

ЯДЕРНАЯ ИНДУСТРИЯ

Спецкурс.

Лекция 25. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЯТЦ

Содержание.

1. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ В ЯДЕРНОЙ ИНДУСТРИИ	1
2. ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ НА РАБОТУ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА	2
2.1 Радиационные повреждения топлива	2
2.2 Химическое действие излучений от продуктов деления	3
3. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЩЕНИЯ С ОЯТ АЭС	4
4. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ХРАНЕНИИ РАО ВЫСОКОГО УРОВНЯ.	5
5. РАДИОЛИЗ ЭКСТАКЦИОННЫХ СИСТЕМ	6
6. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ НА БАЗЕ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ	7
6.1 Использование энергии излучения продуктов деления.	7
6.2 Химические реакции, инициируемые источниками	8
6.3 Использование кинетической энергии продуктов деления в радиационной химии	9
6.3.1 Хемоядерные процессы	9
6.3.2 Хемоядерные реакоры	9
6.3.3 Промышленные хемоядерные синтезы	11

На химические реакции, задействованные в ядерном топливном цикле существенным образом влияют сложные радиационные процессы, способные изменять химический состав перерабатываемых смесей и реакционную способность соединений. Процессы радиолиза могут приводить к несанкционированному образованию взрывоопасных и токсичных веществ. В отличие от традиционной радиационной химии, учитывающей эффекты от внешнего воздействия ионизирующей радиации на исследуемый материал, в практике ядерного топливного цикла приходится иметь дело с внутренними источниками радиации, в том числе – ускоренными ионами или высокоэнергетическими частицами, атомами отдачи, образующимися при радиоактивном распаде, атомами отдачи продуктов деления и т.п.

В данной лекции мы рассмотрим радиационно-химические проблемы, проявляющиеся на разных стадиях ядерного топливного цикла. Здесь мы основное внимание уделим «мокрой» химии, т.е. радиолизу растворов. Последствия воздействия радиации на конструкционные материалы (в частности, радиационно-ускоренная диффузия) эффекты распухания (свеллинга) ядерного топлива и травления (блистеринга) 1-ой стенки термоядерного реактора будут обсуждены в последующих лекциях.

1. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ В ЯДЕРНОЙ ИНДУСТРИИ

Радиационная химия, область химии, в которой изучаются химические процессы, возбуждаемые действием ионизирующих излучений. Основные задачи РХ:

- исследование влияния ионизирующих излучений на состав и свойства различных материалов; разработка способов их защиты от разрушения;
- использование ионизирующих излучений в химической технологии для радиационно-химического синтеза органических, в том числе высокомолекулярных (радиационная полимеризация), низкотемпературного окисления углеводородов кислородом воздуха,

модификация поверхности, радиационная прививка, модификация полимерных материалов (например, кабельной изоляции) для придания им термоустойчивости и др.

Становление радиационной химии как науки неразрывно связано с возникновением и развитием атомной промышленности. Эксплуатация уже первых «военных» реакторов для получения делящихся материалов для атомного оружия и отработка технологии отделения этих материалов от осколочных продуктов деления урана показали необходимость учета действий ионизирующих излучений как на конструкционные материалы (графит кладки реакторов, металл оболочек твэлов, изоляция проводов и пр.), теплоносители, реагенты и растворы, так и на кинетику химических реакций в технологии выделения целевых продуктов. Переработка ядерного горючего потребовала выяснения процессов разложения воды, химических превращений в технологических смесях, обладающих высокой радиоактивностью.

Совершенствование технологии получения делящихся материалов и электрической энергии на ядерных установках потребовало развития как базы экспериментальных данных по действию излучения на материалы и процессы, так и создания теории радиационно-химических процессов, начиная с взаимодействия излучения с веществом и кончая образованием конечных продуктов радиолитического и изменением эксплуатационных свойств материалов.

Как уже упоминалось, в настоящее время наиболее употребительна схема ядерного топливного цикла, основанная на переработке облученного топлива АЭС водными методами по экстракционной технологии. На первых двух стадиях топливного цикла - от добычи урана до изготовления тепловыделяющих сборок (ТВС) - проблем, связанных с действием ионизирующих излучений на материалы и процессы не возникает из-за низкого уровня мощности дозы, обусловленной природной радиоактивностью продуктов и реагентов в технологии этих этапов. При получении электроэнергии и тепла на ядерных энергетических установках (ЯЭУ) главной проблемой, относящейся к радиационной химии, является выявление и минимизация эффектов действия ионизирующих излучений на теплоносители, замедлители и др. материалы в активной зоне ядерных реакторов. Сложность проблемы усугубляется тем, что в этих условиях материалы подвергаются воздействию излучения сложного состава (быстрые и медленные нейтроны, альфа-, бета-, и гамма-излучение широкого энергетического спектра, «горячие» осколки деления и атомы отдачи) при весьма высокой мощности дозы (до МГр/с), высокой температуре (до 600°C) и давлении (до 200 атм). Рассмотрим эти эффекты.

2. ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ НА РАБОТУ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА

Продукты, образовавшиеся при делении ядерного топлива, по-разному влияют на работу реактора.

