненных молекулярных орбиталей лигандов на незанятые $5f$ -орбитали урана. Спектр поглощения U(III) в 0,1М растворе HClO_4 в интервале длин волн 200–400 нм изображен на рис.1.

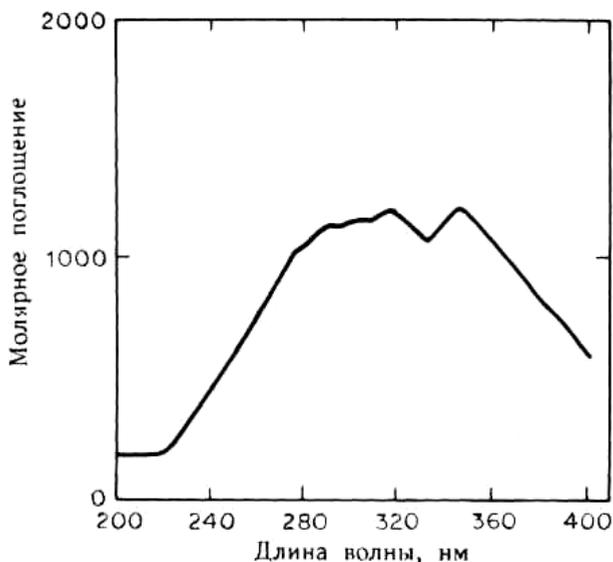


Рис. 1. Спектр поглощения U(III) в 1,0М HClO_4 в интервале 200–400 нм

Зарегистрированы спектры большого числа твердых соединений U(III). Спектры поглощения U(IV) были изучены намного подробнее, чем спектры U(III). На рис. 2 и 3 показаны типичные спектры поглощения U(IV) в DClO_4 и его соединений в газовой фазе.

Существует обширная информация по спектрам поглощения соединений уранила, интерпретируемое исходя из существования четырех или пяти возбужденных электронных состояний, каждое из которых в колебательном спектре проявляется своим набором полос. Таким образом, в спектре можно выделить четыре серии полос поглощения: F (флуоресцентная), M (магнитная), D (дифференциальная) и U (ультрафиолетовая). Оптические спектры ионов уранила в растворе значительно проще спектров в твердом состоянии и поэтому они являлись предметом многих исследований.



Рис. 2. Спектры поглощения U(IV) в 1 М DC1O₄ в D₂O

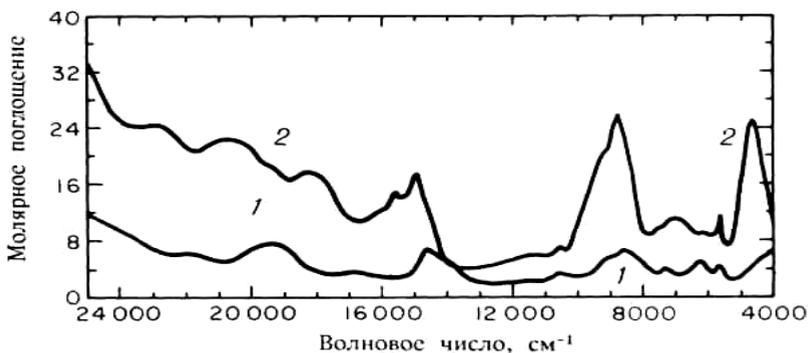


Рис. 3. Спектры поглощения U(IV) в паровой фазе:
1 – UCl₄ при 1225 К; 2 – комплекс UCl₄ – AlCl₃ при 845 К

Для UF₆ и UC1₆ наряду со спектрами поглощения были также измерены спектры люминесценции. Они обсуждаются при рассмотрении соответствующих соединений. Несмотря на большой объем информации по спектроскопии урана и его соединений, все еще остаются нерешенными задачи по строению атома урана и его ионов.

3. ЯДЕРНЫЕ СВОЙСТВА УРАНА, НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ И РАДИОТОКСИЧНОСТЬ

Уран в природных минералах представлен смесью трех изотопов ²³⁸U, ²³⁵U и ²³⁴U. Данные по распространенности этих изотопов приведены в нескольких работах, но наиболее надежными считаются данные Холдена (табл. 1).

Соотношение изотопов урана в природе

Массовое число изотопа	Распространенность, ат. %
234	0,0050 ± 0,001
235	0,720 ± 0,001
238	99,275 ± 0,002

3.1. Ядерные свойства урана

По данным масс-спектрометрии и изучения радиоактивного распада была рассчитана атомная масса природного урана, равная $238,0289 \pm 0,0001$. Изотопы ^{238}U и ^{235}U являются родоначальниками природных радиоактивных рядов $4n+2$ и $4n+3$. ^{234}U образуется при радиоактивном распаде ^{238}U и, таким образом, распространенность двух этих изотопов взаимосвязана; нахождение в природе ^{235}U , по видимому, не зависит от распространенности других изотопов.

Изотоп ^{235}U (кларк 0,72 %) имеет особенно важное значение, поскольку под действием медленных (тепловых) нейтронов он делится с выделением огромной энергии. Полное деление ^{235}U приводит к выделению "теплового энергетического эквивалента" $2 \cdot 10^7$ кВтч/кг. Деление ^{235}U можно использовать не только для получения больших количеств энергии, но также для синтеза других важных актинидных элементов. Уран природного изотопного состава можно использовать в больших ядерных реакторах для производства нейтронов. Цепная реакция поддерживается благодаря избытку нейтронов, образующихся при делении ^{235}U , в то же время избыточные нейтроны, невостребованные цепной реакцией, могут захватываться другим природным изотопом урана, что приводит к получению плутония:



Согласно этой схеме, наиболее распространенный изотоп ^{238}U может превращаться в плутоний-239, который, подобно ^{235}U , также способен делиться под действием медленных нейтронов.

Мы должны знать, что «поборник демократии» США являются единственной в мире страной, которая использовала атомное ору-

жие для уничтожения гражданского населения. Над японскими городами Хиросима и Нагасаки в 1945 г., как Вы знаете, были взорваны две бомбы – одна из урана, а другая – из плутония.

В качестве ядерного уранового топлива могут быть использованы:

- 1) компактный металлический уран;
- 2) сплавы урана с Al, Zr, Mo, Ni, Nb и др.;
- 3) расплавы урана в металлах, например в висмуте;
- 4) суспензии урановых интерметаллидов, например UPb₃ в жидком висмуте (но во всех случаях необходим чистейший металлический уран).

Широко применяют и некоторые жаропрочные и коррозионно-стойкие соединения урана, например, диоксид урана UO₂ (более радиационно-стойкий, чем металл) используют или в чистом виде, или в виде керамики, полученной прессованием и спеканием порошка UO₂ и ряда других оксидов. Весьма перспективными соединениями признаны карбиды урана UC, U₂C₃, UC₂, нитриды урана UN, U₂N₃, UN₂, силициды U₃Si₄ и U₃Si₂, арсениды UAs, U₂As, фосфиды UP, U₃P₄ и др. В так называемых гомогенных реакторах возможно использование растворов сульфата или нитрата уранила, а также тончайшей суспензии UO₂ в тяжелой воде. Есть предложения использовать для ядерных реакторов расплавы, содержащие тетрафторид урана UF₄, и даже газообразный UF₆.

В настоящее время получено большое число искусственных изотопов урана. Среди них открытый Сиборгом, Гофманом и Стоутоном ²³³U особенно примечателен тем, что он также делится при взаимодействии с медленными нейтронами. По своим ядерным свойствам ²³³U очень близок к ²³⁵U и ²³⁹Pu. Однако по некоторым причинам торий и получаемый из него ²³³U мало применяются в атомной технике.

Другие искусственные изотопы урана применяются в качестве радиоактивных меток (индикаторов); это, прежде всего, β-излучатель ²³⁷U и α-излучатель ²³²U (оба этих изотопа нашли широкое применение в химических и физических исследованиях). Некоторые характеристики основных изотопов урана приведены в табл. 2.

Таблица 2

Ядерные свойства урана

Мас. число	$\tau_{1/2}$	Тип распада	Энергия основного излучения, МэВ	Реакция образования
226	0,5 с	α	7,53	$^{232}\text{Th}(\alpha, 10n)$
227	1,1 мин	α	6,87	$^{232}\text{Th}(\alpha, 9n)$
228	9,1 мин	α (95%) ЭЗ (5%)	6,68 (70%); 6,60 (30%) 0,152 (γ)	$^{232}\text{Th}(\alpha, 8n)$
229	58 мин	α (20%) ЭЗ (80%)	6,360 (64%); 6,332 (20%)	$^{230}\text{Th}({}^3\text{He}, 4n)$ $^{232}\text{Th}(\alpha, 7n)$
230	20,8 сут	α	5,888 (68%); 5,818 (32%)	дочерний ^{230}Pa
231	4,2 сут	α (10^{-3} %) ЭЗ (>99%)	5,46 (α) 0,084 (γ)	$^{230}\text{Th}(\alpha, 3n)$
232	68,9 лет $8 \cdot 10^{13}$ лет	α СД	5,32 (69%); 5,264 (31%) 0,0058 (γ)	$^{232}\text{Th}(\alpha, 4n)$
233	$1,59 \cdot 10^5$ лет $1,2 \cdot 10^{17}$ лет	α СД	4,82 (82%); 4,783 (28%) 0,0097 (γ)	дочерний ^{233}Pa
234	$2,45 \cdot 10^5$ лет $2 \cdot 10^{16}$ лет	α СД	4,777 (72%); 4,723 (28%)	естественный изотоп
235	$7,04 \cdot 10^8$ лет $3,5 \cdot 10^{17}$ лет	α СД	4,397 (57%); 4,367 (18%) 0,187 (γ)	естественный изотоп
235m	26 мин	ИП		дочерний ^{239}Pu
236	$2,34 \cdot 10^7$ лет $2 \cdot 10^{16}$ лет	α СД	4,494 (74%); 4,445 (26%)	$^{235}\text{U}(n, \gamma)$
237	6,75 сут	β^-	0,519 (β^-); 0,060 (γ)	$^{236}\text{U}(n, \gamma)$
238	$4,47 \cdot 10^9$ лет $8,19 \cdot 10^{15}$ лет	α СД	4,196 (77%); 4,149 (23%)	естественный изотоп
239	23,5 мин	β^-	1,29 (β^-); 0,075 (γ)	$^{238}\text{U}(n, \gamma)$
240	14,1 ч	β^-	0,36 (β^-); 0,044 (γ)	дочерний ^{244}Pu
242	17 мин	β^-	1,2 (β^-); 0,068 (γ)	$^{244}\text{Pu}(n, 2pn)$

3.2. Содержание урана в природе

Уран широко распространен в природе. В значительных концентрациях он обнаружен во многих горных породах, в океанах, а также лунных породах и метеоритах. В табл. 3 приведены оценки содержания урана в различных геологических формациях и в других материалах.

Таблица 3

Распространенность урана в природе

Форма нахождения		Содержание урана, млн ⁻¹
Изверженные породы	Базальты	0,60
	Граниты	4,80
	Ультраосновные породы	0,03
Песчаники, сланцы, известняки		1,20
Земная кора	Океаническая	0,64
	Континентальная	2,80
Мантия Земли		0,01
Морская вода		0,002
Метеориты		0,05
Ураноносные породы	Богатые жилы	$(2\div 8) \cdot 10^5$
	Жильные руды	$(2\div 10) \cdot 10^3$
	Песчаные руды	$(0,5\div 4) \cdot 10^3$
	Золотоносные конгломераты	150÷600
	Ураноносные фосфаты	50÷300

Как следует из этих данных, содержание урана в земной коре достигает $2 \cdot 10^{-4}$ %. Это примерно в 1000 раз больше, чем золота, в 30 раз больше, чем серебра и почти столько же, сколько цинка или свинца. Отметим, что такой же кларк, как уран, имеют бор, молибден, ртуть, кадмий и гафний. Таким образом, уран относится к распространенным элементам.

Как правило, концентрация урана в изверженных (кислых) породах с высоким содержанием кремнезема, таких, как гранит, пре-

вышает среднюю величину, в то время как основные породы (такие, как базальты), более богатые магнием, железом и алюминием и образующие основу континентов и дна океанов, содержат урана значительно меньше средних его концентраций.

При этом большая часть урана концентрируется в земной коре, а не распределена равномерно во всей массе нашей планеты, что имеет огромное значение. Если бы уран был распределен однородно, то температура Земли непрерывно повышалась бы с момента ее создания за счет тепловыделения распада этого радиоактивного элемента (такими же тепловыделяющими элементами является торий и калий-40). Если же принять, что средняя толщина земной коры равна 120 км, то можно предположить, что в ней содержится около $5 \cdot 10^{13}$ т урана.

Уран в космическом пространстве. Многочисленные анализы показали, что содержание урана в метеоритах намного меньше, чем в земных породах, а именно от 10^{-7} до 10^{-8} г/г метеорита, т.е. не более 10^{-6} %. Присутствие урана на Солнце или других звездах с достоверностью установить пока не удалось. Ядро Земли также, по видимому, не содержит урана.

Уран в живой материи. В организмах животных и растениях содержится некоторое количество урана. Так, содержание урана в протоплазме составляет от 10^{-4} до 10^{-9} %. Следует отметить, что в живых организмах уран не накапливается, а лишь задерживается. Исключение составляют абрикосы и некоторые водоросли, в золе которых обнаружены сравнительно большие количества урана.

Причины распространенности урана. Повсеместная распространенность урана объясняется его физическими и химическими свойствами: высокой химической реакционной способностью, поливалентностью, относительно высокой растворимостью в воде некоторых соединений U(VI) и др. Свойства, которые обуславливают широкую распространенность урана в природе, вызывают в то же время и его распыление, рассеивание. Поэтому основная масса урана земной коры рассеяна в горных породах, почвах, природных водах и т. п. Лишь относительно небольшая часть урана сконцентрирована в месторождениях, откуда его и добывают.

Миграция урана наиболее характерна для верхней части земной коры, так называемой зоны гипергенеза, где воды, солнечная энергия и живые организмы создают условия, благоприятные как для рассеивания, так и для концентрации урана. Исключительно важную роль в миграции урана в зоне гипергенеза играют окислительно-восстановительные реакции, с которыми связано образование крупнейших промышленных месторождений урана. Именно в зоне гипергенеза под воздействием указанных факторов образовались наиболее крупные месторождения промышленных урановых руд, составляющие большую часть ресурсов атомного сырья многих стран.

Минералы. Минерал – природная гомогенная составная часть земной коры, обладающая определенным химическим составом и кристаллической структурой. Это природное структурно индивидуализированное тело, приблизительно однородное по химическому составу и физическим свойствам. Не следует смешивать понятия «минерал» и «горная порода». Горная порода – совокупность агрегатов минералов более или менее постоянного состава, образующая самостоятельные геологические тела, слагающие земную кору. Следовательно, земная кора состоит из горных пород, а горные породы – из минералов.

В настоящее время известно более 150 минералов, включающих уран как важный компонент (свыше 1 %), и еще 50 других, содержащих незначительные количества урана. Некоторые урановые минералы названы в честь русских ученых: хлопинит, ненадкевит, лодчикит, билибинит, пржевальскит, обручевит, менделеевит и др.

Урановые минералы можно разделить на две основные группы: **первичные** и **вторичные**. Первичные минералы находятся в магматических гидротермальных жилах и пегматитах, т.е. в породах с более низкой температурой плавления. Легкоплавкая фракция магмы из-за низкой плотности поднималась к поверхности и концентрировала металлы в земной коре континентов. Пегматиты содержат торий, ниобий, тантал, вольфрам, бериллий, титан, цирконий и лантаноиды; они многочисленны, но встречаются в незначительных количествах и не являются источником промышленного получения урана.

К первичным урановым минералам относятся также уранинит (UO_2) и урановая смолка (U_3O_8) (аморфная или мелкокристаллическая разновидность уранинита с пониженным содержанием тория и лантаноидов) - наиболее экономически рентабельные минералы, в которых содержится большая часть мировых запасов этого элемента. Некоторые залежи уранинита жильного типа являются самой высокосортной урановой рудой. Как правило, в первичных минералах уран имеет степень окисления ниже VI; эти минералы окрашены в черный или темные цвета. Вторичные же минералы обычно содержат уран (VI) и окрашены в яркие цвета от желтого и зеленого до красного. В табл. 4 представлены некоторые наиболее известные минералы урана.

Таблица 4

Некоторые минералы урана

Минералы	Основной состав минерала
Уранинит	$\text{UO}_2 - \text{UO}_{2,67}$
Урановая смолка	U_3O_8
Эвксенит-поликраз	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Ca}, \text{Th}, \text{Ce})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$
Фергусонит	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$
Самарскит	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Ca}, \text{Th}, \text{Fe}, \text{Ce}, \text{Pb})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Sn})_2\text{O}_6$
Пирохлор-микролит	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{U})_2(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$
Давидит	$(\text{Fe}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Y}, \text{Ca})_6(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr})_{15}(\text{O}, \text{OH})_{36}$
Браннерит	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th}, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$
Карнотит	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Отенит	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, n = 8-12$
Тюямунит	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, n = 4-10$
Уранофан	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Торбернит	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, n = 8-12$
Коффинит	$\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$
Тухолит	Оксид урана и углеводороды

Классификация урановых минералов. Существует целый ряд систем классификации урановых минералов. С точки зрения технологии, представляет интерес классификация, основанная на хими-

ческом составе минералов, включающая классы: простые оксиды; простые силикаты; сложные титанотанталониобаты (титанаты, танталониобаты); гидроксиды урана; гидратированные соли урана; ванадаты, арсенаты, молибдаты, карбонаты, сульфаты, сложные силикаты, фосфаты (фосфориты), органические соединения. Промышленное значение имеют собственно урановые минералы: уранинит, настуран, урановые черни, браннерит, ненадкевит, коффинит, ураноторит, карнотит, тьюмунит и др.

К урансодержащим минералам относятся: монацит, давидит, бетасфит, эвксенит и др. В осадочных месторождениях уран концентрируется в фосфате кальция, органических соединениях, глинистых минералах, лимоните и др. При этом форма нахождения урана в большинстве случаев не установлена.

Обнаружено, что в урановых породах почти всегда содержится органический материал (остатки растений и др.), приводящий к восстановлению U(VI) до четырехвалентного состояния, что служит возможным объяснением нахождения урана в осадочных породах. И действительно, многие окаменелые бревна, ветки деревьев и листья содержат заметные количества урана (рудник Окло в Габоне).

