



**ГРОМОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ**

2014

**«ФТОРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В
АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»**

*Материалы всероссийской
научно-практической конференции*

ТОМСК, 2014

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**«Фторидные технологии в атомной промышленности»
«Громовские чтения - 2014»**

**Материалы всероссийской научно-практической
конференции, приуроченной к 105-летию со дня
рождения Б.В. Громова**

1 – 3 октября 2014 г.

Томск 2014

УДК 621.039:661:48(063)
ББК 31.4:35л0
Ф93

Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения – 2014: Материалы всероссийской научно-практической конференции, приуроченной к 105-летию со дня рождения Б.В. Громова (Томск, 1 – 3 октября 2014 г.) / Томский политехнический университет; Под ред. О.Б. Громов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.

ISBN 978-5-4387-0481-2

В сборнике представлены материалы Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии в атомной промышленности».

Предназначен для широкого круга специалистов, работающих в области атомной энергетики, радиохимии, химии фтора, химии редких элементов и инновационных разработок в химии урана.

УДК 621.039:661:48(063)
ББК 31.4:35л0

Авторы несут полную ответственность за достоверность информации и возможность ее публикации в открытой печати

ISBN 978-5-4387-0481-2

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ , 2014
© Коллектив авторов, 2014

Секция «Технологии оксидов и фторидов урана»

УДК 661.482; 661.682; 546.791.6'161-381

**АКТИВАЦИЯ ТВЁРДЫХ ФТОРИДОВ УРАНА И КВАРЦА И ЕЁ
ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ТВЁРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

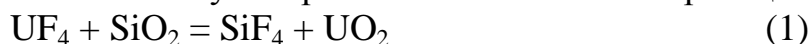
А.В. Волоснёв, В.В. Фролкина, О.Б. Громов, В.А. Середенко

E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

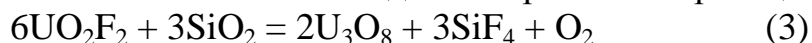
Изучено взаимодействие кристаллогидратов фторидов урана - $UF_4 \cdot 2H_2O$ и $UO_2F_2 \cdot 1,5 H_2O$, - с кварцем в атмосфере воздуха при 20 — 1100°C методами термографии и ИК-спектроскопии [1].

Реагирование $UF_4 \cdot 2H_2O$ и SiO_2 протекает в две стадии без образования жидкой фазы — последовательная дегидратация и собственно фторирование кварца. При 490°C и 560°C происходит дегидратация тетрафторида урана; термические эффекты в интервалах 666 - 692°C и 750 — 766°C соответствуют протеканию химических реакций



Обязательными условиями процесса являются равномерное распределение частиц исходных реагентов в смеси и максимальное увеличение поверхности контакта частиц. Механоактивацию исходной смеси проводили на мельнице-активаторе пружинного типа с использованием принципа «давление-сдвиг». Механоактивация исходной смеси в течение 3 – 9 мин приводит к снижению температуры процесса по реакции (1) в область 621 - 662°C и увеличивает скорость процесса приблизительно в два раза.

Аналогичные исследования были проведены в системе « $UO_2F_2 \cdot 1,5H_2O$ - SiO_2 ». При 154°C наблюдается дегидратация соли. Никаких изменений в системе при нагревании до 687°C не происходит. В ИК-спектре продукта, прокалённого при 740°C, характерно отсутствие линий поглощения уранилфторида и появление характеристических линий закиси-окиси урана большой интенсивности вследствие протекания реакции



В газовой фазе обнаружены SiF_4 и HF , присутствие последнего объясняется последствиями частичного гидролиза уранилфторида вследствие наличия атмосферной влаги. Механоактивация этой смеси приводит к аналогичным результатам, что и для смеси кварца с тетрафторидом урана.

Показано, что для интенсификации твёрдофазного взаимодействия достаточно проводить механоактивацию реагентов до получения суммарной фракции частиц размером 1 – 2 мкм в количестве не менее 25 – 30%.

Список литературы

1. Середенко В.А., Волоснёв А.В., Фролкина В.В. и др. Исследование твёрдофазных взаимодействий в системах $UF_4 - SiO_2$ и $UO_2F_2 - SiO_2$ при нагревании // Отчёт ОАО «ВНИИХТ», 2005.

УДК 661.482; 661.487.2; 004.51

**АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ
ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УРАНА В ШАХТНОЙ ПЕЧИ
ФИРМЫ «AREVA»**

А.А. Быков¹, О.Б. Громов¹, С.О. Травин¹, П.И. Михеев²

¹ E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва

ОАО «Ведущий НИИ химической технологии»

² E-mail: petr_miheev@mail.ru, Россия, г. Москва

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Одним из способов конверсии оксидов урана во фториды является обработка фтороводородом в аппаратах комбинированного типа (АКТ), представляющих собой шахтную печь с вертикальной загрузкой исходного компонента и нижней выгрузкой готового продукта с помощью горизонтального шнекового механизма. В ходе процесса использован принцип противотока газообразного HF и продвигающегося в режиме «стесненного падения» порошка или гранул UO_2 .

Хотя сама реакция с точки зрения химии довольно проста и реализуется в одностадийном технологическом процессе, до сегодняшнего дня существует большое количество ошибочных представлений и домыслов о ее формально-кинетическом описании.

Одним из таких примеров неудачного моделирования является публикация о технологии фирмы AREVA в г. Мальвези (Франция). Описанная в этой работе модель находится в серьезном противоречии не только с принятыми в формальной кинетике правилами расчета последовательных реакций, но даже и с таким незыблемым законом как второе начало термодинамики. В результате досадной арифметической ошибки в работе неправильно рассчитана энтальпия реакции, из-за чего возникают ошибочные представления о равновесной температуре (т.е. при которой $\Delta G^\circ = 0$ и процесс идет обратимо); приводятся «модельные расчеты» соответствующие саморазогреву реакционной смеси до

теоретически недостижимых температур, при которых реакция должна протекать в обратном, т.е. эндотермическом направлении.

Нельзя рассматривать как удачную и попытку применения «закона сложения кинетических сопротивлений» для цепочки из более чем двух превращений, описываемых достаточно сложными уравнениями (во всяком случае – не первого порядка). Фактически речь идет не о законе, а о простейшем эмпирическом правиле, применимом к последовательности из двух стадий, каждая из которых элементарна и соответствует уравнению первого порядка в законе действующих масс.

Откровенно неправильным является использование вблизи состояния равновесия выражений для скоростей прямой и обратной реакций, в которые входят значения свободных поверхностей для твердого конечного продукта и непрореагировавшего исходного вещества. Приравнивая их для состояния равновесия, недолго получить выражение для равновесного состава смеси, в которое входят количества твердых реагентов, хотя на уровне учебников термодинамики известно, что для гетерогенных равновесий концентрации всех твердых веществ принимаются равными единице.

В то же время, нельзя не согласиться с использованной авторами работы «моделью сжимающегося ядра», согласно которой скорость превращения лимитируется не кинетическими, а диффузионными факторами, т.е. транспортом газообразного HF через зольную «шубу» UF₄ к непрореагировавшей сердцевине из UO₂. Важно, однако, подчеркнуть, что процесс встречной диффузии паров воды, образующихся в качестве газообразного продукта реакции, интереса не представляет, поскольку даже в предположении отсутствия отвода продуктов скорость обратной реакции пренебрежимо мала и во всем практически реализуемом температурном диапазоне (т.е. до 450 °C-500 °C) равновесие полностью сдвинуто вправо и реакция необратима.

Как показывает сравнение с точным расчетом, слабо влияющих на точность, уравнение одномерной диффузии оказывается разрешимым в квадратурах и дает (в неявном виде) зависимость степени превращения процесса ξ от вертикальной координаты вдоль колонны в виде:

$$z = \frac{b}{a^2} \left\{ \ln \left(\frac{(\xi - a)^2}{\xi^2 + a\xi + a^2} \right) - 2\sqrt{3} \operatorname{arctg} \left(\frac{2\xi + a}{a\sqrt{3}} \right) \right\} + z_0,$$

где параметры a , b и z_0 рассчитываются из начальных условий и характеристик реагентов.

Список литературы

1. В. Dussoubsa, J. Jourdeb, F. Patissona et al. // Chemical Engineering Science. 2003. v. 58. p. 2617.

УДК 66.0 : 546.791

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УРАНА

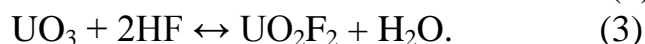
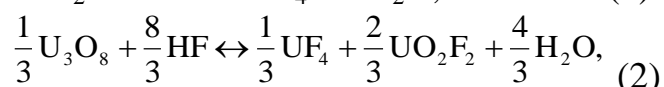
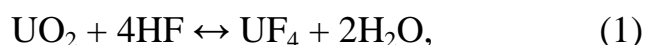
М.Е. Калаев, В.Л. Софронов, А.А. Галата, Е.А. Кириллов

e-mail: VLSofronov@mephi.ru, Россия, г. Северск,

Северский технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(СТИ НИЯУ МИФИ)

Термодинамический анализ позволяет установить принципиальную возможность протекания химических процессов, направление и глубину их протекания в рассматриваемых условиях, а также, в случае обратимых процессов, рассчитать равновесные составы компонентов реакций.

Процессы гидрофторирования диоксида, октаоксида и триоксида урана безводным фтороводородом (БФВ) можно выразить следующими уравнениями:



Энергию Гиббса и константу равновесия для этих реакций при различных температурах рассчитывали по уравнению Темкина-Шварцмана на ПЭВМ. Термодинамический расчет равновесного состава компонентов реакций (1 – 3) проводили с помощью программного комплекса «АСТРА 4» для процессов гидрофторирования оксидов урана со стехиометрическим содержанием БФВ, 25 %-ным его избытком и недостатком. Расчеты выполнили в интервале температур 300 – 800 К.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

1) гидрофторирование оксидов урана БФВ возможно в интервале температур 25 – 375 °С, однако, реакции гидрофторирования оксидов урана являются обратимыми, причем с повышением температуры термодинамическая вероятность протекания обратных реакций увеличивается;

2) с увеличением числа атомов кислорода, приходящихся на 1 атом урана, термодинамическая вероятность процесса гидрофторирования увеличивается при температурах до 314 °С, а далее наблюдается обратная зависимость;

3) при температурах 407, 369 и 358 °С энергии Гиббса и константы равновесия для процессов гидрофторирования UO_2 , U_3O_8 и UO_3 становятся равными нулю и единице, поэтому данные реакции носят обратимый

характер и для более полного использования фтороводорода процесс, по-видимому, необходимо вести при пониженных температурах 250 – 350 °С;

4) в случае стехиометрического содержания БФВ наибольшее количество воды выделяется по реакции (1), наименьшее – по реакции (3), что согласуется с уравнениями реакций (1 – 3);

5) в случае стехиометрического содержания БФВ содержание продуктов по реакции (3) уменьшается при температурах выше 325 °С, то есть равновесие смещается в сторону образования UO_3 , причем при температуре выше 325 °С наблюдается образование U_3O_8 .

В докладе будут более подробно рассмотрены равновесные составы компонентов реакций (1 – 3), приведены зависимости содержания компонентов исходной смеси от температуры для данных реакций, а также сформулированы соответствующие выводы и даны рекомендации для проведения процесса гидрофторирования оксидов урана в производственных условиях.

УДК 661.482; 661.487

ИНЖЕНЕРНЫЕ СООБРАЖЕНИЯ ПО ОРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ОЖИЖЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

С.О. Травин, О.Б. Громов

E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

Известно ровно три способа выделения UF_6 после фторирования из газовой фазы: вымораживание (десублимация) в виде твердого вещества; конденсация под давлением в виде жидкости; абсорбция инертными растворителями. В настоящее время считают, что наиболее перспективным и производительным способом является использование высокоэффективного технологического оборудования типа горизонтальных установок ДП (десублимация – перелив) на основе аппарата 48У, разработанный Уральским отделением ОАО ЦПТИ.

На стадии вымораживания UF_6 осаждается на холодных поверхностях в виде твердого продукта. После заполнения всех охлаждаемых полостей проводят операцию плавки под давлением (в заглушенном аппарате), а затем выпуск расплавленного UF_6 . На стадии ожижения необходимо нагревание выше тройной точки на диаграмме состояния. Для чистого UF_6 достаточно 1,5 атм (при 64°С), а для смесей с меньшей мольной долей требуются более высокие температура и давление: до 80—90°С и 3—4 атм. Недостатки описанного способа: периодичность работы, длительность цикла, непроизводительные затраты времени на вспомогательные операции.

Казалось бы, это нетрудные операции, однако здесь возникают осложнения: газ обладает плохой теплопроводностью; осаждающийся «иной» еще больше снижает теплообмен. Несмотря на то, что технологии уже больше 50 лет до сих пор остается простор для оптимизации. Учитывая высокую плотность твердого UF_6 (5 г/см³) и заметно меньшую плотность жидкости целесообразно:

1) Убрать нижний ряд труб теплообменника, для увеличения свободного объема установки для приема жидкости (при полной нагрузке нижний ряд труб окажется в жидком продукте).

2) Обеспечить крепеж консольных участков теплообменника, поскольку нагрузка на него исчисляется тоннами при рычаге несколько метров.

3) Поменять местами вход/выход газа (аналогично установке в Окридже) или направление потока теплоносителя – для обеспечения эффективного противотока.

4) Учитывая коррозионные свойства ГФУ выполнять теплообменник из медных труб и пластин (медь наиболее инертна в атмосфере фторпроизводных урана [1]).

Список литературы

1. Громов Б.В. «Введение в химическую технологию урана», Атомиздат, 1978, стр.279-280

УДК 621.039:621.762.21

ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЗАДАЧ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Б.М. Кербель, Л.М. Кацнельсон

e-mail: BMKerbel@terphi.ru, Россия, г. Северск, Томской обл.

Северский технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (СТИ НИЯУ МИФИ)

По результатам исследований недавно разработанной технологии непрерывного твердофазного синтеза (НС) наноструктурных порошков оксидных материалов [1] (в т.ч. и в рамках Государственного контракта от 04.07.2012 №Н.46.44.90.12.1148, Заказчик Госкорпорация «Росатом»), было показано, что формирование наноструктурных порошков искомого материала осуществляется непосредственно в процессе синтеза, т.е. в рамках одного технологического процесса. При этом оптимизация

гранулометрического состава наноструктурных порошков относительно решаемой задачи общего или специального назначения регулируется температурно-временными характеристиками НС, что позволяет существенно влиять на качество решаемой задачи.