- 1) Они вызывают физическое повреждение топлива, скорость и тип которого зависят от состава топлива.
- 2) Все продукты деления в большей или меньшей степени поглощают нейтроны, так что при увеличении времени работы реактора увеличивается и число нейтронов, захваченных нейтронными ядами из числа продуктов деления.

Это увеличение поглощения нейтронов, связанное с выгоранием делящегося материала, влияет на нейтронный баланс в реакторе и может привести его в субкритическое состояние, при котором цепная реакция прекратится.

2.1 Радиационные повреждения топлива

При продолжительном облучении ТВЭЛы из металлического урана повреждаются, что приводит к разрыву оболочек элемента. Это действие можно сравнить со сморщиванием и скручиванием, происходящими при многократных нагревах (термоциклировании). Типичный монокристалл альфа-урана, первоначально цилиндрический в процессе облучения нейтронами удлиняется, а его сечение становится овальным. Эффект возможно связан с локальным расплавлением металла в местах движения продуктов деления. При облучении увеличивается

также объём образца урана, что обусловлено образованием газообразных продуктов деления: ксенона и криптона. Газы диффундируют через металл и под очень малым давлением накапливаются в межкристаллитных порах.

Это подтверждается данными метода дифракции рентгеновских лучей и увеличением в результате облучения размера кристалла урана, недостаточным, однако, для объяснения наблюдаемого уменьшения плотности.

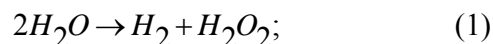
Хотя реактор с природным ураном может работать достаточно длительное время до момента повреждения оболочки, экономически желательно максимально продлить полезное время жизни ТВЭЛ. Возможные меры борьбы с распуханием топлива мы обсудим в последующих лекциях, посвящённых радиационному материаловедению.

2.2 Химическое действие излучений от продуктов деления

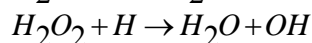
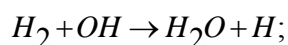
Для специалиста по радиационной химии продукты деления представляют интерес вследствие интенсивной ионизации, производимой ими в веществе; по порядку величины плотность ионизации осколками значительно больше, чем, например, α -частицами с энергией 5 Мэв. Поэтому в некоторых типах реакторах имеет важное значение радиолит воды. Представляет интерес и радиационная химия газов, как возможный путь получения химических реактивов, например, азотной кислоты, за счёт облучения продуктами деления в энергетическом реакторе.

При использовании ядерных реакторов с водяным охлаждением возникают две основные химические проблемы: радиолит воды и коррозия конструкционных материалов при повышенных температурах и дозовых нагрузках. Эти проблемы одинаковы независимо от того тяжёлая или лёгкая вода используется для охлаждения реактора.

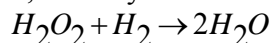
Под действием ионизирующего излучения разложение воды может происходить двумя путями:



При облучении воды излучением с низкой плотностью ионизации (например, γ -лучами) преобладает реакция образования радикалов, в то время как для излучений с высокой плотностью ионизации (например, α - и β -частицы, осколки деления) становится более важной реакция образования молекул. В ядерном реакторе, где имеются различные виды излучения, (γ -лучи и протоны высокой энергии, образующиеся при взаимодействии с нейтронами), обе эти реакции протекают одновременно. Радикалы H и OH представляют собой чрезвычайно реакционноспособные вещества, которые быстро соединяются с продуктами, образующимися в результате реакции (1):



Если объединить эти реакции вместе, то получим



реакцию, обратную первоначальной реакции радиолита (1). Равновесие обычно смещено в сторону образования воды (низкий радиолит). Однако равновесие можно нарушить добавлением в воду веществ, которые активно реагируют со свободными радикалами, что приведёт к замедлению реакции рекомбинации. Например, ионы хлора и брома чрезвычайно реакционноспособны по отношению к радикалам H и OH. Их присутствие в количестве нескольких миллиграммов на литр может вызвать быстрый радиолит воды. Поэтому необходимо поддерживать очень высокую чистоту воды, для того, чтобы радиолит был минимальным. Обычно требуется, чтобы вода в реакторе имела удельную электропроводность $1 \cdot 10^6 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Для получения воды с такой удельной электропроводностью используют ионообменные процессы.

Эти соображения не имеют значения для ядерных реакторов, охлаждаемых обычной водой, но они чрезвычайно важны для реакторов, в которых используется тяжёлая вода, поскольку она очень дорогая. При сильном радиоллизе тяжёлой воды необходимо сооружение сложного внешнего оборудования для рекомбинации радикалов, что значительно увеличивает стоимость реакторной системы и усложняет её.

3. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЩЕНИЯ С ОЯТ АЭС

В соответствии с принятой технологией на АЭС после того, как топливо достигнет регламентного выгорания (в зависимости от типа реактора 8-40 ГВт-суток на тонну урана) тепловыделяющие сборки (ТВС) выгружаются из активной зоны. Они слишком «горячи», чтобы их можно было тотчас же вывозить со станции. Поэтому их «ставят на выдержку» непосредственно на АЭС. Для этой цели около реактора имеются специальные бассейны различной конструкции. В этих бассейнах, залитых водой, ТВС помещаются на стеллажи или в специальные пеналы и хранятся достаточно длительное время — от 3 до 8 лет и более. Вода в бассейнах-хранилищах играет одновременно три роли: биологической защиты, нейтронной защиты и теплоносителя. В связи с хранением отработавшего топлива в бассейнах возникают две проблемы, обусловленные действием излучения на воду:

- образования водорода и, следовательно, проблема предотвращения возможного взрыва смеси водорода и кислорода,
- интенсификации коррозии оборудования бассейнов-хранилищ под действием излучения.