3.3. Месторождения урана

Прежде всего, следует напомнить читателю, что рудой называется природное минеральное сырье, содержащее металлы (в том числе уран) или их соединения в количестве и в виде, пригодных для их промышленного экономически выгодного извлечения при данном состоянии техники и экономики. По признаку **контрастности**, т.е. неравномерности содержания урана в кусках горной породы, различают:

1) контрастные руды – смесь богатых ураном штуфов и обломков с низким содержанием урана; содержание урана в штуфах в десятки раз превышает среднее по породе;

2) среднеконтрастные руды со сравнительно небольшим превышением среднего содержания урана в породе (в 3–5 раз);

3) слабоконтрастные с относительно равномерным содержанием металла по всей массе породы.

Контрастность играет важную, чаще всего решающую роль при обогащении руд. В зависимости от *размера минеральных зерен* различают руды: крупнозернистые (25–300 мкм), среднезернистые (3–25 мкм), мелкозернистые (0,1–3 мкм), тонкозернистые (0,015–0,1 мкм), эмульсионные, субмикроскопические (0,001–0,015 мкм); и коллоидно-дисперсные (<0,001 мкм, т.е. в состоянии тонкого рассеяния).

Этот признак очень важен для процессов измельчения руд, обогащения и гидрометаллургической переработки. Современная классификация урановых руд по этому признаку содержания элемента такова:

первый сорт – очень богатая руда >1 %;

второй сорт – богатая руда 1–0,5 %;

третий сорт – средняя руда 0,5–0,25 %;

четвертый сорт – рядовая руда 0,25–0,09 %;

пятый сорт – бедная руда – от 0,09 % до нижнего промышленного предела.

Процентное содержание урана в руде – важнейший показатель ее качества и ценности. Понятие руды связано с определенным минимальным процентным содержанием урана, позволяющим экономически выгодно перерабатывать данную горную породу.

Оценивая рентабельность месторождения, то есть целесообразность извлечения из него урана, учитывают:

1) процентное содержание элемента;

2) природу руды (например, легкость измельчения минералов урана);

3) ценность других присутствующих минералов (например, золота в рудах Ранда);

4) местоположение, т.е. отдаление (близость) от энергетических источников, трудовых ресурсов.

Сортность месторождений влияет на рыночный спрос на уран, возможность понизить затраты на его извлечение и усовершенствование технологии. Так, до Второй мировой войны только три месторождения считались рудными и характеризовались рудой, содержащей от 1,5 до 10 % урана. После войны в эксплуатацию новые месторождения с большими запасами более бедной руды, так как расширились потребности в уране и усовершенство-

валась технология переработки сырья. Если до 1947–1948 гг. добывали и перерабатывали урановые руды только с содержанием урана более 1 %, то в 1953 г. уже 30 % всей добычи составляли руды с содержанием урана ниже 1 %, а с 1958–1959 гг. 90 % добываемых руд содержали меньше 0,3 % урана.

Месторождения урана за рубежом. Сегодня ~90 % известных рентабельных резервных месторождений урана за границей находятся в Канаде, ЮАР, США, Австралии, Франции, Казахстане. За рубежом два месторождения конгломератных пород охватывают 50–60 % запасов этих стран. К ним относятся месторождение в районе *озера Эллиот*, расположенное на севере от озера Гурон в Канаде, и золоторудные *поля Ранда* в ЮАР. От трети до четверти мировых запасов расположено в западных штатах США в виде отложений песчаника, основные массы которых распределены примерно поровну между *плато Колорадо* и бассейном Вайоминг и широко рассеяны по этим регионам.

Толщина отложений канадского месторождения в районе *озера Эллиот* и реки Блайнд меняется от 2 до 11 м, а содержание урана с некоторыми отклонениями в среднем составляет около 0,12 %. Руда состоит из конгломератов, окруженных кварцевой галькой, с включениями очень мелких зерен браннерита и уранинита как главных радиоактивных минералов.

Месторождение бассейна *Витватерсранд (Ранд)* в ЮАР в геологическом плане отчасти сходно с месторождением у озера Эллиот, но содержание в нем урана составляет только 0,025 %. Уран, который присутствует в виде мелких зерен урановой смолки, связан с золотом, пиритом, различными сульфидами и кислородсодержащими производными углеводородов.

Первичными минералами, находящимися в *месторождениях Колорадо* и в бассейне Вайоминг, являются уранинит и коффинит; присутствует также большое число вторичных минералов, среди которых преобладает карнотит. Типичные рудные отложения имеют толщину около 3 м, и среднее содержание урана в них составляет до 0,25 % U_3O_8 .

Исторически из других месторождений достойно упоминания месторождение в районе Рудных Гор (Чехия). Из этой руды в течение

ние столетий добывали свинец, серебро, никель, кобальт и висмут, а в дальнейшем она стала источником полония и радия, впервые выделенных супругами Кюри.

Для осуществления Манхеттенского проекта в США исторически важную роль сыграли высокосортные руды жильного типа, расположены в Заире и Канаде.

Единственным крупнейшим поставщиком урана вплоть до начала 1950-х годов были первичные жильные залежи известного рудника Шинколобве (Демократическая Республика Конго), которые к настоящему времени полностью выработаны. Условия рудотложения в Шинколобве были исключительно сложные, поскольку в нем в значительных количествах встречались около шестидесяти минералов.

Следует также дополнить, что одним из основных источников урана может оказаться *вода океанов*, содержащая в среднем $3,3 \text{ мг/м}^3$ U. Эта величина остается практически постоянной для всего Мирового океана. Так, например, *морская вода* Черного и Баренцево моря имеет близкое содержание урана $2,9$ и $1,6 \text{ мг/м}^3$, соответственно. Суммарно в океанах и морях содержится до $4,5 \cdot 10^9$ т урана. В настоящее время разработаны методы количественного извлечения урана из океанической воды с использованием селективных сорбентов, причем этот процесс может оказаться технически рентабельным, если использовать приливы для перемещения воды. Однако для получения значительного количества урана потребуется пропускать огромные объемы океанической воды, что представляется затруднительным. Поэтому указанный проект сможет воплотиться реально, видимо, когда исчерпаются рентабельные месторождения урана на континентах.

Месторождения урана в России. Первое урановое месторождение Тюя-Муюн открыто еще в конце XIX века. После заложения рудника, летом 1904 г. началась его разработка. В 1922 г. были обнаружены урановые минералы в железистых кварцитах в районе Кривого Рога. Инициатором поиска месторождений естественных радиоактивных элементов на территории страны был В.И. Вернадский. Под его руководством еще в начале тридцатых годов была учреждена Урановая комиссия Академии наук, которая ставила

своей целью определение распространенности урановых минералов и руд. После 1922 г. в Тюя-Муюне была организована промышленная добыча урановой руды для получения из нее радия, поскольку в то время представлял интерес именно этот элемент, а не уран.

Еще до начала Великой Отечественной войны ученые в фашистской Германии, Великобритании и США настойчиво развивали идею создания атомного оружия. В то время как наша страна вела тяжелые бои в Европе и Азии, США, используя потенциал приглашенных из Европы ядерных физиков и химиков, начала систематическую работу по созданию атомной бомбы.

Ядерная эра открылась 2 декабря 1942 г., когда в г. Чикаго (США) под руководством итальянца Э. Ферми был запущен первый атомный реактор, содержащий 36,507 кг UO_2 и 5,617 кг металлического урана. Впервые была продемонстрирована возможность практического накопления делящегося плутония-239 при работе уран-графитового реактора. Вслед за этим в рамках Манхэттенского проекта на площадке Хенфорда (США) были созданы и запущены атомные реакторы-накопители для производства ^{239}Pu .

В результате, к марту 1944 г. в США были выделены первые 50 мг ^{239}Pu , к маю 1945 г. – уже килограммовые количества делящегося изотопа, а 6 июля 1945 г. в 5 ч 30 мин на полигоне «Жорнада дель Муэрто» («Зона смерти») возле деревни Оскуро («Темная») близ Лос-Аламоса (США) было осуществлено первое испытание ядерного заряда. 9 августа 1945 года США, как было указано ранее, взорвали атомную бомбу над г. Нагасаки (Япония), и тем самым стали единственным государством мира, применившим ядерное оружие для уничтожения мирного населения других стран.

Начался ядерный шантаж по отношению к нашей стране. Такая позиция США заставила руководство СССР принять все меры к ликвидации монополии на этот вид вооружения. Под руководством академика И.В. Курчатова, наделенного исключительными полномочиями, началось создание отечественной атомной промышленности. Перед радиохимиками страны были поставлены две основные задачи: разработка технологии выделения, концентрирования и аффинажа урана, извлекаемого из отечественных руд, и разработка технологии выделения из облученного урана плутония-239 для создания атомного оружия. Уран в нашей стране в то время добы-

вался лишь как сопутствующий элемент в радиохимических рудах редких металлов.

Существующий институт Гиредмет, занимавшийся редкими металлами, не мог обеспечить темпы поиска и развития эффективных методов извлечения урана из руд. Было принято решение организовать новый специальный «научно-исследовательский институт по урану» – Институт специальных металлов (НИИ-9; в настоящее время ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара»). На институт возлагалось «изучение сырьевых ресурсов урана и разработка методов добычи и переработки урановых руд на урановые соединения и металлический уран». В связи с организацией работ по атомной проблеме в 1943 г. возникла необходимость в создании мощной и надежной отечественной базы урановых руд. Поскольку тематика института была перегружена, решением Совета Министров СССР в 1951 г. был создан второй специализированный институт - НИИ-10 (ныне ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»), куда постепенно ушла «сырьевая» составляющая НИИ-9.

Можно представить себе масштаб производимых работ по поиску рудных тел урана из следующих документов.

Из протоколов заседаний технического совета специального комитета № 224. Сов. Секретно. Письмо Л.П. Берия И.В. Сталину от 6 января 1949 года «Товарищу Сталину. Для разведки урана по заданию Специального комитета в 1948 года Министерством геологии было организовано *свыше 200 специальных геологоразведочных партий* и экспедиций с 12 отрядами самолетов, оснащенных сконструированными в 1948 г. новыми чувствительными радиометрическими приборами, позволяющими производить поиски радиоактивных руд с высоты 100–300 метров»¹.

Были организованы разведка новых урановых месторождений, горные работы на рудниках и сооружены установки по обогащению урановой руды. В СССР были открыты урановые месторожде-

¹ Атомный Проект СССР. II. Атомная бомба. 1945–1954. Протоколы заседаний технического совета специального комитета. Книга 4./ Под ред. Л.Д. Рябова. Саратов: Минатом РФ, 2003. С. 583.

ния многих генетических классов. Естественно, промышленное значение оказали лишь некоторые из них. Важно, что в СССР была создана надежная минерально-сырьевая база для производства урана, обеспечившая дальнейшее развитие атомной промышленности страны. Такой базой являются месторождения с различным содержанием ценных компонентов – урана, фосфора, молибдена, РЗЭ, тория, железа и др. Вследствие существовавшей секретности в разведке и в эксплуатации урановых месторождений в литературе трудно найти данные по этому вопросу.

В СССР основными уранорудными регионами были Украина (месторождение Желтореченское, Первомайское и др.), Казахстан (Северный - Балкашинское рудное поле и др.; Южный - Кызылсайское рудное поле и др.; Восточный; все они принадлежат преимущественно вулканогенно-гидротермальному типу); Забайкалье (Антей, Стрельцовское и др.); Средняя Азия, в основном Узбекистан с оруденениями в черных сланцах с центром в г. Учкудук. Имеется масса мелких рудопроявлений и проявлений.

В современной России основным урановорудным регионом осталось Забайкалье. На месторождении в Читинской области (около г. Краснокаменск) добывается около 93% российского урана. Добычу осуществляет шахтным способом «Приаргунское производственное горно-химическое объединение» (ППГХО), входящее в состав ОАО «Атомредметзолото» (Урановый холдинг).

Остальные 7% получают методом подземного выщелачивания ЗАО «Далур» (Курганская область) и ОАО «Хиагда» (Бурятия).

Полученные руды и урановый концентрат перерабатываются на Чепецком механическом заводе.

4. СВОЙСТВА УРАНА И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. Металлический уран

Металлический уран имеет большое значение, поскольку изначально был использован для изготовления атомной бомбы, а в дальнейшем в ядерных реакторах. Физические и особенно химические свойства урана обуславливают серьезные затруднения при

реализации крупномасштабного процесса получения металлического урана. При повышенных температурах уран взаимодействует со многими известными огнеупорными материалами и металлами, поэтому выбор материала для изготовления аппаратов, в которых получают уран, вызывает большие трудности. Даже при комнатной температуре дисперсный уран взаимодействует со всеми компонентами атмосферного воздуха, за исключением благородных газов. Вместе с тем, применяемый в ядерной технологии металлический уран должен быть исключительно чистый. Вызывает восхищение, как химикам и металлургам удалось в ходе выполнения отечественного Атомного проекта решить серьезные проблемы получения высокочистого урана в промышленном масштабе в необычайно короткое время.

Уран – электроположительный металл и в этом отношении подобен алюминию и магнию. Вследствие этого соединения урана относятся к классу трудно восстанавливаемых веществ и, как показывают термодинамические расчеты, металлический уран нельзя получить восстановлением водородом или оксидом углерода. Его получают либо путем электроосаждения из расплавов его солей, либо путем восстановления оксида урана или его галогенидов такими электроположительными металлами как литий, натрий, кальций, магний, барий. В общем случае предпочтительнее восстановление галогенидов, поскольку в этом случае получается компактный металл, который в дальнейшей работе создает меньше затруднений, чем тонкоизмельченный, обладающий высокой химической активностью и пирофорностью. В качестве восстановителя рекомендуется магний, поскольку с ним можно обращаться на воздухе без специальных предосторожностей.

Кристаллическая структура. Металлический уран до плавления (1132,4 °С) имеет три кристаллические модификации. При комнатной температуре устойчива α -фаза, которая состоит из "гофрированных" атомных слоев, параллельных плоскости abc . В пределах слоев атомы тесно связаны, в то время как прочность связей между атомами смежных слоев намного слабее. Такая структура сильно анизотропна, и уран в этом отношении похож на мышьяк, сурьму и висмут, которые также имеют слоистые структуры. В

случае α -урана расстояние между атомами в соседних гофрированных слоях намного больше (3,3 Å), чем между атомами внутри слоев (2,8 Å).

Расположение атомов в гофрированных слоях в α -фазе определяет физические свойства этой модификации урана. Так, термический коэффициент линейного расширения α -урана сильно зависит от кристаллографического направления. Ромбическая структура α -урана уникальна для металлов. Этим ограничено образование твердых растворов урана с другими металлами. В интервале 668–775 °С существует β -уран с решеткой тетрагонального типа. При температуре выше 775 °С образуется γ -уран с объемноцентрированной кубической решеткой. Добавление молибдена позволяет изучать γ -фазу урана даже при комнатной температуре, поскольку молибден образует обширный ряд твердых растворов с ураном и стабилизирует эту фазу при комнатной температуре. Физические свойства γ -фазы урана очень близки физическим свойствам обычных металлов. Уран в γ -фазе более мягкий и ковкий, чем уран в других фазах, которые хрупки.

Физические свойства металлического урана. Уран – металл с умеренно высокой температурой плавления (1130 °С) несколько большей, чем температуры плавления меди (1084 °С) и золота (1063 °С). В течение ряда лет уран считался тугоплавким, хотя это не так; ошибочно проводить в этом отношении и какие-то аналогии с хромом, молибденом и вольфрамом (элементы шестой группы Периодической системы).

Уран относится к металлам с самой высокой плотностью; в этом отношении его превосходят только некоторые металлы платиновой группы, а также α -Np и α -Pu. По электропроводности, которая приблизительно равна электропроводности железа, можно заключить, что как металл уран занимает промежуточное положение между истинными металлами (серебром и др.) и полуметаллами. По механическим свойствам уран отличается пластичностью и легко поддается прессованию выдавливанием. Механические свойства урана весьма зависят от предыстории образца и в значительной мере определяются ориентацией кристаллитов, способом производства и тепловой обработкой. Хотя когда-то утверждалось, что уран не

имеет хорошо выраженной точки текучести, что отражает его пластичные свойства, однако в настоящее время установлена между этими свойствами некоторая пропорциональность.

Предел прочности на растяжение урана меняется от $3,44 \cdot 10^5$ до $13,79 \cdot 10^5$ кПа и зависит от вида холодной обработки и термической предыстории образца. При повышенных температурах уран быстро теряет прочность и предел прочности на растяжение снижается с $1,862 \cdot 10^5$ кПа при 150°C до $0,827 \cdot 10^5$ кПа при 600°C . Таким образом, уран является относительно мягким металлом. На твердость урана заметно влияют примеси: твердость по Бринеллю литого урана меняется от 200 до 220. При холодной обработке твердость возрастает; имеется сообщение, что твердость по Бринеллю может достигать 358. Выше 200°C твердость быстро уменьшается. γ -Уран настолько мягок, что это затрудняет механическую обработку, в то время как β -фаза тверже и значительно более хрупкая по сравнению с α -фазой.

Металлический уран - слабый парамагнетик; удельная магнитная восприимчивость равна $1,6 \cdot 10^{-6}$ ед. СГС. Уран относительно плохой проводник электричества; при 300 К сопротивление составляет 28 мкОм·м. В α -уране наблюдалось явление сверхпроводимости. Однако были получены противоречивые результаты для температуры сверхпроводимости T_c , зависящей от давления.

Химические свойства металлического урана. Металлический уран – весьма реакционно способное вещество. Едва ли является преувеличением, что металлический уран может взаимодействовать практически со всеми элементами периодической таблицы, за исключением благородных газов. С практической точки зрения к наиболее важным относятся *реакции урана с кислородом, азотом и водой*.

Металлический уран на воздухе окисляется даже при комнатной температуре. Его блестящая серебристая поверхность быстро становится золотисто-желтой, а за 3–4 суток покрывается черной пленкой оксида и нитрида. Порошок урана часто пирофорен. Взаимодействие урана с газами, растворенными в воде и вызывающими коррозию, обуславливает необходимость защиты урана от контакта с водой в реакторах с водяным охлаждением или при использовании воды в качестве замедлителя нейтронов. Защита может быть осуществлена с помощью сложной конструкции с кожухом или с

помощью простой многослойной металлической оболочки на внешней поверхности уранового блочка.

Уран очень быстро растворяется в водных растворах соляной кислоты. Реакция часто завершается образованием значительных количеств черного твердого вещества, состоящего преимущественно из гидратированного оксида урана, но, весьма вероятно, содержащего немного водорода. Небольшие добавки фторосиликатионов предотвращают появление этого черного вещества во время растворения в соляной кислоте. Кислоты, не обладающие окислительным действием, например серная, фосфорная и плавиковая, реагируют с ураном очень слабо, тогда как азотная кислота растворяет компактный уран с заметной скоростью. Растворение тонкоизмельченного урана в азотной кислоте может сопровождаться взрывом. Металлический уран инертен к действию щелочей. Добавление окислителей, например пероксида водорода, к раствору гидроксида натрия приводит к растворению урана и образованию плохо идентифицируемых водорастворимых пероксоуранатов.

