

Лекція 8

Тема. Прикладна радіохімія: основи ядерного паливного циклу, використання радіонуклідів в наукових дослідженнях.

Мета. Ознайомити студентів з хімією ядерного палива, складовими ланками ядерного паливного циклу, проблемою зберігання відпрацьованих радіоактивних відходів, а також застосуванням радіоактивних ізотопів в наукових дослідженнях та медицині.

Вступ.

У результаті роботи ядерних реакторів в паливних стержнях накопичуються радіоактивні відходи. Розпадаючись, ці відходи виділяють тепло, і тому їх ще довго треба охолоджувати після закінчення керованого процесу розщеплення. Загальноприйнятого способу зберігати відходи, які залишаються високорадіоактивними протягом дуже довгого часу, на сьогодні поки що не існує.

Існує проблема могильників, де поховані радіоактивні речовини, дамб, які повинні захищати річки і водойми від радіаційного забруднення. Високорадіоактивні відходи неможливо знищити: їх треба ізолювати від навколишнього середовища на десятки тисяч років – лише тоді вони стануть нешкідливими. Але ми поки що не знаємо як це зробити. Людське суспільство ще не існувало десятки тисяч років.

Тому необхідно створити систему знешкодження ядерних відходів, яка була б незалежна від людини. Досі жоден технічний процес ніколи не був безпомилковим і вічним, а саме це й потрібно для ізоляції ядерних матеріалів. Поки що більшість відходів ядерного палива «тимчасово» зберігають в облицьованих сталевими плитами басейнах біля атомних електростанцій, і небезпека забруднення навколишнього середовища дедалі зростає.

План.

1. Хімія ядерного пального.
2. Основи ядерного паливного циклу.
3. Застосування радіонуклідів у медицині та наукових дослідженнях.
4. Радіаційні технології у промисловості.

Зміст лекції

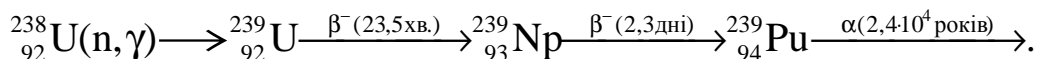
1. Хімія ядерного пального.

Склад природного урану:

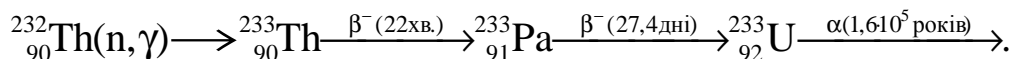
- 99,27% ізотопу ^{238}U ;
- 0,712% ізотопу ^{235}U ;
- 0,006% ізотопу ^{234}U .

Отже, на кожне ядро ^{235}U , що ділиться під дією повільних нейтронів, припадає 140 ядер ^{238}U , які захоплюють не дуже швидкі нейтрони без поділу. З цієї причини в природному урані реакція поділу не виникає. Тому природний уран збагачують ізотопом $^{235}_{92}\text{U}$, це і є єдине природне паливо. Воно містить

ядра ^{235}U , які діляться і забезпечують підтримку ланцюгової реакції (ядерне паливо), і так звані «сировинні ядра» ^{238}U , здатні захоплювати нейтрони і перетворюватись в нові ядра ^{239}Pu , що також вступають у реакцію поділу. В природі вони не існують (вторинне паливо):



Вторинним паливом можуть бути також не відомі в природі ядра ^{233}U , які утворюються в результаті захоплення нейтронів сировинними ядрами ^{232}Th :



Уранове ядерне паливо для реакторів на теплових нейтронах має зазвичай підвищений вміст ізоотопу ^{235}U (2–4% (мас.) замість 0,712% у природному урані) і характеризується низьким коефіцієнтом використання. Більш високий коефіцієнт використання урану може досягатись у реакторах-розмножувачах на швидких нейтронах.

Основні продукти поділу ^{235}U приведені в табл. 8.1.

Таблиця 8.1

Основні продукти поділу ядер ^{235}U

Нуклід	$T_{1/2}$, роки	Вихід (1000 МВт; кг/рік)
^{137}Cs	80	22
^{90}Sr	28	29
^{147}Pm	2,5	8
^{99}Tc	200000	9
^{85}Kr	10	0,4

2. Основи ядерного паливного циклу.