Вода в бассейнах постоянно подвергается специальной очистке. При этом главное внимание обращается на удаление из нее радиоактивных загрязнений, появляющихся из-за негерметичности отработавших ТВС. Однако воду очищают на ионнообменных колоннах также и от ионов металлов — компонентов конструкционных материалов, главным образом сталей (хром, никель, железо). Поскольку вода в бассейнах-хранилищах находится в постоянном соприкосновении с воздухом, она кроме кислорода и азота, содержит диоксид углерода. Также определенные проблемы существуют, которые связаны с эффектами действия ионизирующих излучений, на следующем этапе ядерного топливного цикла — при транспортировании отработавшего топлива с АЭС на радиохимический завод для переработки. Перевозка отработавшего топлива производится в специальных контейнерах. Они представляют собой емкости, внутри которых в специальных чехлах размещаются отработавшие ТВС. Стенки контейнера являются одновременно несущим конструкционным элементом и защитой от излучений. Отведение тепла, выделяющегося при радиоактивном распаде, в окружающую среду осуществляется газовым (воздух, азот) или водяным теплоносителем. В последнем случае контейнер называют водозаполненным. Вода в нем играет роль не только теплоносителя, но и защиты от быстрых нейтронов спонтанного деления и распада нуклида ^{254}Cf . Контейнеры устанавливаются на железнодорожные платформы, автотрейлеры, паромы и т. д. и перевозятся по транспортным магистралям общего пользования. Это накладывает дополнительные требования по обеспечению безопасности по сравнению с действующими на предприятиях ядерной энергетики.

В настоящее время на территории нашей страны действуют требования МАГАТЭ по обеспечению безопасности перевозок радиоактивных материалов (в частности, отработавшего топлива АЭС). В соответствии с этими правилами ни при каких условиях при перевозках, в том числе и аварийных, из контейнера не должна происходить утечка радиоактивных материалов. Контейнер, например, должен оставаться герметичным при падении с высоты 9 м на бетонное основание или на штырь, при нахождении в очаге пожара с температурой пламени 800°C в течение 1 ч, при утоплении в воде на глубине 10 м. Правила также требуют, чтобы в свободном объеме водозаполненных контейнеров при любых условиях перевозки была обеспечена невозможность взрыва водорода, образующегося при радиоллизе воды. Взрыв смеси водорода и

кислорода невозможен, если концентрации компонентов в смеси, находящейся в свободном объеме контейнера, будут меньше нижнего концентрационного предела взрываемости (для водорода — 4 % об. и кислорода — 5 % об.). Закономерности радиационной химии воды позволяют рекомендовать меры, при выполнении которых концентрации водорода и кислорода в свободном объеме контейнера будут ниже этого предела.

Что представляет собой водозаполненный контейнер для перевозки отработавшего топлива АЭС? По сути дела, это замкнутый сосуд, в котором имеется некоторое количество воды и свободный объем, заполненный газом (воздух или инертный газ). Вода в этом сосуде подвергается облучению весьма большими дозами «легкого» гамма-излучения, так как альфа- и бета-излучения радионуклидов — осколков деления ядер урана задерживаются оболочками ТВС и переходят в тепло. Таким образом, здесь реализуются условия, при которых в воде неизбежно происходит наступление радиационно-химического стационарного состояния по водороду, кислороду и пероксиду водорода. Состав газовой смеси в свободном объеме будет определяться равновесными парциальными давлениями водорода и кислорода, соответствующими их концентрациям в жидкой фазе. Задача обеспечения взрывобезопасности газовой смеси сводится, таким образом, к минимизации стационарных концентраций стабильных продуктов радиолиза воды в замкнутых системах.

4. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ХРАНЕНИИ РАО ВЫСОКОГО УРОВНЯ.

Необходимой стадией любой технологии радиохимической переработки отработавшего топлива АЭС является промежуточное, более или менее длительное, хранение в наземных стальных емкостях жидких высокоактивных отходов (ВАО), представляющих собой растворы азотнокислых солей осколочных радионуклидов и трансурановых элементов, нитрата натрия, органических кислот и содержащих, кроме того, технологические примеси, такие как экстрагенты, разбавители, силикаты, продукты коррозии оборудования и пр. Эта стадия из-за большого количества одновременно находящейся в хранилищах активности является одной из самых опасных на производстве.

Сформулируем требования, выполнение которых необходимо для обеспечения безопасного режима хранения ВАО.