Практически синтез наноструктурных порошков осуществляется на установке непрерывного твердофазного синтеза, техническое задание на изготовление которой было разработано при выполнении госконтракта. Технология и установка НС аналогов в мировой практике не имеют. В этой связи особый интерес представляет их использование на заключительных этапах производства оксидов/фторидов урана, что позволит в первую очередь решить задачу оптимизации гранулометрический состав искомого продукта относительно целей его дальнейшего использования.

Так, например, оптимизация гранулометрического состава оксида урана для производства ядерного топлива, позволит решить проблему оптимального давления формования топливных элементов, существенно снизив при этом вероятность развития анизотропии спекания и как следствие возможность их спекания в размер. Ясно, что для производства элементов ядерного топлива спекание в размер более предпочтительно, т.к. их механическая обработка не решает проблемы внутренних дефектов, вызванных возможной анизотропией спекания.

Список литературы

1. Кацнельсон Л.М, Кербель Б.М. //Цветные металлы. 2012. № 1. С. 70 – 78.

УДК 66.0 : 546.791

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА
ВОССТАНОВЛЕНИЯ U_3O_8**

В.Л. Софронов, Е.В. Сидоров, А.А. Галата

e-mail: VLSofronov@mephi.ru, Россия, г. Северск,

Северский технологический институт – филиал федерального
государственного автономного образовательного учреждения высшего
профессионального образования «Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ»
(СТИ НИЯУ МИФИ)

При гидрофторировании U_3O_8 максимальное содержание фтора в полупродукте не превышает 16 – 17 %. Для увеличения содержания фтора в гидрофторированном полупродукте необходимо в оксидах урана увеличить содержание $U(4+)$, что достигается восстановлением. В связи с этим нами была исследована кинетика процесса восстановления октаоксида триурана.

Исследования кинетики восстановления U_3O_8 водородом осуществляли в неизотермических условиях методами термопрограммированного восстановления (ТПВ) на приборе Chemisorb 2750 и термогравиметрии на дериватографе NETZSCH STA 409.

Для расчета кинетических параметров процесса восстановления U_3O_8 по первому методу был выбран способ, основанный на измерении температуры максимума при различных скоростях нагрева, предложенный Аменомией и Цветановичем.

На дифференциальных кинетических кривых восстановления образца U_3O_8 , полученных методом ТПВ, можно наблюдать лишь температуры, соответствующие максимальным скоростям процесса восстановления, отслеживать тепловые эффекты реакций и удаление воды не представлялось возможным, так как пары воды вымораживались в ловушке прибора и выходные кинетические кривые сглаживались.

Рассматривая совместно кинетическую кривую восстановления U_3O_8 , полученную методом ТПВ и кривые, полученные методом дериватографии, можно увидеть, что экспериментальные данные двух методов хорошо согласуются как между собой, так и с механизмом восстановления U_3O_8 , приведенным в литературе.

Водород – взрыво- и пожароопасен, поэтому мы исследовали процесс восстановления октаоксида триурана с помощью термогравиметрии и масс-спектрометрии.

Проведенные исследования процесса восстановления U_3O_8 аммиаком и водородом показали, что

- восстановление осуществляется непосредственно аммиаком, а не водородом или азотно-водородной смесью, образующимися в результате разложения аммиака;
- разложение аммиака наблюдается при температуре 700 °С и только при наличии катализатора UO_2 ;
- полное восстановление U_3O_8 до UO_2 как аммиаком, так и водородом проходит в интервале температур 550 – 650 °С;
- реакция восстановления U_3O_8 до UO_2 протекает быстрее при использовании аммиака, чем водорода при одном и том же парциальном давлении газа-восстановителя;
- конечная потеря массы образца, полученная в токе водорода составила 3,80 %, в аммиаке - 3,41 % против теоретической потери массы, соответствующей полному восстановлению U_3O_8 до UO_2 (3,8 %) . Однако изотермический эксперимент показал, что в среде аммиака восстановление U_3O_8 можно проводить при более низкой температуре - 510 °С.

УДК 66.0 : 546.791

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА
ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УРАНА**

В.Л. Софронов, А.С. Буйновский, А.А. Галата, М.Е. Калаев

e-mail: VLSofronov@merphi.ru, Россия, г. Северск,

Северский технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(СТИ НИЯУ МИФИ)

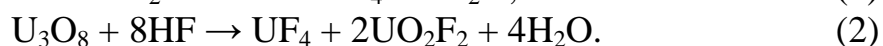
В настоящее время все больше внимания уделяется разработке неводных методов переработки оксидов урана до гексафторида. При этом огромное значение уделяется процессу получения тетрафторида урана.

В США и Англии гексафторид получают по классической схеме: восстановление высших оксидов до диоксида, обработка диоксида фтороводородом до тетрафторида и фторирование тетрафторида элементарным фтором с получением гексафторида урана.

Также возможно получение гексафторида урана путем прямого фторирования октаоксида триурана элементарным фтором. Существует возможность удешевления процесса путем обработки смешанного оксида урана фтороводородом. Получаемая смесь тетрафторида и уранил-фторида затем направляется на фторирование.

Кроме того возможно получение гексафторида урана гидрофторированием диоксида урана безводным фтороводородом (БФВ) и последующим фторированием UF_4 фтором. В этом случае достигается максимальная экономия газообразного фтора.

В связи с этим нами была исследована кинетика процессов гидрофторирования диоксида урана и октаоксида триурана. Эти процессы выражаются реакциями (1 – 2):



Для проведения исследований были выбраны несколько образцов UO_2 и U_3O_8 с различными значениями кислородного коэффициента. В качестве фторирующего агента – БФВ. Исследования осуществляли в неизотермических условиях на дериватографе. Содержание БФВ в экспериментах поддерживали постоянным, изменяли температуру проведения процесса.

Процессы гидрофторирования оксидов урана относятся к гетерогенным, протекающим по типу $T + \Gamma \rightarrow T$, где взаимодействие может быть представлено, как стадии начального превращения, транспорта и образования конечного продукта.

Эти основные стадии могут быть разделены на подобласти в зависимости от того, какое явление (стадия) конкретно будет лимитирующим. Каждой стадии соответствует определенная математическая модель, и выбор модели, адекватно описывающей данный процесс, представляет наибольшую трудность, поэтому обработку экспериментальных данных проводили с использованием уравнений сокращающихся поверхностей и уравнения Ерофеева (кинетическая область), уравнения Кранка-Гинстлинга-Броунштейна (внешнекинетическая область), уравнения Яндера (диффузионная область) и антиЯндера.

При обработке экспериментальных данных выбрали кинетическую модель, наиболее адекватно описывающую процессы гидрофторирования оксидов урана – уравнение Яндера. Были определены характер процесса реагирования и основные кинетические параметры процесса: энергия активации, предэкспоненциальный множитель, константа скорости. Найденные значения энергии активации для оксидов урана позволяют сделать вывод о диффузионном лимитировании процесса реагирования.

УДК 661.487

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СНИЖЕНИЯ
НЕИСПАРЁННОГО ОСТАТКА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА В
БАЛЛОНАХ 1 М³ НА ОАО «МСЗ»**

¹*Жиганин А.В., Фомин С.А., Орлов Д.С., Покидов А.И.*

²*Иванов А.В., Сергеев Г.С., Громов О.Б., Холин В.Ф.*

¹ E-mail: info@msz.ru, Россия, г. Электросталь Московской обл.

ОАО «Машиностроительный завод»

(ОАО «МСЗ»)

² E-mail: info@vniiht.ru, Россия, г. Москва

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической
технологии»

(ОАО «ВНИИХТ»)

Количество оставшегося газообразного гексафторида урана и десублимирующегося на внутренней поверхности при охлаждении баллона, как показывают расчеты, колеблется от 6 до 12 кг, что и подтверждается средней величиной нелетучих остатков в баллонах с низкообогащённым гексафторидом урана по данным предприятий отрасли. Задача снижения остатков в баллонах 1 м³ сводится к максимальному удалению газообразного гексафторида урана после испарения основной массы его из баллонов, и обязательно из неостывших баллонов, пока гексафторид урана находится в газовой фазе.

В процессе исследований проведено научно-техническое обоснование способа удаления газообразного гексафторида урана из ёмкостей 1 м³ после их опорожнения в коллектор питания реакторов «Сатурн». Разработана и внедрена в производство схема автоматического управления подачи и нагрева азота, направляемого в баллон.

Способ многократного наполнения нагретым азотом баллона и последующей откачки смеси в коллектор аппаратов «Сатурн» внедрён в промышленное производство.

УДК 661.482; 661.487.2; 004.51

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ
ПОТОКОВ РЕАГЕНТОВ ПО ГАБАРИТАМ АППАРАТА ТИПА АКТ
ПРИ ГИДРОФТОРИРОВАНИИ UO₂**

*П.И. Михеев¹, О.Б. Громов², А.В. Волоснев², А.А. Быков², Н.В. Ковальчук²,
А.А. Галата³, С.А. Котов³, А.П. Мурлышев³, Ю.Е. Пешкичев³,
К.А. Ледовских³*

¹ E-mail: petr_miheev@mail.ru, Россия, Москва

Московский государственный технический университет им.Н.Э. Баумана

² E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, Москва

ОАО «Ведущий НИИ химической технологии»

³ E-mail: shk@seversk.tomsknet.ru, Россия, Северск Томской обл. ОАО
«Сибирский химический комбинат»

Одним из основных прекурсоров получения гексафторида урана в современных условиях является тетрафторид урана [1]. В рамках оптимизации технологии производства UF₄ с использованием гидрофторирования было выполнено математическое моделирование процесса гидрофторирования UO₂ в вертикальной части аппарата комбинированного типа (установка М-2463), в частности, изучено распределение потоков основных реагирующих веществ по габаритам аппарата.

Для выполнения расчетов и визуализации результатов использовали программный комплекс ANSYS. Были получены расчетные распределения количеств HF и UO₂ по высоте и сечениям реактора. Исследованы скорости потоков веществ, которые позволяют оценить пылеунос из аппарата. За нулевую скорость газа принята величина относительной скорости газа в присутствии постоянно движущейся ему навстречу твердой фазы. Максимальная скорость газа наблюдается на периферии реактора, что обусловлено пристеночным эффектом. Практически нулевая скорость HF наблюдается в средней зоне реактора, в которой происходит интенсивное взаимодействие HF и UO₂ с исчерпанием основного количества HF. В то же время, в осевом пространстве реактора скорость газа отлична от нуля,

что можно объяснить недостаточным нагревом этой области и низкой степенью реагирования. За счёт пристеночного эффекта HF фактически достигает верхних областей реактора и одновременно обеспечивает наличие небольшого количества фторагента в массе поступающего свежего UO_2 . Кроме того, так как основная реакция гидрофторирования протекает с двукратным уменьшением объёма газовых компонентов, то по мере исчерпания HF давление в верхней части реактора снижается, что является движущей силой газового потока к перемещению с целью выравнивания давления по всему объёму системы.

Вынос пылевой фракции обуславливается неравномерностью температурного поля в аппарате, которое приводит к появлению каналов с меньшим гидравлическим сопротивлением встречному потоку и увеличению его скорости, что, в конечном счёте, увеличивает диффузионное перемешивание веществ системы, уменьшает размеры твёрдых частиц и, как следствие, ведёт к дополнительному уносу веществ. Путём сравнения вариантов расчёта с различными исходными характеристиками можно определить оптимальный вариант параметров, при котором градиенты скоростей потока будут минимальные, что приведёт к уменьшению уноса пылевидной фракции из аппарата.

Полученные данные о сложном характере осуществления гидрофторирования в аппаратах АКТ находят подтверждение в работах зарубежных исследователей.

Список литературы

1. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. - М.:Атомиздат, 1978.

УДК 546.791.6'161-381

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГЕКСАФТОРИДА
НИЗКООБОГАЩЕННОГО УРАНА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ
ХРАНЕНИИ**

*О.Б. Громов¹, А.В. Волоснев¹, А.А. Быков¹, Д.М. Яковлев²
Р.Л. Мазур³, А.В. Сизайло³, Ю.Б. Торгунаков³, С.Н. Герасимов³,
В.В. Ключников³*

¹ E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва,
Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский
институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

² E-mail: DMYakovlev@rosatom.ru, Россия, г. Москва
Управление ядерных материалов ГК «Росатом»

³ E-mail: mazur1@sibmail.com, Россия, г. Северск
Открытое акционерное общество «Сибирский химический комбинат»

Объектом исследования являлось изучение характеристик гексафторида урана с обогащением до 5 % по изотопу ^{235}U , хранящегося в течение длительного времени. Целями работы являлось изучение состава UF_6 , подтверждение стабильности его основных свойств и развитие тенденций среды внутри баллона вследствие радиоактивности хранящегося материала, а также прогнозная оценка реального допустимого срока хранения продукта без перетаривания на складе Государственного запаса.

В ходе работы с применением различных методов физико-химических исследований произведены измерения γ -активности с регистрацией спектра излучающих нуклидов и давления газов в емкостях хранения, осуществлен анализ газовой фазы над UF_6 и нелетучего остатка с определением степени гидролиза и степени радиолиза UF_6 , а также оценки коррозии материала емкостей хранения.

В результате проведенных работ установлено соответствие состава низкообогащенного UF_6 в емкостях согласно требованиям нормативных документов [1]. Суммарная активность гамма-излучающих продуктов деления урана имеет тенденцию к снижению в течение срока хранения. Присутствие в газовой фазе над UF_6 элементного фтора (до 28 об. %) и детектирование в γ -спектрах массы продукта ^{22}Na свидетельствует о явлении радиолиза UF_6 , степень которого составляет 0,009 масс. % в год. Анализ нелетучего остатка в емкостях также указывает на преимущественное превалирование процесса радиолиза, но и возможность протекания в незначительной степени ($\sim 0,001$ масс. % в год) процесса гидролиза UF_6 [2].

Показано, что за период хранения гексафторида урана, равный 10 — 12 лет, состав продукта допустимо стабильный и соответствует

нормативам. Однако, тенденция образования и накопления газовой фазы над продуктом за счёт радиолиза, а также нормативными требованиями к таре, не позволяют рекомендовать хранить гексафторид урана более 20 лет. Таким образом, гарантийный срок хранения низкообогащённого гексафторида урана должен составлять 5 лет, а допустимый срок хранения продукта может составлять 20 лет, по истечении которого необходимо проведение мероприятий по освидетельствованию емкостей путем контроля давления и перетариванию.

Список литературы

1. ТУ 95.466-2007.
2. Громов О.Б., Волоснёв А.В., Быков А.А. и др. Отчёт ТИ-663/ТИ-669, М.: ОАО «ВНИИХТ», 2013.