Ядерний паливний цикл (ЯПЦ) є основним технологічним ланцюгом у виробництві електроенергії атомними електростанціями. Складовими ланками ЯПЦ реакторів типу водо-водних (ВВЕР), що експлуатуються на українських АЕС, є процеси видобутку і переробки уранової руди, одержання уран гексафториду, його збагачення ураном-235, видобутку і переробки цирконієвої руди, виробництва цирконієвого стопу і прокату, виробництво тепловиділяючих елементів, їхнього використання на АЕС, робота з відпрацьованим ядерним паливом (ВЯП).

Виробництво уранового ядерного палива (рис. 8.1) починається з видобування та переробки уранових руд з метою отримання чистого U_3O_8 . Далі U_3O_8 переводять або в тетрафлуорид UF_4 для подальшого отримання металічного урану, або в гексафлуорид UF_6 – єдину стійку газову сполуку урану, що використовується для збагачення урану ізоотопом ^{235}U . Збагачення здійснюється методом газової дифузії або центрифугуванням. Потім UF_6 переводять в UO_2 або в інші сполуки, які використовуються для виготовлення ТВЕЛів. До них висувають жорсткі вимоги відносно стехіометричного складу і вмісту сторонніх домішок.

Торій ^{232}Th як сировинний матеріал для отримання ядер ^{233}U не знайшов застосування з ряду причин: Th не утворює багатих родовищ, і технологія його

добування з руд складніша; поряд з ^{233}U утворюється ^{232}U , який під час розпаду дає активні ядра (^{212}Bi , ^{208}Tl), що ускладнює виробництво ТВЕЛів.

Відпрацьовані ТВЕЛі відправляють на переробку з метою регенерації ядерного палива для повторного його використання.

Уран і плутоній очищують від продуктів поділу, потім Pu у вигляді PuO_2 направляють для виготовлення серцевин, а U в залежності від ізотопного складу або також направляються для виготовлення ТВЕЛів, або переводять в UF_6 з метою збагачення ізотопом ^{235}U .

Регенерація ядерного палива – складний процес переробки радіоактивних речовин, який вимагає захисту від радіоактивних випромінювань і дистанційного керування всіма операціями, навіть після тривалої витримки відпрацьованих ТВЕЛів у спеціальних сховищах. У кожному апараті обмежується допустима кількість радіоактивної речовини, щоб попередити виникнення спонтанної ланцюгової реакції.

Після вивантаження з реактора ВЯП розміщують у спеціальному басейні витримки, який є на кожній АЕС. Після 3-5-річної витримки радіоактивність палива знижується у 35 разів і його можна поміщати в сховище на тривале збереження чи направляти на переробку.

Саме заключний етап ЯПЦ (поводження з ВЯП) визначає його тип. У світі існує два види ЯПЦ: повний і неповний. У випадку повного циклу ВЯП переробляється на радіохімічних заводах з витягом з нього урану, плутонію для повернення їх у паливний цикл і одержанням інших цінних компонентів (нептунію, америцію, кюрію).