1. Режим съема тепла, выделяющегося при распаде радионуклидов, должен обеспечивать отсутствие как общего, так и локального разогрева и, тем более, выпаривания отходов. Организация режима теплосъема зависит от радиохимического состава отходов и их теплофизических свойств. Последние — во многом определяются радиационно-химическими процессами, протекающими в ВАО.
2. В свободных объемах хранилищ не должны образовываться взрывоопасные концентрации горючих газов и паров. Таковыми могут быть возникающие при радиолизе водного отхода водород и метан, при радиолизе экстрагентов и разбавителей — водород и «легкие» углеводороды, бутанол и т. д.
3. В процессе хранения в отходах вследствие терморadiационных процессов не должно образовываться веществ, опасных в коррозионном отношении (например, ионов хлора в азотнокислых растворах), или веществ, дающих с компонентами отхода соединения, трудно извлекаемые из хранилищ, затрудняющие переработку отхода, а также веществ, способных концентрировать делящиеся радионуклиды (например, продукты деструкции экстрагентов).
4. В течение всего срока хранения отходы должны быть гомогенными, т.е. в растворе не должно образовываться осадков. Последние — потенциально опасны, так как могут сорбировать осколочную активность, вызывая неравномерность поля температур и поля ионизирующего излучения по объему хранилища и возможность локального вскипания отхода. Это может также существенно затруднить переработку жидких отходов. Осадки могут образовываться вследствие гидролиза солей тяжелых металлов, редкоземельных (РЗЭ) и трансурановых элементов при

радиационно-химическом разложении кислот и комплексообразователей в отходе. Старение осадков в поле ионизирующего излучения часто приводит к образованию чрезвычайно труднорастворимых соединений.

5. В процессе хранения при нормальной эксплуатации хранилищ должен быть обеспечен минимальный технически достижимый сброс содержащихся в виде аэрозолей в свободных объемах аппаратов-хранилищ радионуклидов в окружающую среду. Этого можно достичь за счет оптимизации режима сдувки радиолитических взрывоопасных газов, образующихся при радиолитическом разложении.

Таким образом, из изложенного ясно, что при организации безопасной в экологическом смысле технологии промежуточного хранения жидких ВАО совершенно необходимо учитывать радиационно-химические процессы, протекающие в жидких высокоактивных отходах под действием ионизирующего излучения радионуклидов. Радиационно-химические превращения компонентов отходов могут быть причиной появления потенциально опасных веществ и возникновения потенциально опасных явлений при их хранении. Для учета, однако, необходимо понимание механизмов радиационно-химических превращений в отходах. Детальный теоретический анализ и нахождение аналитических зависимостей кинетики этих превращений в отходах на современном уровне знаний, к сожалению, невозможен вследствие сложности и вариативности составов отходов даже в рамках одного технологического процесса.

5. РАДИОЛИЗ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

Среди промышленных методов переработки отработавшего ядерного топлива доминирующее место занимает экстракция — избирательное извлечение ионов металлов из водных растворов органическими растворителями. Целью этого процесса является обеспечение не менее 99,9 % извлечения урана и плутония из раствора отработавшего ядерного топлива при коэффициенте очистки этих металлов от осколочных радионуклидов не менее 10^7 - 10^8 . Процесс экстракционной переработки отработавшего топлива включает следующие блоки: накладки (статические или динамические), расслаивание, реэкстракция и промывка экстрагента для повторного использования.

Особенности экстракции в радиохимической промышленности обусловлены тем, что экстракционные системы подвергаются радиационному воздействию. В результате этого воздействия (главным образом бета- и гамма-излучения осколочных радионуклидов) в органической и водной фазах протекают радиационно-химические превращения, приводящие к изменению исходного состава системы и накоплению продуктов радиолитического разложения. Это может оказывать заметное влияние на основные характеристики экстракционного процесса:

1. Уменьшить «емкость» экстрагента, т. е. полноту извлечения целевых продуктов (урана и плутония) в результате ухудшения комплексообразующих свойств экстрагента;
2. Ухудшить селективность, т. е. очистку урана и плутония от осколочных радионуклидов в результате изменения валентного состояния ионов;
3. Изменить гидродинамические параметры, такие как вязкость органической фазы, межфазное поверхностное натяжение (характеризует эффективность расслоения фаз);
4. привести к появлению третьих фаз («медуз»), осадков и т. д.

Для использования в радиохимической промышленности предлагались многие экстрагенты: алкил- и арилароматические амины различного строения, эфиры фосфорной кислоты и др. В качестве разбавителей испытывали керосин, синтин, смеси углеводородов, индивидуальные углеводороды и галогенорганические соединения. Однако в современной мировой практике в радиохимической промышленности в широком масштабе используются в качестве экстрагента только *n*-трибутилфосфат (ТБФ), а в качестве разбавителя — специальные смеси алифатических углеводородов C_{11} - C_{15} . Это обусловлено несколькими причинами.

- 1) ТБФ относительно дешев и доступен.

- 2) Он имеет высокую селективность по отношению к урану и плутонию по сравнению с осколочными радионуклидами и достаточную экстракционную способность, дающую возможность использовать его в виде раствора в разбавителе (обычно не более 30 %) для извлечения урана и плутония из разбавленных азотнокислых растворов облученного топлива без высаливателей.
- 3) ТБФ химически стоек и обладает свойствами (плотность, вязкость, коэффициент поверхностного натяжения), способствующими быстрому разделению фаз и обеспечивающими пожаровзрывобезопасность процесса (низкая летучесть, высокая температура вспышки).

