

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грейвер Т.Н., Зайцева И.Г., Косовер В.М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. – М.: Металлургия, 1977. – 296 с.
2. Yoshino K. Characteristics of conductinGpolymer as optical active element // Synth. Met. – 1989. – V. 28. – № 1-2. – P. 669–674.
3. Корчевин Н.А., Подкуйко П.А., Станкевич В.К., Дерягина Э.Н. Получение летучих органических соединений селена и теллура в опытно-промышленных условиях // Химическая промышленность. – 1998. – № 7. – С. 9–10.
4. Kasarnowsky J. Zur Kenntnis amphoterer Elemente // Z. Anorg. Allgem. Chemie. – 1923. – Bd. 128. – S. 33–44.
5. Зайцева И.Г., Грейвер Т.Н. Полиселениды натрия // Журнал прикладной химии. – 1967. – Т. 40. – № 9. – С. 1923–1927.
6. Гладышев В.П., Дубинина Л.К. Термодинамика редокс-систем в растворах полихалькогенидов // Вестник АН КазССР. – 1981. – № 1. – С. 33–37.
7. Гладышев В.П., Дубинина Л.К. Свободная энергия образования анионов полиселенидов в водных растворах // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 61. – № 2. – С. 431–433.
8. Ковалева С.В. Окислительно-восстановительные реакции с участием различных форм водорода, отрицательных ионов и гидридов р- и s-элементов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Томск: ТГУ, 2000. – 43 с.
9. Дьячкова И.Б., Ходаковский И.Л. Термодинамические равновесия в системах S-H₂O; Se-H₂O; Te-H₂O в интервале температур 25-30 °С и их геохимические интерпретации // Геохимия. – 1968. – № 11. – С. 1358–1375.
10. Muyllder J.V., Pourbaix M. Selenium // Atlas d'equilibres electrochimiques a 25 °C. – Paris: Gauthier-Villars, 1963. – P. 554–559.
11. Licht S., Forousan F. Speciation analysis of aqueous polyselenide solution // J. Electrochem. Soc. – 1995. – V. 142. – № 5. – P. 1546–1551.
12. Леблан М. Руководство по электрохимии. – М.-Л.: ГНТИ, 1931. – 328 с.

Поступила: 22.03.2010 г.

УДК 542.9:546.791(21)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ U₃O₈ ВОДОРОДОМ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

В.Л. Софронов, А.С. Буйновский, Е.В. Сидоров, А.А. Матвеев*, А.И. Рудников*, И.Ю. Русаков*, А.С. Князев**, Д.В. Новиков**

Северский технологический институт – филиал ФГБОУ «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Северск
 *ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск
 **Томский государственный университет
 E-mail: sofronov@ssti.ru

Рассмотрена возможность предварительного восстановления U₃O₈ водородом перед его фторированием. Исследована кинетика процесса восстановления в неизотермических условиях, рассчитаны кинетические параметры взаимодействия водорода с U₃O₈.

Ключевые слова:

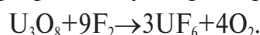
Октаоксид триурана, восстановление водородом, диоксид урана, кинетика восстановления.

Key words:

Triuranium octaoxide, reduction by hydrogen, uranium dioxide, kinetics of reduction.

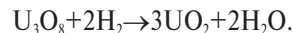
Введение

Получение гексафторида урана происходит в вертикальных проточных пламенных реакторах путем прямого фторирования октаоксида триурана элементарным фтором по суммарной реакции [1]:



Данный процесс хорошо зарекомендовал себя, является высокопроизводительным, однако, с увеличением стоимости фтора, который получают среднетемпературным электролизом расплава KF·2HF, становится значимой проблема снижения себестоимости гексафторида урана.

Одним из способов снижения затрат, связанных с применением фтора, является предварительное восстановление U₃O₈ водородом согласно реакции:



В связи с этим изучение кинетики восстановления октаоксида триурана является актуальной задачей.

Методика и техника эксперимента

Экспериментальная часть работы выполнена на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics, USA), рис. 1.

Кинетика восстановления U₃O₈ исследовалась в неизотермических условиях методом термопрограммированного восстановления. Широкое применение неизотермических методов связано с развитием экспериментальной и компьютерной техники, позволяющей обрабатывать большие массивы данных. Как показано в работе [2], метод термопрограммированного восстановления может быть

успешно применен для исследования кинетики восстановления оксидных материалов.

