

20. Trapeznikov A.V., Pozolotina V.N., Chebotina M.Y. et al. Radioactive contamination of the Techa River, the Urals // Health Physics. – 1993. – V. 65. – № 5. – P. 481–488.
21. Ryan T.P., Dowdall A.M., Long S., Smith V., Pollard D., Cunningham J.D. Plutonium and americium in fish, shellfish and seaweed in the Irish environment and their contribution to dose // Journal of Environmental Radioactivity. – 1999. – V. 44. – № 2–3. – P. 349–369.
22. Yamamoto M., Kuwabara J., Assinder D.J. Curium isotopes and Americium-242m in Irish sea sediment // Radiochimica Acta. – 1998. – V. 83. – № 3. – P. 121–126.
23. Ageev V.A., Vyrichek S.L., Lashko A.P., Lashko T.N., Odintsov A.A. Specific activity of ^{241}Am and ^{241}Cm in the fuel of the 4th power-generating unit of the Chernobyl nuclear power plant // Atomnaya energiya. – 1999. – V. 87. – № 5. – P. 327–329.
24. Malcolm S.J., Kershaw P.J., Lovett M.B., Harvey B.R. The interstitial water chemistry of Pu-239, 240 and Am-241 in the sediments of the North-East Irish Sea // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – V. 54. – № 1. – P. 29–35.
25. Крышев И.И., Рязанцев Е.П. Экологическая безопасность ядерно-энергетического комплекса России. – М.: ИздАТ, 2000. – 384 с.

УДК 621.039.342+661.1+543.51

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГАЗОБРАЗНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТОМ АРСИНЕ ПРИ ЕГО ОЧИСТКЕ НА ГАЗОВЫХ ЦЕНТРИФУГАХ

А.А. Зайков, С.М. Зырянов, И.И. Пульников, Г.М. Скорынин, В.А. Власов*

ФГУП ПО «Электрохимический завод», г. Зеленогорск Красноярского края

*Томский политехнический университет

В процессе изучения возможности применения газовых центрифуг для глубокой очистки арсина от примесей в очищаемом продукте были обнаружены толуол, ксилол, фреон. Установлено, что источниками появления толуола и фреона являются конструкционные материалы газовых центрифуг. Предел обнаружения примесей в веществе, при соответствующей подготовке магнитного масс-спектрометра, может достигать $1 \cdot 10^{-5}$ об. %. Погрешность анализа – до 30 отн. %.

Введение

В настоящее время существует множество методов глубокой очистки веществ, основанных на различии в химических или физико-химических свойствах разделяемых компонентов (криогенная очистка, ректификация, адсорбция и др.). Альтернативным методом получения высокочистых веществ является очистка на газовых центрифугах. Современный уровень развития этого метода и полученные практические результаты позволяют сделать вывод о его высокой эффективности.

В процессе изучения возможности применения газовых центрифуг для очистки веществ решается комплекс задач, связанных, прежде всего, с разработкой специализированного оборудования и его подготовкой к получению высокочистых газов. К одной из проблем получения высокочистых веществ на газовых центрифугах можно отнести загрязнение очищаемого газа летучими органическими соединениями, выделяющимися из конструкционных материалов газовых центрифуг. Газовые центрифуги, особенно в начальный период эксплуатации, выделяют целую гамму летучих веществ: ацетон, толуол, ксилол, этилцеллозольв, бутилацетат и другие, которые попадают в рабочее вещество, в основном, через систему уплотнений из зароторного пространства. Основными источниками вносимого загрязнения являются: эпоксидный компаунд статора, стеклопластик ротора, вакуумное масло, резиновые детали. Для получения ве-

ществ с достаточно высоким содержанием примесей, более чем $\sim 10^{-4}$ %, это загрязнение несущественно, однако, при более глубокой очистке – становится одним из решающих факторов применения метода для получения того или иного высокочистого вещества.