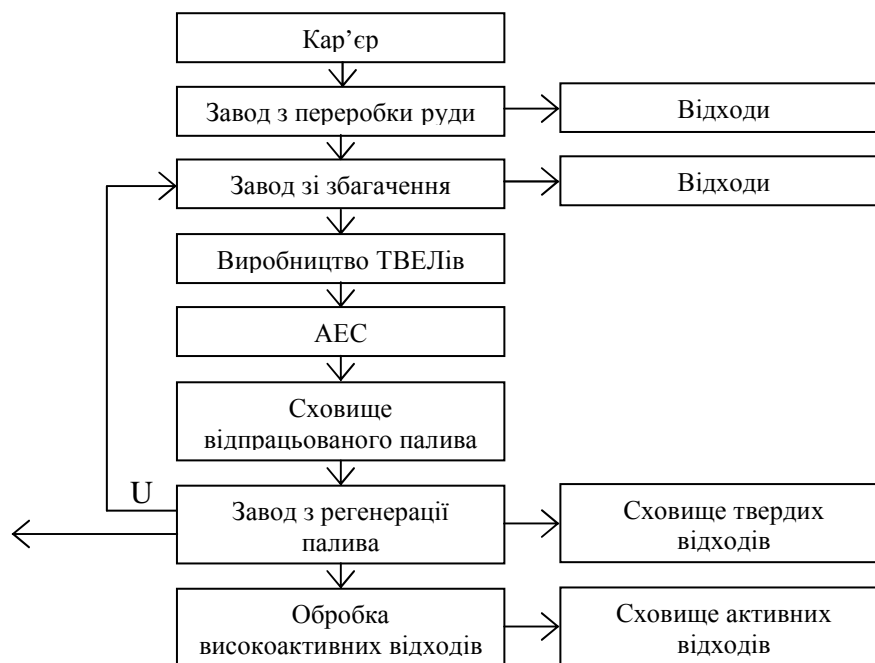


Рис. 8.1. Схема паливного циклу АЕС.

Радіоактивні відходи, що залишилися вже зі зменшеним рівнем радіоактивності й у зменшених обсягах, підлягають похованню. Такої концепції поводження з ВЯП дотримується більшість розвинутих країн, що мають ядерну енергетику (Росія, Франція, Швейцарія, Великобританія, Японія, Німеччина).

За неповного паливного циклу радіохімічна переробка ВЯП не проводиться, здійснюється його тривале (протягом декількох десятків років) збереження в пристанційних сховищах, після чого повинно бути здійснене його довгострокове поховання в постійних сховищах без переробки. Такий шлях обрали США, Канада і Швеція. США, найбільший у світі власник ВЯП (близько 60% світових запасів), планують проводити поховання накопиченого ВЯП у стійких геологічних породах на глибинах декількох сотень метрів.

Існує переконаність, що збереження палива протягом декількох десятків років є відкладеним рішенням з розрахунком на появу додаткових можливостей його використання в майбутньому. Однією з таких можливостей може стати трансмутація – замикання ядерно-паливного циклу зі спалюванням у ядерному реакторі довгоживучих радіонуклідів (для цього планується використовувати реактори на швидких нейтронах та електроядерні установки).

У цілому, реалізація в повному обсязі ядерно-паливного циклу є дуже складною і дорогою проблемою. Тепер у всьому світі працює приблизно чотириста атомних реакторів, а системи тривалого зберігання ядерних відходів не існує. Вчені, відповідальні за ядерні програми, вірять що нарешті буде створено довічно закрити систему. Але таку систему треба ще створити.

3. Застосування радіонуклідів у медицині та наукових дослідженнях.

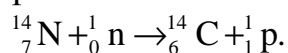
Радіоактивні ізотопи знайшли широке застосування в біології та медицині. З використанням радіонуклідів у медицині можна ознайомитись вивчаючи медичну радіологію.

Медична радіологія – наука про вплив йонізуючого випромінювання на організм людини, використання його для діагностики та лікування різних захворювань. Медична радіологія включає п'ять розділів: радіобіологію, радіоізотопну діагностику, променеви терапію, клініку та терапію променеви уражень, радіаційну гігієну.

Методом мічених атомів досліджують обмін речовин в організмі. З цією метою досліджувану мічену сполуку вводять в організм. Реєструючи мічені атоми досліджують швидкість обміну цієї сполуки, локалізацію і перенос її в організмі. Було виявлено, що речовини в організмі неперервно і дуже швидко поновлюються. Введені в організм елементи швидко займають відповідне місце в тканинах організму, але через певний період виводяться з нього. За допомогою мічених атомів досліджено перетворення амінокислот в організмі, а також виявлено роль «незамінних» амінокислот, які є дуже важливими для організму, але не синтезуються в ньому. Використання радіоактивного ізотопу ^{59}Fe дало можливість встановити функцію заліза в крові; додавання мічених атомів ^{131}I в їжу допомогло з'ясувати швидкість накопичення йоду в щитовидній залозі. За допомогою мічених атомів ^{131}I можна встановити місце утворення саркоматозних пухлин. Ці злоякісні утворення поглинають велику кількість альбуміну, який можна йодувати, а потім слідкувати за його розподілом в організмі. Виявлено також, що пістрякові тканини вибірково поглинають фосфор, і завдяки цьому можна розпізнати хворобу ще на ранній стадії. Щоб прослідкувати шляхи розповсюдження інфекції в організмі, вирощують патогенні мікроби у середовищі з радіоактивними ізотопами,

вводять їх в організм і спостерігають їх міграцію за радіоактивністю. У фармакологічних дослідженнях мітять лікарські препарати і слідкують за їх надходженням у кров, концентрацією та швидкістю виведення з організму. Значних успіхів досягнуто за допомогою мічених атомів у вивченні механізму фотосинтезу. Використовуючи радіоактивний ^{14}C , встановили, що рослини можуть засвоювати CO_2 в темряві, утворюючи кислоти, з яких на світлі синтезується цукор, крохмаль та клітковина. Виявлено, що кисень, який виділяють рослини, надходить з води, а не з поглинутого карбон діоксиду.

