

ной формы из трубы коррозионностойкой стали. В реакционную камеру загружался облученный бериллий, выполнялся разогрев его до рабочих температур и подавался хлор. В течение заданного времени осуществлялась выдержка хлора в циклической камере при температуре ~550 °С в условиях конвективного массопереноса образующихся газообразных хлоридов. Затем выполнялся сброс смеси газов в систему установки, которая обеспечивает фракционирование его на составляющие: хлорид кобальта-60, хлорид трития и хлорид бериллия посредством системы теплообменников. Выделенный таким образом хлорид бериллия подвергался гамма-спектрометрическому анализу.

На основании полученных экспериментальных результатов была разработана установка с прямоточным хлоратором с усовершенствованной схемой газового тракта наличием дополнительных теплообменников. Новая схема газового тракта позволила улучшить характеристики по разделению газовой смеси на фракции и, соответственно, эффективность очистки хлорида бериллия от радионуклидов.

В результате выполненной работы:

- Экспериментально определены параметры технологического процесса хлорирования

облученного бериллия на установке с циклическим хлоратором;

- Определена скорость поверхностного взаимодействия хлора с облученным бериллием в диапазоне рабочих температур;
- Определены прогнозные режимы работы установки с прямоточным хлоратором (рабочая температура отдельных участков установки; скорость подвода рабочих газов – хлора, водорода, азота, хлороводорода);
- Подтверждена возможность выделения из смеси рабочего газа хлоридов ^{60}Co , ^{137}Cs , $^{118\text{m}}\text{Ag}$;
- Определен механизм детритизации облученного бериллия при высокотемпературном и низкотемпературном режиме [2].
- Получен хлорид бериллия с минимальным содержанием радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs , $^{118\text{m}}\text{Ag}$;
- Получены предварительные данные по эффективности технологии хлорирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного учреждения «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» в рамках Договора №305 от 30.03.2018 года по теме «Совершенствование метода сухой очистки облученного бериллия».

Список литературы

1. Колбасов Б.Н., Хрипунов В.И., Бирюков А.Ю. // *Применение бериллия в термоядерных реакторах: ресурсы, примеси, детритизация после облучения. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2013.– Т.36.– №4.– С.3–12.*
2. Котов В.М., Бакланова Ю.Ю., Сураев А.С., Баусадыков М.А., Супрунов В.И., Пахниц А.В. // *Отработка технологии очистки облученного бериллия. Избранные труды Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки.– М.: МСНТ, Итоги науки, 2014.– Т.4.– С.101–132.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКСАЛАТОВ РЗЭ ПО ДАННЫМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

Е.Ю. Греченок

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Н. Страшко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Grechenokelena@mail.ru*

Оксалаты редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют важный класс соединений, которые в последующем используются в промышленности. Поэтому изучение химических и фазовых превращений, температурного интервала разложения оксалатов и их кинетических параметров, вызывают большой интерес.

Целью работы являлось определение энергии активации процесса осаждения оксалатов РЗЭ по данным термогравиметрии.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Проведение осаждения отходов РЗЭ щавелевой кислотой и последующее прокалывание

Таблица 1. Значение энергии активации по разным моделям

Концентрация H ₂ SO ₄ в образцах	n = 1/2 (дифф. модель цилиндра)	n = 3/2 (дифф. модель сферы)
60 %	E _a = 14 331 Дж/моль	E _a = 14 330 Дж/моль
80 %	E _a = 14 035 Дж/моль	E _a = 14 033 Дж/моль

осажденных оксалатов при разной скорости нагрева;

2) Выбор метода расчета кинетических параметров по термогравиметрическим измерениям;

3) Определение энергии активации.

Для исследования использовали магнитные отходы, которые вскрывали серной кислотой разной концентрации, а именно 20, 40, 60, 80 %. Затем к полученным сульфатным осадкам прибавляли щавелевую кислоту в стехиометрическом соотношении. Осажденные оксалаты промывали и высушивали при температуре 50–60 °С. В результате были получены четыре образца, которые исследовали на термогравиметрическом приборе. Навеску в количестве 0,04–0,05 г помещали в платиновый тигель. Второй такой же тигель был в качестве эталона. Прокаливание проводили при температуре 700–800 °С в течении одного часа, скорость нагрева составляла 5, 10 и 20 °С/мин. По полученным кривым термогравиметрии, определили два этапа убыли массы образцов, сопровождающиеся различными эндотермическими эффектами. В результате проделанных экспериментов для магнитных отходов оксалатов РЗЭ, можем сказать, что с увеличением скорости нагрева образца область протекания реакций сдвигается в сторону высоких температур.

Более подробно рассмотрели разложение оксалатов РЗЭ при скорости нагрева 5 °С/мин для 4-х оксалатных образцов. По полученным данным были произведены необходимые расчеты.

Для расчета степени реагирования (α) использовали формулу:

$$\alpha = \frac{m_A^0 - m_A^\tau}{m_A^0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_A⁰ – масса навески в начальный момент времени; m_A^τ – масса навески в момент времени τ.

Список литературы

1. Фиалко М.Б. *Неизотермическая кинетика в термическом анализе.* – Томск: Изд-во ТГУ, 1981. – 13–29 с.

Резкий скачок изменения α при 40% предполагает о протекании сложного механизма реакции. Поэтому для дальнейших расчетов были исследованы образцы, которые вскрывались серной кислотой концентрации 60 и 80%. Методы расчета кинетических параметров по данным термогравиметрии основаны на использовании главного уравнения [1]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1 - \alpha), \quad (2)$$

где α – степень превращения; τ – время, с; T – температура, К; k₀ – константа скорости реакции; E – энергия активации, кДж/моль [1].

Для решения уравнения можно использовать разные пути. В нашем случае был выбран метод Фримена-Керолла [1]. При логарифмировании выражения (2) получили:

$$\Delta \lg\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right) = n \cdot \Delta \lg(1 - \alpha) - \frac{E}{2,3 \cdot R} \cdot \Delta \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где n – порядок реакции.

Из уравнения (3), сделав необходимые преобразования, энергию активации определили по формуле:

$$E_a = n - \frac{C}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \cdot 2,3 R, \quad (4)$$

где C – значение из графика при построении линии тренда.

Энергия активации процесса разложения образцов, рассчитанная по данному методу, составила примерно 14 кДж/моль. Процесс разложения лимитируется внешней диффузией. Результаты представлены в таблице 1.

Данные результаты показывают преимущество метода Фримена-Кэролла, заключающееся в том, что, для непрерывного изучения кинетики в широком температурном интервале требуется сравнительно немного данных.