Целью данной работы являлось идентификация, определение содержания и источников выделения примесей, вносимых газовыми центрифугами в очищаемый арсин, а также определение предела обнаружения примесей в арсине при проведении анализов на магнитном масс-спектрометре МИ-1201В.

1. Идентификация примесей и определение источников их выделения

Исследование процесса очистки арсина проводилось на очистительной установке, состоящей из двух каскадов газовых центрифуг: «верхнего» и «нижнего». Каждый каскад состоял из нескольких последовательно соединенных между собой ступеней. Установка была укомплектована газовыми центрифугами, специально разработанными для получения высокочистых веществ и имеющими отдельную трассу для откачки летучих соединений, выделяемых конструкционными материалами, – систему откачки зароторного пространства. Принципиальная схема очистительной установки приведена на рис. 1.

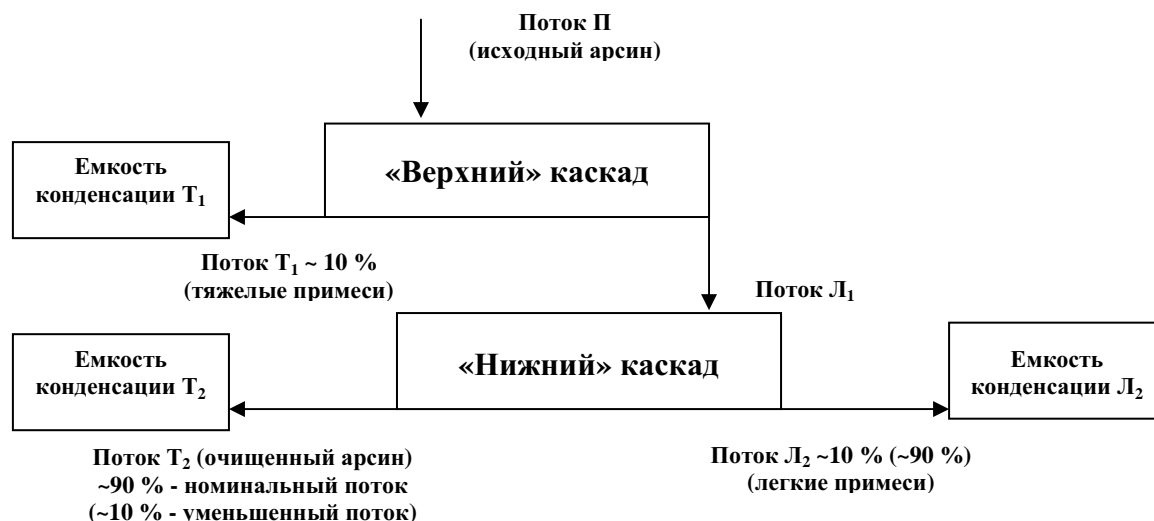


Рис. 1. Принципиальная схема установки для получения высокочистого арсина

Исходный арсин подавался в одну из ступеней «верхнего» каскада, где он, очищаясь от «тяжелых» примесей ($M > 78$ а.е.м.), поступал на питание «нижнего». На «нижнем» каскаде происходила очистка арсина от «легких» примесей ($M < 78$ а.е.м.). Очищенный от «легких» и «тяжелых» примесей арсин извлекался в точке отбора тяжелой фракции «нижнего» каскада. При этом, в соответствии с расчетной схемой очистки арсина от примесей, поток тяжелой фракции «верхнего» каскада (T_1) составлял $\sim 10\%$ от потока питания установки, а поток «легкой» фракции «нижнего» каскада (L_2) $\sim 10\%$ от потока питания «нижнего» каскада (потока L_2).

В ходе исследований процесса очистки, для ведения оперативного контроля за содержанием примесей, систематически при одних и тех же условиях проводилась запись масс-спектров потоков питания установки (P), тяжелой и легкой фракций «верхнего» каскада (T_1, L_1), тяжелой и легкой фракций «нижнего» каскада (T_2, L_2).