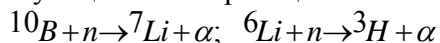
Упомянутые смеси углеводородов по гидродинамическим характеристикам наиболее близки ТБФ, достаточно радиационно стойки и обладают высокой температурой вспышки. При действии ионизирующего излучения ТБФ разлагается с образованием дибутилфосфорной (НДБФ), бутилфосфорной (Н2МБФ) и фосфорной кислот, которые, как установлено многочисленными исследованиями, и определяют изменение свойств экстракционных систем на основе ТБФ.

6. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ НА БАЗЕ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

До 1940 г. источниками ядерного излучения были рентгеновские трубки, сравнительно слабые природные радиоактивные элементы (например, радий) и ускорители частиц (например, генератор Ван-де-Граафа). Использование ядерных реакторов резко расширило возможности получения источников излучения за счёт нейтронного облучения соответствующих материалов. Некоторые искусственно полученные радиоактивные изотопы обладают намного большей активностью, чем природный радий, и, кроме того, они доступны в значительно больших количествах.

Ядерный реактор представляет собой мощный источник излучения, состоящего в основном из нейтронов и γ -лучей. Использование реактора в качестве радиационного источника затрудняется присутствием потока медленных нейтронов, которые могут увеличить радиоактивность облучаемого материала за счёт нейтронной активации. Эта радиоактивность затрудняет последующую переработку облучённого материала. Однако хотя значительные дозы γ -излучения могут быть получены, например, с помощью ^{60}Co , ядерный реактор является основным источником большого потока быстрых нейтронов.

Путём введения в облучаемый образец некоторого количества специально подобранного вещества, можно полностью изменить природу излучения, и количество энергии, поглощённой образцом, при этом возрастает на несколько порядков. Так, например, при пропитке образца изотопом ^{235}U продукты деления, образующиеся в нейтронном потоке реактора, эффективно облучают образец. В тепловом реакторе скорость поглощения энергии водой увеличивается в 10^8 раз, когда в воде растворяют уранилсульфат с концентрацией 1 г ^{235}U на 1 л. С другой стороны, пропитка образца литием или бором влечёт за собой интенсивное облучение α -частицами, образующимися по реакции:



6.1 Использование энергии излучения продуктов деления.

Некоторая часть энергии, выделяемая при работе ядерного реактора, связана с энергией излучения радиоактивных продуктов деления. Последние представляют собой радиоактивные изотопы элементов от цинка до диспрозия с разнообразными периодами полураспада. Хотя энергия излучения продуктов деления выделяется ещё долгое время после извлечения из реактора отработанных ТВЭЛ, только небольшая часть этой энергии может быть использована для промышленных целей, поскольку производственные процессы требуют относительно короткого времени облучения для обеспечения приемлемой скорости производства.

Количество энергии, которое может быть выделено в виде излучения продуктами деления, можно оценить из следующего примера. Атомная электростанция на 300 Мвт может выделить

ещё около 3 Мвт тепла за счёт β - и γ -излучения отработанных ТВЭЛ. Такую энергию они могут выделять в течение нескольких дней после их извлечения из реактора. Было бы, однако, непрактично из-за высокой скорости распада продуктов деления использовать эту энергию непосредственно для производственных процессов или для отопления. Энергию излучения продуктов деления лучше использовать в медицине, сельском хозяйстве и промышленности, а также для проведения полезных радиационно-химических процессов.

Если продукты деления использовать для радиационных целей сразу после непродолжительной выдержки, то можно более полно использовать их энергии. Однако активность продуктов деления быстро уменьшается во времени, что затрудняет облучение материала строго определённой дозой. Поэтому целесообразно использовать источники излучения после некоторого уменьшения их активности вследствие распада. После такого распада активность источника будет много меньше, но создаваемая им интенсивность излучения станет более постоянной.

При использовании излучения продуктов деления для производственных целей известны три типа устройств для облучения:

1. Большое число облучённых ТВЭЛов окружается трубами, через которые прокачиваются необходимые химические реагенты, или вставляется в промежутки между ними.
2. Используется концентрированная смесь продуктов деления, которые после отделения урана были приготовлены в виде интенсивного источника радиации.
3. Выделение некоторых изотопов для получения концентрированных источников излучения с точно известным энергетическим спектром. Использование таких источников излучения позволяет контролировать дозу облучения. Применение выделенных излучателей даёт преимущество из-за не больших требований к защите и более эффективного поглощения энергии в облучаемых системах.

Есть предложение использовать изотоп ^{85}Kr : будучи инертным газом, он хорошо смешивается с облучаемой жидкостью, а после облучения может быть полностью отделён от неё.

Зная, какое большое количество энергии может быть использовано в виде энергии излучения продуктов деления, можно определить типы химических систем, реакции в которых вызываются излучением.

6.2 Химические реакции, инициируемые источниками

Тепловой эквивалент излучения очень низок. Например, поглощение всего излучения от источника активностью 1000 кюри с энергией γ -лучей, равной 1 Мэв, эквивалентно только 6 вт тепловой энергии. Необходимо поэтому определить те свойства излучения, которые могут быть использованы в производственных процессах.