УДК 546.791

**МНОГОЦЕЛЕВАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ И
ЭКОНОМИЧЕСКИ РЕНТАБЕЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ЦЕННЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ
ОБЕДНЕННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА**

Е.Л. Атаханова, В.Т. Орехов

e-mail: lab-d-4@vniiht.ru, Россия, г. Москва,

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

С 1985 по 1995 год ОАО «ВНИИХТ» и ОАО «КЧХК» разработана и успешно работала промышленная многоцелевая экологически безопасная и экономически рентабельная технология конверсии ОГФУ с получением UF_4 и хладона-112. Получаемый из X-112 хладон-113 реализовался как эффективный растворитель и для получения различных полимеров [1, 2].

Принятие в 1987 году СССР (Россией) условий Монреальского протокола (МП), обязывало постепенно сократить производство и потребление как растворителя озоноразрушающего X-113.

В 1992-2000 годах ОАО «ВНИИХТ» и ОАО «КЧХК» разработана и успешно опробована в опытно-промышленном масштабе технология конверсии ОГФУ с получением UF_4 и озоносберегающего X-122а, рекомендуемого для частичной замены X-113 как растворителя [2]. В пилотном и лабораторном масштабах синтезированы озоносберегающий X-132с и озонобезопасные хладоны-125, -134а, -143а, -116, -218 [2].

Возможность реализации хладонов в настоящее время: X-122а в качестве растворителя; X-113 для получения фтор - олигомеров, полимеров и каучуков [1]; X-134а, а также новые классы фторсодержащих соединений типа НФО для холодильного оборудования.

Из UF_4 возможно получение $U_{мет}$ для тактического оружия.

С 2000-х годов по настоящее время специалистами ОАО «ВНИИХТ» разрабатываются методы конверсии UF_4 до UO_x с получением: SiF_4 для травления, а также для получения ПК и МК; BF_3 для разделения изотопов ^{10}B и ^{11}B , в счетчиках быстрых нейтронов, а также в качестве катализатора в органическом синтезе; GeF_4 для полупроводниковой техники.

UF_6 как фторирующий агент имеет ряд преимуществ перед F_2 и HF , применяемыми в традиционных производствах фторсодержащих веществ.

УДК 661.482; 661.487.2; 004.51

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО БАЛАНСА АППАРАТА ТИПА АКТ ПРИ ГИДРОФТОРИРОВАНИИ ДИОКСИДА УРАНА

П.И. Михеев¹,

О.Б. Громов², А.В. Волоснев², А.А. Быков², Н.В. Ковальчук²,

А.С. Козырев³, А.А. Галата³, С.А. Котов³, А.И. Рудников³,

К.А. Ледовских³

¹ E-mail: petr_miheev@mail.ru, Россия, Москва

Московский государственный технический университет им.Н.Э. Баумана

² E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, Москва

ОАО «Ведущий НИИ химической технологии»

³ E-mail: shk@seversk.tomsknet.ru, Россия, Северск Томской обл.

ОАО «Сибирский химический комбинат»

Одним из основных прекурсоров получения гексафторида урана в современных условиях является тетрафторид урана [1]. В рамках оптимизации технологии производства UF_4 с использованием гидрофторирования было выполнено математическое моделирование процесса гидрофторирования UO_2 в вертикальной части аппарата комбинированного типа (установка М-2463), в частности, изучено распределение потоков основных реагирующих веществ по габаритам аппарата. Для выполнения расчетов и визуализации результатов использовали программный комплекс ANSYS [2]. Основу уравнений математического описания ХТП составляют в том числе уравнения теплового баланса, записанные с учетом гидродинамических закономерностей их движения.

Для выполнения расчетов и визуализации результатов использовали программный комплекс «ANSYS». С помощью этого инструмента был выполнен тепловой анализ с учётом тепловыделения экзотермической реакции, кинетики, концентрационных характеристик газообразных и твёрдых веществ, образующих данную систему, для следующих задач: стационарная теплопроводность; неустановившийся температурный

режим; расчёт температурных напряжений. В таблице представлены расчётные температуры по зонам нагревания реактора.

Как следует из данных, приведённых в таблице, температурное поле практически одинаково лишь в зоне II, но оно явно недостаточно для протекания реакции гидрофторирования. В двух других зонах температурное поле существенно неоднородно, особенно в зоне IV, что будет накладывать негативные последствия на процесс гидрофторирования диоксида урана на предмет получения качественного продукта. Из полученных результатов теплового расчёта реактора гидрофторирования было установлено, что теплоизоляция аппарата накладывается значительное влияние на осуществление оптимального течения процесса гидрофторирования.

Расчётные температуры по зонам нагревания реактора

№ зоны (снизу-вверх)	Область зоны (снизу-вверх)	Средняя температура, °С	
		по оси	стенка
II	вход	67	67
	середина	92	92
	выход	150	167
III	вход	167	167
	середина	430	450
	выход	306	400
IV	вход	306	400
	середина	250	420
	выход	115	67

Таким образом, первоочередная задача модернизации аппарата гидрофторирования состоит в разработке оптимальной конструкции теплоизолирующего кожуха аппарата, препятствующего потерям тепла от нагревателей в окружающую среду. Всё тепло от нагревателей необходимо направлять в реакционные зоны гидрофторатора. В этом случае нагрев реакционных зон аппарата будет происходить равномерно по высоте каждой зоны с заданными температурными параметрами. При этом режимы работы нагревателей задаются в соответствии с оптимальными тепловыми расчетами модернизированного реактора. Только после достижения результата по оптимальной конструкции теплоизоляции реактора можно обсуждать варианты допустимых режимов гидрофторирования оксидов урана, независимо от того будет ли это диоксид урана, закись-окись урана или иные продукты.

Список литературы

1. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. - М.: Атомиздат, 1978.

УДК 546.791.6'161; 546.171.1; 546.11-123

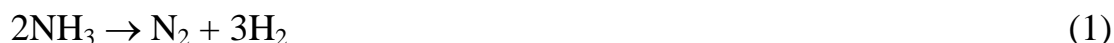
О ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА АММИАКОМ

А.А. Быков, О.Б. Громов

E-mail: gromov@vniit.ru, Россия, г. Москва

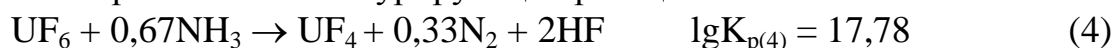
Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Аммиак используют при восстановлении UF_6 , полагая, что восстановительным агентом служит выделяющийся водород, в т.ч. атомарный, при разложении аммиака при повышенных температурах [1-5]. Термодинамические расчёты же показывают, что для получения атомарного водорода из NH_3 по реакции требуется температура не менее 4000К, а разложение NH_3 при температуре 1073К (800°C) протекает лишь по реакции:



При температурах до 800°C фактическим восстановителем U(VI) до U(IV) является собственно NH_3 , точнее, аммиачный азот N^{3-} , а в случае разложения NH_3 по реакции (1) восстановителями урана будут являться как водород, так и остаточный аммиак.

По значениями энергии Гиббса ΔG°_T при $T = 1100K$ определяем константы равновесия конкурирующих реакций:



Так как $K_{p(4)} \gg K_{p(5)}$, UF_6 будет в первую очередь вступать в реакцию с NH_3 , не дожидаясь его разложения по реакции (3). Таким образом, ролью реакции (3), а вместе с тем и образованием H_2 по этой реакции с последующим его взаимодействием, как полагали ранее, с UF_6 по реакции (6), фактически можно пренебречь.

Термодинамически рассматривается механизм процесса взаимодействия гексафторида UF_6 с NH_3 . Пламенные процессы осуществимы, согласно [6], при температуре не ниже 1200К.

В данной системе в продуктах будут присутствовать исключительно газообразные соединения и твёрдый UF_4 . Суммарная реакция с учётом смещения равновесия при температуре выше 1000К относительно 1 моля UF_6 :



Для реакции взаимодействия UF_6 и NH_3 можно записать:

$$T_{\text{кал}} = T_{\text{теор}} \cong T_{\text{практ}} \cong 0 \text{ К} \quad (6)$$

Из тождества (6) следует, что из зоны реакции (5) необходимо отводить всё тепло, так как выделяемое тепло будет интенсифицировать реакцию и процесс будет идти с возрастающей скоростью. Кроме того, процесс восстановления урана(VI) аммиаком в отличие восстановления UF_6 водородом процесс изохорный и протекает с изменением объёма. По правилу Ле-Шателье, реакция будет тем интенсивней, чем будет меньше давление в аппарате фиксированного объёма.

Список литературы

1. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. - М.: Атомиздат, 1978.
2. Раков Э.Г., Мельниченко Е.И. Успехи химии. 1984. т. 53. № 9. с. 1463.
3. Данилов С.В., Овчаров А.В., Маширев В.П. и др. «Конверсионные технологии предприятий группы AREVA в Malvesi и Pierrelatte». Отчёт ООО «IBR». - М.: Изд. IBR, 2012.
4. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Зайцев В.А. // Атомная энергия. т. 6. с. 530. 1960.
5. Косынкин В.Д. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва: ОАО «ВНИИХТ», 1964.
6. Грунский А.В. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2002.

УДК 546.791, 62-93

СИСТЕМА СТАБИЛИЗАЦИИ ПОТОКА ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ КАСКАДА КОЛОНН С ЧАСТОТНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ НАСОСАМИ.

К.А. Иванов, А.Г. Горюнов

ОАО Сибирский химический комбинат 636000, г.Северск Томской области, ул.Курчатова, 1, e-mail:shk@seversk.tomsknet.ru

Существующая система стабилизации потока органической фазы установки по переработке концентратов природного и регенерированного урана на РХЗ ОАО «СХК» включает четыре буферные емкости (БН) и установленные в них погружные центробежные насосы. Управление расходами осуществляется путем изменения напора на выходе насосов. Для этого используются регулирующие вентили и исполнительные механизмы постоянной скорости (ИМ). При работе системы необходимо обеспечивать заданные пределы уровней в БН, не допускать аварийного отключения насосов при холостом ходе и при этом обеспечивать стабильность потока органической фазы.

Исходная система автоматического управления (САУ) осуществляет управление уровнем жидкости в БН как система демпфирующая входной расход с коррекцией уровня. Поскольку регулирование потока жидкости происходит открытием и закрытием вентиля посредством ИМ, в то время как электродвигатель постоянно вращает вал насоса с номинальной частотой. В этом случае насос не обеспечивает приемлемого КПД и снижается срок его службы, в результате этого эксплуатации таких систем приводит к дополнительным затратам на обслуживание.

Цель исследований – разработка системы автоматического управления, обеспечивающей эффективное демпфирование потока органической фазы каскада экстракционных колонн.

Для решения указанной выше проблемы разработана и предложена САУ БН. В этой системе управление расходом производится посредством насоса, управляемого частотным преобразователем. Предлагается изменять поток органической фазы посредством изменения частоты вращения асинхронного двигателя, а положение регулирующего вентиля - корректировать автоматически в случае ограничения на изменения частоты вращения асинхронного двигателя. В результате САУ БН представляет собой двухконтурную систему управления.

Предложенная САУ БН успешно испытана на устойчивость и нечувствительность к изменению параметров объекта управления на компьютерной модели. Кроме того, система успешно испытана на радиохимическом заводе ОАО «СХК».

Промышленные испытания показали 10-кратное снижение низкочастотных колебаний расхода органической фазы по сравнению со штатной системой. Снижение частоты вращения вала электродвигателя насоса в 3 раза и энергопотребления в 10 раз позволяет судить о возможности существенного продления срока службы насосов при таком управлении.

УДК 661.487

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТУРЫ ДЛЯ
ИСПАРЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА НИЗКИХ СТЕПЕНЕЙ
ОБОГАЩЕНИЯ ИЗ ТВЁРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ В ПРОИЗВОДСТВЕ
ПОРОШКА ДИОКСИДА УРАНА КЕРАМИЧЕСКОГО СОРТА НА
ОАО «МСЗ»**

¹Жиганин А.В., Фомин С.А., Орлов Д.С., Покидов А.И.

²Иванов А.В., Сергеев Г.С., Громов О.Б., Холин В.Ф

¹ E-mail: info@msz.ru, Россия, г. Электросталь Московской обл.

ОАО «Машиностроительный завод» (ОАО «МСЗ»)

² E-mail: info@vniiht.ru, Россия, г. Москва

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической
технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Совершенствование технологии испарения гексафторида урана из твердой и жидкой фаз проводили в цехе № 48 ОАО «МСЗ» на установках «УХИ» (установка химического испарения) и «СК» (установка сухой конверсии) в период 2003 - 2014 гг.

Основной целью работ являлось повышение производительности технологического процесса испарения UF_6 как из твердой, так и из жидкой фаз с равномерным стабильным питанием реакторов конверсии при возрастании объема переработки UF_6 .

Кроме того, решали следующие задачи:

- существенное снижение неиспаренного остатка UF_6 в баллонах после их опорожнения;
- снижение энергопотребления на единицу испарения при стабильно высоком качестве получаемых порошков диоксида и полной безопасности технологии испарения.

Научно-технический анализ процесса испарения UF_6 из твердой и жидкой фаз, учитывающий специфические свойства UF_6 и закономерности тепло- и массо- переноса, диктовали необходимость принципиально нового подхода к поставленным задачам с изменением теплоподвода для обеспечения тепло- и массопереноса в процессе испарения.

За период исследований были выполнены следующие работы:

- произведено научно-техническое обоснование способа испарения UF_6 из баллонов 1 м³ с импульсной подачей азота внутрь баллона для последующей конверсии гексафторида урана в газопламенных аппаратах «Сатурн»;
- разработана и внедрена в производство автоматическая схема управления нагрева и подачи азота в баллон;
- разработан метод повторного использования подаваемого азота в соседнем, рядом стоящем баллоне с гексафторидом урана;

- предложено и осуществлено на практике использование донных нагревателей различной мощности для баллонов 1 м³;
- научно обоснован метод практически полного удаления из баллонов неиспарённого остатка UF₆ путём попеременной импульсной подачи азота в баллон после завершения испарения из него UF₆ до давления 130-150 кПа и откачки до давления 50 кПа, что позволило в 4-5 раз сократить содержание неиспарённого остатка UF₆ в баллонах;
- разработан комбинированный способ испарения, сочетающий импульсную подачу нагретого азота внутрь баллона с донным обогревом баллона в процессе испарения;
- осуществлено совершенствование процесса испарения UF₆ из жидкой фазы на установке СК с применением донного нагревателя и донного вентилятора;
- проведено научно-техническое обоснование способа испарения UF₆ из жидкой фазы путём подачи в баллон нагретого азота;
- предложены перспективы развития технологии испарения гексафторида урана в цехе № 48 ОАО «МСЗ».

