

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФТОРАММОНИЙНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЛЕЙКОКСЕНА ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.А. Смороков

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, wolfraum@yandex.ru

Термодинамический анализ химических реакций позволяет определять потенциальную возможность осуществления описываемого процесса на практике. Одновременно с этим, оценка переработки минерального или техногенного сырья с использованием тех или иных реагентов требует проведения большого количества расчетов, которые требуют большой массив данных, в частности изменение теплоемкостей компонентов от температуры.

Сложность оценки переработки минерального сырья состоит в описании потенциальных реакций не только исходных компонентов исходного материала с реагентом, но и оценки взаимодействия промежуточных или конечных продуктов реакций одних веществ с другими компонентами термодинамической системы.

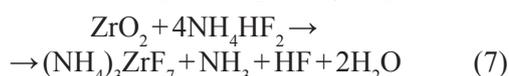
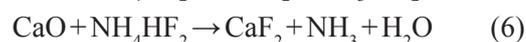
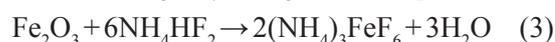
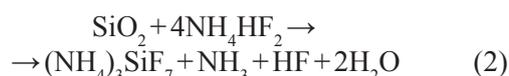
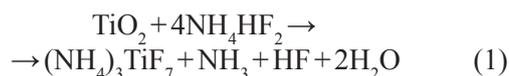
Для решения такого рода комплексных задач возможно использование термодинамического моделирования, которое позволяет определить равновесное состояние системы с описанием важнейших с точки зрения химической технологии параметров, основываясь на значениях термодинамических величин компонентов.

Для оценки вероятности протекания фтораммонийного разложения лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения был применен программный комплекс «Селектор». Работа данного программного обеспечения в указанном процессе основана на минимизации свободной энергии Гиббса термодинамической системы [1].

Химический состав, на основе которого осуществлялось моделирование, представлен в таблице 1.

В основу моделирования были положены реакции взаимодействия компонентов системы с гидродифторидом аммония (1–8) в интервале температур от 150 до 210 °С, так как в данном интервале температур гидродифторид аммония

проявляет наибольшую активность в качестве фторирующего реагента.



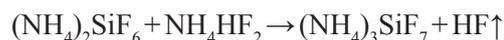
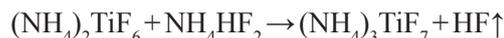
Термодинамические данные, а именно изменение теплоемкости для многих фтораммонийных комплексных соединений в интервале температур от 150 до 210 °С, в литературных данных не приводятся. Для восполнения недостающих данных были рассчитаны теоретические значения теплоемкостей фтораммонийных комплексных соединений кремния, титана, алюминия, железа, которые были получены с использованием уравнения Неймана-Коппа.

Согласно полученным результатам, в области температур от 160 °С до 200 °С, термодинамическая устойчивость заявленных компонентов подтвердилась, за исключением кремния и титана. Данные элементы в приведенном интервале температур показали устойчивость в форме комплексного фтораммонийного соединения с 6 атомами фтора в координационной сфере ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и (NH<sub>4</sub>)SiF<sub>6</sub>). Согласно рентгенофазовому анализу, при вскрытии кремния и титана гидродифторидом аммония возможно образование как (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiF<sub>7</sub>, так и ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и (NH<sub>4</sub>)SiF<sub>6</sub>. Данный факт может быть объяснен условиями съемки, в частности комнатной тем-

**Таблица 1.** Химический состав лейкоксенового концентрата

Компонент	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	ZrO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
Содержание, %	43,25	49,41	1,60	3,87	0,53	0,36	0,23	0,27

пературы. Исходя из выше описанного можно сделать вывод о потенциальном протекании следующих реакций при температурах ниже 160 °С:



### Список литературы

1. Тулицын А.А., Мухетдинова А.В., Бычинский В.А. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высоко-

температурных технологических процессов.– Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009.– 303с.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

А.Е. Тихонов, И.Ю. Новоселов

Научный руководитель – ассистент И.Ю. Новоселов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aet13@tpu.ru

Керамическое ядерное топливо из диоксида урана, имеет ряд существенных недостатков: низкую теплопроводность, высокую хрупкость, склонность к растрескиванию, достаточно короткий цикл использования, ограниченный ресурс изотопа уран-235 [1]. Это стало причиной замедления в последние годы развития атомной энергетики в ряде стран.

Перспективным направлением сегодня является создание дисперсионного ядерного топлива, которое характеризуется отсутствием контактов между частицами делящегося материала благодаря их равномерному распределению в матрице и обладает следующими преимуществами: высокой теплопроводностью и механическими свойствами, более полным выгоранием делящегося материала, высокой радиационной стойкостью и прочностью, локализацией продуктов деления [2].

Общими недостатками применяемых технологий получения сложных оксидных композиций из растворов (как правило, азотнокислых) являются: многостадийность, высокая стоимость переработки сырья, неравномерное распределение фаз, необходимость использования большого количества химических реагентов.

В то же время, технология синтеза оксидов в воздушной плазме обладает следующими преимуществами: одностадийность, гомогенное распределение фаз с заданным стехиометрическим составом, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц [3, 4].

Следует отметить, что переработка азотнокислых растворов в плазме достаточно затратна. Для уменьшения энергозатрат прибегают к добавлению в состав растворов органического компонента, который, окисляясь в воздушной плазме, привносит дополнительную энергию, позволяя увеличить расход перерабатываемого раствора и, таким образом, увеличить выход целевого продукта.

В работе было проведено термодинамическое моделирование процесса плазмохимического синтеза сложных оксидных композиций из водно-органических нитратных растворов (ВОНР), состоящих из делящегося материала (включения) и матрицы. В качестве делящегося включения рассматривался диоксид урана, в качестве материала матрицы – оксид магния, ацетон и этанол использовались в качестве органических добавок. Доля топливного включения в целевой сложной оксидной композиции выбиралась в пределах 95%–85%, доля матрицы – в пределах 5%–15%.

По результатам моделирования были рассчитаны оптимальные составы ВОНР на основе нитрата уранила, нитрата магния и этанола (ацетона), а также рассчитаны оптимальные режимы плазменной обработки ВОНР (соотношения ВОНР–воздух). Было показано, что при избытке воздуха, из исходных растворов образуются нецелевые продукты ( $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ), при недостатке – продукты неполного термического разложения углеводородов ВОНР (сажа). Показано,