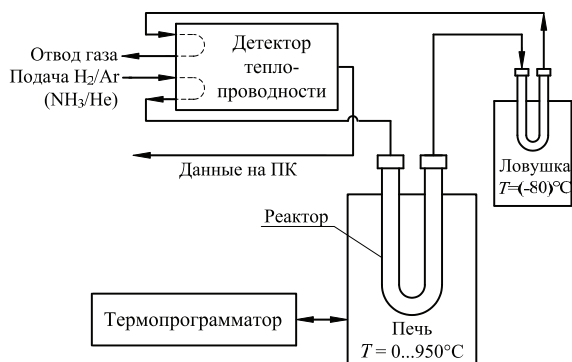


Рис. 1. Принципиальная схема прибора Chemisorb 2750

Восстановление образцов октаоксида триурана в токе газовой смеси H_2/Ar происходило с заданной линейной скоростью нагрева. Концентрация водорода в смеси составляла 10 об. %. Контроль осуществлялся детектором по теплопроводности прибора Chemisorb 2750. Чтобы образующаяся и выделяющаяся в результате реакции вода не вносила вклад в изменение теплопроводности газовой смеси, ее пары вымораживали в ловушке, охлаждаемой замороженным изопропиловым спиртом.

Для исследований использовали навески U_3O_8 массой 0,1...0,25 г, насыпной плотностью 2,7...3,1 г/см³ и удельной поверхностью 0,3...0,4 м²/г.

Для расчета кинетических параметров процесса восстановления U_3O_8 водородом был выбран метод, основанный на изменении температуры максимума при различных скоростях нагрева, впервые предложенный в работе [3]. Несмотря на большое число возможных методов расчета [4, 5], данный метод в наших условиях наиболее обоснован, поскольку процесс восстановления не является элементарным, а представляет совокупность элементарных стадий: адсорбции водорода, образования зародышей новой фазы, диффузии водорода сквозь фазу UO_2 к границе раздела U_3O_8/UO_2 , перекрытия поверхностей зародышей фазы UO_2 и уменьшения суммарной поверхности раздела реагирующих фаз. По мере протекания процесса вклад от различных элементарных стадий меняется. В то же время для проведения расчетов аппаратов является достаточным формально-кинетическое описание процесса.

Полученные результаты и их обсуждение

Для корректного проведения анализа было выбрано пять скоростей нагрева: 5; 10; 15; 20 и 25 К/мин. В результате получены значения температур, соответствующих максимальным скоростям процесса: 604,0; 656,3; 682,2; 707,1; 725,6 °С.

Для большей наглядности на рис. 2 представлены только три дифференциальные кинетические кривые восстановления U_3O_8 , соответствующие первым трем скоростям нагрева: 5; 10; 15 К/мин.

На рис. 2 на оси ординат под указанной удельной интенсивностью следует понимать интенсив-

ность сигнала детектора по теплопроводности, приведенную к единице массы образца U_3O_8 .

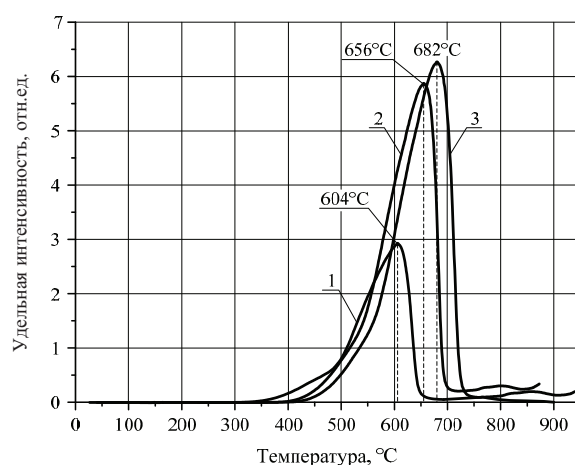


Рис. 2. Дифференциальные неізотермические кинетические кривые восстановления U_3O_8 водородом (1, 2, 3 — скорость нагрева образца 5; 10; 15 К/мин, соответственно)

Большая группа процессов, протекающих в неізотермических условиях, в том числе и восстановление оксидов металлов [4], описывается в рамках кинетического уравнения [3]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n, \quad (1)$$

где α — степень превращения, %; τ — время, с; A — предэкспоненциальный множитель, мин⁻¹; E_a — энергия активации, Дж/моль; T — термодинамическая температура, К; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); n — порядок реакции.

В момент максимальной скорости уравнение примет вид [3]:

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{d\alpha}{dT} \right] = \frac{d}{dT} \left[\frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \right] = 0. \quad (2)$$

Для реакции первого порядка ($n=1$) уравнение преобразуется [3]:

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \frac{E_a}{RT_m} + \ln \frac{E_a}{AR}, \quad (3)$$

где T_m — температура максимума скорости, К.

Энергию активации определяли по тангенсу угла наклона прямой $2 \ln T_m - \ln \beta = f(10^3/T_m)$, а предэкспоненциальный множитель — по отрезку, отсекаемому на оси ординат, рис. 3 [4].

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что все экспериментальные точки с большой точностью ложатся на прямую, что говорит о первом порядке формально-кинетического уравнения в условиях постоянной концентрации водорода. Математическая обработка методом наименьших квадратов проведена в программе Origin 8.0. Коэффициент аппроксимации составил 0,9971.