Привлекает возможность разрушения микроорганизмов под влиянием излучения без заметного нагрева облучаемого материала. Интенсивное ионизирующее излучение используется для стерилизации пищи, медикаментов и т.п. Показано, что экономично строить ядерные реакторы мощностью от 3 до 300 Мвт исключительно для дезинфекции зерна и пастеризации молока.

Для обеспечения высоких выходов реакций при использовании энергии излучения продуктов деления в виде источников ограниченной мощности, необходимо выбирать цепные химические реакции. Для начала таких реакций исходным продуктам необходимо сообщить небольшое количество энергии, после чего реакции протекают обычным путём. Для этой цели очень хорошо подходит реакция полимеризации. Этим путём можно производить такие широко используемые материалы, как бутиловый каучук, поливинилацетат и полиэтилен. Одним из результатов взаимодействия ионизирующей радиации с веществом является образование свободных радикалов, которые могут явиться инициаторами полимеризации. Применение радиации при полимеризации этилена позволяет значительно снизить рабочее давление, а следовательно, и

стоимость процесса. Одним из преимуществ использования γ -излучения является его высокая проникающая способность, что важно при проведении полимеризации в сложных литейных формах. Гraft-сополимеризация позволила получить совершенно новые типы полимеров. Цель такой полимеризации – объединение двух полимерных молекул, что позволяет получить продукт с требуемыми свойствами. Например, прививка винилкарбазола к полиэтилену даёт лучшие диэлектрические свойства и высокую термостойкость, а адгезивные свойства тефлона улучшает поверхностная прививка стирола.

Кроме инициирования реакций полимеризации, проводится облучение полимеров, полученных обычным путём, с целью улучшения их свойств. Например, облучение полиэтилена приводит к сшивке полимерных цепей, что повышает механические свойства полиэтилена при 100°C. Это расширяет возможности использования полиэтилена. Облученный полиэтилен может быть использован для изоляции обмоток электрических машин или же для изготовления контейнеров, в которых проводится тепловая стерилизация.

При интенсивном облучении органических материалов происходит некоторое их разрушение. В некоторых случаях можно использовать этот распад в полезных целях. Излучение высокой энергии способно разрушать древесину, которая представляет собой высокополимеризованную глюкозу. При таком облучении образуется материал, легко усваиваемый бактериями, что может служить основой для решения проблемы кормления молочного скота.

6.3 Использование кинетической энергии продуктов деления в радиационной химии

6.3.1 Хемоядерные процессы

Коротко остановимся на возможности проведения принципиально важных химических реакций в самом ядерном реакторе.

Кинетическая энергия нейтронов и γ -излучения – относительно небольшая часть всей энергии, производимой в реакторе. Более того, взаимодействие нейтронов и γ -квантов с веществом неэффективно. Поэтому желательно использовать энергию осколков деления, которые более эффективно взаимодействуют с веществом и энергия которых составляет 84% общей энергии, выделяющейся при делении.

В настоящее время мало известно о химических реакциях, инициируемых осколками деления. Они являются тяжёлыми частицами с большим зарядом и поэтому очень сильно взаимодействуют с веществом. Возможно, что на эквивалент поглощённой энергии выход продукта может быть больше при взаимодействии с осколками деления, чем при облучении любыми другими видами излучений реактора.

Энергия осколков деления, выделяющаяся в гетерогенном реакторе, в которых используются ТВЭЛы в металлической оболочке, не может быть использована для химических целей. Пробег осколков деления в металле составляет всего $5 \cdot 10^{-3}$ мм, следовательно, они полностью задерживаются материалом покрытия. В растворе топлива гомогенного водного реактора их пробег также равняется только $2 \cdot 10^{-2}$ мм, поэтому для получения эффективного взаимодействия между осколками деления и химическими реагентами необходимо, чтобы последние заняли место воды в растворе топлива. Взаимодействие с растворёнными газами не совсем удобно, поскольку невозможно достичь достаточной степени их растворимости, когда большая часть энергии продуктов деления передаётся растворённому газу, а не жидкости.

6.3.2 Хемоядерные реакторы

Добиться прямого использования энергии осколков деления в больших масштабах можно только в реакторной системе специального типа. В такой системе урановое топливо должно быть достаточно измельчено, чтобы осколки деления могли проникать в химический реагент. Частицы топлива, например, окись урана или его карбид, должны иметь диаметр менее $2,5 \cdot 10^{-3}$ см, иначе энергия осколков деления практически полностью поглотится в самих частицах. При

изготовлении частиц такого диаметра не возникает никаких особенных трудностей. Известно, что при термическом разложении оксалатов тяжёлых металлов образуются оксиды с очень развитой поверхностью; диаметр частиц этих оксидов менее $2,5 \cdot 10^{-3}$ см.