УДК:661.879:612.365

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПИРОГИДРОЛИЗА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА**

Д.Ю. Островский¹, И.И. Жерин²

e-mail: ostrovsky@sibmail.com

¹ОАО «Новосибирский завод химконцентратов» (ОАО «НЗХК»)

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Технология получения UO₂ для таблетирования ядерного топлива основана на восстановительном пирогидролитическом гидролизе UF₆. В реактор щелевого типа в среднюю зону подается UF₆, который вступает во взаимодействие с перегретым водяным паром. Образовавшиеся в результате реакции частицы уранилфторида падают в «кипящий» слой, где восстанавливаются водородом, в то время как мелкая фракция подхватывается восходящим потоком смеси газов (N₂, H₂, H₂O, HF) и улавливается на фильтрующих элементах. Реверсивной продувкой фильтров, уловленные частицы возвращаются в реакционную зону. Одним из недостатков технологии является неполная конверсия UF₆, на что указывают отложения твёрдых полупродуктов на фильтрующих элементах и внутренних стенках реактора.

Результаты термодинамических расчетов показали возможность образования урансодержащих полупродуктов, наиболее вероятными из

которых являются U_3O_8 , UF_4 , UO_2F_2 и др., что и подтверждается рентгенофазовым анализом образцов.

Улучшить показатели процесса можно изменением гидродинамических условий для увеличения продолжительности взаимодействия реагирующих потоков, от которого, в свою очередь, зависит зародышеобразование твёрдых частиц, глубина протекания реакций и морфология образующегося порошка диоксида урана.

Для изучения поведения газовых потоков внутри реактора была изготовлена модель (1:2.54) из органического стекла. В качестве псевдооживающего агента использовался воздух, в качестве твердого материала – песок. Расход и скорости газа подобраны с учётом критериев гидродинамического подобия.

Установлено, что наличие второго ввода, имитирующего подачу UF_6 и водяного пара, а также встречная направленность вводов под разными углами, обеспечивает контролируемое во времени взаимодействие нагретых газовых потоков без контакта со стенками реактора, что должно положительно повлиять на технико-экономические показатели конверсии UF_6 в целом. Контроль осуществлялся с помощью тепловизора «TESTO 875-2».

УДК 546.791.6:546.79.4

**ТВЕРДОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА
УРАНА В ОКСИДЫ С ПОМОЩЬЮ ФИЛЛОСИЛИКАТОВ**

*Э.П. Магомедбеков, С.В. Чижевская, А.В. Жуков, Г.Д. Поленов,
А.Б. Арзманова*

e-mail: chizh@rctu.ru, Россия, г. Москва

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Российский химико-
технологический университет им. Д.И. Менделеева» (ФГБОУ ВПО РХТУ
им. Д.И. Менделеева)

К настоящему времени как в России, так и в мире накоплено значительное количество обедненного гексафторида урана (ОГФУ), хранение которого в стальных баллонах потенциально опасно и дорого. В связи с этим разработаны и продолжают совершенствоваться способы конверсии ОГФУ в более безопасные и удобные для последующего обращения формы – обедненный тетрафторид урана (ОТФУ) или оксиды. В рамках Проекта Минобрнауки 13.G25.31.0051 ОАО ВНИИХТ и РХТУ им. Д.И. Менделеева предложены альтернативные варианты конверсии ОГФУ в оксиды урана с помощью кремнезема. В процессе изучения систем ОТФУ – SiO_2 было показано, что выход реакции (оксида урана и SiF_4) определяется главным образом природой, грансоставом,

морфологией, структурой кремнезема и примесями в его составе. Так, в случае применения дешевого кварца необходима его предварительная механоактивация.

В настоящей работе с целью упрощения технологической схемы изучена твердофазная конверсия ОТФУ с помощью филлосиликатов – дешевых природных слоистых алюмосиликатов – бентонитов Даш-Салахлинского (Азербайджан), Зырянского (Россия) и Таганского (Казахстан) месторождений и каолинита Еленинского месторождения (Россия). Процесс проводили при нагревании компонентов гомогенизированной смеси в среде осушенного воздуха в условиях отсутствия перемешивания.

Установлено, что взаимодействие ОТФУ с бентонитом с высоким содержанием монтмориллонита и каолинитом с выходом близким к 100% протекает при $\sim 600^\circ\text{C}$, тогда как с бентонитом с высоким содержанием кварца ($\sim 50\%$) – при $\sim 800^\circ\text{C}$. Однако в случае каолинита необходима его предварительная подготовка для предотвращения протекания побочных реакций с образованием HF.

Как и при использовании механоактивированного кварца, полученные твердые продукты наследуют морфологические особенности исходного ОТФУ: агломерированные порошки сложены агрегатами пластинчатой формы размером 1-3 мкм, состоящими из частиц сферической формы размером 70-80 нм, но не являются монофазными.

УДК 541'123:546.791.4'161

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССОВ
ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО UF₄ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

О.Г. Поляченко, Е.Н. Дудкина, Л.Д. Поляченко

e-mail: polyachenok@mogilev.by, Беларусь, г. Могилев

Могилевский государственный университет продовольствия (МГУП)

Для получения UF₆ при минимальном применении фтора используется тетрафторид урана. При получении из водных растворов он содержит кристаллизационную воду, которая удаляется при нагревании, однако при этом происходит частичный гидролиз тетрафторида и его загрязнение кислородсодержащими примесями. Для управления этими процессами и уменьшения степени гидролиза необходимы данные по равновесию соответствующих реакций, однако надежные экспериментальные данные часто отсутствуют. Полезная технологическая информация и направления необходимых экспериментальных исследований могут быть получены в результате приближенных термодинамических расчетов некоторых равновесий с участием UF₄, выполненных при использовании стандартных термодинамических

данных. Для получения безводного UF_4 из водных растворов необходимо рассмотреть два типа равновесий: обезвоживание получающихся гидратов и гидролиз тетрафторида. Для UF_4 известны кристаллогидраты с 2,5; 2; 1,5; 1,33; 1 и 0,5 молекулами воды [1]. Поэтому наибольший интерес представляют 2 последние стадии их дегидратации. Для обеих стадий термодинамические и экспериментальные данные отсутствуют. Реакция гидролиза UF_4 обычно приводится, например в [2], в виде уравнения:



Однако известно, что в системе $UF_4 - UO_2$ образуется устойчивый оксофторид UOF_2 , и для него в справочниках [1, 3] приводятся стандартные термодинамические характеристики. Поэтому процессы гидролиза UF_4 должны рассматриваться как 2 последовательные реакции с образованием UOF_2 и UO_2 . Точно так же при расчетах процессов фторирования UO_2 фтороводородом необходимо учитывать 2 стадии.

Список литературы

1. Chemical Thermodynamics, Vol. 1. – Chemical Thermodynamics of Uranium (H. Wanner and I. Forest, eds.), Nuclear Energy Agency, Paris, 1992. 715 p. (reprint 2004).
2. Жерин И.И., Амелина Г.Н. Химия тория, урана, плутония: учебное пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. С. 77–78.
3. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып./Отв. ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965–1982.– Вып. 1–10.

УДК 621.039

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОНВЕРСИИ ОГФУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА

*В.Д. Вдовиченко, А.Н.Евдокимов, А.В.Иванов, С.С.Прсюк,
Д.В.Федорова, Н.В. Алексеев, А.В. Самохин*
²(ИМЕТ РАН)

e-mail: alexivanov@list.ru

Целью настоящей работы является усовершенствование метода переработки обеднённого гексафторида урана (ОГФУ) путём использования водородной плазмы, создаваемой электродуговым плазмотроном–генератором атомов водорода, исключающей использование элементного фтора, до тетрафторида урана и безводного фтороводорода.

Электродуговой плазмотрон позволяет осуществлять стабильную генерацию потока водородно-аргоновой термической плазмы в диапазоне тока 40–100 А при равновесной среднемассовой температуре потока

плазмы на выходе из плазмотрона в пределах 1400 – 4500 К, что дает возможность проведения процесса восстановления ОГФУ водородом в широком диапазоне изменения его энергетического уровня.

Полезные затраты электроэнергии, рассчитанные исходя из электрической мощности, введенной непосредственно в реактор, составили от 0,4 до 2,1 кВтч/кг ОГФУ.

Порошок тетрафторида урана имел следующие усредненные характеристики:

массовая доля урана, %	75,6
насыпная плотность порошка тетрафторида урана, г/см ³	1,46
удельная поверхность порошка тетрафторида урана, м ² /г	1,38

доля примесей к урану, мас. %:

Fe - $3 \cdot 10^{-4}$; Cu - $1 \cdot 10^{-4}$; Ni - $2 \cdot 10^{-4}$; Cr - $< 1 \cdot 10^{-5}$; Mo - $5 \cdot 10^{-4}$; W - $< 1 \cdot 10^{-4}$

при отсутствии оксидов урана и уранилфторида.

На основании проведенных испытаний выданы рекомендации по разработке технической документации на плазмохимический модуль установки конверсии ОГФУ в плазменном теплоносителе производительностью 600 кг ОГФУ/ч при затратах электроэнергии на 1 кг ОГФУ - 0.5 кВтч.

References:

1. [1] Л.Г. Хазин, Двуокись титана, Л.,Химия, 1970, стр.176

Секция «Радиохимические технологии»

УДК 661.487.1; 332.142.6

**АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ЗАЩИТЫ ВАКУУМНЫХ
НАСОСОВ КОЛЛЕКТОРОВ КИУ НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ
ЗАВОДАХ ТК ОАО «ТВЭЛ»
И ПОСЛЕДСТВИЯ ОТКАЗА ОТ ПРИМЕНЕНИЯ ЖИДКОГО АЗОТА
В КАЧЕСТВЕ ХЛАДАГЕНТА**

О.Б. Громов

E-mail: gromov@vniht.ru, Россия, г. Москва

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

При эксплуатации разделительных заводов образуются различные фторсодержащие газовые смеси в результате осуществления ряда необходимых операций. Например, «тренировка» транспортных баллонов, промывка воздухом или азотом различного ёмкостного и трубопроводного оборудования, обработка F_2 и ClF_3 оборудования и т. п. Во многих смесях присутствует гексафторид урана, потеря которого приведёт к существенным экономическим и материальным издержкам.

Такие газы направляют в схемы извлечения UF_6 , в частности, основное количество конденсируют в промежуточные ёмкости с использованием артезианской воды (8 - 15°C) и рассола $CaCl_2$ (- 20°C), а остаточные количества вместе с прочими газами — HF , F_2 , PF_3 , N_2 , O_2 и др., - поступают в откачные коллекторы КИУ. Схемы защиты вакуумных насосов на первой стадии состоят из двух последовательных осадителей, охлаждаемых жидким азотом, а на второй — различные химические сорбенты. Например, в УЭХК применяют NaF и ХП-С (хим. поглотитель содовый) или ХП-М (магниевый), в ПО ЭХЗ — только ХП-С, а в СХК используют трёхстадийную систему, состоящую из NaF , ХП-МД (мерсеризованная древесина) и цеолит [1]. При этом только в СХК в насосы заливают углеводородное масло ВМ-6 или ВМ-4, а на обоих других предприятиях используют перфторуглеродные масла УПИ и КС. Даже из этих кратких сведений следует, что схема СХК оптимальна. Кроме того, как доказано в работе [2], ХП-С не пригоден в условиях работы откачных коллекторов КИУ.

В недрах ТК ОАО «ТВЭЛ» зреет задача по глобальному перевооружению оборудования КИУ. Что касается основного ёмкостного и трубопроводного оборудования — никаких возражений не возникает, но по части коллекторов КИУ такие вопросы есть, в частности, по поводу отказа от применения жидкого азота и замене его на охлаждённый воздух,

а также использования безмасленных насосов. Минимальная температура воздуха после турбодетандера составляет минус 150 — 170°С. Из опыта работы с осадителями, охлаждаемыми жидким азотом (- 196°С), следует, что степень очистки газов от HF равна не более 90% в 1-ом осадителе и не более 75% во 2-ом осадителе. При минус 170°С проскок HF достигнет 30-40%, что существенно скажется на ресурсе работы последующих поглотителей (более частая регенерация и перегрузка). Замена откачных масляных агрегатов на безмасленные приведёт к значительному увеличению выброса абсолютной массы ВХВ в атмосферу, т. к. масло вакуумных насосов является последней ступенькой поглощения фторсодержащих газов. Конечно, количество ЖРО (масло) резко сократится, но бесперебойная работа существующих в настоящем вакуумных насосов в КИУ СХК в течение года без замены дешёвого масла ставит под вопрос насущную необходимость и актуальность применения безмасленных насосов и отказа от жидкого азота в качестве хладагента.

Список литературы

1. Громов О.Б. Дисс. ... канд. техн. наук. М.: ОАО «ВНИИХТ», 2009.
2. Громов О.Б. и др. // Хим. технология. 2004. № 10. с. 300.

УДК 661.782; 546.79; 546.28

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИММОБИЛИЗАЦИИ
РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЛИКРЕМНИЕВОЙ МАТРИЦЕ**

А.В. Волоснёв, В.В. Фролкина, О.Б. Громов, В.А. Середенко

E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Разработаны способ и основы технологии иммобилизации радиоактивных отходов в виде растворов и пульп различного солевого и кислотного состава, содержащих уран, плутоний и америций, в твёрдые композиции на основе поликремниевой матрицы.

Сущность метода отверждения РАО основана на свойствах кремнийорганических соединений при определенных условиях образовывать гелеобразную массу, при дегидратации которой происходит постепенное её отверждение. Процесс огеливания осуществляют путем добавления в пульпу или растворы незначительных количеств олефиновых эфиров ортокремниевой кислоты с последующим временным переводом их в твёрдое состояние.

Отвержденная масса может быть направлена на длительное хранение в сухое хранилище твёрдых радиоактивных отходов и, при необходимости,

может быть включена в стеклянную матрицу без какой-либо дополнительной переработки.

Основные характеристики способа:

- 1) низкий расход отвердителя. Объемное соотношение отвердитель : отверждаемая пульпа или раствор до 1 : 6;
- 2) отверждение непосредственно в ёмкостях хранения при обычных условиях (температура, давление);
- 3) возможное отверждение кислых, нейтральных и слабощелочных отходов, в т.ч. содержащих значительные количества нитрата натрия;
- 4) значительное снижение первоначального объема жидких гетерогенных отходов (в 2 – 2,5 раза);
- 5) получение удобной формы для транспортировки и промежуточного хранения (твёрдые кристаллы);
- 6) жёсткое фиксирование радионуклидов, их равномерное распределение в массе и обеспечение длительного хранения;
- 7) доступность основного реагента.