Компоненты масс-спектра с $M > 78$ а.е.м. были обнаружены и идентифицированы как примеси — толуол (C_7H_8), фреон ($C_nCl_mF_n$), ксилол (C_8H_{10}). Масс-спектры потоков P и T_2 по этим примесям практически не отличались (на рис. 2, в, приведен один из них), а в масс-спектре потока T_1 интенсивности максимумов, соответствующие этим примесям, были несколько больше. Если принять масс-спектр потока P (T_2) за фоновый, то прирост количества указанных примесей в потоке T_1 можно оценить следующими величинами: толуол по иону $C_7H_8^+$ $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ об. %, фреон по иону CCl_2F^+ $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ об. %, ксилол по иону $C_8H_{10}^+$ $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ об. %. Т.е. содержание этих примесей в потоке T_1 в 1...2 раза выше, чем в потоке P (T_2).

По характерному составу примесей и их содержанию в потоках очистительной установки (сконцентрированы в малом потоке T_1 и разбавлены в большом T_2) было сделано предположение, что источником этих примесей могут быть конструкцион-

ные материалы газовых центрифуг. Для проверки этого предположения был изменен режим работы «нижнего» каскада: поток T_2 был уменьшен для максимального концентрирования в нем тяжелых примесей до $\sim 10\%$ от потока питания «нижнего» каскада. Очистка арсина от тяжелых примесей должна происходить на «верхнем» каскаде установки, и при изменении режима работы «нижнего» концентратия тяжелых примесей в потоке T_2 не должна была измениться. Сравнивая масс-спектр, соответствующий потоку T_2 на таком режиме (рис. 2, б), с фоновым (рис. 2, в), видно появление в уменьшенном потоке T_2 толуола, фреона и ксилола. Полученный эффект концентрирования этих примесей на «нижнем» каскаде соизмерим с эффектом концентрирования их на «верхнем». Следовательно, загрязнение очищаемого арсина тяжелыми примесями происходит в очистительной установке.

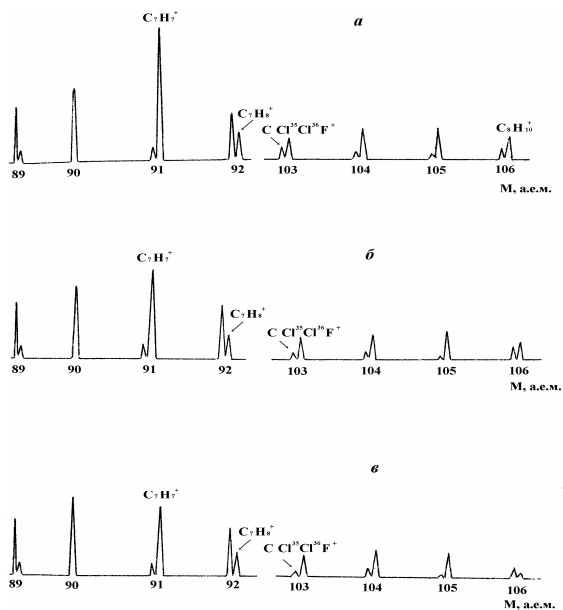


Рис. 2. Масс-спектр потоков: а) T_1 , б) T_2 — уменьшенного, в) P и T_2 — номинального

Для определения источника появления в арсине выше указанных примесей было проведено исследование газовой выделенной конструкционных материалов газовой центрифуги в среде арсина. Для этой работы использовались, как наиболее вероятные источники появления загрязнений, образцы эпоксидного компаунда статора и стеклопластик ротора газовой центрифуги. Образцы последовательно помещались в герметичную емкость, которая вакууммировалась, затем заполнялась арсином и выдерживалась в таком состоянии в течение суток. После этого проводился напуск газа в систему анализа масс-спектрометра, и записывались масс-спектры.

На рис. 3 приведены масс-спектры, полученные при исследовании газовой выделенной образцов: а) стеклопластика ротора, б) эпоксидного компаунда статора.