Одним з найважливіших напрямків використання радіоактивних ізотопів є встановлення давності різних подій. Наприклад, ретельне вимірювання кількості співвідношення урану та плумбуму чи гелію (який є побічним продуктом α -розпаду) в гірських породах та корисних копалинах дає можливість визначити вік Землі та Місяця. Встановлення давності більш близьких до нас подій здійснюється за допомогою ізотопу ^{14}C (радіовуглецевий метод). Цей ізотоп утворюється у результаті ядерних реакцій, що проходять у атмосфері під дією космічних променів:



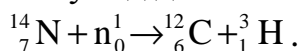
Ізотоп ^{14}C радіоактивний, але в хімічному відношенні має такі ж властивості, як і звичайний ізотоп ^{12}C , який входить до складу вуглекислого газу. Присутній в атмосфері карбон діоксид містить рівноважну кількість радіоактивного карбону, і тому у всіх живих організмах, як рослинних, так і тваринних, також встановлюється рівноважний вміст ^{14}C . Коли організм гине, в ньому припиняється обмін CO_2 з атмосферою, і в результаті радіоактивного розпаду кількість ^{14}C в мертвому організмі починає поступово зменшуватись. Наприклад, якщо інтенсивність β -випромінювання (в розрахунку на 1 г карбону), що міститься в шматку старого дерева, вдвічі менша від інтенсивності випромінювання 1 г карбону, взятого з живого дерева, то вік старого дерева повинен дорівнювати 5570 рокам, оскільки період напіврозпаду ^{14}C складає 5570 років. Цей метод було розроблено Ліббі, якого було нагороджено за цю роботу Нобелівською премією (1960 р.). Метод має свої недоліки, пов'язані зі змінами кількості радіоактивного ізотопу карбону в мертвому організмі.

Відомо принаймні три процеси, які відбуваються після смерті організму, супроводжуються зміною вмісту радіокарбону в досліджуваному зразку і впливають на результат радіовуглецевого аналізу:

- 1) гниття органічного зразка;
- 2) ізотопний обмін зі стороннім карбоном;
- 3) абсорбція карбону з навколишнього середовища.

Незважаючи на недоліки, даний метод був перевірений на багатьох геологічних та археологічних зразках відомого віку і дає можливість надійно встановити давність подій, що мали місце 50000 років тому і більше.

Кругообіг води в природі призводить до того, що під час перебування в атмосфері вона набуває певної радіоактивності. У результаті захоплення нейтронів протонами в атмосфері утворюється тритій, він виділяється також у результаті ядерної реакції нітрогену під дією космічних променів:



Тритій міститься в молекулі води як звичайний гідроген, і тому вода атмосферних опадів (тобто дощ і сніг) є дещо більш радіоактивною, порівняно з водою, що випала з атмосфери вже давно. Період напіврозпаду тритію рівний 12,26 року, і за даними про відносну інтенсивність радіоактивного випромінювання льодовиків, снігових полів та навіть води, що міститься у винах, можна визначити, скільки пролежав сніг на схилі гори, чи скільки років простояло вино у винному погребі.

4. Радіаційні технології у промисловості.