Природа кремниевой матрицы предопределяет её стойкость к воздействию α -излучения и жёсткого γ -излучения, при равномерном распределении радионуклидов в объёме матрицы. Способ не является коррозионно-опасным и не требует разработки сложного аппаратного оформления.

УДК 546.55/.59

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ СЕРЕБРА НА
ТВЕРДОФАЗНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА МОКС-ТОПЛИВА**

Г.А. Апальков, А.Ю. Жабин, С.И. Смирнов

e-mail: atomlink@mcc.krasnoyarsk.su, Россия, г. Железногорск

Федеральное государственное унитарное предприятие Федеральная ядерная организация «Горно-химический комбинат» (ФГУП ФЯО «ГХК»)

В технологии МОКС-производства процесс растворения исходного диоксида плутония проводится в присутствии Ag^{2+} . После экстракционных операций требуется максимально полное выделения серебра из рафината с целью регенерации и его отделения от продуктов естественного распада.

Известные методы либо не обеспечивают полноту выделения серебра, либо их использование ограничено условиями радиохимического производства. Предложен и апробирован в лабораторных условиях способ количественного выделения серебра в твердую фазу в присутствии твердофазного платинового катализатора и восстановителя (гидразин-нитрата) из технологических азотнокислых растворов. Восстановительных

свойств (потенциала) гидразин-нитрата недостаточно для прямого восстановления серебра. Действие платинового катализатора, имеющего в качестве носителя анионообменную смолу (ВП-1АП), обеспечивает образование центров кристаллизации и обуславливает количественное восстановление серебра с образованием на поверхности ультрадисперсных прочно фиксированных коллоидных включений.

Процесс выделения серебра из азотнокислого раствора ($\text{pH}=1-4$, $[\text{Ag}^+_{\text{исх}}]=0,03-8$ г/л) проводили в динамическом режиме в термостатируемой колонне со следующими параметрами: удельная поверхность катализатора – $18,47$ м²/г, фракционный состав $0,3\div 0,5$ мм, соотношение диаметр/высота слоя катализатора $1:5-1:9$, содержание платины – $1,5-2,1\%$ масс., скорость потока – 7 к.о./ч., температура $40-50^\circ\text{C}$, время контакта $0,8-1,2$ мин., $[\text{Ag}^+]:[\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3]=1:4-1:7$. Степень извлечения серебра из раствора составила $99,94-99,99\%$. Оставшееся в растворе количество серебра не превышало 30 мкг/л. Длительность работы колонны до регенерации составила $500-1500$ к.о. Регенерацию выделенного на катализаторе серебра проводили в режиме активации колонны $3-4\text{M}$ раствором HNO_3 (10 к.о./ч при 78°C). Количество серебра, оставшееся на катализаторе после пропускания $10-15$ к.о., составило не более $0,01\%$.

Анализ результатов позволяет считать разработанный способ технологически пригодным для внедрения в технологию производства МОКС-топлива, как для доизвлечения из растворов микроколичеств серебра после отделения известными способами, так и для прямого извлечения серебра из рафината после экстракционного передела.

Список литературы

1. В.В. Уткин. Завод у двуречья. Киров: ОАО «Дом печати – Вятка», 2007. 144 с.
2. В.Т. Орехов, А.Г. Рыбаков, В.В. Шаталов. Использование обедненного гексафторида урана в органическом синтезе. М.: Энергоатомиздат, 2007. 112 с.

УДК 621.039

КОНЦЕПТУАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЗТЦ ЖСБР

В.С. Наумов

vnaumov@ippe.ru, г. Обнинск,
ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ имени А.И. Лейпунского»

Предлагается один из вариантов замкнутого топливного цикла жидко-солевого реактора на быстрых нейтронах (ЗТЦ ЖСБР), базирующегося на

пироэлектрoхимической технологии переработки топлива на основе U-Pu-фторидов. В его концепцию положены следующие требования:

а) оптимизация операций с компонентами топлива во время его переработки;

б) удаление только мешающих и опасных компонентов облученного топлива;

в) образование минимального объема радиоактивных отходов после переработки.

В схему регенерации топлива по данной технологии заложены следующие основные принципы:

- Выведение благородных радиоактивных газов и очистка солевого топлива от летучих ПД проводится внутри реакторной системы.

- После накопления предельной концентрации лантанидов и других ПД часть соли выводится в переработку по порционному принципу.

Переработка топлива и его рецикл осуществляются минимальным количеством операций с ожидаемым коэффициентом очистки соли от примесей 100-500 и образованием отходов в компактной форме.

Основная цель процесса - освобождение топлива от продуктов деления, а не выделение самих топливных компонентов. Переработка жидко-солевого топлива основана на трех этапах обработки расплава, два из которых проводятся при непрерывной работе реакторной установки:

(1) Обработка жидко-солевого топлива инертным газом для удаления газообразных и летучих ПД;

(2) Удаление из топлива на активном металле "благородных" и "полублагородных" ПД.

(3) Пироэлектрoхимическая переработка солевого расплава с выделением ПД и возвращением в реактор топливных компонентов и минор актинидов.

Такой вариант схемы может быть органично включен в структуру жидко-солевого реактора и позволит решить проблему сокращения высокотоксичных радиоактивных отходов. Кроме того, предлагаемая схема для трансмутации минор актинидов, позволяет интегрировать в нее операцию перевода оксидов трансураниевых элементов с заменой катодного процесса осаждения диоксидов на процесс анодного растворения с переводом оксидов трансплутониевых элементов и актинидов во фториды.

УДК 546.791

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УРАНА С ПОМОЩЬЮ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ

А.О. Очоа Бикэ, А.Г. Горюнов

e-mail: anthonob@tpu.ru, alex1479@tpu.ru Россия, г. Томск,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Настоящая работа посвящена исследованию процесса кристаллизации урана на основании клеточных автоматов. Процесс кристаллизации является сложным процессом сопровождающимся выделением твердой фазы в виде кристаллов. Определяющую роль в формировании свойства получаемого материала играют фазовые превращения и процессы тепломассопереноса, формирующие условия на границе раздела фаз. Для выращивания кристаллов и проведения процессов кристаллизации урана важным является проведение достаточно полных исследований в данной области. Заметная роль здесь отводится проведению теоретических исследований с использованием различных математических моделей [1].

Актуальность задачи связана с исследованием этого процесса и обнаружением методом виртуального эксперимента нестационарных режимов его протекания. Практическая необходимость реализации виртуального эксперимента связана со сложностями постановки реальных экспериментов и с недостатком знаний о процессе. Применение метода клеточных автоматов, при наличии информации о начальном состоянии объекта, позволяет проследить эволюцию системы (процесс кристаллизации). Такой подход учитывает реальную физику процесса, позволяя задавать сложные граничные условия, рассматривать сложные фазовые переходы с промежуточными соединениями, выдвигать различные гипотезы относительно формирования фаз и распределения полей концентраций и температур [2].

Задачей данной работы стала разработка математической модели роста кристалла урана при помощи клеточных автоматов. Диффузия и теплообмен взяты в качестве физической основы для моделирования роста кристалла.

Список литературы

1. Hesselbarth H.W., Göbel I.R//Acta Metall. Mater. 1991. Т. 39. № 9. С. 2135-2143.
2. Raabe D.//Ann. Rev. Mater. Sci. 2002. Т. 32. С. 53-76.

УДК 661.487

**ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ
СОДЕРЖИМОГО ОСАДИТЕЛЬНЫХ
ЁМКостей КОЛЛЕКТОРОВ КИУ**

О.Б. Громов

E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической
технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Извлечение гексафторида урана, а также попутно и вредных компонентов из газов, образующихся в результате эксплуатации оборудования разделительного завода, осуществляют в откачных коллекторах КИУ. Последняя ступень каждого коллектора перед направлением газов на обезвреживание с помощью химических сорбентов представлена двумя последовательно расположенными, так называемыми, осадителями, охлаждаемых жидким азотом. Переработку осадителей производят путём тренировки содержимого до давления пара гексафторида урана при температуре помещения, при этом сбрасываемые газы направляют на дополнительную операцию по извлечению гексафторида урана и фтороводорода на сорбционные установки М-1895 и М-1281. После десорбции UF_6 испаряют в разделительную цепочку, а HF — в перспективе на Сублиматный завод для гидрофторирования оксидов урана в НКП.

Фториды рудных примесей - SiF_4 , PF_5 , POF_3 , MoF_6 , WF_6 , CrO_2F_2 и др., - на обезвреживание либо через установку ГПУУ, либо в химцех на гидрометаллургический передел. В обоих вариантах эти соединения теряются безвозвратно.

Однако многие из подобных соединений представляют собою достаточный интерес и востребованность с химико-технологической и физической точек зрения. Например, PF_5 – компонент ХИТ, CrO_2F_2 является рабочим веществом для получения ^{50}Cr (с последующей активацией до ^{51}Cr) и ^{54}Cr .

Попутное извлечение, по крайней мере, некоторых фторидов рудных примесей, целесообразно. При размораживании осадительных ёмкостей коллекторов КИУ, а также прочих осадительных ёмкостей, эксплуатирующихся на различных участках завода, общий объём газов составляет от $600 \text{ м}^3/\text{год}$, в которых содержится около тонны ценных компонентов, имеющих в той или иной степени товарную ценность.

Стоимость попутно извлекаемых соединений составляет до \$ 55 000/год. Если же получаемые попутно соединения направлять для получения изотопной продукции, то их стоимость увеличится многократно. Изотопная продукция, кроме кремния, не является

многотоннажной, и данного объема примесных веществ, содержащихся в гексафториде урана, вполне будет достаточно для обеспечения, по крайней мере, нуждающихся в ней предприятий юга Западной Сибири.

Доходы предприятие будет получать практически ежегодно, лишь однократно вложив средства в разработку, проектирование и монтаж соответствующего участка.

УДК 54-165; 54-185

**ПРОЦЕСС ИММОБИЛИЗАЦИИ ВАО ПОСЛЕ
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ В
УСТОЙЧИВЫЕ МАТРИЦЫ**

М.Ю. Калёнова, А.М. Кощев, А.С. Щепин, А.В. Ананьев

E-mail: ygot@vniiht.ru, Россия, г. Москва

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической
технологии»
(ОАО «ВНИИХТ»)

В результате гидрометаллургической переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) в пристанционном ядерном топливном цикле (ПЯТЦ) после выделения урана, плутония, америция и кюрия образуется продукт, состоящий преимущественно из нитратов редкоземельных металлов, характеризующихся высокой удельной активностью ($3,02 \times 10^{16}$ Бк/т) и тепловыделением (2,61 Вт/л) [1].

Целями данной работы является исследование процесса иммобилизации ВАО после гидрометаллургической переработки ОЯТ в минералоподобные матрицы (МПМ).

Технологический процесс иммобилизации рафината в МПМ состоит из трех основных стадий:

- 1) коллоидно-химический синтез получения порошкообразных смесей на основе нитратов радионуклидов;
- 2) конверсия порошков до оксидных кристаллических материалов;
- 3) компактирование прокаленного порошка в минералоподобные матрицы.

В качестве МПМ синтезированы минералоподобные соединения со структурой пирохлора и цирконолита, которые оказались наиболее подходящими материалами для изоляции рафината.

В результате проведенных экспериментов получены непылящие, легкотранспортируемые кристаллические порошки — $(Ca_{1-x}Ln)Zr(Ti_{2-x}Al_x)O_7$ и $Ln_2Zr_2O_7$, - которые компактированы путем плавления в индукционной печи с холодным тиглем (ИПХТ). Количество включаемых радионуклидных отходов в такие матрицы варьируется от 20 до 50 масс. %

[1].

Исходя из критериев приемлемости сохранения полученных матриц, в которых содержатся изотопы ^{90}Y , ^{91}Y , ^{144}Ce , ^{144}Pr , ^{147}Pm , ^{154}Eu и ^{155}Eu , имеющие высокие значения тепловыделения и определяющие наибольший вклад в активность излучения, нами предлагается либо увеличить время выдержки отработанного ядерного топлива до 10 лет, либо уменьшить концентрацию изотопов в объеме получаемых МПМ.

Преимущества предлагаемой технологии:

- сокращение объема получаемых отходов для хранения или захоронения;
- минимизация вторичных отходов;
- долговечность оборудования (срок службы ИПХТ около 30 лет);
- получение устойчивого и компактного продукта;
- масштабирование процесса;
- возможность дистанционного управления и автоматизации процесса.

Список литературы

1. Ананьев А.В., Каленова М.Ю., Готовчиков В.Т. и др. Отчет № ТИ-5116. – М.: ОАО «ВНИИХТ». 2014. 861 с.

УДК 661.487; 546.791.6'791.4-31

**ПРОБЛЕМЫ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ НА УСТАНОВКЕ W-ЭХЗ**

А.В. Волоснёв, О.Б. Громов, В.В. Фролкина, Т.Е. Резникова

E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Пирогидролизная конверсия обеднённого гексафторида урана (ОГФУ) по технологии компании AREVA (Франция) реализована в ОАО «ПО ЭХЗ» (установка W-ЭХЗ) В результате образуются два продукта — закись-окись урана и 70%-ная фтороводородная кислота. Закись-окись урана содержит до 1,2 масс. % остаточного фтора, что накладывает определённые проблемы при её длительном хранении. Реализация 70% фтороводородной кислоты как товарного продукта в настоящее время фактически невозможна вследствие отсутствия в отрасли и стране транспортных ёмкостей, коррозионностойких в такой среде, и, кроме того, работающих в интервале температур от минус 50°C до плюс 60°C, что является основным препятствием нормальной эксплуатации установки конверсии ОГФУ вследствие затаривания. Для решения этого вопроса были проведены исследования, выполнены проектно-конструкторские работы и монтажные работы по созданию технологии переработки 70%

фтороводородной кислоты методом ректификации с получением безводного фтороводорода и плавиковой кислоты [1-3]. Сбыт этих продуктов наиболее вероятен преимущественно на предприятиях ТК ОАО «ТВЭЛ»: плавиковой кислоты для получения тетрафторида урана в ОАО «ЧМЗ» (при условии приемлемого состава продукта), а безводного фтороводорода для производства элементного фтора и гексафторида урана через предварительную стадию газофазного гидрофторирования оксидов урана.