Из сравнения этих масс-спектров с масс-спектрами исходного арсина (рис. 2, в) в пробах видно появление толуола (89, 90, 91, 92 а.е.м.) и фреона (101, 103 а.е.м.). Ксилол в полученных пробах не обнаружен. Таким образом, установлено, что источниками появления толуола и фреона в чистом арсине являются конструкционные материалы газовой центрифуги.

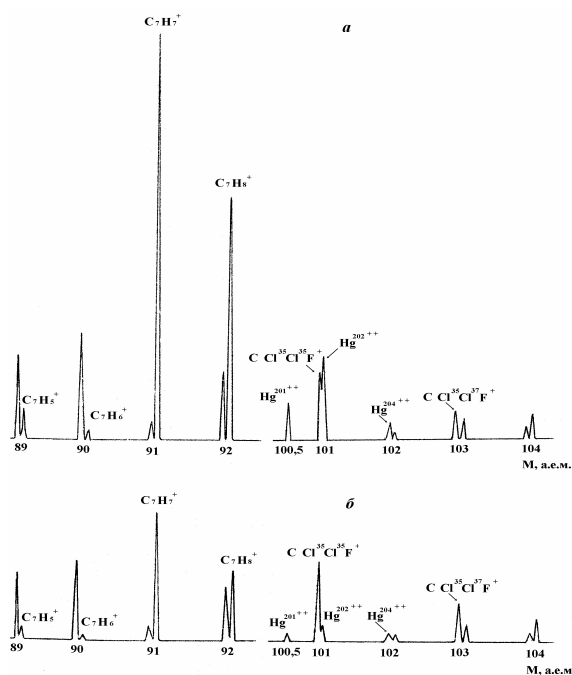


Рис. 3. Масс-спектр, полученный при определении продуктов газовой выделенной образцов конструкционных материалов газовой центрифуги: а) стеклопластика ротора, б) эпоксидного компаунда статора

2. Определение предела обнаружения толуола

Успешное развитие таких областей науки и техники, как физика полупроводников и сверхпроводников, микроэлектроника, оптика, материаловедение и др. непосредственно зависит от успехов в получении высокочистых веществ, к чистоте кото-

рых предъявляются все более жесткие требования. В свою очередь, получение высокочистых веществ неразрывно связано с контролем их чистоты.

Содержание углеродсодержащих веществ в высокочистом арсине, используемом в микроэлектронике, не должно превышать 10^{-5} об. %. Основу органических примесей в высокочистом арсине, полученном на очистительной установке, составлял толуол, поэтому именно с ним были проведены дополнительные исследования для определения предела обнаружения, величин калибровочных коэффициентов и погрешности анализов масс-спектрометра.

Определение содержания толуола в арсине проводилось на магнитном масс-спектрометре МИ-1201В с использованием вторичного электронного умножителя (ВЭУ). В масс-спектре толуола обнаружены ионные группы C_2^+ , C_3^+ , C_4^+ , C_5^+ , C_7^+ . Максимальная по интенсивности группа – C_7^+ , в нее входят: $C_7H_7^+$ с $M=91$ а.е.м. и $C_7H_8^+$ с $M=92$ а.е.м., причем отношение интенсивностей максимумов ионов $C_7H_7^+$ и $C_7H_8^+$ масс-спектра равно: $I_T^{91}/I_T^{92}=3/2$.

Поскольку в выборе рабочих максимумов масс-спектра для расчета концентраций допускается определенная произвольность, таковыми были выбраны:

- I_T^{91} для толуола;
- $I_A^{75} + I_A^{76} + I_A^{77} + I_A^{78}$ для арсина.