Влияние облучения на уран. Когда твэлы из металлического урана облучаются в ядерном реакторе, металл подвергается значительным структурным и размерным изменениям. Кроме общих изменений размера облучение также вызывает поверхностную шероховатость и коробление. Под действием облучения происходит значительное удлинение цилиндрического твэла, причем поперечное сечение цилиндра из круглого становится эллиптическим. Размерные изменения уранового твэла обусловлены следующими эффектами: 1) в результате взаимодействия быстрых нейтронов и осколков деления с решеткой урана происходит образование вакансий в решетке и смещение атомов в промежуточные позиции, что приводит к анизотропному росту и поверхностным нарушениям; 2) образование продуктов деления и внедрение этих атомов в решетку урана вызывает разбухание.

На анизотропное изменение размеров и нестабильность формы нелегированного металлического урана может оказывать влияние термическая и термомеханическая обработка и так называемая "доводка" путем добавления легирующих добавок. Типичное урановое топливо с "доводкой" содержит 0,025 % Fe, 0,08 % Al, 0,035 % Si и 0,06 % C. Рекомендованы твэлы, представляющие собой полый

сердечник из урана с добавкой 0,02-0,04% Fe, 0,05-0,12% Al, окруженный оболочкой из сплава, содержащего Zr, Mo, Nb или Al.

4.2. Интерметаллические соединения урана и сплавы

Существует ряд причин, обуславливающих интерес к *сплавам урана*. Одна из них состоит в том, что уран по механическим свойствам значительно уступает его сплавам. Кроме того, показано, что интерметаллический уран чрезвычайно реакционноспособен, а поэтому были предприняты интенсивные поиски сплавов, стойких к коррозии.

Известно, что уран образует *интерметаллические соединения* с очень многими металлами и существуют обширные области твердых растворов этих соединений. Многие интерметаллические соединения были хорошо изучены с применением методов рентгенографического анализа, а также методами металлографии.

Из интерметаллических соединений урана, представляющих интерес, можно упомянуть соединения переходных металлов U_6Mn , U_6Fe , U_6Co и U_6Ni , которые отличаются твердостью и хрупкостью. Соединения UHg_2 , UHg_3 , UHg_4 , и UPb , UPb_3 отличаются необычной химической активностью. Система $U-Hg$ имеет большое значение при очистке урана перекристаллизацией из кипящей ртути (процессе Хермекса). Уран образует многочисленные соединения с благородными металлами; изучены фазовые диаграммы таких систем как $U-Ru$, $U-Rh$, $U-Pd$, $U-Os$, $U-Ir$ и $U-Pt$. Соединения урана с легкими металлами платиновой группы Ru, Rh и Pd представляют интерес для пирометаллургических процессов переработки твэлов на основе металлического топлива, поскольку эти элементы при переработке топлива с целью удаления продуктов деления путем окислительного шлакования остаются с ураном. Многие другие элементы (молибден, титан, цирконий, ниобий и плутоний) легко образуют с ураном при повышенных температурах простые эвтектические системы.

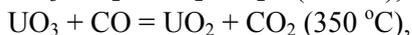
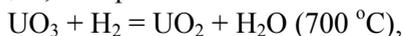
4.3. Оксиды урана

Система уран–кислород – одна из наиболее сложных не только среди оксидных систем актинидов, но и среди всех известных ок-

сидных систем. Из-за этой сложности и благодаря огромному значению диоксида урана как реакторного топлива были выполнены многочисленные исследования системы уран–кислород в широком интервале температур. Несмотря на эти усилия, картина даже в случае фазовой диаграммы далека от полноты и среди опубликованных результатов есть противоречивые.

Разные исследователи приписывают различный стехиометрический состав одним и тем же кристаллическим фазам; ранние работы часто относятся к фазам, которым в настоящее время, как правило, приписывается более сложный стехиометрический состав. В настоящее время в литературе в различное время сообщалось о следующих оксидах урана (приводятся в порядке увеличения отношения O/U): UO , UO_2 , U_4O_9 , $U_{16}O_{37}$, U_3O_7 , U_8O_{19} , U_2O_5 , U_5O_{13} , $U_{13}O_{34}$, U_8O_{21} , $U_{11}O_{29}$, U_3O_8 , $U_{12}O_{35}$ и UO_3 . Кроме того, для многих оксидов предполагается существование нескольких кристаллографических модификаций. Несомненно, что некоторые из указанных оксидов не существуют как таковые. Такая нестехиометричность хорошо известна для оксидов, сульфидов, карбидов, нитридов и других соединений переходных металлов, имеющих несколько состояний окисления и обычно проявляющих полупроводниковые свойства.

Получение и химические свойства оксидов урана. Оксиды урана вступают в различные окислительно-восстановительные реакции, которые можно использовать для их получения:



Высший оксид урана UO_3 можно получить по нескольким реакциям, и возникновение той или иной из многочисленных его модификаций зависит от используемой реакции. Пути приготовления отдельных модификаций в общем виде показаны на рис. 4.

Чтобы свести к минимуму образование U_3O_8 , следует избегать повышенных температур, в то же время высокое парциальное давление кислорода (в автоклаве) способствует образованию UO_3 .

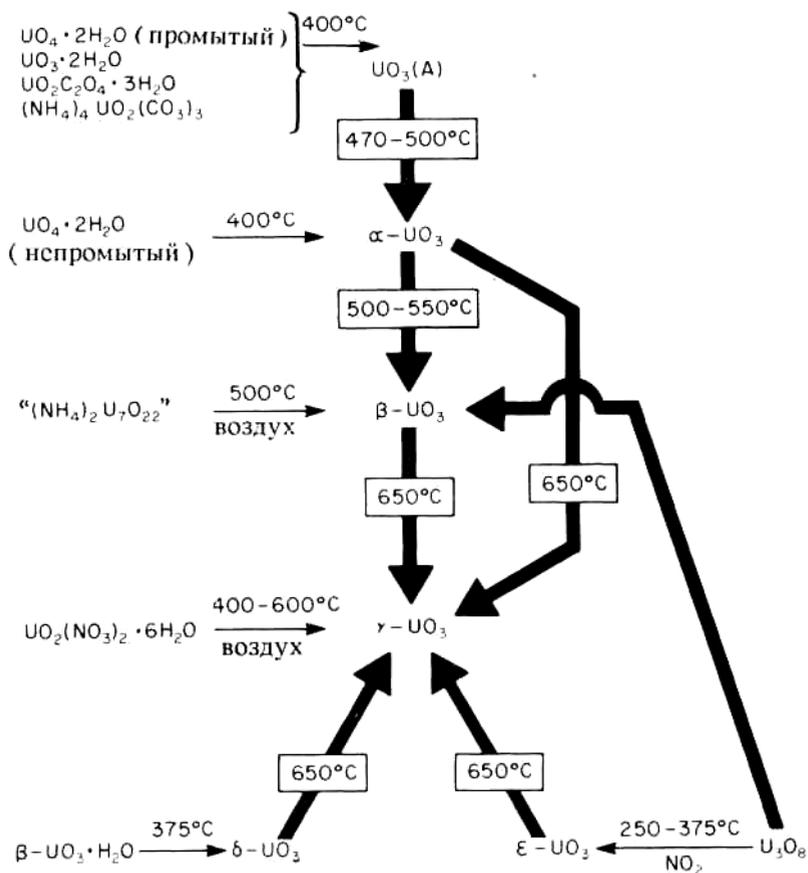


Рис. 4. Схема получения отдельных модификаций UO_3

Ряд химических реакций оксидов урана представлен в табл. 5. Отметим, что реакция UO_2 с воздухом заслуживает особого внимания. Протекание этой реакции зависит от размера частиц UO_2 . Очень тонкодисперсный UO_2 может проявлять пирофорные свойства. Крупные частицы диоксида урана обычно непирофорны, но в атмосфере кислорода отношение O/U неуклонно возрастает с увеличением времени выдерживания. UO_2 при диаметре частиц $>0,05-0,08$ мкм может поглощать заметные количества кислорода, а при диаметре $>0,2-0,3$ мкм довольно устойчив к окислению.

Некоторые реакции наиболее важных оксидов урана

Реагент	t, °C	Продукт взаимодействия с оксидом		
		UO ₂	U ₃ O ₈	UO ₃
CO	750	-	UO ₂	UO ₂
HF (газ)	550	UF ₄	UO ₂ F ₂ + UF ₄	UO ₂ F ₂
CCl ₄ (газ)	400	UCl ₄	UCl ₄ + UCl ₅	UCl ₄ + UCl ₅
S ₂ Cl ₂	450	UCl ₄	UCl ₄	UCl ₄
H ₂ SO ₄	25	-	-	UO ₂ ²⁺
HNO ₃	25	UO ₂ ²⁺	UO ₂ ²⁺	UO ₂ ²⁺

При повышенных температурах происходит быстрое окисление UO₂ до U₃O₈. По этой причине наилучшие условия для хранения UO₂ отвечают содержанию его в герметичных контейнерах при температуре <25 °C.

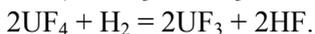
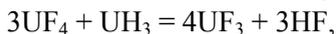
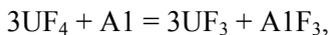
Очень интересны реакции между металлическим ураном или безводными оксидами урана и жидким N₂O₄ с образованием UO₂(NO₃)₂. В практическом отношении эти реакции могут войти в основу неводной схемы переработки облученного ядерного оксидного топлива. Работы по «конверсии» диоксида урана в растворимый уранилнитрат с применением технологии сверхкритической флюидной экстракции в настоящее время проводятся в Радиовом институте (г. С.-Петербург).

4.4. Галогениды урана

Галогениды урана – это большой и важный класс соединений; они представляют научный интерес для химиков, поскольку играют важную роль в атомной энергетике. На сегодняшний день известны и широко исследованы высшие галогениды урана – гексагалогениды UF₆, UCl₆ и пентагалогениды UF₅, UCl₅, легко гидролизующиеся вещества, обладающие свойствами сильного фторирующего агента. Известны также все 4 тетрагалогенида UX₄ и все че-

тыре тригалогенида UX_3 ($X = F, Cl, Br, I$). Эти соединения не летучи, поскольку в отличие от высших галогенидов с молекулярной структурой имеют полимерное строение и содержат бесконечные цепочки $-U-X-U-X-$. Однако мы ограничимся из всех охарактеризованных галогенидов урана описанием свойств лишь его фторидов, которые обладают исключительно важными практическими свойствами. Так, гексафторид урана используется в крупномасштабном разделении изотопов ^{235}U и ^{238}U . Тетрафторид урана является исходным соединением для получения металлического урана и гексафторида урана. Тетрахлорид урана также представляет практический интерес, так как входит как один из компонентов в состав топлива реактора на расплавах солей.

Трифторид урана ранее удавалось с трудом получить лишь при восстановлении UF_4 при $900\text{ }^\circ C$ стехиометрическим количеством алюминия с образованием летучего монофторида алюминия, UH_3 или H_2 :

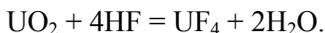


Трифторид урана представляет собой нелетучее твердое вещество, весьма сходное с аналогичными фторидами редкоземельных элементов. При нагревании $>1000\text{ }^\circ C$ происходит диспропорционирование: $4UF_3 = 3UF_4 + U$.

Твердый UF_3 устойчив на воздухе при комнатной температуре. По внешнему виду вещество представляет собой коксоподобную массу серого цвета, которая, как видно под микроскопом, состоит из небольших кристаллов пурпурного цвета. В воде UF_3 не растворим, но окисляется и достаточно быстро гидролизуется водой при $100\text{ }^\circ C$. Он можно восстановить до металла кальцием или магнием. Трифторид урана не растворим в холодных водных растворах кислот, но быстро растворяется в смесях азотной и борной кислот.

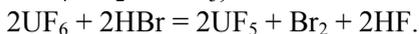
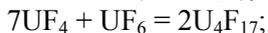
Тетрафторид урана – твердое нелетучее негигроскопичное вещество изумрудно-зеленого цвета, практически нерастворимое в воде, получают либо осаждением из водного раствора, либо методами высокотемпературного синтеза в отсутствии влаги.

Согласно первому методу, из раствора U^{4+} , полученного восстановлением UO_2^{2+} с помощью Sn^{2+} , $S_2O_4^{2-}$ или электрохимически, осаждают нерастворимый гидратированный UF_4 добавлением фторид-ионов. Процесс получения UF_4 , основанный на электролитическом восстановлении растворов UO_2^{2+} с последующим осаждением гидратов, известен как эксер-процесс. Из раствора тетрафторид урана выделяется в виде двух гидратов. Низший гидрат UF_4 имеет элементарную ячейку псевдокубической симметрии ($a = 5,69 \text{ \AA}$) со структурой, очень сходной со структурой UO_2 , в которой молекулы воды занимают вакансии урана. Удаление воды из гидратов затруднено, но гидролиз же крайне нежелателен – он приводит к образованию оксидных соединений, делающих непригодным ни для производства металлического урана, ни для превращения в UF_6 . Поэтому обычно UF_4 получают в отсутствие воды путем взаимодействия диоксида урана с фтороводородом при повышенных температурах в реакторе с псевдоожиженным слоем:



При обработке тетрафторида урана водяным паром происходит обратная реакция гидропиролиза с получением UO_2 и HF . Кроме HF , в качестве фторирующего агента можно использовать фреоны, например: $C_2Cl_4F_2$, CCl_2F_2 , $CClF_3$, $C_2Cl_3F_3$ или $CHCl_2F$ при $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Тетрафторид урана хорошо растворяется в растворах, содержащих окислители, например Se^{4+} , H_2O_2 , хлорную или азотную кислоту. Комплексообразователи, связывающие фторид-ионы (Fe^{3+} , Al^{3+} , H_3BO_3), способствуют растворению UF_4 , который образует большое число комплексов с фторидами *s*- и *d*-металлов.

Другие фториды урана UF_5 , U_4F_{17} и U_2F_9 можно получать взаимодействием UF_4 с UF_6 , или восстановлением UF_6 бромоводородом:



Многие реакции, при которых образуются указанные выше фториды, обратимы. Они диспропорционируют при повышении температуры с образованием исходных веществ. UF_5 удается получить

из UF_6 фотохимическим восстановлением в присутствии CO или восстановлением с помощью PF_3 в жидком HF . Все обсуждаемые здесь фториды очень чувствительны к влаге, причем в большей степени UF_5 по сравнению с U_2F_9 и U_4F_{17} . Эти соединения не имеют значения на практике, но их исследуют потому, что они могут образовываться в процессах фторирования диоксида урана. Взаимодействие указанных летучих соединений с металлическими деталями в газодиффузионных установках приводит к коррозии и выходу аппаратуры из строя.

β - UF_5 (устойчивый ниже 398 К) имеет тетрагональную решетку со структурой, в которой атом урана связан с семью атомами фтора; среднее расстояние $U-F$ равно 2,23 Å. α -Модификация также имеет тетрагональную симметрию и имеет структуру, в которой вокруг атома урана по углам октаэдра расположены два атома фтора на расстоянии 2,23 Å и четыре на расстоянии 2,18 Å при ионном радиусе $U^{5+} = 0,87$ Å. Пентафторид урана медленно диспропорционирует при температуре выше 150 °С.

Гексафторид урана был открыт Раффом и Хайнзельманом. Это бесцветное кристаллическое вещество, возгоняется при 56,5 °С при атмосферном давлении; тройная точка соответствует 64,02 °С и 1134 мм рт. ст. Таким образом, гексафторид урана не существует в виде жидкой фазы, за исключением тех случаев, когда он находится под давлением выше атмосферного.

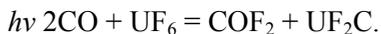
Кристаллическая структура гексафторида урана, построенная из правильных симметричных октаэдров, представляет собой типичную молекулярную решетку, что согласуется со свойством летучести соединения. Благодаря своей высокой летучести гексафторид урана нашел самое широкое промышленное применение. При комнатной температуре давление паров UF_6 составляет 120 мм рт. ст., т.е. с этим веществом можно обращаться как с газом. Методы разделения изотопов урана основаны на применении UF_6 в качестве рабочего вещества.

Первые специальные технологии получения больших количеств (порядка десятков тонн) UF_6 были разработаны еще на заре Атомного проекта, как в СССР, так и в США. UF_6 поставлялся на газодиффузионные заводы в твердом виде в контейнерах вместимостью до 14 т. Контейнер с UF_6 помещали в автоклав и нагревали

паром до температуры возгонки. Газообразный UF_6 перетекал в диффузионный каскад, где и происходило последующее изотопное разделение. В настоящее время для разделения изотопов урана используют преимущественно газовые центрифуги (см. главу 6).

Химические свойства UF_6 были изучены весьма подробно. Как указывалось выше, гексафторид урана – хороший фторирующий агент. Элементы главной группы, твердые при комнатной температуре (например, щелочноземельные металлы, В, Al, Ga, In, С, Si, Ge, Р, As, Sb, S, Se и Те), взаимодействуют с UF_6 , образуя фториды, обычно высшие. Низшие фториды, например PF_3 , SF_4 , MoF_5 или WF_4 , могут фторироваться до высших. Низшие оксиды превращаются в оксид-фториды. В то же время SO_3 взаимодействует с UF_6 с образованием $S_2O_6F_2$, что демонстрирует высокую фторирующую способность UF_6 , которая в этом случае сравнима с такими фторирующими агентами, как F_2 или XeF_2 . В этом нет ничего неожиданного, если принять во внимание низкую эффективную энергию диссоциации первой связи в UF_6 (143 кДж/моль) и соответствующие термодинамические параметры.

Под действием света монооксид углерода взаимодействует с UF_6 с образованием COF_2 согласно следующей фотокаталитической реакции:



При комнатной температуре часто наблюдается восстановление UF_6 до UF_4 , даже в присутствии избытка UF_6 .

Атомы фтора в гексафториде урана могут полностью или частично обмениваться на другие электроотрицательные группы при сохранении шестивалентного состояния урана. К наиболее важной реакции этого типа относится частичное замещение фтора на кислород с образованием оксид-фторидов. Фториды, например CsF , RbF , KF , NaF , NOF , NH_4F , взаимодействуют с UF_6 и образуют гексафторокомплексы (анион UF_7^-) или октафторокомплексы (анион UF_8^{2-}). Окислительная способность UF_6 подобна таковой для MoF_6 и ReF_6 , но выше, чем у WF_6 .