Установка ректификации 70% фтороводородной кислоты в ОАО «ПО ЭХЗ» была принята в эксплуатацию в декабре 2010 года. Получаемая плавиковая кислота и безводный фтороводород по содержанию примесей соответствовали ТУ 2122-01-07623106-2007 и ТУ 95 2943-2009 (ГОСТ 14022-89). Необходимо отметить, что в указанных ТУ на плавиковую кислоту содержание молибдена, хрома и титана не регламентируется, но их присутствие оказывает серьёзное негативное влияние на получаемый UF_4 , из которого практически невозможно получать последующие продукты, предназначенные на экспорт. Содержание урана в этих продуктах составляет менее 3,4 ppm и практически не превышает содержание урана в плавиковой кислоте производства ОАО «Галоген», что квалифицирует конверсионную плавиковую кислоту производства ОАО «ПО ЭХЗ» в качестве товарного продукта широкого потребления для третьих лиц. Основное препятствие — психологический фактор производства продукта с использованием радиоактивного материала.

Список литературы

1. Середенко В.А., Волоснёв А.В., Парфёнов А.В. и др. «Расчет материального и теплового баланса процесса ректификации 70% фтористоводородной кислоты» // Отчёт ФГУП «ВНИИХТ», 2007.
2. Середенко В.А., Андриец С.П., Скорынин Г.М. и др. «Создание лабораторной установки и проведение исследований процесса ректификации 70 % фтористоводородной кислоты» // Отчёт ФГУП «ВНИИХТ», ФГУП «СХК» и ФГУП «ПО ЭХЗ», 2007.
3. Андриец С.П., Смагин А.А., Гущин А.А. и др. «Использование 70%-ной фтористоводородной кислоты – продукта установки W-ЭХЗ» // Сб. «Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии», г. Томск, 25-26 июня 2009 г.» - Томск: ТПУ, 2009, с. 13.

УДК 004.02; 004.51

**ПРИНЦИПЫ РАЗРАБОТКИ АРХИТЕКТУРЫ ИНТЕРАКТИВНОГО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО ПРОГРАММНО-МОДЕЛИРУЮЩЕГО
КОМПЛЕКСА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА**

Н.Н. Бахтадзе¹, П.И. Михеев², О.Б. Громов³, С.О. Травин³, А.А. Быков³

¹ E-mail: sung7@yandex.ru, Россия, Москва

Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН (ИПУ РАН)

² E-mail: petr_miheev@mail.ru, Россия, Москва

Московский государственный технический университет им.Н.Э. Баумана
(МГТУ)

³ E-mail: gromov@vniit.ru, Россия, Москва

ОАО «Ведущий НИИ химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Представлен подход к созданию интеллектуальных моделирующих комплексов технологических процессов на примере химико-технологических процессов в атомной энергетике. Предложены методы формирования и настройки баз знаний производственных процессов на основе интеллектуального анализа данных [1]. Интеллектуальные программно-моделирующие комплексы могут быть использованы: на стадии проектирования производственных установок, в качестве тренажеров для технологического персонала и обучающих систем для студентов профильного образования, но наибольшую значимость такие системы приобретают в автоматизированном управлении технологическими процессами [2]. Представлена структура интеллектуального анализатора для моделирующих комплексов технологических процессов с применением прогнозирующих моделей процесса, настраиваемых в реальном времени с использованием знаний.

Особенности построения модели: использование дополнительной априорной информации и интеллектуальный анализ архивов технологических данных. Моделирование должно обеспечивать не только достаточно точное описание физико-химических свойств реагентов, участвующих в процессе, но и адекватно отражать конкретику протекающей реакции и технологической установки, и максимально возможным образом использовать всю имеющуюся априорную информацию. В частности, необходимо учитывать все ограничения и особенности, определяемые как технологическим регламентом, так и экспертными мнениями.

Разработка структуры основана на следующих методах [3]: использование при построении модели процесса определенных технологических знаний, привлечение экспертных знаний для

оптимизации модели, формализация экспертных знаний посредством нечеткого моделирования.

Информационная система подразумевает создание баз знаний на основе интеллектуального анализа качества построенных моделей, представляется основой поддержки принятия решений, и является результатом взаимодействия Идентификатора и Базы знаний. При этом эксперт предлагает опорный вариант решения задачи и, возможно, вводит дополнительные ограничения, связанные с оценкой ситуации по оперативным данным. Далее возможно в интерактивном режиме варьирование отдельных параметров с последующей проверкой критериев эффективности – на стадии идентификации. Учет и интеллектуальный анализ априорной информации повышает эффективность моделей в системах поддержки принятия решений и системах автоматизированного управления

Список литературы

1. Struss P. A. In “Proceedings of the 19th International Congress on Modelling and Simulation”, 2011, p. 2282-2288.
2. Павлов С.Н. Системы искусственного интеллекта. -Томск, «Эль Контент», 2011. С. 176.
3. Qin S.J., Badgwell T.A. // Control Engineering Practice. 2003, № 11. P. 733–764.

Секция «Технологии редких элементов и
фтороорганических соединений»

УДК 661.487.

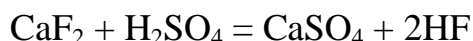
ВАРИАНТЫ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ
ФТОРОВОДОРОДА

Ю.М. Федорчук¹, А.С. Ситников², О.Н. Русина¹, Т.П. Малинникова¹,
С.В. Литовкин¹

ufed@mail.ru, Россия, Томск

1 - Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ); 2 – Томский Атомный Центр;

Фтороводород получают путем сернокислотного разложения плавикового шпата серной кислотой в барабанных вращающихся печах по реакции



Попутно образующийся безводный сульфат кальция, именуемый в научно-технической литературе фторангидрит, в настоящее время нейтрализуют в репульпаторе-нейтрализаторе раствором натриевой щелочи, после чего через систему канализации сбрасывают в р. Томь. С целью перевода фтороводородной технологии в разряд малоотходных в ТПУ разработаны варианты применения фторангидрита в качестве вяжущего строительных материалов и изделий [1]. В этом случае кислые реагенты, содержащиеся во фторангидрите, нейтрализуют твердым карбидным илом ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [2], являющимся твердым отходом производства ацетилена на заводе «Ацетилен», г. Томск [3]. Также предусмотрена подача дозированного количества серной кислоты на стадию нейтрализации фторангидрита, чтобы обеспечить количество водорастворимого сульфата кальция в техногенном ангидрите, достаточного для гарантированной марочности [4].

После проведения процесса нейтрализации фторангидрита сухим способом технология фтороводорода переходит в разряд малоотходных благодаря использованию техногенного ангидрита в строительной индустрии.

Список литературы.

1. Федорчук Ю.М. Техногенный ангидрит, его свойства, применение. Монография. – 2003. – ТГУ. – Томск. - 110 с.

2. Федорчук Ю.М., Зыкова Н.С., Шарепов А.М. Способ сушки карбидного ила. Патент РФ №2353591 от 26.03.2007.

3. Федорчук Ю.М. Способ получения ангидритового вяжущего. Патент РФ №2277515 от 01.04.2002.

4. Федорчук Ю.М., Зыков В.М., Зыкова Н.С., Цыганкова Т.С. Способ получения активного ангидрита. Патент РФ № 2297989 от 27.04.2007 г.

УДК 549.752.143:543.054:546.226-325:546.161

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВСКРЫТИЯ МОНАЦИТА
СМЕСЬЮ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ГИДРОДИФТОРИДА АММОНИЯ**

Д.В. Акимов, А.Н. Дьяченко, Н.Б. Егоров, А.Д. Киселёв, К. В. Обмуч

e-mail: ivanov@mail.ru, Россия, г. Томск,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Монацитовый концентрат является промышленным сырьем для получения редкоземельных элементов цериевой группы и тория [1]. Для переработки монацитового концентрата в основном применяют два способа его разложения - с использованием серной кислоты или гидроксида натрия [2]. Данные методы имеют свои преимущества и недостатки: 1) неполнота вскрытия концентрата, 2) большой объем перерабатываемых растворов, 3) отсутствие полной регенерации в технологической цепочке вскрывающих монацит реагентов.

В рамках данной работы проведены исследования и доказана возможность применения добавок гидродифторида аммония к серной кислоте для вскрытия руд Туганского месторождения. Предложен и исследован новый метод переработки РЗЭ-сырья, позволяющий отделить фосфор от смеси редкоземельных и радиоактивных элементов.

Проведенные исследования и полученные количественные характеристики по вскрытию и выделению редкоземельных элементов, урана и тория указывают на перспективность вскрытия монацита смесью серной кислоты и гидродифторидом аммония.

Метод основан на разложении монацита серной кислотой с добавками гидродифторида аммония с последующим выщелачиванием РЗМ и актиноидов и их осаждением из раствора. Предложена схема замкнутого цикла разложения монацита с регенерацией гидродифторида аммония.

Технологический процесс комплексной переработки монацитового концентрата включает следующие основные переделы: 1) электромагнитная сепарация, 2) подготовка шихты, 3) сплавление монацитового концентрата с NH_4HF_2 , 4) абсорбция, образующихся

газообразных соединений, 5) выщелачивание урана и тория, 6) получение безводных фторидов редкоземельных элементов.

Список литературы

1. Пелымский Г.А., Котова В.М., Чехович П.А., Капитонов И.М. // Рациональное освоение недр. 2012. № 1. С. 30-45.
2. Shin H., Park H., Yoo K. // Geosystem Engineering. 2012. V. 15. № 2. P. 118-122.

УДК 541.64; 661.689

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

А.С. Кантаев

E-mail: *akantaev@tpu.ru*

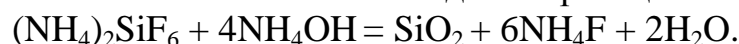
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Предложен способ создания композиционного материала на основе молекулярной смеси политетрафторэтилена и SiO₂, путем абсорбции на аммиачной воде продуктов терморазложения политетрафторэтилена и возгона гексафторосиликата аммония. Рентгенофазовым анализом доказано молекулярное распределение SiO₂ в структуре композита. Исследовано влияние вводимого соединения на выход кремний-фторорганического композита из газовой фазы.

Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и оксида кремния обладают рядом полезных свойств превосходящих по своим характеристикам чистый ПТФЭ[1]. Разработано несколько методов введения наполнителя в ПТФЭ, но все они основаны на механическом смешивании двух компонентов и не позволяют добиться полной гомогенизации композита [2].

Анализ физико-химических свойств ПТФЭ и соединений кремния показал, что только одно соединение кремния – гексафторосиликат аммония (NH₄)₂SiF₆, также как и ПТФЭ испаряется при температуре выше 300°C, и количественно конденсируется при охлаждении.

Таким образом, возможно, получить материал, состоящий из конденсата с молекулярным смешением ПТФЭ и (NH₄)₂SiF₆. Важным свойством гексафторосиликата аммония является возможность его взаимодействия с аммиаком и аммиачной водой по реакции:



Обработка молекулярной смеси конденсированных ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ аммиачной водой позволит получить молекулярную смесь ПТФЭ и SiO_2 . Фторид аммония легко удаляется растворением.

Опыты по переконденсации ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ осуществлялись[4] в трубчатой печи, внутрь которой помещена никелевая реторта, соединённая с герметичной емкостью, в нижней части которой находился раствор аммиака.

Внутрь реторты помещались навески ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Навеска ПТФЭ с постоянной массой, масса навески $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ варьировалась в зависимости от условий эксперимента. Внутрь емкости помещался 5% масс. раствор аммиачной воды и интенсивно перемешивался. Реактор нагреваем, до 575 °С. Время эксперимента – 90 мин. Смесь ПТФЭ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ количественно перегоняется в емкость с аммиачной водой. ПТФЭ не взаимодействует с аммиачной водой, а $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ количественно переходит в SiO_2 .

Список литературы

1. Логинов Б.А. Удивительный мир фторполимеров. М.: 2007 — 128 с.
2. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978.

УДК 669.23/29; 669.27/28; 669.27/29; 621.546.53; 621.7.93

ФТОРИДНЫЙ ПЕРЕДЕЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

Ю.М. Королев

e-mail: stapm@mail.ru, www: <http://fluoridtech.ucoz.ru>, Россия, г. Москва
Научно-техническая ассоциация «Порошковая металлургия»

Восстановление WF_6 водородом позволяет наносить различные покрытия и изготавливать изделия из вольфрама разнообразной формы, которые невозможно получить традиционными методами [1]. Для достижения этих целей необходимы три технологических процесса:

- электролитическое получение фтора в результате разложения HF ;
- двухстадийное фторирование металлического вольфрама фтором с промежуточной и финишной конденсацией WF_6 . Процесс позволяет использовать фтор на 99,99% при производительности 5 кг/час WF_6 и содержании вредных веществ в выбросах менее ПДК [2];
- восстановление WF_6 водородом при стехиометрическом соотношении компонентов, в котором после получения крупногабаритных тиглей с производительностью ~ 5 кг/час и полнотой использования WF_6 80%, предусматривается довосстановление WF_6 до >99,9%. Полученный

HF полностью конденсируется, что обеспечивает его содержание в выбросах ниже ПДК. Сконденсированный HF можно направлять в электролизер для получения фтора, обеспечивая, практически, полный его оборот [3].

Описанный технологический передел может быть использован для:

- нанесения на сферы из UO_2 плотных покрытий из вольфрама и формирования из них сердечников высокотемпературных ТВЭЛ [1];
- изготовления из вольфрама оболочек, газоотводных устройств и других конструктивных элементов высокотемпературных ТВЭЛ [1];
- изготовления вольфрамовых сопел ионно-плазменных двигателей.

С целью замещения импорта необходимо создание производства:

- WF_6 чистотой 99,999% для электронной промышленности;
- тиглей из высокочистого вольфрама для выращивания монокристаллов лейко-сапфира, который является основой электронных устройств.

Список литературы

1. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. Москва: Металлургия, 1981. 184 с.
2. Korolev Yu.M. // International Symposium on Inorganic fluorides: Chemistry and Technology. 2014. Tomsk: TPU Publishing. P.75.
3. Королев Ю.М. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. № 6. с. 24-28.

УДК 66.021.3; 536.244; 519.633

ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ФТОРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА

Ю.М. Королев, В.Н. Брендаков*, Р.В. Брендаков*

e-mail: stapm@mail.ru, Россия, Москва, bvn@ssti.ru, Россия, Северск

Научно-техническая ассоциация «Порошковая металлургия»,

*Северский технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (СТИ НИЯУ МИФИ)

Создание новых высокоэффективных процессов и совершенствование уже существующих в различных отраслях производства невозможно без использования современных методов математического моделирования, т.е. изучения основных свойств рассматриваемого объекта на основе созданной математической модели.