В случае, когда определяются малые концентрации примесей, принципиальное значение имеют предел обнаружения и возможность его снижения. В нашем случае, в первую очередь, решается задача отделения интенсивностей, соответствующих толуолу в пробе, от фоновых. Именно фоновые значения интенсивностей определяет величину предела обнаружения. Чем меньше фоновые значения интенсивностей и чем меньше их изменение при измерениях, тем меньше предел обнаружения. Масс-спектр фоновых значений интенсивностей толуола можно получить при напуске в источник ионов масс-спектрометра продукта, заведомо не содержащего толуола, либо продукта, в котором содержание толуола в 5...10 раз ниже предела обнаружения. Содержание в продукте других примесей не влияет на результат анализа, поэтому для проведения исследований в нашем случае использовался исходный арсин.

Снижение предела обнаружения традиционными способами – увеличением количества напускаемого газа и напряжения ВЭУ целесообразно лишь до некоторых значений этих величин. Дальнейшее увеличение этих параметров ведет к возрастанию фоновых значений интенсивностей, пропорционально их изменению.

Количественно интенсивность, характеризующая предел обнаружения, согласно [1], равна погрешности ее определения ($\delta I_{T\text{пр}}^{91}$).

$$I_{T\text{пр}}^{91} = I_{T\text{пр}+\phi}^{91} - I_{T\phi}^{91}, \quad (1)$$

где $I_{T_{\text{ПР}+\Phi}^{91}}$ и $I_{T_{\Phi}^{91}}$ – интенсивности максимума при $M=91$ а.е.м., полученные при записи масс-спектра пробы и фона, соответственно.

Согласно [2]:

$$\delta I_{T_{\text{ПР}}^{91}} = \sqrt{(\delta I_{T_{\text{ПР}+\Phi}^{91}})^2 + (\delta I_{T_{\Phi}^{91}})^2} \quad (2)$$

Учитывая то, что мы определяем малое приращение интенсивности в пробе над значительной его величиной в фоне, и то, что изменение фоновых интенсивностей является также малой величиной: $(\delta I_{T_{\text{ПР}+\Phi}^{91}})^2 \approx (\delta I_{T_{\Phi}^{91}})^2$ и, окончательно,

$$\delta I_{T_{\text{ПР}}^{91}} = \sqrt{2} \cdot \delta I_{T_{\Phi}^{91}} \quad (3)$$

Опыт показывает, что на хорошо подготовленном аппарате $(\delta I_{T_{\Phi}^{91}}/I_{T_{\Phi}^{91}}) \cdot 100\%$ не превышает 10 %.

При расчете концентрации толуола в арсине необходимо учесть два коэффициента. Во-первых, коэффициент усиления сигнала при переводе регистрации с усилителя постоянного тока (УПТ) на ВЭУ ($K_{\text{ВЭУ}}$). На рис. 4 приведена экспериментальная зависимость $K_{\text{ВЭУ}}^{91} = I_{T_{\text{ВЭУ}}^{91}}/I_{T_{\text{УПТ}}^{91}}$ от напряжения ВЭУ. $I_{T_{\text{ВЭУ}}^{91}}$ – интенсивность максимума $M=91$ а.е.м. масс-спектра при регистрации с ВЭУ, $I_{T_{\text{УПТ}}^{91}}$ – интенсивность того же максимума при регистрации с УПТ.