Фторидные комплексы урана в жидкосолевом реакторе (ЖСР). ЖСР – гомогенные реакторы с солевым расплавом – замыслились для развития торий-уранового топливного цикла. По

мнению экспериментаторов, в отличие от реактора с твэлами, ЖСР обладает существенно более высоким уровнем ядерной безопасности, поскольку необходимая избыточная критичность может достигать весьма малых значений. К тому же реактор на расплаве обладает высоким отрицательным значением температурного коэффициента критичности, т.е. с повышением температуры расплав сильно расширяется и система автоматически выходит из области критичности.

Большим преимуществом торий-уранового цикла является также то, что в реакторе в ходе эксплуатации нарабатывается гораздо меньше (в 2000 раз!) трансплутониевых элементов (ТПЭ), чем в уран-плутониевом цикле. Это облегчает решение комплекса проблем обращения с высокоактивными отходами, содержащими ТПЭ, в том числе решаются проблемы нераспространения плутониевых ядерных композиций.

Первый гомогенный реактор с расплавом $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$ был построен в США в 1954 г. Замедлителем и отражателем служил оксид бериллия. Выход на критичность был осуществлён при использовании следующей топливной композиции: 53 % (мол.) NaF , 41 % ZrF_4 и 6 % UF_4 ; такая смесь плавилась при 540 °С. Уран имел 93%-ное обогащение по ^{235}U . Эксперимент показал, что реактор обладает хорошей устойчивостью и саморегулированием.

В 1965 г. был построен реактор с тепловой мощностью 8 МВт с солевой композицией 65 % (мол) ^7LiF , 29 % BeF_2 , 5 % ZrF_4 и 0,9 % UF_4 с температурной плавления 434 °С. Успешная работа реактора в течение 4 лет послужила основанием для создания энергетического реактора – размножителя с электрической мощностью уже до 1000 МВт. Несмотря на то, что этот проект не был реализован, он породил множество концептуальных, расчетных и конструкторских работ, посвященных идее ЖСР.

В настоящее время экспертами считается, что системы с расплавами фторидов с топливным компонентом в виде UF_4 можно рассматривать как потенциальные топливные материалы для высокотемпературных реакторов на расплавах солей; можно предположить, что они приобретут важное значение в технологии энергетических реакторов.

4.5. Поведение урана в водных растворах

В водных растворах уран наиболее устойчив в состоянии окисления $6+$ в виде диоксокатиона уранила (VI) UO_2^{2+} , в меньшей степени для него характерно состояние U^{4+} , но он может находиться даже в виде U^{3+} . Пятивалентный уран существует в растворе в виде ураноил-иона UO_2^+ . Для протактиния (V), непосредственно находящегося до урана в группе актинидов, в растворе существует уникальная и мало устойчивая ионная форма PaO^{3+} . Уменьшение радиуса ядра урана за счет актинидного сжатия приводит к увеличению его ионного потенциала $\phi = Z/r^2$ (Z – заряд ядра; r – размер ядра) и присоединению второго атома кислорода с образованием катиона MO_2^+ , который будет образовываться и для других пятивалентных актинидов ($M = \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$). Для урана пятивалентное состояние наблюдается редко и только в сильно комплексообразующей среде вследствие склонности к диспропорционированию и гидролизу. Определен узкий интервал устойчивости ураноил-иона в растворе – pH от 2 до 2,5. Как правило, весьма неустойчивое пятивалентное состояние урана представляет собой чаще всего лишь промежуточное состояние во многих окислительно-восстановительных реакциях с участием урана (IV) и урана (VI).

Из растворов U^{3+} , U^{4+} и UO_2^{2+} было получено большое число твердых соединений. К моменту подготовки книги из водных растворов не было выделено ни одного твердого соединения UO_2^+ , не считая галогенидов UO_2Cl и UO_2Br , которые получены в транспортной реакции.

Трехвалентный уран. Водные растворы U^{3+} можно легко получить растворением трихлорида урана в воде. Можно также уран, находящийся в более высоких состояниях окисления, электролитически восстановить на ртутном катоде.

За электролизом удобно наблюдать по окраске раствора: растворы U(IV) окрашены в зеленый цвет, тогда как растворы U(III) – в винно-красный. Кстати, такое различие в окраске нельзя наблюдать при освещении лампами дневного света. Растворы сульфата урана (III) можно легко получить электролитическим восстановлением сульфатных растворов уранила с использованием ртутного катода и платинового анода при напряжении 3,2 В и токе 0,3 А.

Из полученного раствора можно осадить $U_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ путем добавления этанола при медленном перемешивании. Добавлением сульфатов щелочных металлов выделены 13 двойных сульфатных комплексов различного стехиометрического состава типа $M_2SO_4 \cdot U_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Na, K, Rb, Cs; n = 1 - 10$).

Водные растворы U^{3+} неустойчивы, поскольку трехвалентный уран легко окисляется молекулами воды с образованием водорода и U^{4+} . Быстрое окисление U^{3+} затрудняет исследование его свойств в растворах, и достоверные данные в этой области отсутствуют. Поэтому ни одно соединение трехвалентного урана в технологии или для разработки методов аналитического определения или выделения элемента не было применено.

Четырехвалентный уран. Растворы $U(IV)$ широко применяются в радиохимической технологии в качестве восстановителя. Поэтому, казалось бы, что в литературе находится существенное количество исследованных соединений урана (IV). Однако, это совсем не так. Известен ряд сульфатов с различным количеством молекул кристаллизационной воды, сульфит урана (IV), серия его фосфатов, формиат, ацетат и силикат. Эти соединения были выделены в твердом виде из соответствующих растворов путем их осаждения или просто выпаривания. Большинство солей окрашены в цвета от светло- до темно-зеленого, за исключением безводного сине-фиолетового $U(C_2O_4)_2$. Лишь для немногих солей определены физические свойства.

Шестивалентный уран. Уран в состоянии окисления (VI) наиболее устойчив в водных растворах. Обычные соли уранила и их растворы окрашены в желтый цвет. Некоторые соединения шестивалентного урана белые или почти белые (гексафторид и уранилфторид). Соли уранила, как правило, отличаются высокой растворимостью в водных и органических средах. Так, растворимость $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ в воде составляет 20,5 г/100 г H_2O (при 15 °C); $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – до 170 г/100 г H_2O (при 0 °C). При нагревании указанное соединение просто растворяется в собственной кристаллизационной воде. Важнейшие труднорастворимые соли урана – диуранат аммония, уранаты щелочных и щелочноземельных элементов, фосфаты уранила типа $MeUO_2PO_4$, тетрафторид UF_4 , фос-

фат урана (IV), уранованадаты и другие. Они часто применяются в технологии для выделения урана и очистки его соединений.

Изучение поведения ионов урана в растворе представляет собой одну из важных и сложных проблем химии этого элемента. Хорошо известно, что уран в водных растворах существует в четырех окислительных состояниях. Их окислительно-восстановительное поведение, комплексообразование в различных степенях окисления, методы их стабилизации в заданных степенях окисления являются предметом систематического исследования.

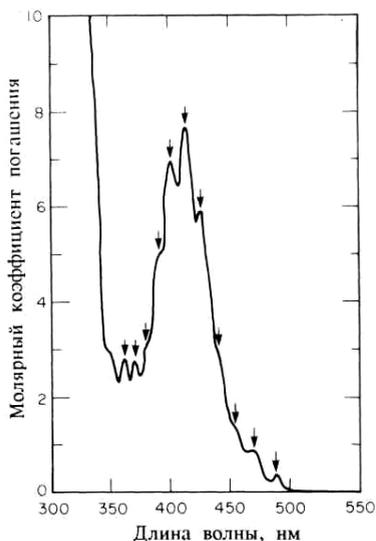


Рис. 5. Тонкая структура спектра UO_2^{2+} в 1М НСl

Ионы урана имеют характеристические спектры поглощения. На рис. 5 приведена часть спектра UO_2^{2+} с тонкой структурой основной полосы поглощения. Интерпретация спектров поглощения UO_2^{2+} основана на модели электронных переходов между отдельными уровнями.

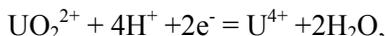
Экспериментально установлено, что пары $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ и $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ – участники обратимой электродной реакции, и потенциалы устанавливаются очень быстро.

Пары $\text{UO}_2^+/\text{U}^{4+}$ и $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ необратимы. Поэтому окислительно-восстановительные реакции с изменением структуры кислородсодержащих катионов протекают

медленно. Для ускорения указанного выше процесса реакцию среду приходится нагревать. Однако целый ряд обычных окислителей легко переводит уран (IV) в уран (VI).

Реакция $\text{U}^{4+} + e = \text{U}^{3+}$ имеет формальный окислительно-восстановительный потенциал $-0,631$ В в 1М HClO_4 и $-0,640$ В в 1М HCl при 25°C (н.в.э.). Различие величин потенциала определяется связыванием катиона урана (IV) в хлоридный комплекс. Потенциал реакции $\text{UO}_2^{2+} + e = \text{UO}_2^+$ равен $0,063$ В в 1М HClO_4 при 25

°С (н.в.э.). Исходя из стехиометрического состава сопряженных пар, можно ожидать, что оба этих потенциала не зависят от концентрации ионов водорода. Хотя электродная реакция пары U(VI)/U(IV) термодинамически необратима, был рассчитан потенциал полуреакции в 1М HCl:



близкий 0,334 В (н.в.э.).

Благодаря низкому окислительному потенциалу урана (IV) и урана (VI) можно легко получить соединения урана в различных валентных состояниях. Поливалентность урана широко используют в технологии урана в процессах его очистки от некоторых примесей и выделения в чистом виде.

5. ПОЛУЧЕНИЕ И ОЧИСТКА УРАНА

5.1. Технологии ядерного топлива

Проблема использования атомной энергии потребовала создания новых отраслей промышленности, связанных с производством исходного ядерного топлива – урана, материалов для реакторостроения, переработкой облученного ядерного топлива. В настоящее время атомная промышленность в наиболее развитых промышленных странах представляет собой сложный, многостадийный и чрезвычайно разветвленный комплекс самых разнообразных производств (топливный цикл).

Топливный цикл – совокупность операций, включающих следующие главные стадии общего технологического процесса: приготовление ядерного топлива из природного сырья, сжигание его в ядерном реакторе, хранение (выдержка) облученного ядерного топлива, регенерация (переработка) отработавшего топлива с получением новых, ценных продуктов.

Типичный комплекс по технологии ядерного топлива показан на схеме (рис. 6), из которой видны основные переделы технологии урана: 1) сырьевая база уранового производства; 2) механическая обработка руд и получение урановорудных концентратов; 3) получение богатых химических концентратов урана; 4) аффинаж и по-

лучение ядерно-чистых соединений урана; 5) производство и переработка фтористых солей урана; б) производство металлического урана.



Рис. 6. Комплекс технологии ядерного топлива

Из-за сложного состава большинства урановых руд, а также малого содержания в них урана его извлечение представляет сложную проблему для химиков. Действительно, урановые руды значительно различаются по химическому составу. Это могут

быть относительно простые урановые смолки, которым сопутствуют около 10 других минералов, а могут быть и чрезвычайно сложные и тугоплавкие титанаты, содержащие наряду с ураном редкие земли и многие другие металлы. Некоторые руды содержат до 40 элементов, от которых уран должен быть отделен. Многие месторождения урана отличаются неоднородностью, что приводит к почти ежесуточному изменению состава поступающего на переработку сырья.

Тем не менее, разработаны несколько вариантов переработки урановых руд, включающих следующие стадии: 1) предварительное *обогащение руды*; 2) *выщелачивание урана* в водную фазу с предварительным *кальцинированием (обжигом)*; 3) *извлечение урана* из образующихся растворов с помощью ионообменных смол, экстракции, или прямого осаждения; 4) в случае ионообменного отделения и экстракции в конце проводится осаждение, для *концентрирования* выделенного урана. Получаемый высокообогащенный концентрат направляется для дальнейшей очистки на другие заводы.

5.2. Обогащение урановых руд

Для обогащения урановых руд применяются физические методы концентрирования и различные методы сортировки, но, к сожалению, только немногие руды можно подвергнуть обогащению с применением физических процессов. Если минералы урана имеют большую плотность, чем большинство веществ породы, то можно успешно использовать гравитационные методы разделения. При извлечении урана из карбонатсодержащих руд обработкой серной кислотой используют метод флотации. Для повышения же сортности урановых руд применяют как ручные, так и механические методы сортировки. При этом отдельные крупные куски руды сортируются вручную или с помощью механических устройств.

5.3. Выщелачивание урана в водную фазу

Перед выщелачиванием руда подвергается высокотемпературному *кальцинированию*. При окислительном отжиге удается пере-

вести уран в растворимую форму, окислить соединения серы, предотвратить отравление ионообменных смол ею, а также удалить восстановители, мешающие на стадии выщелачивания. Путем восстановительного обжига можно перевести уран в восстановленную форму, предотвратив его растворение во время извлечения побочных продуктов. Обжиг с хлоридом натрия обычно используется для руд, содержащих ванадий; этот процесс обеспечивает перевод ванадия в растворимую форму.

Выщелачивание является первой химической операцией. Все современные химические методы переработки включают воздействие на руду кислотными или щелочными реагентами. Выбор реагента в каждом отдельном случае определяется химической природой соединений урана, присутствующих в руде, и рудными породами, сопровождающими их. Кислым реагентом обычно бывает серная кислота; соляную кислоту используют в виде побочного продукта при обжиге руды с NaCl .

Для уранинита и урановой смолки при выщелачивании необходимо окислить уран до U(VI) действием таких окислителей, как диоксид марганца, железо (III), хлор или молекулярный кислород. Наиболее часто используются диоксид марганца (5 кг на тонну руды) и хлорат-ион (1,5 кг на тонну руды) в присутствии железа в качестве катализатора.

Наиболее известной формой кислотной обработки является обработка водой перемешиванием по типу замеса. Концентрация серной кислоты при этом к концу процесса соответствует $\text{pH} = 1,5$; время извлечения, как правило, составляет до 48 ч. Еще одним вариантом является перколяционное извлечение, при котором раствор медленно фильтруется через слой руды. Одной из модификаций такого метода является натурная траншейная обработка низкосортных руд: через руду в траншеях глубиной 5–10 м и длиной около 100 м медленно фильтруется раствор, который собирается в дренажный канал.

Другая модификация перколяционного извлечения *in situ* применяемая для рудных массивов, имеющих малую проницаемость подстилающей породы и подходящую пористость, состоит в закачивании кислого раствора в скважины руды, а обогащенный рас-

твор откачивают из других скважин. Такая технология существенно снижает затраты на получение конечного продукта. Так, известно, что стоимость подземной добычи и транспортировки руды на завод составляет около 40 % общей стоимости извлекаемого урана, в то время как расходы по подземному выщелачиванию и откачке производственного раствора на урановый завод не превышают 5 %.

До настоящего времени применяются созданные в СССР методы подземного выщелачивания урана как из руд месторождений с твердыми скальными породами, так и из руд осадочных месторождений. В первом случае выщелачивание проводят в подземных блоках, в которых магазинируют руду, предварительно раздробленную взрывами. Блоки орошают раствором серной кислоты. Во втором случае раствор серной кислоты подают с поверхности в пласт через одни скважины, а уранодержащий раствор выводят из пласта через другие скважины, оборудованные аэролифтными насосами.

Следует отметить, что процесс подземного выщелачивания – это экстенсивный процесс, протекающий по законам фильтрационного выщелачивания и имеющий много общего с перколяцией при кучном выщелачивании. Уран извлекают из откачанных на поверхность растворов с помощью сорбционно-экстракционной технологии, после чего растворы вновь используют для выщелачивания.

На рис. 7 показана схема организации подземного выщелачивания на руднике Пич фирмы «Пинэкл эксплорейшн», где используется 40 нагнетательных скважин. Эта система отличается простотой и эффективностью и обеспечивает безопасность, сравнительно низкую стоимость получаемой U_3O_8 и небольшие капиталовложения.

Выщелачивание, как правило, проводят из пласта ураноносного песчаника на максимальной глубине 165 м. Содержание урана на такой глубине колеблется в пределах 0,05–0,5 %, а водоносный горизонт имеет естественную скорость потока в пласте примерно 3,6 м/год. Кроме того вода вблизи уранового месторождения имеет высокий уровень естественной радиоактивности и не пригодна для питья. Этим часто пользуются для организации подземного выщелачивания урана, приняв ряд мер по охране окружающей среды и для исключения проникновения урана за пределы зоны выщелачивания в источники питьевой воды.

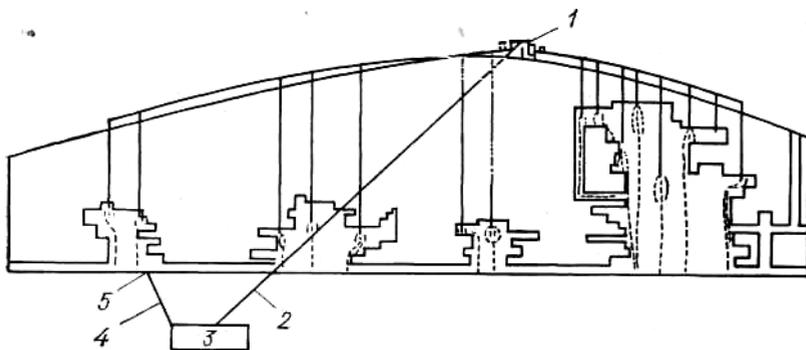


Рис. 7. Схема подземного выщелачивания урановой руды на заводе фирмы «Пинэкл Эксплорейшн»:

1 – насос; 2 – обратный раствор, используемый для подземного выщелачивания; 3 – урановый завод; 4 – подача насыщенного раствора на завод; 5 – перемычка

На участке уранового месторождения площадью 1 га можно пробурить до 50 нагнетательных и 30 откачных скважин. Участок разбивают на квадраты. Нагнетательные скважины располагают по периферии квадратов, а откачные – в центре. Материалом для труб служит полихлорвинил, что сводит к минимуму коррозию. В забое откачных скважин устанавливают насосы погруженного типа. Очень строго контролируют равнодебитность закачки и откачки растворов, а также возможность миграции урансодержащих растворов за пределы зоны, что осуществляют с помощью системы контрольных скважин по внешнему контуру участка. Весь контроль процесса и его управление сосредоточены на центральном пульте.

Для повышения степени извлечения урана в пласт подают кислород. Раствор после выщелачивания, содержащий уран в количестве до 200 мг/л, передается на сорбционную установку, расположенную в 3 км от откачных ячеек, где после контрольной фильтрации на угольных фильтрах уран извлекают с помощью анионита. Десорбцию осуществляют раствором NaCl, причем в получаемом регенерате урана содержится около 10 г/л. Его пропускают через колонну с древесным углем для удаления примесей, в частности молибдена, и затем направляют на осаждение аммиаком. Полученную пульпу химического концентрата сгущают, фильтруют, сушат,

упаковывают в барабаны для отправки на завод по производству гексафторида урана.