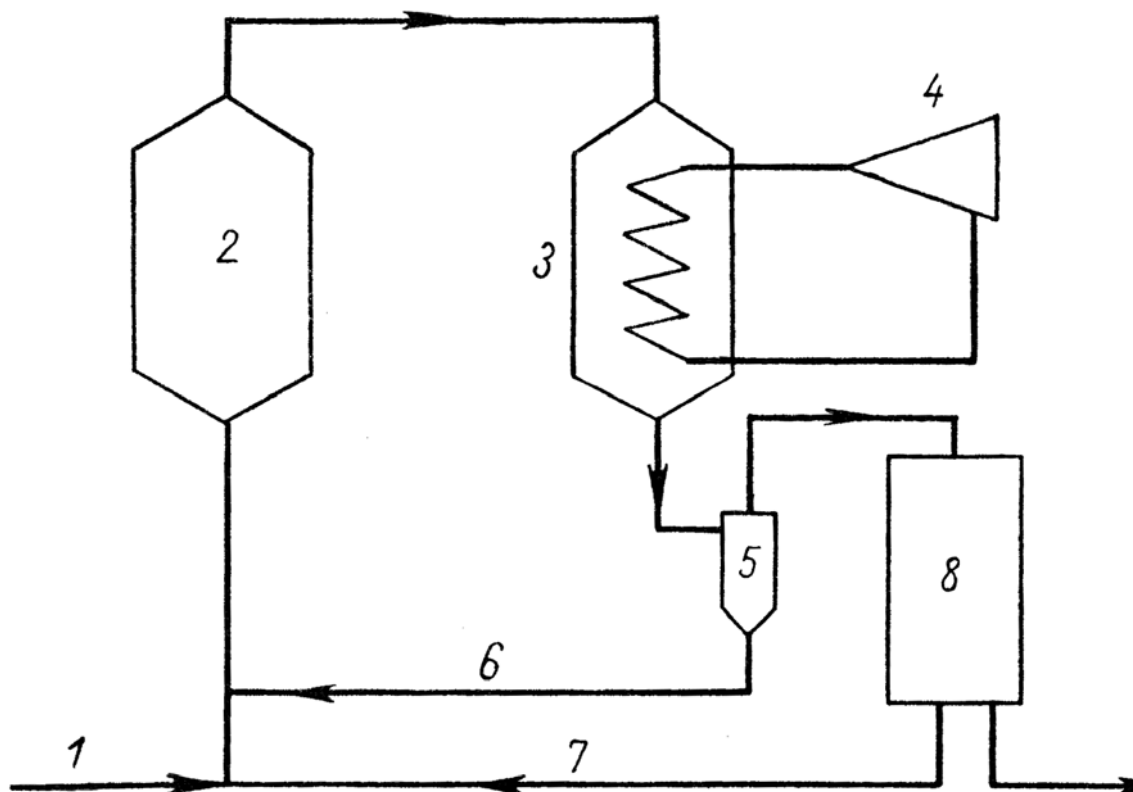


Рис.1. Реакторная система для прямого химического синтеза, в которой используется энергия деления: 1 – ввод химикалий; 2 – реактор; 3 – теплообменник; 4 – турбина; 5 – циклон; 6 – контур уранового топлива; 7 – непрореагировавшие газы; 8 – отделение химического продукта; вывод химического продукта и газообразных продуктов деления.

На **Рис.1** показана простейшая реакторная система, в которой для химического производства используется энергия осколков деления. Частицы ядерного топлива в этой системе распределяются в газах, которые должны прореагировать между собой при облучении в активной зоне реактора. После реактора смесь пропускается через теплообменник, а затем производится разделение фаз для отделения образовавшегося химического продукта. Наличие теплообменника в такого вида реакторной системе имеет большое значение, поскольку нежелательно и неэкономично строить реактор только для производства химической продукции. В системе с теплообменником одновременно генерируется некоторое количество электрической энергии. Большая часть энергии, выделяющаяся при делении, проявляется в виде кинетической энергии осколков деления (примерно 84%). Только четверть её может быть использована для химических целей вследствие потерь в самих частицах топлива и неэффективного поглощения в газовой фазе. Поэтому энергия, поглощаемая в газовой фазе, составляет только 20% общей энергии реактора. Но эта часть энергии также не вся используется для разрушения химических связей: некоторая её часть идёт на нагрев химических реагентов. Наибольшая часть общей энергии реактора, которая расходуется непосредственно для химических целей, составляет 1,5%. Данная величина зависит

от радиационно-химического выхода и была рассчитана для $G=10$. Вероятно, это максимально достижимая величина.

При бомбардировке осколками деления реакция стимулируется или непосредственно поглощением энергии в газовой фазе, или энергия поглощается твёрдыми частицами топлива, которые изменяют свою структуру таким образом, что становятся очень активными катализаторами, и реакция протекает при их участии.

По первому механизму (поглощение энергии непосредственно способствует протеканию химической реакции) эффективность будет зависеть от давления газа, поэтому оно должно быть максимально высоким. Поскольку в реакторе на природном уране необходима высококонцентрированная суспензия частиц урана, то большая часть энергии осколков деления будет теряться из-за поглощения в соседних частицах и рассеиваться в виде тепла. Поэтому только высокообогащённое топливо и давление свыше 10 атм удобны для химического синтеза. Однако если определяющим фактором является поглощение энергии в твёрдой фазе, то реактор с топливом на природном уране был бы, вероятно, более выгодным для осуществления химических реакций, поскольку поверхность топлива у него выше.

Реактор с газовым охлаждением и замедлителем из тяжёлой воды можно приспособить к химическому производству. В таком реакторе тяжёлая вода содержится в больших цистернах при температуре ниже 100°C благодаря термической изоляции вокруг труб ТВЭЛ. Эти трубы проходят через цистерну и содержат ТВЭЛы, охлаждаемые циркулирующим газом. Для химического производства ТВЭЛ можно заменить частицами окисла урана небольшого диаметра, которые находились бы во взвешенном состоянии в газах, использованных для химического синтеза.