Експериментальна робота промислового впровадження радіаційно-хімічних процесів почалась у кінці 40-х років, оскільки до того часу не існувало достатньо потужних джерел випромінювання. У 50-х роках основні зусилля були зосереджені на спробах радіаційної стимуляції хімічних процесів без каталізаторів за низьких температур. Перші результати породили широкий ентузіазм відносно перспектив використання випромінювань. Однак, серед сотні проектів, що були запропоновані для промислового впровадження в 40-х – 50-х роках, реальним виявився тільки один – використання радіаційного зшивання полімерів для підвищення їх термостійкості та надання усадкових властивостей під час нагрівання. Після багатьох років практично безплідної експериментальної праці нові надії на майбутнє з'явилися у 60-х роках, коли для промислового використання був запропонований ряд нових радіаційно-хімічних процесів. Серед них – метод виробництва бромистого етилу компанії «Joy Chemical»; радіаційний синтез детергентів, здатних до біодеградації, компанії «Ессо»; виготовлення радіаційно привитих мембран та акумуляторних розподільників компанії «РАІ»; радіаційна вулканізація фарб компанії «Ford»; процес виготовлення деревно-полімерних пластин та розчину полімеру для просочення виробів з дерева.

Зшиті полімерні матеріали.

Кабельна та провідна ізоляція. Опромінений поліетилен, під комерційною назвою «ірратан» ввела у використання в 1954 р. компанія «General Electric». Його випускали у вигляді плівки чи стрічки та використовували як електроізоляційний матеріал. Пізніше для аерокосмічної промисловості був розроблений інший продукт – високонаповнена ізоляція на поліетиленовій основі для кабелів та проводів. Ізоляція з опроміненого поліетилену не тільки володіє всіма високими показниками, притаманними поліетилену, але й зберігає їх за підвищеної температури, коли неопромінені матеріали виявляються вже непридатними. Головним споживачем такої ізоляції є аерокосмічна промисловість, де висока вартість компенсується малою масою та хімічною стійкістю ізоляції.

Плівки та трубки, що стягуються. У разі опромінення дозами вище від 20 Мрад полімери набувають «пам'яті». Полімер, розтягнутий після опромінення, під час нагрівання (зазвичай до температури вище 113°C) знову стягується до початкових розмірів та форми. Матеріали такого типу широко використовуються для виготовлення покриттів, упаковок, ізоляторів заданої форми та інших виробів. У якості матеріалу для трубок, крім поліетилену, використовують тефлон, полівінілхлорид та неопрен. У розтягнутому стані розміри виробів зазвичай перевищують розміри після усадки на 50 – 100%.

Матеріали, одержані за допомогою радіаційної прищепленої полімеризації.

Деревно-полімерні матеріали. Ідея привиття мономеру А до полімеру В для надання матеріалу необхідних властивостей досить приваблива, особливо в тих випадках, коли В – недорогий матеріал, а дорогий мономер А використовується в невеликих кількостях. Практично у всіх процесах, запропонованих для промисловості, компонент В – недорогі природні високомолекулярні сполуки типу целюлози чи синтетичні полімери на зразок поліетилену і поліпропілену. Привитий гідрофільний чи гідрофобний мономер А надає необхідні властивості поверхні матеріалу. Поверхню можна зробити сприйнятливою до барвника, проникною для йонів або ж провідником електричних зарядів (антистатичною).

Єдиним винятком, коли в результаті прищеплення змінюються не властивості поверхні, а властивості всієї маси матеріалу, є просочення деревини. У цьому процесі мономер, який прищеплюють до деревини, просочує весь матеріал. Спочатку деревина просочується рідким мономером, таким, як метилметакрилат, а потім під дією опромінення ініціюється полімеризація. Випробувано багато композицій деревина-полімер. Комбінованому матеріалу можна надати: вогнетривкості; більшої твердості, ніж природна деревина, і тому більшої стійкості по відношенню до ударів, надрізів та подряпин; підвищеного опору до вигину; підвищеної міцності на стиск; меншої швидкості адсорбції і тому вищої стабільності початкових розмірів (стійкості до перекосів та набрякання); посилення природного забарвлення та текстури деревини; здатності до механічної обробки з високоякісною гладкою поверхнею. Комбінований матеріал такого роду можна використовувати для фурнітури, підлоги, віконних рам, дверей, декоративного оздоблення, спортивних виробів.

Радіаційна вулканізація фарб. Цей процес розроблено на основі результатів досліджень Балантайна, Чарлзбі та Месробяна, які виявили, що поліестери, опромінені в присутності мономерів, легко зшиваються і утворюють жорсткі гелі. Промисловий процес був розроблений групою Бурланта в лабораторіях компанії «Ford». Працюючи з поліестерними забарвленими плівками, що містять до 35% мономеру, Бурланта та співробітники виявили, що під час опромінення електронами з енергією 300 KeV йде полімеризація, швидкість якої не залежить від інтенсивності опромінення навіть до потужностей дози 100 рад/хв.