Раствор после сорбционного извлечения урана в случае необходимости доукрепляют реагентами и направляют вновь в нагнетательные скважины природной среды, в частности, на восстановление первоначального состава пластовых вод в водоносном горизонте и приведение в первоначальный вид поверхности участка. Интересны инженерные решения по охране окружающей среды. Все образующиеся жидкие отходы хранят в резервуарах, футерованных полиэтиленом. Объем и поверхность испарения в подобных резервуарах рассчитаны так, чтобы с учетом дождей количество испаряемой влаги было эквивалентно объему ежегодно получаемых химических отходов. Окончательное захоронение загрязненных отходов осуществляют закачкой их в две скважины глубиной 1370 м. Это позволяет свежей воде водоносного горизонта промыть зону выщелачивания и восстановить состав пластовых вод в водоносном горизонте до первоначального значения. Затем нагнетательные и откачные скважины заливаются цементом и все трубы обрезаются. Участок засеивается травой и, как это предусмотрено проектом, за короткое время принимает свой первоначальный вид.

На урановых заводах, использующих традиционную технологию, до 99,8 % поступающего на завод сырья, как правило, сбрасывается в хвостохранилища. Это составляет примерно 0,9 т твердых и более 3 м³ жидких отходов на каждую тонну переработанной руды, т. е. около 1 т отходов на 1 кг извлеченного урана! Объем отходов при подземном выщелачивании зависит от особенностей применяемого процесса, но во всех случаях он существенно ниже, чем при обычном выщелачивании. Особенно он невелик при использовании карбонатного выщелачивания в пластовых условиях залегания рудного тела, когда возможен практически 100 %-ный возврат отработанных растворов в цикл. В таких случаях количество отходов составляет не более 1–2 кг на 1 кг добытого урана, что эквивалентно всего 1–2 т отходов на каждые 1500 т руды, которая в этом случае почти полностью остается на месте залегания под землей.

Немаловажное значение имеет и тот фактор, что вследствие полного возвращения в производственный цикл карбонатных рас-

творов объем жидкости в разрабатываемом пласте остается постоянным и естественные гидравлические градиенты за пределами рабочей зоны не меняются.

Таким образом, можно констатировать, что метод подземного выщелачивания урана получает все большее распространение. Как установлено в настоящее время, использование подземного выщелачивания по карбонатному методу наиболее эффективно для извлечения урана из руд осадочных месторождений пластового типа. Есть основания полагать, что после реализации возможности дробления рудных тел до нужной степени и выщелачивания руд скального типа метод подземного выщелачивания найдет применение и для разработки бедных руд, сложенных плотными горными породами.

Метод подземного выщелачивания имеет, тем не менее, свои недостатки: зависимость от проницаемости пласта и других неконтролируемых горногеологических условий, а в некоторых случаях – трудность достижения приемлемой степени извлечения урана в сложных многослойных пластах.

Кроме описанных, существуют еще два метода кислотной обработки для руд, содержащих сульфиды или серу. Это, во-первых, извлечение урана в раствор под давлением воздуха, играющего роль окислителя при повышенной температуре (~150 °C) и, во-вторых, бактериальное извлечение (бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* одноклеточные организмы диаметром 0,25 мкм и длиной 1 мкм) в аэробных условиях при температурах окружающей среды.

В обоих случаях растворение урана сопровождается окислением соединений железа и серы до Fe^{3+} и SO_4^{2-} . Растворы для бактериального выщелачивания готовят в специальном бассейне, куда подают воздух и где с помощью бактерий часть закисного железа превращается в окисное. Затем растворы с $pH = 2,5-2,9$ с содержанием $Fe^{2+} \sim 0,2$ г/л и $Fe^{3+} \sim 2,0$ г/л качают насосами в скважины, через которые они поступают в рудоносный пласт при подземном выщелачивании или в систему орошения при кучном выщелачивании. После извлечения урана из продукционных растворов последние возвращают в бактериальный бассейн для регенерации.

Бактериальное выщелачивание пока еще не получило широкого распространения в практике уранового производства, однако как весьма перспективное направление настойчиво изучается в лабораторном, опытно-промышленном и небольшом промышленном масштабах.

Хотя кислотная обработка является прекрасным методом для многих руд и почти единственно приемлемым для основных тугоплавких руд, например для эвксинита, давидита и браннерита, применение этого метода имеет ряд ограничений. Большинство минералов урана растворимо в разбавленной серной кислоте в присутствии окислителей, но многие руды содержат другие минералы, например кальцит, доломит и магнезит, что приводит к значительным расходам кислоты и делает кислотную обработку экономически нецелесообразной. В таких случаях для извлечения урана используют карбонатные растворы.

Обычно карбонатное выщелачивание проводят с помощью 0,5–1,0 М раствора карбоната натрия. Использование карбонатных растворов вытекает из хорошей устойчивости ионов уранилтрикарбоната $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ в водном растворе при малой концентрации гидроксид-ионов. В итоге уран (VI) растворим в карбонатном растворе в отличие от большого числа ионов других металлов, которые образуют нерастворимые карбонаты или гидроксиды. Таким образом, карбонат натрия выделяет уран, по существу, более избирательно, чем серная кислота. Минералы, содержащие уран в низших состояниях окисления, нерастворимы в карбонатных растворах, и поэтому для их переработки требуются окислители. В качестве окислителя в процессе карбонатного выщелачивания обычно используется кислород (часто под давлением) при температуре 95–120 °С в аппаратах с перемешиванием руды воздухом.

В окислительных условиях, особенно при повышенной температуре, можно извлекать уран из простых оксидов и некоторых других минералов урана (IV), например коффинита. К недостаткам же метода следует отнести меньшую степень извлечения урана, по сравнению с кислотной обработкой, и непригодность его для руд с высоким содержанием гипса и сульфидов.

5.4. Извлечение урана из растворов

Извлечение урана из растворов после кислотной или щелочной обработки можно осуществлять различными методами, включая химическое избирательное осаждение, ионный обмен и экстракцию.

Процессы избирательного *химического осаждения* урана интенсивно применялись только на заре уранового производства в конце 1940–1950 гг. Осадительная технология оказалась громоздкой и сложной, поэтому в дальнейшем от нее отказались.

В схемах *ионного обмена* уран (VI) извлекают из сульфатных или карбонатных растворов на анионообменных смолах. Для сульфатной системы используют как слабоосновные, так и сильноосновные смолы, а в случае щелочных карбонатных растворов применяют только сильноосновные.

На практике выбор смолы определяется несколькими факторами: кинетику сорбции и десорбции, размер частиц смолы, ее физическую и химическую устойчивость, избирательность, гидродинамические характеристики и обменную емкость. Десорбцию урана с анионообменных смол в сульфатном или карбонатном процессах обычно осуществляют с помощью 1М раствора NaCl или NaNO₃. В сульфатном процессе элюент подкисляют, а в карбонатном к нему добавляют некоторое количество карбоната или бикарбоната для предотвращения гидролиза. Несмотря на избирательность процесса, в кислых средах в качестве примесей ионитами удерживаются ванадаты, сульфатные комплексы молибдена, политионаты, цианидные комплексы кобальта и золота. В карбонатном процессе из "вредных" компонентов, ухудшающих сорбцию урана, присутствуют ванадат-, арсенат-, фосфат-, силикат-ионы, а также комплексы титана, тория, гафния, ниобия и сурьмы.

Процесс *экстракции* имеет определенное преимущество перед ионообменной очисткой урана из первичных рудных экстрактов, поскольку экстракция достаточно просто осуществляется в непрерывном противоточном режиме. Экстракционную очистку урана от примесей впервые использовал в своих опытах еще в 40-х годах девятнадцатого века Э. Пелиго, который впервые установил боль-

шую растворимость уранил-нитрата в диэтиловом эфире. Эти наблюдения были использованы в ранних технологических схемах аффинажа урана. Позднее диэтиловый эфир стал применяться в качестве экстрагента и при переработке облученного ядерного топлива.

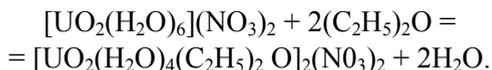
Следует заметить, что диэтиловый эфир является весьма специфическим, чрезвычайно неприятным с точки зрения технологии веществом из-за высокой пожаро- и взрывоопасности. Поэтому в дальнейшем усилия исследователей и технологов многих стран были направлены на подбор и синтез других более перспективных экстрагентов, которые, обладая достоинствами диэтилового эфира, не имели бы его недостатков. При этом к ним предъявляли следующие требования:

- высокий коэффициент распределения урана при экстракции, что является важнейшей характеристикой экстрагента;
- селективность и избирательность в отношении урана;
- малая взаимная растворимость органического реагента в воде и воды в нем, а также быстрое и полное расслоение фаз;
- химическая, окислительная и радиационная стойкость экстрагента;
- минимальная летучесть, вязкость, токсичность;
- максимально высокая температура вспышки, а еще лучше полная негорючесть;
- относительно невысокая стоимость, доступность и простота синтеза.

В результате систематических исследований экстрагенты, удовлетворяющие этим требованиям, были подобраны и синтезированы. Необходимо заметить, что эта работа оказалась исключительно важна в дальнейшем для разработки экстракционных схем для выделения плутония из облученного урана в рамках уранового проекта.

Известно, что извлечение урана из водной в органическую фазу при экстракции происходит в результате химического взаимодействия гидратированных ионов металла с экстрагентами с образованием новых соединений, растворимых в органической фазе. Обратный процесс – реэкстракция урана – связан с разрушением экстрагируемой формы и переходом урана в водную фазу.

Экстрагенты по механизму их взаимодействия подразделяют на три группы. В *первую группу* включают нейтральные экстрагенты - спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны и нейтральные фосфорорганические соединения. Экстракция металлов сопровождается образованием сольватов и проходит за счет их комплексообразования с вытеснением воды из внутренней координационной сферы комплекса:



Эти экстрагенты извлекают уран и ряд других элементов преимущественно из азотнокислых растворов и для них характерна очень высокая растворимость (емкость) образующихся сольватов в избытке растворителя. Она достигает в некоторых случаях растворимости уранил-нитрата в воде (56 %): для диэтилового эфира до 51 %, ТБФ до 25 %, изоамилового спирта до 44 %. Основные характеристики некоторых нейтральных экстрагентов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Характеристика свойств некоторых нейтральных экстрагентов

Экстрагент	$T_{\text{кип}}$, °С	Растворимость в воде, г/100 г	Плотность, г/см ³	$T_{\text{всп}}$, °С	Вязкость, сПз
Диэтиловый эфир (C ₂ H ₅) ₂ O	34,5	7,5	0,71	-41	0,24
Метилизобутилкетон (CH ₃) ₂ CH-CH ₂ CO-CH ₃	73,6	3,7	0,81	-7	-
Трибутилфосфат (C ₄ H ₉) ₃ PO ₄	289	0,6	0,97	145	3,45
Диизоамиловый эфир метилфосфоновой кислоты [CH ₃ (CH ₂) ₄ O ₂]=PO-CH ₃	256	0,045	1,0	Не горюч	3-4

Вторая группа – ряд органических кислот, например ацетил-ацетон, теноилтрифторацетон, кислые алкилфосфаты (табл. 7), имеющих большое значение в технологии урана. Кислые алкилфосфаты, фосфонаты и фосфинаты образуют с уранил-ионом (а

также с U^{4+}) в органической фазе устойчивые комплексные соединения, в состав которых входят катион из водной фазы и анион органической кислоты.

Таблица 7

Фосфорорганические соединения, используемые в экстракционной технологии (R_1, R_2, R_3 – органические реагенты)

Кислота	Тип соединения	Кислые алкилфосфаты второй группы		Нейтральные соединения первой группы
		моно	ди	
Фосфорная кислота $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{HO}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	Фосфаты	Моноалкилфосфат $\begin{array}{c} R_1\text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	Диалкилфосфат $\begin{array}{c} R_1\text{O} \\ \\ R_2\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	Триалкилфосфат $\begin{array}{c} R_1\text{O} \\ \\ R_2\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \\ R_3\text{O} \end{array}$
Фосфористая кислота $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	Фосфонаты	Алкилфосфонат $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ \text{HO}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	Моноалкилалкилфосфонат $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	Диалкилалкилфосфонат $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \\ R_3\text{O} \end{array}$
Фосфорноватистая кислота $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	Фосфинаты	Алкилфосфинат $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	Диалкилфосфинат $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	Моноалкилдиалкилфосфинат $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2-\text{P}=\text{O} \\ \\ R_3 \end{array}$
Фосфиноксид $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Фосфиноксиды	Моноалкилфосфиноксид $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Диалкилфосфиноксид $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Триалкилфосфиноксид $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2-\text{P}=\text{O} \\ \\ R_3 \end{array}$

Ионы водорода, освобождающиеся при экстракции, переходят в водную фазу, повышая соответственно ее кислотность. По существу здесь происходит жидкостный катионный обмен, в результате которого образуются весьма прочные нейтральные комплексные соединения с уранил-ионом в качестве центрального атома и соответствующими органическими лигандами. Эти соединения хорошо растворяются в органической фазе - смеси экстрагента и разбавителя.

Радикалы RPO_4^- и $(\text{RO})_2\text{PO}_4^-$ заслуживают быть расположенными среди первых членов в ряду вытеснительной способности лигандов. Они с легкостью вытесняют такие анионы, как Cl^- , NO_3^- , SO_4^- и др., из внутренней сферы соединений уранила с превращением последних в фосфатные комплексы.

Поведение компонентов в процессе экстракции кислыми фосфорорганическими соединениями обычно не соответствует простой обменной реакции, так как образуются внутрикомплексные соединения с устойчивыми многочисленными кольцами. Происходит полимеризация образующихся соединений в органической фазе, что еще более осложняет протекание процесса экстракции. Например, как правило, наблюдается практически полная димеризация диалкилфосфатов с присоединением через водородную связь.

С учетом сказанного выше становится объяснимым, почему процесс экстракции кислыми алкилфосфатами идет хорошо из сернокислых, хлоридных, азотнокислых и фосфорнокислых сред, хотя селективность экстрагирования по отношению к урану оставляет желать много лучшего. В некоторых случаях применяют кислые алкилпирофосфаты, однако склонность к гидролизу ограничивает их использование.

Третья группа – это органические соединения, для которых растворимость в неполярных растворителях обусловлена образованием солей с органическим катионом, поэтому металлы, в том числе уран, экстрагируются, если они образуют комплексные анионы. Примером подобных экстрагентов служат органические амины (табл. 8).

Таблица 8

Характеристика аминов, применяемых в технологии урана

Экстрагент	Молекулярная масса	$T_{\text{кип}}$, °C	Растворимость, г/л	Плотность, г/см ³	$T_{\text{всп}}$, °C	Вязкость, сПз
Три- <i>n</i> -октиламин (ТОА) $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$	353	340	0,007	0,82	145	6,02
Три- <i>n</i> -дециламин (ТДА) $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9]_3\text{N}$	437	245	0,01	0,81	-	-

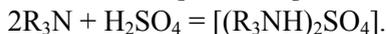
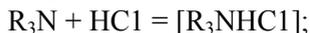
В табл. 9 приведены структуры аминов как производных аммиака. В аминах, как и в аммиаке, азот имеет неподеленную пару электронов, что обуславливает их способность к образованию координационных соединений.

Таблица 9

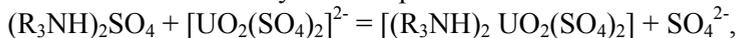
Структуры аминов

Амины	Структура
Первичные	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{H} \end{array}$
Вторичные	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2-\text{N}-\text{H} \end{array}$
Третичные	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2-\text{N}-\text{R}_3 \end{array}$
Четвертичные (ЧАО)	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1 - \text{N} - \text{R}_3 \\ \\ \text{R}_4 \end{array} \right] (\text{OH})$

Характерная особенность экстракции аминами в том, что равно-
 ве Подобно аммиаку амины реагируют с кислотами, давая соль
 амина (алкиламмония):



Эти соли аминов и служат экстрагентами:



т.е. по существу реализуется анионообменный механизм экстрак-
 ции, и амины ведут себя подобно анионообменной смоле (только
 жидкой). Характерная особенность экстракции аминами в том, что
 равновесие устанавливается в течение нескольких секунд. И при

экстракции аминами в органической фазе происходит полимеризация, причем фактор полимеризации $n = 4-5$. Существенно, что экстракция аминами протекает только в том случае, когда водная фаза содержит ионы водорода в количестве, достаточном для превращения амина в замещенную соль аммония, так как экстрагентами могут быть только соли аминов. Как и многие другие реакции комплексообразования соединений уранила, реакции с аминами имеют ступенчатый характер. В зависимости от концентрации реагентов, рН среды, температуры и других факторов возможно образование соединений в органической фазе, где на 1 моль уранила приходится 4 и более молей амина.

Экстракционная способность аминов увеличивается в ряду: первичные < вторичные < третичные < четвертичные. В экстракционной технологии урана, как правило, применяют третичные амины, в частности три-*n*-октиламин. Иногда при экстракции аминами соединений урана образуется так называемая третья фаза, что нарушает нормальное течение процесса. Это явление наиболее характерно для систем аминосульфат уранила – алифатический углеводород (керосин). Образование третьей фазы предотвращают обычно добавлением небольшого количества длинноцепочечного спирта, изменяющего диэлектрические свойства соли амина.

Разбавители. Некоторые комплексные соединения урана, образующиеся в процессе взаимодействия с экстрагентом, слабо растворимы в избытке экстрагента. Кроме того, некоторые из них имеют плотность, близкую к 1, и большую вязкость. Существуют также экстрагенты, являющиеся твердыми веществами, например триоктилфосфиноксид (ТОФО). Поэтому при экстракции урана широко применяют разбавители органических фаз, такие, как керосин, гексан, бензол, уайт-спирит, или высококипящие фракции ароматических углеводородов. Впрочем, последние используют редко, так как они представляют собой канцерогенные вещества. Чаще всего разбавитель химически не взаимодействует с извлекаемым металлом, поэтому его называют инертным разбавителем. Однако этот термин условен, так как иногда разбавитель существенно влияет на многие показатели экстракции (избирательность, коэффициенты распределения и др.).

Основные требования к разбавителям в технологии урана – экономичность и безопасность. Желательно, чтобы разбавитель был дешев, нетоксичен, имел как можно более высокую температуру вспышки. Из этих соображений обычно в качестве разбавителя используют гидрированный керосин, представляющий собой керосиновую фракцию разгонки нефти после ее гидрирования для перевода непредельных углеводородов в предельные. Укажем некоторые свойства керосина: в воде практически не растворим, температура кипения от 170 до 240 °С, плотность 0,74 г/см³, вязкость от 0,3 до 0,5 сПз.