Кинетические характеристики процесса восстановления U_3O_8 водородом получили путем решения урав. (3) на ПЭВМ:

$$E_a = 81,6 \text{ кДж/моль } (\pm 7,02 \% \text{ отн.});$$

$$A = 76,77 \text{ мин}^{-1} (\pm 5,3 \% \text{ отн.}).$$

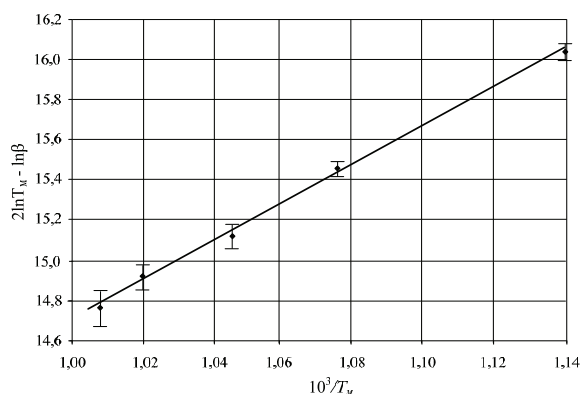


Рис. 3. Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя

Для проверки соответствия расчетных значений кинетических параметров их экспериментальным численным значениям использовали уравнение [3]:

$$\frac{E_a}{RT_m} = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \ln\left(\frac{E_a}{RT_m} \cdot \frac{1}{T_m}\right) + \ln[n(1-\alpha)^{n-1}]. \quad (4)$$

Полученное трансцендентное уравнение решили относительно T_m в программе Maple 10 с использованием кода:

```
> eqn:=ln(9822,6/(T^2)) + (9822,6/T)=ln(76,77/beta);
> solve (eqn, {x}).
```

Результаты кинетических расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты кинетических расчетов

β , К/мин	Температура максимума скорости, t_m , °С	
	Расчетная	Экспериментальная
5	605	604,0
10	655	656,3
15	684	682,2
20	707	707,1
25	725	725,6

Из приведенных данных следует, что расчетные данные с высокой точностью согласуются с экспериментальными, что говорит об адекватности выбранной кинетической и математической модели в рассматриваемой температурной области.

Образцы U_3O_8 , восстановленные в водороде при разных скоростях нагрева, подвергли химическому анализу для определения содержания в них четырех-

валентного урана, общего содержания урана и степени восстановления продукта. Результаты химического анализа образцов оксида урана представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры восстановления и составы продуктов восстановления U_3O_8 водородом

β , К/мин	$U_{\text{общ}}$, мас. %	U^{4+} , мас. %	Степень восстановления α , %	Температура максимума скорости t_m , °С	Время процесса τ , мин
5	86,67	81,71	89,33	604,0	58,6
10	86,00	78,50	83,97	656,3	29,1
15	85,60	70,24	70,18	682,2	21,6
20	85,40	67,50	65,60	707,1	16,3
25	85,29	65,60	62,43	725,6	12,5

По данным, приведенным в табл. 2, можно заключить, что с увеличением скорости нагрева образца U_3O_8 наблюдается смещение пиковых значений температур в область более высоких значений и как следствие снижение степени восстановления продукта. Тем не менее при $\beta=5; 10$ К/мин происходит достаточно полное восстановление образца U_3O_8 , содержание U^{4+} в котором после опытов увеличивалось с 32...33 до 80...90 %, что является достаточным для его дальнейшего гидрофторирования.

Выводы

Исследована кинетика восстановления U_3O_8 водородом на установке термопрограммированного восстановления. Установлено, что:

- процесс восстановления U_3O_8 водородом начинается при температурах выше 350 °С и с повышением температуры скорость его восстановления увеличивается;
- с повышением скорости нагрева образцов U_3O_8 от 5 до 25 К/мин увеличиваются температуры, при которых достигаются максимальные скорости восстановления. Так, при нагревании образцов со скоростями 5; 10; 15; 20 и 25 К/мин они составляют, соответственно, 604,0; 656,3; 682,2; 707,1 и 725,6 °С;
- энергия активации и предэкспоненциальный множитель для процесса восстановления U_3O_8 водородом в температурном диапазоне 600...725 °С составляют, соответственно, $81,6 \pm 6$ кДж/моль; $76,77 \pm 4$ мин⁻¹;
- насыпная плотность и удельная поверхность начальных и конечных продуктов, полученных после восстановления образцов оксида урана, практически не изменились.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верягин У.Д., Шишков Ю.Д., Майоров А.А. Технология урана. – М.: Атомиздат, 1964. – 397 с.
2. Григорьян Е.Г., Ниязьян О.М., Харатьян С.Л. Восстановление оксида никеля в неизотермических условиях // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – № 6. – С. 829–833.
3. Amenomija Y., Cvetanovic R.J. Application of flash-desorption method to catalyst studies ethylene-alumina system // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 67. – № 4. – P. 144–147.

4. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1981. – 61 с.
5. Скларов А.В. Реакции на поверхности катализаторов в условиях программированного нагрева // Успехи химии. – 1986. – Т. 55. – № 3. – С. 405–461.

Поступила 14.01.2010 г.