Для химического синтеза нужно выбрать газы с низким поперечным сечением захвата нейтрона; тогда в получаемом продукте будет находиться только небольшая радиоактивность. Однако если использованные частицы топлива настолько малы, что большая часть энергии осколков деления передаётся реагирующим газам, то после потери своей кинетической энергии они могут рассматриваться как обычные элементы или соединения элементов. Эти элементы обладают большой радиоактивностью и преимущественно остаются в газовой фазе. Можно определить, насколько велика будет радиоактивность продукта и какой необходим фактор очистки для того, чтобы сделать продукт приемлемым. Например, в случае связывания атмосферного азота и его превращения в сельскохозяйственные удобрения фактор очистки будет определяться содержанием ^{90}Sr . Для того, чтобы стало возможным использовать эти удобрения, фактор очистки должен иметь порядок 10^8 .

6.3.3 Промышленные хемоядерные синтезы

Энергию реактора можно использовать для осуществления многих химических процессов, однако из этого большого числа реакций сейчас используются реакции с первоначально газообразными веществами.

Оксиды азота и азотная кислота. При облучении воздуха потоком быстрых нейтронов и γ -квантов на каждые 100 эв, поглощённые газовой фазой, образуется 1,1 ион нитрата. При высоких дозах облучения в результате радиолиза воды образуется водород, который, реагируя затем с азотом, образует заметные количества ионов аммония. При давлении 20 атм и температуре 175°C образуется пять молекул соединений кислорода с азотом на каждые 100 эв поглощённой энергии.

Аммиак. Облучение смеси азота и водорода при атмосферном давлении в медленном реакторе показало, что величина $G=0,7$ молекулы на 100 эв энергии, передаваемой газовой смеси быстрыми нейтронами и γ -излучением. Мало надежды, что этот метод сможет конкурировать с обычными методами производства аммиака.

Гидразин. Представляет интерес радиационный синтез безводного гидразина из азота и водорода. Обычный процесс синтеза чрезвычайно дорог. Следовательно, синтез гидразина в

ядерных реакторах, возможно, был бы более выгодным, даже при низких величинах радиационного выхода, G . Гидразин представляет собой чрезвычайно концентрированную форму химической энергии и используется в качестве ракетного топлива. Удалось упростить синтез гидразина облучением азотоводородной смеси ультрафиолетовым облучением. Было показано, что в результате такого облучения образуется гидразин, если быстро выводить газы из камеры реакции. Выполнение этого условия потребуется также для синтеза гидразина в ядерном реакторе. Если принять, что $G=1$, то один реактор на 50 МВт мог бы производить в год 3000 т гидразина.

Озон. Озон широко используется в различных отраслях промышленности для процессов химического окисления. Особенно важно использование его для очистки воды. Озон получается при облучении кислорода. В первоначальном опыте облучения осколками деления величина G оказалась равной 15 мол/100 эв.

Разложение двуокиси углерода. При разложении CO_2 осколками деления, выход кислорода $G(\text{O}_2) = 5$ мол/100 эв, а выход $\text{CO} - 10$ мол/100 эв. Значение $G(\text{O}_2)$ уменьшается при росте температуры от 200 до 400°C, в то время как увеличение давления приводит к росту величины $G(\text{CO})$.

Разложение воды, водород и перекись водорода. Имеются громадные возможности потребления дешёвого водорода для обычных промышленных целей, для транспорта и гидрогенизации угля. Одной из характеристик гомогенного реактора является интенсивный радиолиз воды. В отсутствие сульфата меди, который используется как катализатор для рекомбинации, образовавшаяся в результате радиолиза смесь газов может быть выделена из реактора. В отличие от реакторов с газовым охлаждением, гомогенный реактор позволяет достигнуть высокой степени использования энергии. Если принять $G=1,5$ молекулы разложившейся воды на каждые 100 эв поглощённой энергии, то реактор на 50 МВт способен производить $6,25 \cdot 10^2 \text{ м}^3$ водорода в день. Его необходимо отделять от кислорода и от одновременно образующихся осколков, что увеличивает стоимость производства. Главной отрицательной чертой этого метода является утечка нейтронов на водород.

Неводные жидкостные системы. Наряду с реакциями в газовой фазе энергия осколков деления можно использовать для химического синтеза в органических жидких системах. Так, при использовании в реакторе взвеси двуокиси урана в метаноле образуется продукт, содержащий этилен гликоль. Если использовать взвесь двуокиси урана в смеси этанола и гексана, то образуется продукт, содержащий бутандиол, октанол, додекан и другие вещества.

Этиленгликоль. Этот процесс осуществляется при облучении метилового спирта нейтронами, гамма-квантами и осколками деления. Для этиленгликоля радиационный выход $G=3$ мол/100 эв при равновесной концентрации 3 – 6%. Побочными продуктами процесса являются формальдегид и водород.

Пока ещё нельзя эффективно превращать ядерное топливо непосредственно в химическую энергию, но в этом направлении проводится много исследований.