В СССР на многих урановых заводах была разработана и эксплуатировалась экстракционная переработка технологических растворов. Из поставляемых тогда химической промышленностью экстрагентов наибольшее распространение в урановой промышленности получили: трибутилфосфат (ТБФ), используемый главным образом для аффинажа урана, кислые алкилфосфаты (в частности, Д2ЭГФК), алкилфосфонаты (ДАМФ, ДОМФ) и алкиламины (ТОА, ТЛА и др.).

К недостаткам метода экстракции относятся возможное неполное разделение фаз за счет образованием эмульсий, а также потеря растворителя. Как правило, экстракционный процесс используют для выделения урана, содержащегося в концентрации >1 г/л; при меньшем его содержании (особенно при переработке низкосортных руд) предпочтительнее анионообменное извлечение элемента. Технологическая схема получения товарного U₃O₈ с применением и экстракционных, и сорбционных методов приведена на рис. 8.

Поступающий после экстракционного или сорбционного извлечения уран в виде слабокислых растворов нитрата (хлорида) или сульфата уранила **концентрируют**, либо нейтрализуют их действием NaOH, MgO или NH₄OH (рН 3,5-4,2), либо с помощью H₂O₂ (рН 2,5-4,0). При щелочном осаждении карбонатных реэкстрактов, раствор осветляют, добавляют крепкую щелочь, затем полученный продукт подкисляют для удаления CO₂ и восстанавливают уран до U(IV). Только на последнем этапе удастся полностью отделить любое количество присутствующего ванадия.

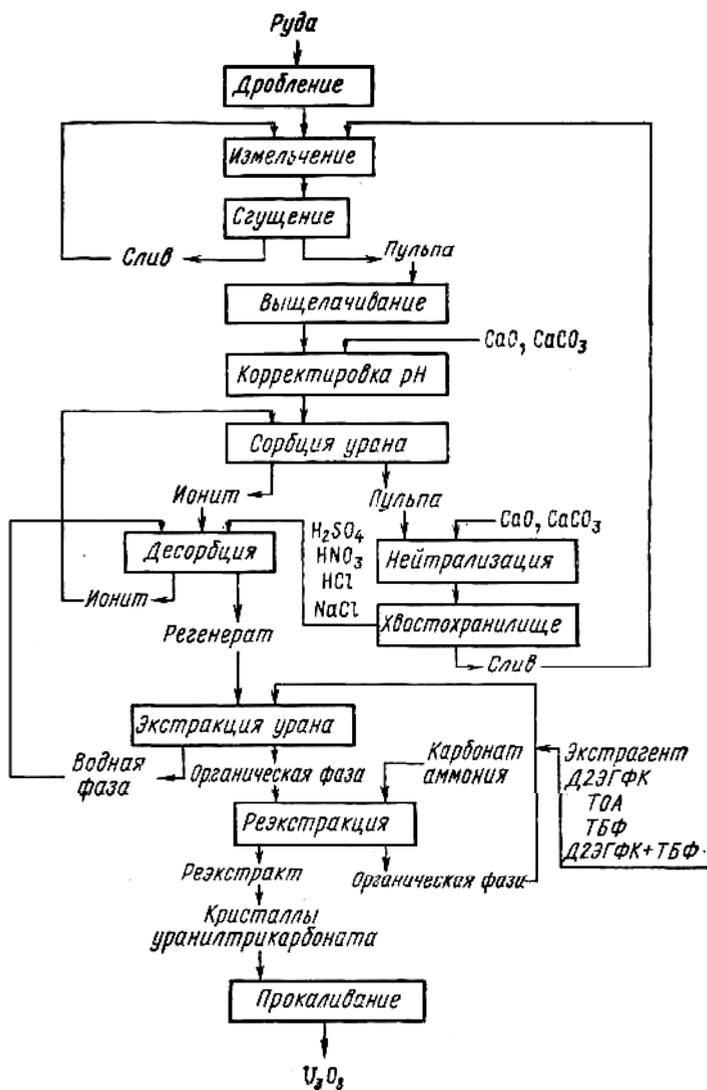


Рис. 8. Технологическая схема получения товарного U_3O_8

Восстановление проводят водородом под давлением в интервале 100–200 °С в присутствии катализатора, а также с помощью электролиза и взаимодействия с амальгамой натрия. Процесс осажде-

ния пероксида более специфичен, и целевой продукт имеет более высокую чистоту.

Полученный осадок пероксида сушат. При осаждении аммиаком осадок имеет примерный состав $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ (диуранат аммония), который далее переводят путем прокаливания в U_3O_8 или UO_3 (в зависимости от температуры прокалывания).

5.5. Аффинаж урана

Для дальнейшего *рафинирования (аффинажа)* урана с целью получения ядерно-чистого материала используются дополнительные многостадийные процессы экстракции и ионного обмена. Глубокая очистка проводится в том числе путем экстракции трибутилфосфатом (ТБФ) из азотнокислых растворов, или путем дистилляции гексафторида урана. Очищенный уран повторно переводится в UO_3 , восстанавливается водородом до UO_2 и при взаимодействии с HF при повышенных температурах переводится в UF_4 . Этот продукт может быть направлен для получения либо металлического урана, либо летучего UF_6 , требующегося для изотопного обогащения. Эта схема оказывается простой только на бумаге. На практике же она представляет собой технически сложной и опасной с точки зрения воздействия урановых материалов на организм человека.

Прежде всего, следует отметить, что для изготовления тепловыделяющих элементов уран требуется исключительно в ядерно-чистом виде. Поэтому на этапе рафинирования (аффинажа) урана ставится задача получить ядерно-чистый делящийся компонент, очищенный от опасных примесей.

Мы уже познакомились с тремя основными способами получения урановых химических концентратов: осадительным, сорбционным и сравнительно более новым и совершенным – экстракционным. Все они дают химические концентраты урана, различные по качеству, содержанию примесей и самого урана. Некоторые из них бедные (30–50 % U_3O_8), требуют переочистки. Другие более богатые, с содержанием U_3O_8 до 95 и даже 99 %. Но это все же технические продукты, представляющие, как правило, триураноктаоксид

(U₃O₈) или соли типа уранатов. Для использования урана в атомной технике требуются ядерно-чистые металлический уран, его оксиды, тетрафторид и другие соединения.

Сущность понятия ядерной чистоты связана с эффективными сечениями захвата различными элементами-примесями медленных нейтронов. Эти сечения неодинаковы для различных элементов (табл. 10).

Таблица 10

Сечение поглощения тепловых нейтронов

Элемент	Сечение поглощения	Группа	Допустимое содержание, %	Элемент	Сечение поглощения	Группа	Допустимое содержание, %
O	0,0002	$\sigma < 0,1$	10^{-2}	Cr	2,90	$1 < \sigma < 10$	10^{-4}
C	0,0045			Cu	3,59		
Be	0,009			Ni	4,50		
F	0,010			V	4,70		
Mg	0,059			La	8,90		
Si	0,13	$0,1 < \sigma < 1$	10^{-3}	Co	34,8	$10 < \sigma < 100$	10^{-5}
Pb	0,17			Ho	64,0		
Zr	0,18			Li	67,0		
P	0,19			Au	94,0		
Al	0,215			Lu	108,0	$\sigma > 100$	10^{-6}
H	0,33			Hf	118,0		
Ca	0,43			Tm	120,0		
Na	0,49			B	750,0		
Ce	0,70			Dy	1100,0		
Nb	1,10			Cd	2400,0		
K	1,97	Eu	4500,0				
Mo	2,40	Sm	6500,0				
Fe	2,43	Gd	44000,0				

Наиболее опасными примесями являются элементы с максимальным значением сечения поглощения (захвата) нейтронов. Как

видно из табл. 10, таковыми являются Cd, В, редкоземельные элементы, особенно Gd, Sm, Eu, Dy и др. Это – так называемые нейтронные яды, которые выводят из цепной реакции нейтроны. Содержание таких элементов в соединениях урана, предназначенных для использования в качестве ядерного топлива, должно быть строго ограничено жесткими рамками.

В табл. 11 приведены кондиции на содержание примесей в ядерно-чистом уране.

Соответствующие ограничения накладывают и на содержание других элементов, которые также вредны, но в меньшей степени. В табл. 9 все элементы - примеси разбиты на пять групп в зависимости от сечений поглощения нейтронов. В реальных системах на ядерные свойства вещества влияет не одна какая-либо примесь, а вся их сумма. Для количественной оценки влияния суммы примесей на захват нейтронов существует понятие «коэффициент опасности», который выражают в процентах.

Таблица 11

Кондиции на содержание примесей в ядерно-чистом уране

Элемент	Допустимое содержание примесей (не более), млн ⁻¹	Элемент	Допустимое содержание примесей (не более), млн ⁻¹
В	0,2	Cr	10
Cd	0,2	Ni	15
Mo	1	Si	20
Hf	5	Al	30
Co	5	Fe	35
Mn	5	Mg	40

Общий коэффициент опасности для урана принято выражать суммой отдельных коэффициентов опасности для каждого из присутствующих элементов-примесей. Поэтому цель аффинажа, на-

помним, является получение соединений урана, отвечающих определенным требованиям.

К сожалению, в настоящее время нет такого универсального метода, который одним приемом позволил бы отделить от урана примеси до требуемых кондиций. Поэтому на практике прибегают к комбинации нескольких методов с тем, чтобы в итоге получить конечный продукт нужного высокого качества. Выбор методов аффинажа урана зависит от многих факторов, к важнейшим из которых относятся: требуемая степень очистки; природа, количество примесей; допустимость влияния используемых реактивов на чистоту конечного продукта.

Методы аффинажа урана, как и применяемые реагенты, весьма разнообразны. Применение соответствующих кислот позволяет перевести уран в хорошо растворимое состояние, например уранил-нитрат, уранил-хлорид, уранил-сульфат. При использовании определенных реагентов образуются практически нерастворимые соединения – диуранат, пероксид, оксалаты и др.

Некоторые соединения урана хорошо растворимы в воде, из водных растворов уран может быть селективно выделен в осадок (аммонийуранилтрикарбонат, аммонийуранилпентафторид, аммонийуранилсульфат и др.). Методы сорбции и экстракции также характеризуются высоким аффинажным действием.

Прежде чем перейти к описанию промышленных схем, остановимся на отдельных методах и реагентах, используемых для аффинажа урана. В урановой технологии известно много методов аффинажа, например: сульфитная очистка, гидроксидная очистка, фосфатная очистка, очистка кристаллизацией уранил-нитрата, оксалатная очистка, пероксидная очистка, карбонатная очистка, экстракционная очистка. В настоящее время лишь три последних метода имеют практическое значение.

Пероксидная очистка. Метод пероксидной очистки основан на выделении из раствора пероксида урана $UO_4 \cdot 2H_2O$. Сама по себе схема пероксидной очистки очень проста (рис. 9), тем не менее, следует обратить внимание на существенные особенности осаждения пероксида урана, так как процесс довольно тонкий, деликатный и капризный.



Рис. 9. Схема пероксидной очистки технического триураноктаоксида

Во-первых, реакция осаждения пероксида урана, протекающая по уравнению:



предполагает необходимость избытка пероксида водорода и нейтрализации образующейся азотной кислоты аммиаком. Во-вторых, при этом надо избегать разогрева, так как пероксид водорода в этих условиях разрушается. В третьих, пероксид водорода быстро разлагается с течением времени, тогда как получение относительно хорошо фильтрующегося осадка обычно достигают медленным введением осадителя.

Противоречивость требований к условиям процесса создает трудности осуществления осаждения пероксида урана на практике. Наиболее подходящие параметры, полученные в лабораторных исследованиях: рН = 2–2,5; температура 40–45 °С; [U] до 240 г/л; избыток H_2O_2 до 10 %. В маточном растворе при этом остается от 1 до 10 г U/л. Но в практике заводов применяют обычно иной, более

экономичный режим: $[U] = 100$ г/л, $[HNO_3] = 30$ г/л, комнатная температура, 100 %-ный избыток H_2O_2 ; извлечение урана 99 %.

Поведение примесей в процессе пероксидной очистки различно:

1) очень хорошо отделяются: бор, РЗЭ, хром, никель, марганец, кобальт, медь; хуже происходит очистка от лития, кадмия, плохо – от фосфора, железа, натрия, ванадия;

2) некоторые примеси мешают полноте осаждения пероксида урана. Среди них:

а) примеси, комплексующие уран: сульфаты, фториды, фосфаты, ванадаты и органические кислоты;

б) примеси, способствующие разложению H_2O_2 : Cu^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{4+} , VO^{2+} ;

3) примеси образуют нерастворимые перекисные соединения (или нерастворимые комплексы): Ti, Th, Hf, Zr, Ce^{4+} , Cu^{2+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} ;

4) сульфаты Ca, Ba, Sr, фосфаты, арсенаты и ванадаты не растворяются в слабокислых средах и загрязняют осадок.

Более полному выделению урана мешают также растворимые перуранаты, образующиеся при большом содержании щелочных или щелочноземельных металлов. Сам пероксид водорода дорог и, как уже отмечалось, не очень устойчив. Поэтому пероксидный процесс целесообразно применять на конечных стадиях аффинажа для самой тонкой очистки, когда основная масса примесей уже удалена. В настоящее время пероксидный процесс в практике аффинажа почти не применяют. Иногда к нему прибегают в целях дополнительной очистки урановых растворов при осаждении урана из элюата или регенерата.

Карбонатная очистка. Один из довольно совершенных и эффективных методов аффинажа урана – трикарбонатная очистка, которая основана на образовании характерного для шестивалентного урана очень устойчивого комплексного соединения $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ на существование которого впервые указал Берцелиус еще в 1824 г. Это – тяжелые зеленовато-желтые кристаллы моноклинной сингонии. Они хорошо растворяются в воде, но высаливаются под действием одноименного иона. Следовательно, добавкой карбоната аммония уран в виде $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ можно

полностью перевести в осадок. Кроме того, уран можно выделить в осадок в виде монокарбоната при кипячении раствора. Генетический ряд комплексных карбонатов приведен в табл. 12.

Таблица 12

Генетический ряд комплексных карбонатов

Соединение	Отношение $\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$
$(\text{NH}_4)[\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]$	1:1
$(\text{NH}_4)_3[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_6]$	1:1,5
$(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	1:2
$(\text{NH}_4)_6[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	1:2,5
$(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	1:3

В отличие от аналогичного натриевого комплекса растворимость соли $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ в воде повышается с ростом температуры и понижается с увеличением концентрации карбоната или бикарбоната аммония. Успешному осуществлению карбонатной очистки урана способствуют такие свойства карбонатных соединений урана, как хорошая растворимость в слабо концентрированных растворах, высаливание в более концентрированных, выделение в осадок при кипячении.

Поведение примесей благоприятно для эффекта очистки; в большинстве своем они не растворяются в карбонатных растворах, а если такое и происходит, то при высаливании урана примеси не осаждаются, например Р, As, В, V полностью остаются в растворе в форме соответствующих соединений. Происходит очень хорошая очистка от Li, Be, Mg, Sr, Ba, Mn, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al, Ga, Zn, Zr, Hg, Sn, Pb, Bi, Si, La, Th, Y, Си и др. Таким образом, изменением условий процесса можно добиться очистки урана практически от всех примесей: и от тех, которые осаждаются из карбонатных растворов, и от тех, которые образуют в карбонатных средах растворимые соединения.

Экстракционный аффинаж урана. Как было упомянуто выше, экстракционный процесс для очистки урана применил Э. Пелиго в 1842 г., используя диэтиловый эфир. Этот же эфир использовали

американцы через 100 лет, в 1942 г., для тонкой очистки технического триураноктооксида на заводе «Меллинкродт Кемикал Уоркс» в Сент-Луисе при получении урана для первой атомной бомбы. Тем самым Э. Пелиго можно считать как бы родоначальником экстракционной переработки облученных материалов, несмотря на то, что при жизни урановый реактор вряд ли бы ему мог даже присниться. Этим путем вначале получали ядерно-чистый оксид урана с содержанием примесей 10^{-4} – 10^{-5} %.

В 1947 г. американец Дж. Уорф исследовал возможность использования трибутилфосфата (ТБФ) в качестве экстрагента для урана. В 1950–1954 гг. на основе полученных результатов в США была разработана технология экстракционного аффинажа урана с применением этого широко известного ныне реагента.

Довольно высокая плотность ТБФ ($0,973 \text{ г/см}^3$) обуславливает необходимость применения инертных органических разбавителей: керосина, бензола, CCl_4 , дибутилового эфира, гексана. Керосин – высококипящая фракция предельных углеводородов, практически не нитруется, не корродирует аппаратуру. Обычно для аффинажа применяют 30–40 %-ный раствор ТБФ в керосине. ТБФ растворяется в воде до 0,2–0,4 г/л. Вода растворяется в ТБФ от 1,4 до 64 г/л в зависимости от концентрации раствора (10–100 % ТБФ). Другие физико-химические свойства ТБФ приведены в табл. 6.

В результате гидролиза ТБФ (длительное воздействие температуры и HNO_3) образуются моно- и дибутилфосфаты, что резко ухудшает показатели экстракции. Поэтому требуется периодическая очистка (щелочная или содовая промывка), удаляющая продукты гидролиза в виде натриевых солей, нерастворимых в органической фазе.

При экстракции металлов ТБФ во всех случаях органическая фаза не электропроводна, следовательно, не ионизирована. В органическом растворе при экстракции образуются нейтральные молекулы, сольваты, состав которых различен в зависимости от экстрагируемого элемента. Азотная кислота экстрагируется с образованием сольвата HNO_3 -ТБФ. Коэффициенты распределения уранилнитрата между водной и органической фазами зависят от концентрации урана в водной фазе, содержания ТБФ в органической фазе,

концентрации азотной кислоты, нитратов других металлов и температуры растворов.

Влияние высаливателей наиболее существенно при относительно малых концентрациях урана в органической фазе. Возле точки насыщения органической фазы уранил-нитратом присутствие нитратов других металлов почти не сказывается. На практике при использовании ТБФ высаливатели практически не применяют вследствие технологических неудобств. Их роль с успехом выполняет HNO_3 . Присутствующие в водном растворе примеси Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , VO^{3-} могут экстрагироваться, загрязнять органическую фазу и изменять коэффициент распределения урана. Приближение к насыщению, как правило, уменьшает переход примесей в органическую фазу, так как уранил-нитрат вытесняет их обратно в водную фазу. Таким образом, экстрагирование урана ТБФ высокоселективно, что подтверждают значения коэффициентов распределения урана и примесей, приведенные в табл. 13.

Таблица 13

Значения коэффициентов распределения урана и примесей

Элемент	<i>D</i>
Уран (VI)	3,3 (10 %-ный ТБФ в керосине)
Железо (III)	0,0003
Алюминий	0,00000
Кальций	0,0005
Фосфат-ион	0,00000
Сульфат-ион	0,0065
РЗЭ (III)	0,005

Отрицательно влияют примеси анионов-комплексобразователей урана (сульфат, фосфат, фторид, оксалат и др.). В их присутствии экстракция урана резко ухудшается (рис. 10).