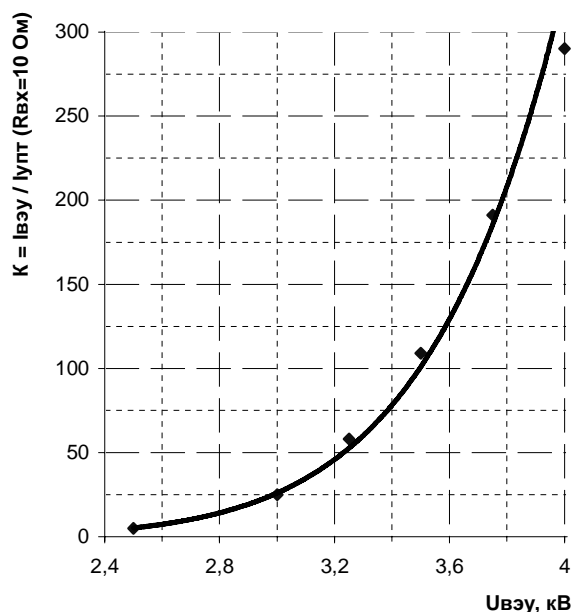


Рис. 4. Экспериментальная зависимость $K_{\text{ВЭУ}}^{91}$ от напряжения ВЭУ

Во-вторых, коэффициент относительной чувствительности масс-спектрометра к толуолу относительно арсина $S_{T/A}$. Этот коэффициент можно определить по калибровочным смесям в рабочем диапазоне $10^{-4} \dots 1$ об. %. Первоначально эти смеси готовились традиционным для масс-спектрометрии методом разбавления. В емкость напускался толуол, затем заведомо чистый от толуола арсин, тот же, что использовался для получения фонового масс-спектра, с таким расчетом, чтобы концентрация толуола в смеси составляла 1 об. %. Часть этой смеси использовалась для анализа, оставшаяся разбавлялась

арсином примерно на порядок и снова анализировалась и т.д. В нашем случае данный метод оказался неприемлем в связи с тем, что толуол и арсин обладают различной сорбционной способностью. Толуол сильно сорбировался на внутренних поверхностях емкостей, и поэтому при разбавлении до малых концентраций состав проб существенно искажался.

В последующем был использован метод, в котором пробы готовились в последовательности от меньших концентраций к большим. При этом толуол для приготовления проб первоначально отбирался в небольшой мерный объем, а затем уже в смеси с арсином поступал в емкость, имея в этом случае меньше возможностей проявлять свои сорбционные свойства.

Расчет коэффициентов относительной чувствительности (C_T) проводился по формуле:

$$C_T = (I_{T_{\text{ПР}}^{91}}/S_{T/A} \cdot K_{\text{ВЭУ}} \cdot I_A) \cdot 100\% \quad (4)$$

В таблице приведены значения $S_{T/A}$ для различных значений C_T в эталонных смесях.

Таблица. Значения коэффициентов относительной чувствительности масс-спектрометра к толуолу относительно арсина для различных C_T

C_T , об. %	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}	0,1	1
$S_{T/A}$	0,40	0,40	0,30	1,00	0,85	0,68	0,60

Относительно большой разброс значений $S_{T/A}$ связан с погрешностью подготовки проб. В дальнейшем при расчетах принималось среднее значение коэффициента $S_{T/A} = 0,6$.

Для примера рассмотрим результат анализа, в котором в качестве пробы использовалась калибровочная смесь с содержанием толуола $1,0 \cdot 10^{-4}$ об. %, рис. 5.

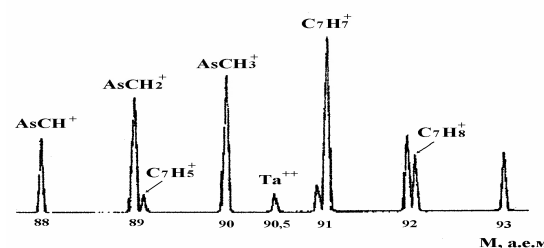
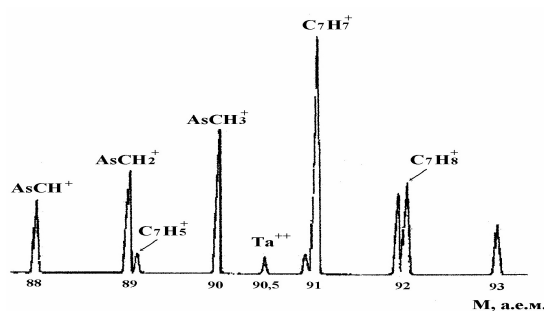


Рис. 5. Масс-спектр: а) пробы (эталонная смесь с содержанием толуола $1,0 \cdot 10^{-4}$ об. %), б) фона (высокоочищенный арсин, содержание толуола менее 10^{-5} об. %)

В масс-спектре пробы заметно приращение интенсивностей максимумов с $M=91$ и 92 а.е.м. Интенсивность максимума толуола с $M=91$ а.е.м. в пробе ($I_{T\text{ПР}}^{91}$) как минимум в 2,5 раза превосходит интенсивность, соответствующую пределу обнаружения, численно равному погрешности определения $I_{T\text{ПР}}^{91}/I_{T\text{ПР}}^{92}=3/2$. Это свидетельствует о наличии в пробе толуола.