Широко використовуються радіоактивні ізотопи для контролю та автоматизації різних процесів виробництва.

Рентгенодефектоскопія заснована на поглинанні Х-променів, яке залежить від густини середовища і порядкового номера елементів, які створюють матеріал середовища. Наявність таких дефектів, як тріщини, раковини або включення чужорідного матеріалу, приводить до того, що промені, які проходять через матеріал, послаблюються різною мірою. Реєструючи розподіл інтенсивності пропущених через матеріал променів, можна визначити наявність і розташування різних неоднорідностей матеріалу.

Гамма-дефектоскопія має ті ж фізичні основи, що і рентгенодефектоскопія, але використовується випромінювання γ -променів, що випускаються штучними радіоактивними ізотопами різних металів (кобальту, іридію, європію та ін.). Використовують енергію випромінювання від декількох десятків кев до 1-2 Мев для просвічування деталей великої товщини. Цей метод має істотні переваги перед рентгенодефектоскопією: апаратура для гамма-дефектоскопії порівняно проста, джерело випромінювання компактне, що дозволяє обстежувати важкодоступні ділянки виробів. Крім того, цим методом можна користуватися, коли використання рентгенодефектоскопії утруднене (наприклад, у польових умовах). Під час роботи з джерелами X- і γ -випромінювань має бути забезпечений біологічний захист.

Значний економічний ефект дає використання радіоактивних ізотопів на металургійних заводах у процесі прокату металів. Товщину металу, який швидко рухається, вимірюють безконтактним методом за допомогою радіоізотопного джерела. Випромінювання, що пройшло через метал, реєструється детектором, з регулятором механізму валків і, таким чином, автоматично регулює товщину прокату.

Для контролю зносу деталей тертя, наприклад, поршневих кілець у двигунах, в метал на визначену глибину вводять шматочки дротини з ^{60}Co . У мастилi, яке систематично контролюють, у разі значного зносу деталі з'являється радіоактивність.

Висновки.

Ядерний паливний цикл є основним технологічним ланцюгом у виробництві електроенергії атомними електростанціями. Складовими ланками ЯПЦ реакторів типу водо-водних, що експлуатуються на українських АЕС, є процеси видобутку і переробки уранової руди, одержання уран гексафториду, його збагачення ураном-235, видобутку і переробки цирконієвої руди, виробництва цирконієвого стопу і прокату, виробництво тепловиділяючих елементів, їхнього використання на АЕС, робота з відпрацьованим ядерним паливом.

Література.

1. Мідак Л.Я., Кравець І.В. Основи радіохімії. – Івано-Франківськ: пп Голіней, 2013. – 160 с.
2. Краткий курс радиохимии/ Под. ред. А.В. Николаева. - М., 1969.
3. Несмеянов В.Н. Радиохимия. - 2изд. - М., 1978.
4. Нефедов В.Д., Текстер Е.Н., Торолова М.А. Радиохимия. - М., 1987.
5. Несмеянов А.Н. Прошлое и настоящее радиохимии - Л., «Химия». - 1985.
6. Руководство к практическим занятиям по радиохимии/ Под ред. А.Н. Несмеянова. - М., 1980.
7. Коренман И.М. Справочник. Методы количественного химического анализа. – М.: Химия, 1989.
8. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия/ Пер. з англ. В.Н. Лисцова. – М.: Атомиздат, 1974.
9. Охрана окружающей среды на предприятиях атомной промышленности/ Под ред. Б.Н. Ласкорина. – М., 1982.

10. Шведов В.П., Седов В.Н., Рыбальченко И.Л., Власов И.Н. Ядерная технология. – М.: Атомиздат, 1979. – 336 с.

Запитання для самоперевірки.

1. Дайте характеристику складу природного урану.
2. Які радіоактивні ізотопи входять до складу первинного та вторинного палива?
3. Назвіть складові ланки ядерного паливного циклу.
4. У чому полягає суть регенерації ядерного паливного?
5. У чому полягає особливість неповного паливного циклу?
6. Що вивчає медична радіологія?
7. Поясніть суть методу мічених атомів.