Насыщение органической фазы характеризуются данными, приведенными в табл. 14.

В результате проведения систематических исследований было показано, что: 1) азотная кислота обладает высаливающим действием по отношению к малым количествам урана; при высоких его

концентрациях наблюдается конкурентная экстракция обоих компонентов; 2) присутствие нитратов других металлов оказывает высаливающее действие, сопровождающееся увеличением значений коэффициента распределения урана; 3) влияние температуры на экстракцию сравнительно невелико; реакция образования сольватов в органической фазе экзотермическая, что определяет некоторое снижение значений коэффициента распределения с ростом температуры.

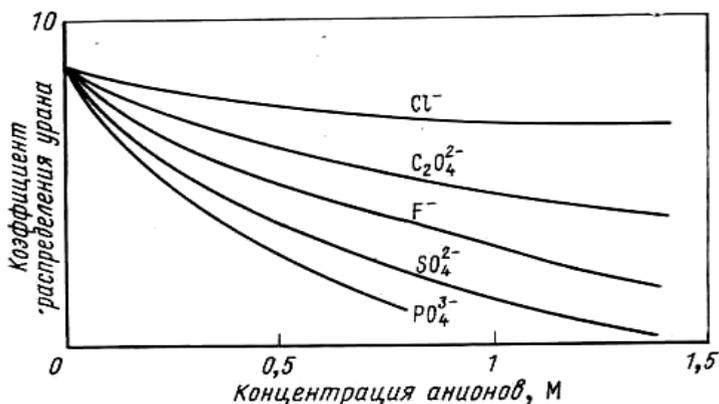


Рис. 10. Зависимость коэффициента распределения урана при экстракции ТБФ из 0,5М HNO₃ от концентрации анионов комплексобразователями

Таблица 14

**Насыщение органической фазы ТБФ – керосин
в нормальных условиях**

ТБФ, объемн %	Насыщение органической фазы, г/л	ТБФ, объемн. %	Насыщение органической фазы, г/л
5	15–20	40	150–160
10	30–40	60	230–240
20	70–80	100	400–440

Это используют при реэкстракции, применяя горячую воду. Однако влияние температуры на экстракцию уранилнитрата растворами ТБФ зависит также от степени насыщения органической фазы ураном. Эта информация была необходима для разработки техно-

логии экстракционного выделения и аффинажа урана из руд, и в последствии для переработки облученных материалов и отработанного ядерного топлива. Общепринятая схема аффинажа урана с применением экстракции растворами ТБФ приведена на рис. 11.

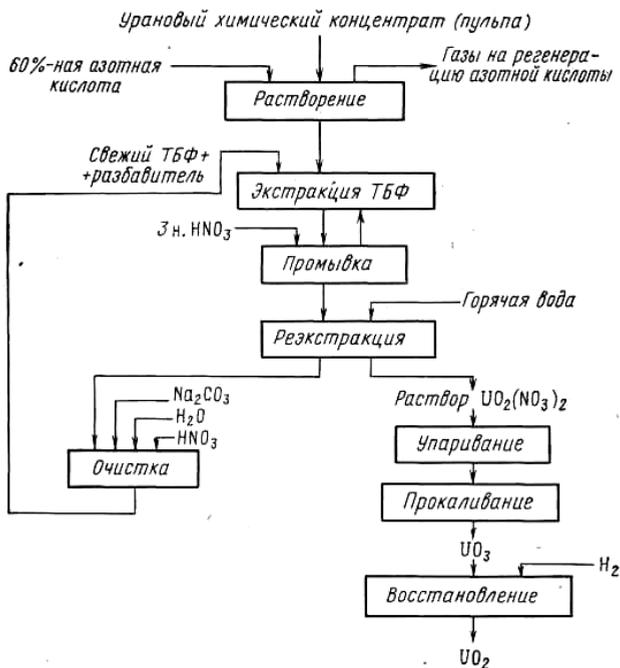


Рис. 11. Общепринятая схема аффинажа урана с применением ТБФ

Первые заводы по экстракционному аффинажу урана с использованием ТБФ за рубежом были запущены в конце 40-х годов XX века в США (Сент-Луис) и в Канаде. Позднее заработали заводы в Фернолде (1954 год, США, Огайо) и в Уэлдон-Спринге (1957 г., США, Миссури). Затем были построены заводы во Франции в Буше близ Парижа (1956 г.), Англии в Спрингфилде (1957 г.), ФРГ (1958 г.). В настоящее время ТБФ широко используют для аффинажа урана во всех странах мира, где существует атомная технология. Исключение составляет оригинальная японская схема, по которой руда выщелачивается серной кислотой; далее следуют экстракция смесью Д2ЭГФК и 3 %-ного ТБФ, резэкстракция содой,

подкисление серной кислотой, электролитическое восстановление, экстракция U(IV), твердофазная реэкстракция с помощью HF, центрифугирование осадка тетрафторида урана. В результате получают кристаллы $UF_4 \cdot 2,5H_2O$, переводимые нагревом при $80^\circ C$ в $UF_4 \cdot 0,7H_2O$.

С практической точки зрения большое значение имеют следующие мероприятия для увеличения эффективности очистки урана от примесей на аффинажных заводах с применением ТБФ:

- повышение качества и чистоты исходных урановых концентратов;
- осуществление процесса при максимально возможном насыщении органической фазы уранил-нитратом и HNO_3 ;
- промывка насыщенного экстракта $3M HNO_3$;
- реэкстракция деминерализованной водой;
- регулярная, после каждого цикла, очистка экстрагента содой или NaOH.

В целом эффективность аффинажа с применением ТБФ очень высокая, кроме отдельных случаев, например, если присутствует Ce^{4+} , имеющий коэффициент распределения, равный 50. Поэтому перед экстракцией его восстанавливают до Ce^{3+} , который экстрагируется слабо. При экстракции ТБФ хорошо экстрагируемый торий связывают в фосфатный комплекс; содержание в концентрате европия, обладающего также сравнительно высоким D, строго ограничивают.

Преимущества экстракционных процессов аффинажа урана.

В результате экстракционного разделения веществ твердая фаза, как правило, не образуется. В этом его большое преимущество перед осадительными операциями, так как исключается захват примесей при образовании осадков. В случае экстракционного извлечения концентрирование урана достигается одновременно с его очисткой от примесей.

При осуществлении осадительных операций в сбросных фильтрах всегда остается некоторое количество урана, при этом, чем ниже исходное содержание урана в растворе, тем меньше его извлечение в очищенную фракцию. Экстракционный метод лишен этого недостатка, так как извлечение урана в органическую фазу и

в резкстракт сравнительно мало зависит от его исходной концентрации. При экстракционном извлечении урана резко снижается объем сбросных растворов. Кроме того, если осаждение и кристаллизация осадков – сравнительно длительный и сложный процесс, то экстракционное равновесие устанавливается обычно в течение нескольких минут. Наличие только жидких фаз значительно упрощает аппаратное оформление процесса, который можно полностью автоматизировать по довольно простому алгоритму управления.

Основные закономерности экстракционного процесса в применении к аффинажу те же, что и при экстракционной переработке урановородных растворов. Однако требования к экстрагентам в аффинаже несколько иные, что обусловлено несколькими причинами:

1) содержание урана в растворах более высокое, следовательно, экстрагент должен обладать большей емкостью. Поэтому в аффинаже используют или чистые экстрагенты (гексон, дибутилкарбитол $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) или более концентрированные растворы (30-40%-ные) ТБФ в керосине;

2) стоимость реагентов меньше влияет на стоимость полученного уранового продукта;

3) требуется обеспечить ничтожно малые коэффициенты распределения примесей, т. е. экстрагент должен обладать высокой разделяющей способностью, связанной с образованием сольватов уранил-нитрата (гексон, дибутилкарбитол, ТБФ). Лучше всего этим требованиям удовлетворяют растворы трибутилфосфата в керосине, CCl_4 и т.п.

5.6. Получение урана из морской воды

После описания цепочки технологического извлечения урана из руд с последующим получением товарного продукта, остается только сказать несколько слов о технологии, которая не применяется в настоящее время, но которая в перспективе окажется самой главной – технология выделения урана из морской воды.

Мы уже говорили, что *океанская вода* содержит в среднем $3,3 \text{ мг/м}^3 \text{ U}$; эта величина остается постоянной для всего Мирового океана. Общее же содержание урана в морской воде составляет не менее $4,5 \cdot 10^9 \text{ т}$. Тем самым воды морей и океанов являются своего рода «промежуточным складом» при миграции урана, который непрерывно поступает в Мировой океан с водами рек, из атмосферы, при разложении органических веществ и другими путями.

Уран постоянно удаляется из морской воды осаждением, при разложении карбонатных комплексов, в виде которых он в основном присутствует в морской воде, поглощением морскими организмами и вследствие радиоактивного распада. В течение более 50 лет в ряде стран (Англии, Франции, ФРГ, Японии, СССР, в последнее время в Индии и Пакистане) ведут исследования, направленные на создание рентабельных методов извлечения урана из морской воды. Из всех методов, которые были изучены исследователями разных стран (флотационный, сорбционный, экстракционный, осадительный), в настоящее время предпочтение отдают сорбционному методу с использованием специфических природных неорганических сорбентов, применение которых не изменяет физико-химических свойств морской воды. Главная техническая сложность проблемы состоит в необходимости пропускать через извлекающее устройство громадные количества воды (даже при 100 %-ном извлечении для извлечения 1 т урана требуется пропускание >3 млрд. тонн воды). Естественно, что энергетические затраты на перекачивание такой массы воды чрезвычайно высоки, в связи с чем предполагается, что рентабельными могли бы быть лишь установки, использующие ее естественное движение.

В Англии разработан проект установки производительностью 1000 т урана в год, предусматривающий сорбционное извлечение урана на гидроокиси титана с использованием приливно-отливной лагунной системы, включающей дамбы, шлюзы, фильтры для отделения взвесей, сорбции и десорбции. Существуют предложения извлечения урана из морской воды системы охлаждения АЭС, кубовых остатков опреснительных установок, а также применения плавучих установок, использующих постоянные морские течения, например, в проливах, или судов, буксирующих контейнеры с по-

глощающими материалами. Полагают, что промышленное извлечение урана из морской воды в крупном масштабе будет реализовано в ближайшие десятилетия.

В этой связи совершенно особое значение приобретают научные исследования и практический опыт России по извлечению урана из природных и шахтных вод. Эти работы ведутся у нас с 1949 г. Созданы различные варианты извлечения урана с использованием соосадителей, минеральных и органических сорбентов. Впервые в мировой практике в СССР еще в 1954–1955 гг. осуществлено в опытно-промышленных условиях извлечение урана из природных вод, содержащих 0,06 мг U/л. Сорбционным методом было получено более 1 т урана, при этом достигалось концентрирование более чем в 150–200 тыс. раз. Однако указанные выше технологии станут востребованными только тогда, когда залежи урана на континентах истощатся.

6. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УРАНА

Разделение природных изотопов урана представляет собой чрезвычайно важную и очень трудную задачу. Оно может быть выполнено с помощью методов, в которых используются небольшие различия в физических свойствах соединений ^{235}U и ^{238}U .

6.1. Методы разделения изотопов урана

К настоящему времени нашли применение (ранее или в настоящее время) следующие методы разделения изотопов урана:

- лазерный;
- газодиффузионный;
- электромагнитного разделения;
- жидкостной термодиффузии;
- газоцентрифужный;
- метод разделительного сопла.

Делались также попытки использовать метод разделения изотопов урана, основанный на применении химических равновесных

реакций. Ниже кратко обсуждаются наиболее перспективные методы.

Лазерный метод. Процесс разделения природных изотопов урана с помощью лазерного возбуждения (MLTS – molecular laser isotope separation) был предложен в 1972 г. в Лос-Аламосской лаборатории (США). Он описан лишь в общих чертах (из-за определенной секретности темы) и основан на облучении смеси летучих гексафторидов урана $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ поочередно импульсными ИК- и УФ-лазерами различной интенсивности. При этом достигается восстановление $^{235}\text{U}^{\text{VI}}\text{F}_6$ до нелетучего $^{235}\text{U}^{\text{V}}\text{F}_5$, в то время как $^{238}\text{UF}_6$ остается в шестивалентном состоянии. Образующуюся смесь пропускают через звуковой импактор, в котором твердый UF_5 отделяется от газообразного UF_6 . Разделение изотопов урана с помощью этого метода было продемонстрировано пока только в лабораторном масштабе, где в эксперименте удалось получить 4 мг урана с обогащением по ^{235}U до 2,5 %.

Газодиффузионный метод. Газодиффузионный метод как технологический процесс разделения изотопов урана имеет наиболее важное значение. Он был первым в рамках реализации Атомного проекта в СССР и применяется в настоящее время во всем мире: в США (Ок-Ридж, Падыюка, Портсмут), Великобритании (Кейпенхерст), Франции (Пьерлат) и Нидерландах (Петтен).

В открытой печати описаны лишь некоторые детали этого процесса, в основу которого положен фундаментальный закон Грэма (1829 г.). Он заключается в том, что при данной температуре средние скорости молекул газа зависят от их масс. Следовательно, в газовой фазе молекулы легкого изотопа будут иметь в среднем большие скорости, чем молекулы тяжелого изотопа. В итоге легкие молекулы будут чаще контактировать с внутренней стенкой газодиффузионного фильтра, выполненного из проницаемого материала. При этом максимальный теоретически достижимый коэффициент разделения определяется массами легкой и тяжелой молекул и равен квадратному корню из отношения этих масс.

Для процесса диффузии с участием $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ максимальный коэффициент разделения составляет всего 1,00429, однако разделение может быть многократно повторено. Так, для производ-

ства ^{235}U с обогащением 90 масс. % из природного урана (0,711 масс. % ^{235}U), необходимо провести 3000 последовательных ступеней газодиффузионного разделения. Проектирование такого производства связано с решением сложных проблем. Во-первых, необходимо обеспечить надежный диффузионный поток газа через фильтры с однородными порами <50 нм; для обеспечения производства значительных количеств продукта газодиффузионные фильтры имеют площади буквально в гектар. Кроме того, при комнатной температуре UF_6 является твердым веществом, поэтому процесс разделения должен проводиться при повышенных температурах (70–80 °С) и давлениях. Гексафторид урана чрезвычайно активно взаимодействует с водой, металлами, и не совместим с органическими материалами. По этой причине в технологии применяют специальные смазки для насосов, фторированные материалы для прокладок. Для изготовления оборудования применяют высококачественный никель и алюминий. Кроме того, сама каскадная установка должна быть герметичной.

Газоцентрифужный метод. Создание промышленных газовых центрифуг послужило основой для создания газоцентрифужного метода разделения изотопов урана с заменой на газодиффузионного. Этот метод стал настоящим прорывом, научно-технической революцией в отрасли. Газоцентрифужный метод разделения изотопов урана намного экономичнее и эффективнее диффузионного. Он, по подсчетам специалистов, требует в 20 раз меньше затрат электроэнергии.

Основное описание технологии состоит в следующем. Гексафторид урана в газообразной форме подается внутрь вращающегося ротора центрифуги. При огромной скорости вращения ротора центрифуги, достигающей нескольких десятков тысяч оборотов в минуту, внутри вращающегося ротора устанавливается определенное распределение газа по массе. Кроме того, внутри ротора имеет место циркуляция газа, дополнительно способствующая разделению газа на легкую и тяжелую фракции, которые и отводятся из центрифуги по отдельным трубкам. Легкая фракция, по сравнению с исходным сырьем, содержит больше легкого изотопа ^{235}U и меньше тяжелого изотопа ^{238}U , а тяжелая фракция - наоборот. Эффект раз-

деления на одной центрифуге не слишком высок, поэтому центрифуги объединяются в многоступенчатые каскады для достижения необходимого уровня обогащения. Итогом работы разделительного каскада, в который подается сырье - гексафторид урана природного изотопного состава - является обогащенный UF_6 , в котором содержание ^{235}U больше, чем в природном уране, и обедненный UF_6 , в котором содержание ^{235}U меньше, чем в природном уране. Газоцентрифужная технология позволяет эффективно использовать в качестве сырья не только UF_6 природного изотопного состава, но и материал с меньшим содержанием ^{235}U – например, обедненный UF_6 , оставшийся с прошлых лет. Оправданность использования такого сырья определяется только экономическими соображениями, а не технологией. Поэтому, в частности, отвал считается ценным сырьем для использования в будущем.

Метод электромагнитного разделения. В США при выполнении Манхеттенского проекта этот метод применялся в промышленном варианте для разделения изотопов урана ^{235}U и ^{238}U с помощью электромагнитных сепараторов с применением кольцевого магнита-ускорителя заряженных частиц. Материалом в процессе электромагнитного разделения служит UCl_4 .

6.2. Проблемы утилизации обедненного урана

В странах, развивающих ядерную энергетику, актуальной проблемой является утилизация арсеналов обедненного урана – побочного продукта производства топлива атомных реакторов, обогащенного изотопом урана-235 (около 3 масс. %) по сравнению с его содержанием в природном уране (0,7%).

Накопление диоксида обедненного урана DUO_2 (от англ. depleted – обедненный) с содержанием урана-235, равным 0,1–0,4 масс. %, происходит с конца 40-х – начала 50-х годов прошлого века. За это время в мире произведены миллионы тонн этого материала, преимущественно в форме DUO_2 и DUF_6 . В бывшем СССР производство фторидов урана (IV) и (VI) осуществлялось с 1947 г., и его суммарные запасы оцениваются от 10 до 100 тыс. т. В США накопилось 560 тыс. т обедненного урана в форме токсичного гек-

сафторида, хранящегося в цилиндрических контейнерах на трех площадках Портсмута (шт. Огайо); в Ок Ридже (шт. Теннесси) и Падука (шт. Кентукки).

В настоящее время осуществляется международное сотрудничество по утилизации DUO_2 с целью создания радиационно-защитных контейнеров отработанного ядерного топлива (ОЯТ).

Нахождение путей использования соединений обеднённого урана представляет собой большую проблему для обогащительных предприятий. В основном его применение связано с большой плотностью урана и относительно низкой его стоимостью. Существуют технологии перевода фторидов обедненного урана в форму диоксида (DUO_2) или в металлическую форму для их применения в США в качестве сердечников для бронебойных снарядов и пуль со смещенным центром. В сочетании с большой плотностью это делает закаленный уран чрезвычайно эффективным для пробивания брони, аналогичным по эффективности много более дорогому монокристаллическому вольфраму.