Гексафторид вольфрама обычно получают фторированием металлического вольфрама элементарным фтором с последующей конденсацией полученного продукта [1]. Однако в опубликованной работе достигалась относительно низкая полнота использования фтора, что при промышленном использовании процесса требует обезвреживания газов, выходящих из цепи технологических аппаратов. Перспективным направлением научных исследований можно считать разработку физико-математической модели процесса фторирования металлического вольфрама в неподвижном слое, в которой достигается высокая полнота использования фтора, а количество выходящих газов не требует дополнительных мер по их обезвреживанию.

Записывается дифференциальное уравнение конвективной диффузии в безразмерном виде. По аналогии с процессом массопереноса в барботажном реакторе [2], используется модифицированное число Шервуда $Sh = 2 \cdot d \cdot \alpha \cdot P / (3 \cdot D \cdot (1 - P))$, где d - характерный диаметр зерна порошка вольфрама, α - коэффициент массоотдачи из твердой фазы в газообразную, P - пористость слоя порошка металлического вольфрама, D - коэффициент диффузии в газовой фазе.

Список литературы

1. Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Свидерский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петранин Н.П., Победаш Н.В. // Химия и технология молибдена и вольфрама. 1978. Вып. 4. С. 22 – 31.
2. Минхань Хань, Сяоцзинь Ли, Шисион Линь. // ТОХТ, 2002. Т. 36. №3. С. 288-292.

УДК 546.161+546.786+549.761.61/.64

ХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ НИЗКОСОРТНЫХ ВОЛЬФРАМИТОВЫХ РУД

Р.К. Макаров, Д.С. Филатов, С.Н. Чегринцев
e-mail: chesen@tpu.ru, kypisibir@gmail.com

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Вольфрам является одним из самых востребованных металлов благодаря своим уникальным физическим свойствам. Природные месторождения вольфрамита, одного из основных минералов вольфрама, содержат до 2,5% ценного компонента и, в основной массе – пустую породу. При этом физическое обогащение низкосортного вольфрамового сырья связано с энергетическими затратами. В данной работе предложен

химический способ обогащения низкосортных вольфрамитовых руд с помощью фторида аммония.

Вольфрамит содержит в себе кремний и железо в качестве макрокомпонентов и пустую породу до 98,5 %. Фторид аммония связывает марганец, железо и кремний в растворимые комплексные соединения[1], в то время как оксид вольфрама с фторидом аммония не реагирует. В результате ДТА и ТГА было подтверждено, что в температурном промежутке 125-200°C в смеси WO_3-NH_4F происходит только разложение фторида аммония. Таким образом, можно отделить пустую породу и сопутствующие элементы, проводя спекание с NH_4F .

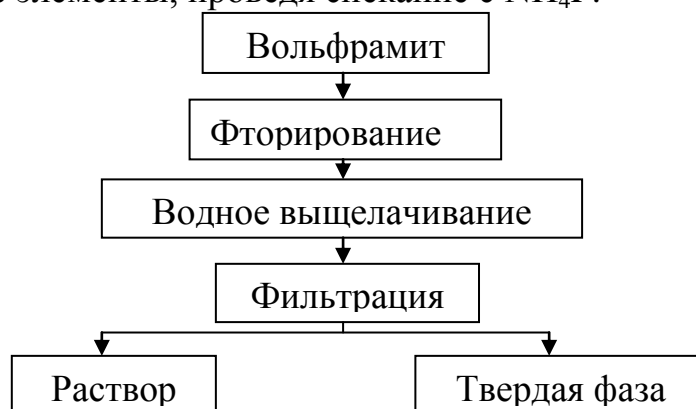
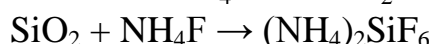
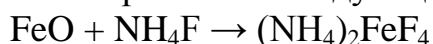


Рис. 1 – Технологическая схема обогащения низкосортного вольфрамита
В результате фторирования протекают следующие реакции:



Соединения марганца, железа и кремния растворимы в воде, поэтому в фазе водного выщелачивания они переходят в раствор.

После выщелачивания проводится фильтрация для разделения жидкой и твердой фаз. В твердой фазе концентрируется WO_3 . Полученный концентрат позволяет далее использовать стандартные методики получения вольфрама и его соединений.

Список литературы:

[1] А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко. Разделение кремний-железо-медно-никелевого концентрата фтороаммонийным методом на индивидуальные оксиды // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – Вып. №3. – С. 38-41.

УДК 661.845

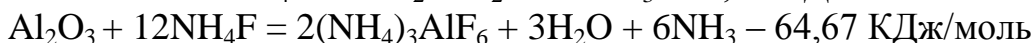
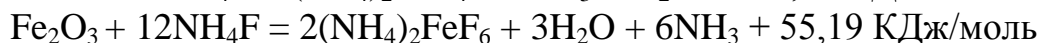
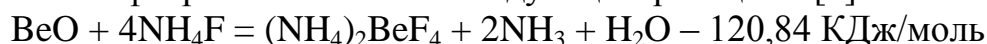
ФТОРАММОНИЙНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Л.Н. Малютин

E-mail: prof_1990@mail.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Известные способы переработки бериллиевых концентратов (берилловых, берtrandитовых, фенакитовых) – серноокислотный и фторидный, имеют ряд существенных недостатков, влияющих на экономическую привлекательность переделов: предварительная термическая активация концентратов (1700 °С), необходимость в высоких температурах вскрытия (750 °С) [1]. При использовании фтораммонийного метода переработки концентратов температура вскрытия минералов составляет 200 °С, а предварительная термическая активация не требуется; также существует возможность регенерации NH₄F в ходе передела. Процесс спекания компонентов концентрата с фторидом аммония идет с образованием фтористых солей по следующим реакциям [1]:



Газообразные аммиак и вода, образующиеся при фторировании, далее сорбируются водой с образованием раствора NH₃. Твердый фторированный продукт далее растворяют в воде при 40-50 °С. Фторсодержащие комплексы бериллия, железа, кремния переходят в раствор, в нерастворимой части остаются фтористые соли кальция и алюминия. После фильтрации проводят осаждение примесей (Fe, Si, Al) аммиачной водой. Для обеспечения эффективного отделения примесей при осаждении уровень pH не должен превышать 8 во избежание гидролиза BeF₄²⁻ иона и осаждения Be(OH)₂.

Отфильтрованный бериллийсодержащий раствор далее упаривают до кристаллизации (NH₄)₂BeF₄. Фторбериллат аммония далее сушится и прокаливается при 700 °С. Образующиеся при прокатке газообразные NH₃ и HF сорбируются водой. Данный раствор используют далее для регенерации фторирующего агента – NH₄F. Продуктом прокатки является фторид бериллия – BeF₂, который в дальнейшем может быть использован для получения металлического бериллия.

Список литературы

1. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.1. Под ред. К.А.Большакова. Учебное пособие для вузов. Изд.2-е, перераб. и доп. М.: «Высшая школа», 1976. – с.192-204.

УДК 661.487; 66.011

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДЫ И ФТОРИДА
ВОДОРОДА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВОДЫ УГЛЕРОДОМ ПРИ
ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

*Д.С. Пашкевич¹, С.А. Марков¹, Д.А. Мухортов²,
Ю.И. Алексеев², В.Б. Петров²*
Pashkevich-DS@yandex.ru

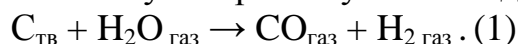
¹ ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет»

² ООО «Новые химические продукты»

При переработке обеднённого гексафторида урана (ОГФУ) методом пирогидролиза на установке W-ЭХЗ на ОАО «Производственное объединение «Электрохимический завод» образуется водный раствор фторида водорода с содержанием последнего 70 масс.%. При ректификации этой смеси получают безводный фтористый водород (БФВ) и азеотропный 40%-й раствор фторида водорода в воде.

Для замыкания ядерного топливного цикла по фтору при переработке ОГФУ необходимо получать БФВ, который применяют для производства фтора. Поэтому разработка промышленных технологий получения БФВ из его азеотропных водных растворов является актуальной задачей.

Основой технологии получения БФВ из его водных растворов может стать реакция восстановления воды углеродом при температуре выше 1000К, которую широко используют при получении водяного газа:



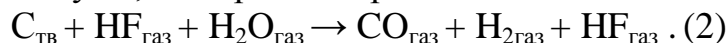
Основным вопросом, который возникает при оценке эффективности предлагаемого метода, является поведение фторида водорода при указанной температуре в присутствии углерода.

Для этого была составлена выборка термодинамически устойчивых веществ в системе элементов С-Н-Ф-О, в которую вошли CF₄, COF₂, СО, СО₂, Н₂О, Н₂, СН₄, Н₂. Фтористый углерод был исключён из рассмотрения, т.к. выше 500°С он разлагается с образованием тетрафторида углерода.

Термодинамическими расчётами было показано, что единственным устойчивым фторидом в интервале температуры 1000-2000К является фторид водорода, и CF₄ и COF₂ были исключены из рассмотрения.

Также с помощью термодинамических расчётов была определена область температуры (1500-2000К) в которой устойчивыми продуктами

являются моноокись углерода, водород и фторид водорода, а вода и метан практически отсутствуют, т.е. процесс протекает по схеме:



На лабораторной установке было экспериментально подтверждено отсутствие тетрафторида углерода и карбонилдифторида при высокотемпературном восстановлении воды углеродом в присутствии фторида водорода.

УДК 661.487

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

И.В. Петлин

e-mail: ilya-petlin@yandex.ru, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Являясь одним из основных потребителей минерального фтористого сырья, алюминиевая промышленность ежегодно несет потери фтора, в размере около 18 кг на тонну производимого алюминия в виде твердых, жидких и газообразных отходов [1].

В то же время в России наблюдается устойчивый дефицит потребления фтористого минерального сырья, перекрываемого российскими источниками лишь на 55...60 % [2]. Низкое качество российской минерально-сырьевой базы плавикового шпата не позволяет наладить в необходимых объемах добычу сырья и производство плавиковошпатовой продукции.

В этой связи использование фторсодержащих отходов образующихся в результате производства металлического алюминия в качестве альтернативного источника фтора для фторидных производств является актуальной и перспективной задачей.

Разработанная технология переработки фторсодержащих отходов подразумевает стадию предварительного окислительного обжига для удаления углеродной составляющей, препятствующей проникновению вскрывающего агента – серной кислоты к поверхности реагирующих частиц с последующей стадией серноокислотного разложения. В результате взаимодействия фторсодержащих отходов с серной кислотой образуется продукционный газ состоящий преимущественно из фторида водорода, который может быть использован для получения безводного HF или плавиковой кислоты, а так же твердый продукт – смесь сульфатов алюминия и натрия.

Применение фторсодержащих отходов в производстве фторида водорода позволит не только утилизировать опасные для окружающей среды отходы, но и существенно снизить себестоимость производства основных фтористых соединений.

Список литературы

1. Куликов Б.П., Истомина С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. // 2-е изд., Красноярск. – 2004. – 480 с.
2. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Добыча и потребление фтористого минерального сырья в России. Часть 2 // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307 – № 3. — С. 132-136.

УДК 541.1:541.48-143

РАСТВОРИМОСТЬ PrF_3 И NdF_3 В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ FLiNaK

П.Н. Мушников¹, В.В. Смоленский¹, А.В. Новоселова¹, А.А. Лизин²
e-mail: p.mushnikov@gmail.com

1- ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург

2- ОАО «ГНЦ – НИИАР», г. Димитровград

Создание ядерно-энергетических установок нового поколения с использованием расплавленных смесей фторидов металлов в качестве топливных композиций и теплоносителей составляет одно из перспективных направлений развития мировой атомной энергетики. Жидкосольевые реакторы имеют ряд потенциальных преимуществ перед традиционными твердотопливными реакторами и включены в планы развития ядерной энергетики будущего в России, Франции, Испании, США, Японии, Южной Кореи, Китае, Индии и др.

Цель настоящих исследований состояла в экспериментальном определении растворимости PrF_3 и NdF_3 в расплавленной смеси $0,465\text{LiF}-0,115\text{NaF}-0,420\text{KF}$ в области температур $500-600^\circ\text{C}$ методами изотермического насыщения, визуально-политермическим и циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Методом изотермического насыщения растворимость измеряли в герметичной ячейке из нержавеющей стали в никелевом тигле. Визуально-политермическим методом изучение растворимости осуществляли в перчаточном боксе под инертной атмосферой в стеклографитовом тигле. Также растворимость определяли методом циклической вольтамперометрии в кварцевой стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве контейнера использовали тигель из стеклоуглерода. Потенциал

фиксировали на молибденовом рабочем электроде относительно платинового квазиэлектрода сравнения.

Таблица 1. Растворимость PrF₃ и NdF₃ в расплаве эвтектики FLiNaK при разных температурах.

Метод \ Растворимость (мол.%)	Температура, °С									
	500		525		550		575		600	
	PrF ₃	NdF ₃	PrF ₃	NdF ₃	PrF ₃	NdF ₃	PrF ₃	NdF ₃	PrF ₃	NdF ₃
Изотермическое насыщение	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	13,3	н/д	16,9	н/д	22,0
Визуально-политермический	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	12,9	н/д	14,4	н/д	17,1
ЦВА	10,1	—*	11,2	—*	13,4	13,1	16,1	15,3	18,9	19,3

н/д — нет данных; —* — твердое состояние электролита

Полученные экспериментальные данные представлены в таблице. Они свидетельствуют о высокой растворимости PrF₃ и NdF₃ в расплаве FLiNaK.

УДК: 669.296.297

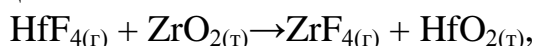
СУБЛИМАЦИОННО-СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

И.Ю.Русаков, А.С.Буйновский, В.Л.Софронов

e-mail: IYRusakov@mephi.ru, Россия, г.Северск

Северский технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (СТИ НИЯУ МИФИ)

Проблема разделения циркония и гафния осложнена тем, что многие их химические свойства схожи из-за сходства в строении атомов. Перспективным направлением развития и усовершенствования технологии циркония и гафния является фторидная технология. Тетрафторид гафния (ТФГ) в газообразном виде способен вступать в обменную реакцию с твёрдым диоксидом циркония (сорбентом). При этом происходит процесс гетерогенной хемосорбции по схеме



в результате чего гафний будет концентрироваться в твёрдой фазе (в диоксиде циркония), а цирконий – в паровой фазе, обеднённой по гафнию.