Расчет концентрации толуола с малым содержанием в пробе проводится по формуле (4), где $I_{T\text{ПР}}^{91}=I_{T\text{ПР}+\phi}^{91}-I_{T\phi}^{91}$, $I_A=I_A^{75}+I_A^{76}+I_A^{77}+I_A^{78}$, т.е. для расчета взята сумма интенсивностей максимумов всех ионных групп арсина. Такой выбор рабочих ионных групп наиболее удобен для проведения анализа.

Интенсивность максимума (I) рассчитывается по формуле:

$$I=h \cdot R,$$

где h – высота максимума на спектре; R – сопротивление делителя напряжения на входе регистрирующего прибора.

В нашем случае $I_{T\text{ПР}}^{91}=1200$ у.е. (условных единиц), $I_A=5000000$ у.е. (масс-спектр не имеет особенностей), $S_{T/A}=0,6$, $K_{\text{ВЭУ}}=300$ при напряжении питания ВЭУ 4 кВ.

Рассчитывая СТ по формуле (4), получаем значение $1,3 \cdot 10^{-4}$ об. %.

Погрешность анализа обусловлена, в основном, погрешностью определения $S_{T/A}$ и может достигать до 30 отн. %.

Приведенный в данной работе подход к анализу содержания толуола в арсине приемлем и для анализов других примесей.

Заключение

В очищенном на газовых центрифугах арсине были обнаружены толуол, ксилол и фреон. Установлено, что источниками появления толуола и фреона является эпоксидный компаунд статора и стеклопластик ротора. Это позволяет сделать вывод о том, что наличие потока обратной диффузии газа из зароторного пространства газовой центрифуги через систему уплотнений внутрь ротора является существенным фактором при получении высокочистых веществ и его следует учитывать при расчетах и оптимизации технологических схем очистительных каскадов.

Предел обнаружения примесей, при соответствующей подготовке магнитного масс-спектрометра, может достигать $1 \cdot 10^{-5}$ об. %. Погрешность воспроизводимости результатов не более 10 отн. %. Полная погрешность анализов до 30 отн. %. Значение полной погрешности может быть снижено при условии более корректной калибровки масс-спектрометра, т.е. после получения качественных эталонных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Агафонов И.Л., Девярых Г.Г. Масс-спектрометрический анализ газов и паров особой чистоты. – М.: Наука, 1980.

2 Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. – Л.: Энергоатомиздат, 1991.

УДК 661.87:519

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРИФУЖНЫХ КАСКАДАХ ОБОГАЩЕНИЯ УРАНА

С.В. Филимонов, Г.М. Скорынин, А.А. Орлов*, Д.Н. Голдобин

ФГУП «ПО «Электрохимический завод», г. Зеленогорск

*Томский политехнический университет

E-mail: orlov@phtd.tpu.edu.ru

Разработана и реализована математическая модель нестационарных гидравлических процессов в промышленных центробежных каскадах обогащения урана, предназначенная для применения в качестве экспертной системы в автоматизированной системе управления технологической схемой и использования в компьютерном тренажере для подготовки специалистов разделительного производства.

Введение

Автоматизированная система управления технологической схемой (АСУТС) центрифужного разделительного завода предназначена для обеспечения и поддержания параметров расчетной технологической схемы (ТС) при изменяющихся внеш-

них условиях. АСУТС основана на моделировании стационарных процессов разделения. Многолетний опыт эксплуатации показал её эффективность, особенно в последние годы, когда существенно выросли требования по качеству выпускаемой продукции.