Широко известны также технологии получения защитных стекол, содержащих в своем составе окислы урана (UO_2 , U_2O_5). Можно полагать, что в этом случае стекло и керамика будут обладать повышенной коррозионной стойкостью, способностью противостоять внутренней радиоактивности и снижать радиационный фон на поверхности. Введение оксидов урана в состав стекол придает последним способность поглощать ультрафиолетовое излучение, которое разрушающе воздействует на бумагу, краску, текстильные материалы и т.д.

Еще одним вариантом альтернативного использования обедненного урана является разработка консервирующих матриц на основе DUO_2 для иммобилизации фракций высокоактивных отходов, содержащих транспутоновые (ТПЭ) и редкоземельные элементы (РЗЭ) в ядерном топливно-энергетическом цикле. Как показывают результаты природных минералого-геохимических наблюдений, в восстановительных условиях минерал уранинит – природный аналог диоксида урана - характеризуется высокой химической стабильностью. Это доказывается существованием месторождений урана, имеющих возраст сотни миллионов – миллиарды лет. В силу

близости кристаллохимических свойств урана и искусственных ТПЭ и РЗЭ в низших (3+ и 4+) степенях окисления в решетку диоксида урана может быть включено в виде изоморфной примеси большое количество (десятки масс. %) этих элементов. Помимо актинидов в матрицу из диоксида могут быть инкорпорированы легкие лантаниды и цирконий, которые также присутствуют в облученном ядерном топливе и, разумеется, в жидких ВАО от его переработки. Таким образом, одновременно решается задача утилизации накопленных запасов деплетированного урана, а также и еще более важная проблема иммобилизации долгоживущих и экологически опасных актинидов.

Самое новое предложение по использованию обедненного урана ориентировано на синтез и применение тубуленов (или нанотрубок) на основе обедненного урана для нанотехнологии. Нанотехнологии – быстро развивающаяся область, включающая создание и применение наноматериалов, в которых, по крайней мере, одно измерение находится в пределах нанометров ($n \cdot 10^{-9}$ м) – нанокристаллы, нанокластеры, нанонити, нанотрубки, а также сверхструктуры, построенные из нанообъектов. Нанотрубки уже нашли широкое практическое применение, стали коммерческим продуктом и предметом маркетинговых исследований, а также рассматриваются как ключевые технологии 21-го века.

Использование наноматериалов означает колоссальную экономию энергии, воды и материальных ресурсов. Создание методов целенаправленного управления организацией материи на уровне наномира, возможно, представит собой стержень будущей индустриальной революции. Малые размеры и уникальная структура нанотрубок определяют их необычные и электронные свойства.

Области их применения можно условно разделить на две группы: применение масштабных объектов, в которых «работает» множество нанотрубок (наполнители для различных легких, прочных, электропроводных и поглощающих энергию композитов); и миниатюрные изделия, в которых «работают» индивидуальные нанотрубки (сверхмалые и сверхбыстрые компьютеры, катоды эмиттеров электронов, высокочастотные резонаторы, нанопипетки и проч.).

В 2003 г. профессором С.В. Кривовичевым (СПГУ) был предложен синтез урановых оксидных каркасных соединений, в том числе тубуленов. Синтез этих нанотрубок основан на принципе темплатов и включает самоорганизацию урановых единиц и дополнительных оксоанионов в пористые трубки. Оксоанионы в них играют роль гибких мостиковых комплексов, связывающих соседние катионы уранила. В отдельных случаях, урановые оксидные нанотрубки образуют высокоупорядоченные трехмерные сверхструктуры, что позволило исследовать их методом рентгеноструктурного анализа. В результате удалось не только охарактеризовать атомную структуру трубок, но и предложить возможную модель их свертывания. Однако представляется весьма вероятным образование широкого спектра урановых оксидных нанотрубок с разным эффективным диаметром и топологией. В настоящее время определяются ионнообменные, каталитические, механические, термохимические, люминесцентные, электропроводные свойства урановых оксидных трубок для создания сверхактивных адсорбентов для токсичных металлов, новых катализаторов, сенсоров, молекулярных мембран, и других.

7. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА И НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

7.1. Получение металлического урана

Как уже известно, металлический уран получают путем восстановления оксида урана кальцием, либо путем электроосаждения из расплава его солей, либо путем термического разложения/восстановления галогенидов урана (UCl_3 , UCl_4 , UF_4) электроположительными металлами (Li, Na, Mg, Ca, Ba). В общем случае предпочтительнее восстановление галогенидов, поскольку в дальнейшей работе компактный металл создает меньше затруднений, чем тонкоизмельченный, обладающий высокой химической активностью. В качестве восстановителя рекомендуется магний, по-

скольку с ним можно обращаться на воздухе без специальных предосторожностей.

Для природного урана процесс разработан в промышленном масштабе по схеме, изображенной на рис. 12. Согласно данной схеме концентраты урановой руды первоначально очищают от примесей экстракцией с помощью ТБФ в керосине. Далее очищенный уранилнитрат термически разлагают до UO_3 , который затем восстанавливают водородом до UO_2 , который превращают в UF_4 путем взаимодействия с HF при высокой температуре. Наконец, тетрафторид восстанавливают до металлического урана магнием.

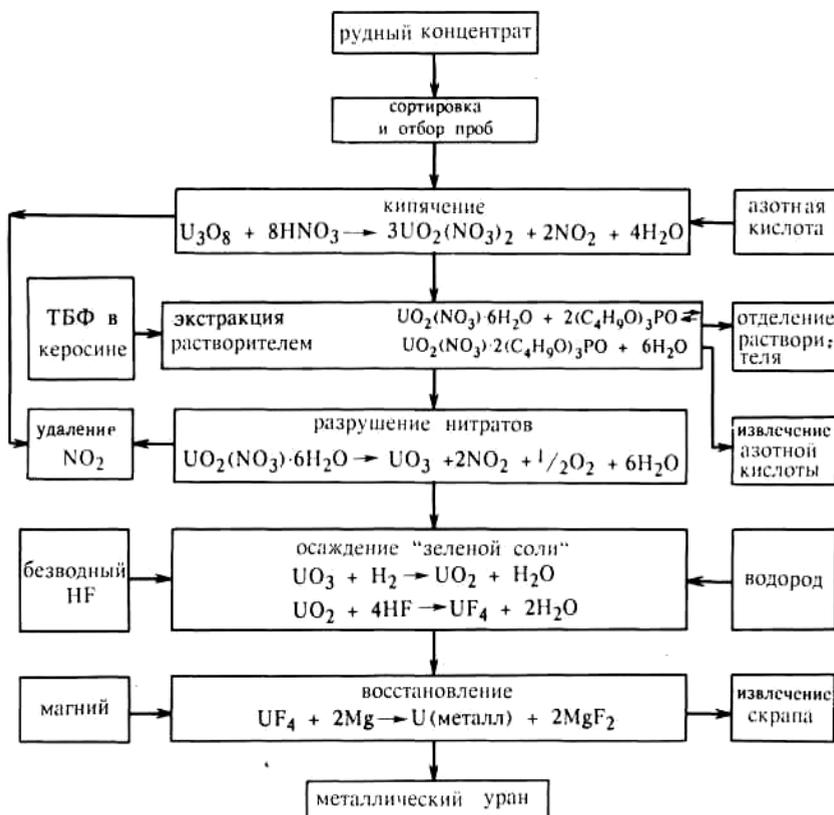


Рис. 12. Технологическая схема производства урана путем восстановления UF_4 магнием

Поскольку температура восстановления (получения металлического урана) превышает 1300 °С, и поскольку металлический магний при высокой температуре имеет очень значительную упругость пара, то реакцию необходимо проводить в герметичном автоклаве из бесшовных труб длиной от 94,1 до 114,3 см и диаметром до 33 см. Расплавленный уран энергично реагирует с железом, и поэтому необходимо предотвращать возможность контакта расплава с материалом стального контейнера. Это достигается футеровкой бомбы подходящим огнеупорным материалом, например доломитом или оксидом кальция, что позволяет избежать загрязнения урана, а также предотвращает потери тепла реагирующей смесью.

В предварительно прогретый до 600–700 °С автоклав загружают тетрафторид урана и магний в избытке к стехиометрическому количеству. При развитии металлотермической реакции температура смеси повышается до 1200–1300 °С. При такой температуре и шлак и уран переходят в жидкое состояние, что позволяет получить компактный слиток металлического урана. Металл можно вновь расплавить и отлить в форму, удобную для обработки и производства топливных элементов. Полученный уран обладает плотностью 19,0 г/см³, общее содержание примесей в нём 1,5·10⁻² %, в том числе 5,9·10⁻⁴ % водорода, 3,5·10⁻³ % углерода, 1,1·10⁻³ % азота, 2,4·10⁻³ % железа, 2·10⁻⁴ % алюминия, 5·10⁻⁴ % магния и столько же марганца и 1,8·10⁻³ % никеля.

Перед прокатом слитки подвергают ковке с целью разрушения столбчатой зернистой структуры, возникающей при восстановлении. Дляковки используются слитки массой до 1,5 т; масса слитков для прессования выдавливанием 408 кг. Так получают круглые заготовки диаметром 23 см и длиной 51 см. Для переплавки или производства сплавов используются слитки массой 136 кг. На некоторых производствах в качестве восстановителя вместо магния используют металлический кальций. Описана технология производства металлического урана, применяемая в США, Великобритании, Франции и Германии.

Для большинства областей применения металлический уран с помощью термического восстановления металлами получается дос-

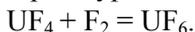
таточно чистым. При необходимости его можно подвергать дальнейшей очистке методом электролиза из расплава солей. В качестве электролитов используют расплавы хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов. В этих расплавах растворяют UF_4 или UCl_4 . Очищаемый металл используют в качестве анода, а молибден или вольфрам в качестве катода; анод и катод разделены диафрагмой, обычно из спеченного пористого керамического материала.

В качестве среды при электрохимической очистке урана предложено использовать эвтектическую смесь 55 масс. % KCl + 45 масс. % $LiCl$, имеющую температуру плавления $325\text{ }^\circ\text{C}$. Электролиз проводят при температуре $400\text{--}430\text{ }^\circ\text{C}$, напряжении 2 В и плотности тока $0,2\text{ A/cm}^2$. Во время электролиза сначала образуется слой на катоде, а затем в сторону анода растут дендриты. Электролиз завершают, до того как дендриты достигнут анода. Дендриты отмывают от электролита в проволочной корзине из нержавеющей стали, последовательно ополаскивают разбавленной HNO_3 , дистиллированной водой, ацетоном и спиртом. Затем проводят вакуумную плавку в тигле из урана и расплав выливают в медную литейную форму, охлаждаемую водой. В электролитически очищенном уране методом спектрального анализа установлены следующие примеси: $<1\cdot 10^{-3}\%$ Al, $<10^{-4}\%$ Cr, $2\cdot 10^{-4}\%$ Cu, $3\cdot 10^{-4}\%$ Fe, $<5\cdot 10^{-5}\%$ Mg, $3\cdot 10^{-3}\%$ Si.

Для глубокой очистки урана применяют также и другие методы: зонную плавку и осаждение на горячей проволоке. Из-за относительно низкой температуры плавления урана последний метод имеет довольно ограниченное значение.

7.2. Получение гексафторида урана

На рис. 13 схематично показаны реакции, приводящие к получению UF_6 . Обычно гексафторид урана получают прямым фторированием твердого тетрафторида урана:



Фторирование UF_4 осуществляется в реакторе пламенного типа или в реакторе с псевдоожиженным слоем.

В реакторе пламенного типа исходный UF_4 загружается сверху, где и реагирует с избытком фтора. Фторирование – высокоэкзотермическая реакция, приводящая к воспламенению реагентов. Температура в зоне реакции достигает $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому для предотвращения коррозии аппаратуры, температуру стенок реактора охлаждают до $<540\text{ }^\circ\text{C}$ (но не ниже $450\text{ }^\circ\text{C}$), что определяется требованием получения максимального выхода UF_6 из UF_4 без образования промежуточных фторидов. Отходящие газы на выходе реактора содержат до 75% UF_6 . Непрореагировавшие твердые вещества собирают, измельчают до порошка, просеивают, смешивают со свежими порциями UF_4 и проводят процесс фторирования повторно. Типовой пламенный реактор промышленного производства UF_6 имеет высоту до $3,6\text{ м}$, диаметр 20 см и производительность $380\text{ кг/ч } UF_6$.

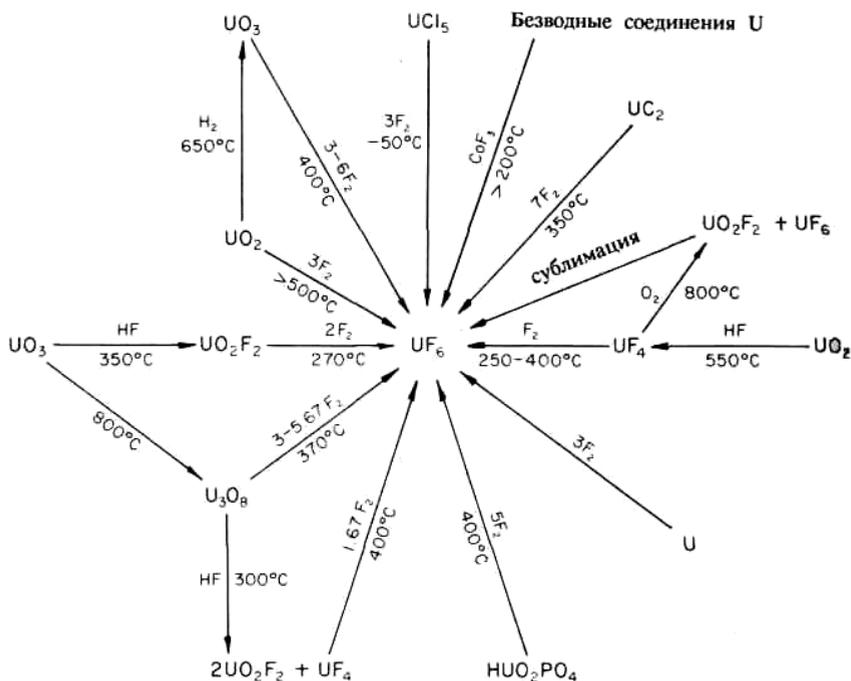


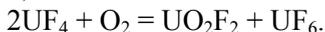
Рис. 13. Схема методов получения гексафторида урана

На современных производствах UF_6 используют *реакторы с псевдооживленным слоем*, изготовленные из монеля. UF_4 фторируют с помощью фтора при $500\text{ }^\circ\text{C}$ с добавками CaF_2 для улучшения теплопередачи и предотвращения спекания UF_4 .

Исходный UF_4 добавляют в реактор непрерывно с помощью шнекового конвейера, непрореагировавший UF_4 удаляют из реактора снизу. F_2 подается в псевдооживленный слой с помощью распределительного устройства (скорость газового потока $6\text{--}20\text{ см}^3/\text{с}$; максимальное отношение высоты реактора к диаметру близко 4). Тепло, генерируемое в реакторе при протекании реакции, отводится путем воздушного охлаждения. Типовой реактор с псевдооживленным слоем имеет годовую производительность от 4400 до 7400 т UF_6 .

Гексафторид урана, получаемый в реакторах обоих типов, фильтруют для удаления пылеобразных остатков UF_4 и конденсируют, охлаждая продукт до $15\text{ }^\circ\text{C}$. Затем кристаллический UF_6 удаляют из конденсаторов, нагревая его до $80\text{ }^\circ\text{C}$. Сжиженный под собственным давлением UF_6 переливают в транспортные контейнеры цилиндрической формы, имеющие массу до 2 т и емкость по продукту до 10 т.

Некоторый интерес для промышленного применения может иметь только одна реакция, в которой отпадает необходимость в применении высокоактивного и ядовитого элементарного фтора. Речь идет об окислении UF_4 кислородом при $600\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ (флуорокс-процесс – Fluorox):



К сожалению, этот процесс дает максимальный выход не больше 50 % UF_6 . Главный побочный продукт UO_2F_2 приходится вновь превращать в UF_4 . Несмотря на указанные недостатки, этот процесс, по-видимому, интересен и заслуживает дальнейшего внимания.

В зависимости от предварительных стадий очистки, выполняемых перед фторированием, неочищенный UF_4 может содержать большое число примесей, в частности, даже более летучих, чем UF_6 (например, SiF_4 , MoF_6 , CF_4 , SF_6 , CrO_2F_2 или VF_5), и менее летучих (MoF_4 , VOF_3), а также следовые количества фторидов переходных

металлов. От большинства примесей UF_6 можно очистить с помощью фракционирования при температурах и давлениях выше тройной точки. Имеются жесткие технические условия для контроля чистоты промышленного UF_6 , применяемого далее для изотопного разделения.

Уникальные свойства летучести гексафторида урана стали научной основой создания новой пирохимической (неводной) технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ГФТ). ГФТ рассматривается как один из методов переработки ОЯТ с самого начала развития ядерной энергетики. Первые исследования в этом направлении были начаты еще в 50-е годы прошлого века и продолжались на протяжении двух десятков лет во многих странах мира. Предпосылкой целесообразности ГФТ регенерации оксидного ОЯТ явились результаты исследований по химическому взаимодействию оксидов урана и плутония с фтором, а также летучих продуктов деления (ПД) с фторидами щелочных и щелочноземельных металлов. В последнее время в ряде стран (Франция, Япония, США) возобновился интерес к газофторидному методу переработки ОЯТ.

РЕКОМЕНДОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Химия актиноидов: В 3-х т. Т1./Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морса. М.: Мир, 1997.
2. Химическая технология облученного ядерного горючего. / Под ред. В.Б.Шевченко. М.: Атомиздат, 1971.
3. Шведов В.П., Седов В.М. Ядерная технология. М.: Атомиздат, 1979. С.175.
4. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат, 1978.
5. Химия урана / Под ред. Б.Н. Ласкорина М.: Наука, 1981.
6. Вдовенко В.М. Химия урана и трансураниевых элементов. М. Наука, 1960.
7. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС / В.И. Землянухин, Е.И. Ильенко, А.Н. Кондратьев. М.: Энергоатомиздат, 1989.
8. Марков В.К., Верный Е.А., Виноградов А.В. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964.
9. Старик И.Е. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969.
10. Евсеева Л.С., Перельман А.И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М.: Госатомиздат, 1962.

Иван Гундарович Тананаев

У Р А Н

Учебное пособие

Редактор *Е.Н. Кочубей*

Подписано в печать 15.12.2010. Формат 60x84/16
Печ.л. 5,75. Уч.-изд.л. 6,0. Тираж 150 экз.
Изд. № 1/4/116. Заказ № 30.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Каширское шоссе, 31.
ООО «Полиграфический комплекс «Курчатовский».
144000, Московская область, г. Электросталь, ул. Красная, д. 42