Теоретически и экспериментально подтвердили предположение, что тетрафторид циркония (ТФЦ) реакторной степени чистоты может быть получен за одну ступень разделения, для чего пары исходного ТФЦ

необходимо пропустить или через слой диоксида циркония высотой 140-150 мм или над его слоем длиной 1000-1100 мм [1].

Следующим этапом работы было создание технологического каскада [2] для получения ядерно-чистого ТФЦ и ТФГ с содержанием гафния более 99% за одну ступень разделения при отсутствии технологических отходов. Для чего нами предложена схема и методика расчёта технологического каскада для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния. Показано, что предложенный технологический каскад для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния за одну ступень позволяет получить:

- тетрафторид циркония с содержанием гафния 0,02 мас. % из исходного ТФЦ с концентрацией гафния 2,0 мас. %;
- гафниевый концентрат с содержанием более 99% гафния.

Список литературы

1 RU №2457265 Способ очистки циркония от гафния. МПК С22В 34/14. Русаков И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л. Оpubл. 27.07.2012, Бюл.№24.

2 Пат. RU №2434957 Технологический каскад для разделения и обогащения тетрафторидов циркония и гафния, МПК С22В 34/14. Русаков И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л. Оpubл. 27.11.2011, Бюл.№33.

УДК 621.039.59

ОСАЖДЕНИЕ КЛЮЧЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТОПЛИВНОЙ КОМПОЗИЦИИ ИЗ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА LiF-NaF-KF КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Е.С. Степанова, А.Е. Мирославов, Ю.С. Федоров, А.А. Лумпов, Т.И. Кольцова

www.khlopin.ru, ess@khlopin.ru, 89500332326

ОАО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

В последнее время вновь появился интерес к проблеме создания U-Pu жидкосолевого реактора и методам переработки данного типа топлива. В настоящей работе выбрана для изучения фторидная система 46,5LiF-11,5NaF-42,0KF мол.% (FLiNaK), со следующими достоинствами: низкая температура плавления (454 °С) [1], невысокая вязкость расплава (0,0029 Па·с при 700 °С) [2], высокая растворимость по отношению к UF₄ (10 мол.%) [3].

Целью работы стала разработка метода выделения ключевых компонентов отработавшего ядерного топлива, при использовании которого уран, редкоземельные элементы и продукты деления можно отделить от основной массы расплава фторидных солей. Нами был

рассмотрен метод выделения U и Nd (пример РЗЭ и имитатора Pu) из эвтектической системы FLiNaK кислородосодержащими соединениями: CaO, Li₂CO₃, Li₂O, «сухим воздухом».

При осаждении Li₂CO₃ и «сухим воздухом» выпадение осадков изучаемых элементов не наблюдалось. В случае осаждения CaO и Li₂O наблюдалось выпадения осадков в виде UO₂ и Nd₂O₃ (результаты рентгенофазового анализа). Результаты оптической эмиссионной спектроскопии с ионизационно-связанной плазмой показали, что осаждаются 70 % урана и 80 % неодима. Полученные осадки представляли собой мелкодисперсную фазу, равномерно распределенную во всем объеме расплава. При успешной реализации отделения осадков от основной массы расплава, их можно переработать по существующим технологиям с возможностью замыкания ядерного топливного цикла.

Список литературы:

1) Пашков, А.Ю. Вопросы безопасности при применении флиака в термоядерной установке ТИН / А.Ю. Пашков // Журнал Вопросы атомной науки и техники. – 2012 - №3 – С. 36-40.

2) Игнатъев, В. В. Создание экспериментальных установок и базы данных для выбора и усовершенствования жидкосолевых топливных композиций и теплоносителей в ядерных реакторах : дис. д-ра технич. наук : 15.04.03 / В.В. Игнатъев ; Федеральное государственное учреждение Российский научный центр "Курчатовский институт". – М., 2009. – 239 с.: ил.

3) Серегин, Б.М. Растворимость UF₄, ThF₄, CeF₃ в расплаве LiF-NaF-KF / М.Б. Серегин [и др.] // Радиохимия. – 2011 – Т.53, Вып. 5. – С. 416-418.

УДК 661.48; 546.32.161

**МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ЭЛЕМЕНТНОГО ФТОРА ОТ ПРИМЕСЕЙ
ПРИ ЕГО ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ**

А.А. Быков, О.Б. Громов, М.В. Медведев

E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский
институт
химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Рассмотрены способы очистки технического F_2 , получаемого электролизом расплава $KF \cdot 2HF$, от примесей. Объяснены механизмы процессов очистки ряда способов.

Фтор, выходящий из электролизёра, загрязнён примесями, главным образом HF , а также OF_2 , SiF_4 , C_nF_m и др. Поток газа из электролизёра выносятся также аэрозольные частицы электролита. Общее содержание в анодном газе примесей, за исключением HF , содержание которого достигает 15 об. %, составляет от 1 до 3 об. % и зависит от качества исходного сырья [1].

Существующие способы очистки молекулярного фтора от HF подразделяют на физические (низкотемпературные конденсация, фильтрация и др.) и химические (сорбция, соосаждение и др.). Для очистки от аэрозолей электролита применяют различные типы фильтров. Остаточное содержание газообразного HF при вымораживании анодного газа в динамических условиях при температуре охлаждения до $-80^\circ C$ может достигать нескольких процентов [2]. Как показано в работе [3], даже после вымораживания примесей из газов коллекторов КИУ при температуре жидкого азота, содержание HF составляет до 5-10% от его исходного содержания. В работах [4,5] описываются способы очистки фтора обработкой охлаждённой жидкостью - безводный HF или растворы KF и CsF в HF . Обработка анодного газа ненасыщенными растворами фторидов цезия или калия в жидком HF ведёт к поглощению газообразного HF , являющимся компонентом, стремящимся насытить фторид щелочного металла до образования теоретически возможного полигидрофторида — $MF \cdot 15HF$. Однако, очищенный F_2 содержит от 1,5 до 9 мас. % HF , что подтверждает, что указанные выше полигидрофториды крайне нестойки и, поэтому, очистку фтора от примеси HF путём обработки жидким HF осуществить практически невозможно.

Эффективными способами очистки газообразного F_2 являются способы извлечения HF , а также других примесей на фторидных адсорбентах – фторидах лития и натрия. Содержание HF в техническом фторе при использовании сорбционных способов может быть снижено до

0,01 мас %, а содержание аэрозолей электролита сведено к нулю, т. к. адсорбенты являются ф хорошими насыпными фильтрами.

Анализ данных по условиям получения и составу F₂ в коммуникациях показал, что агрегатное состояние частиц электролита с наибольшей вероятностью представляет собой твёрдые корпускулы, содержащие внутри жидкий электролит, подобно образованию ледяного дождя [6]. Для решения проблемы очистки F₂ от примеси электролита в рамках НКП ОАО «ТК «ТВЭЛ» предложена двухступенчатая схема, состоящая из щелевого десублиматора-осадителя и размещённого за ним циклона или электрофильтра.

Список литературы

1. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. - М.: Атомиздат, 1968.
2. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. - М.: Атомиздат, 1978.
3. Громов О.Б. // Химическая технология, 2009, т. 10, № 3, сс. 183-187.
4. Патент Франции № 2611195.
5. Патент России № 2194007.
6. Демидова А., Ерёмкин Г. // Наука и жизнь, 2013, № 2, с. 58.

УДК 662.4

**ТЕНДЕНЦИИ ИССЛЕДОВАНИЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
ОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ**

А.А. Быков, О.Б. Громов

e-mail: bykovaal@gmail.com, Россия, г. Москва,

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Соединения фтора широко применяют при получении алюминия методом электролиза расплава криолита, специальных стёкол и компаундов для производства детекторов, в атомной технике при получении рабочего вещества для разделения изотопов урана и др. [1]. Для ракетной и других областей специальной техники основное назначение фтора и его соединений связано с их высокой окислительной способностью. Считается, что чем выше массовая доля фтора в составе компаунда, тем выше его химическая активность при инициации условий предназначения компаунда.

Фторсодержащие соединения весьма активно применяют в качестве окислителей твердых, жидких и гибридных топлив, а также компонентов взрывчатых составов. В настоящее время интенсивность и масштабы работ в этой области снизились и лимитируются положениями документа

«Режим контроля за ракетными технологиями», принятым в 1987 г., в котором участвует 34 страны, включая Россию [2].

К настоящему времени американскими, в частности, группой под руководством Карла Кристи, словенскими (Борис Земва с сотр.) и российскими учёными накоплен значительный опыт в изучении и синтезе подобных соединений, насыщенных фтором [3-5]. Основными требованиями, предъявляемые к таким соединениям являются массовая доля фтора в молекуле и соответствующая степень окислительной способности, термическая стойкость, временная стабильность при хранении и др.

С конца 1980-х гг. активно исследовались фторсодержащие соединения ксенона (VI), в том числе для применения в гермоэлементах специзделий. В основе большинства синтезов лежит способность гексафторида ксенона выступить в роли донора F^- с образованием катионов $[XeF_5]^+$ и $[Xe_2F_{11}]^+$ [3-6].

В период с конца 1990-х - начало 2000-х гг. существенно возросло количество публикаций по исследованиям и использованию межгалогидных соединений, содержащих фтор ($[BrF_6]^+$ или $[IF_6]^+$) и комплексных фторидов РЗЭ [7-9]. Среди преимуществ подобных соединений можно выделить следующие: меньшая стоимость за счет замены ксенона на галоген (I или Br), более высокая стойкость по сравнению с комплексами на основе ксенона, сопоставимая окислительная способность с фторидами ксенона.

Целью доклада является демонстрация основных тенденций в химии окислителей, обзор новых соединений и перспективы их использования в спецтехнике.

Список литературы

1. Громов О.Б. Введение в химическую технологию урана – М.: Атомиздат, 1978. 336 с.
2. Барабанов М.С., Макиенко К.В., Пухов Р.Н., Рыбас А.Л. Военно-техническое сотрудничество России с зарубежными государствами: анализ рынков. – М.: Наука, 2008. 470 С.
3. Criste K.O. and Wilson W.W. // Final technical research report RI/RD 94-271, 01.07.1991-31.08.1994, 305 p.
4. Tscvetkov A.V., Bobrov M.F., Tsirel'son V.G. // Russian J. of Physical Chemistry, 2002, v. 76, is. 8, p. 1316.
5. Christe K.O. // Angewandte Chemie International Edition, 2001, v. 40, № 8, p. 1419.
6. Hughes M.J., Mercier H.P.A. and Schrobilgen G.J. // Inorganic Chemistry, 2010, 49(7), p 3501.

7. Christe K.O., Sawodny W. // Inorganic Chemistry, 1967, vol. 6, is. 10, p. 1783-1788.
8. Schroer T., Christe K.O. // Technical research report AFRL-PR-ED-TP-2000, 27 p.
9. Бреховских М.Н. Синтез и свойства стеклообразных материалов на основе галогенидов элементов I-VI групп, легированных РЗЭ. // Автореферат дисс. ... канд. техн. наук – Москва 2011 г. 51 С.

УДК 661.487.1; 661.487.2

**РАЗРАБОТКА ЭКОНОМИЧЕСКИ ВЫГОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ОБОРОТОВ НОВОГО
КОНВЕРСИОННОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Волоснёв А.В., Середенко В.А., Фролкина В.В., Громов О.Б.

E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Рассматривается одно из перспективных решений проблемы утилизации фторсодержащих растворов, образующихся на предприятиях РСК, которой не уделяется должного внимания со стороны руководства Топливной компании ОАО «ТВЭЛ».

Суммарное количество жидких фторсодержащих отходов оценивается в 5 – 6 т. тонн в год в пересчете на 40% продукт (2,0 – 2,5 т. тонн 100% HF). Они представляют собой водные растворы фтороводородных кислот с концентрацией HF от 20 до 40% и характеризуются минимальным содержанием примесей.

Неликвидность этих растворов на внеотраслевом рынке (основная причина психология потенциальных потребителей – продукт, полученный из материалов, содержащих радиоактивные вещества, обязательно будет содержать, по крайней мере, следы этих радиоактивных веществ), предопределяет использование их или продуктов, полученных из них, для переработки в рамках технологий, заложенных в проекте «Новое конверсионное производство», реализуемое в ОАО «Сибирский химический комбинат». По данным ОАО «ПО ЭХЗ» количество поставляемой на предприятия РСК плавиковой кислоты, произведённой при конверсии обеднённого гексафторида урана на установке W-ЭХЗ, составляет около 75% от всего объёма получаемого продукта. В рамках НКП, основным потребителем фтороводорода и продуктов на его основе является сублиматное производство, где они могут найти применение в качестве источников фтора.

Среди возможных технологических путей решения поставленной задачи можно предложить следующие:

1) использование процесса ректификации для концентрирования исходных растворов и получения 40% фтористоводородной кислоты из низкоконцентрированных растворов ($\text{HF} \leq 40\%$);

2) применения реагентов (олеума) для связывания воды во фторсодержащих растворах ($\text{HF} \geq 40\%$) и использование их в качестве фторсодержащего сырья непосредственно в производстве безводного фтористого водорода;

3) получение синтетического фтористого кальция с последующим его использованием для получения безводного фтористого водорода.

Рассмотрены указанные пути решения проблемы, на основании которых предложена комплексная схема переработки фторсодержащих растворов. Предлагаемая схема предусматривает ректификационное разделение низкоконцентрированных ($\text{HF} \leq 40\%$) растворов на плавиковую кислоту (40% фтороводородная кислота) и растворы с содержанием $\text{HF} \leq 15\%$, которые направляют на получение синтетического фтористого кальция. Плавиковую кислоту объединяют с такими же исходными растворами и, после смешения с олеумом, используют в качестве сырья в технологии получения безводного фтористого водорода.

Данная технология позволяет утилизировать фтор из отходов с минимальными потерями и сохранить его в контуре сублиматного производства.

УДК 661.48

ФТОР И ФТОРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАК ФАКТОР СОВРЕМЕННЫХ ТЕНДЕНЦИЙ РАЗВИТИЯ ЮГА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

О.Б. Громов

E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Рассмотрена уникальность химического элемента «Фтор» с точки зрения истории его открытия и положения в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева. Месторасположения фтора характеризуется тем, что он граничит по группе с одной стороны с таким неординарным элементом как «Водород», который, в свою очередь, совершенно неоднозначно занимает место в VII группе над фтором и, с другой стороны, если водород поместить в подгруппу щелочных металлов, то над фтором — пустота. Кроме того, справа по периоду, а также по

диагональной зависимости, фтор граничит с чрезвычайно инертными в химическом отношении элементами - «Неон», «Гелий» и «Аргон».

Физико-химические свойства фтора аномальны, а именно:

- 4) в соединениях проявляет только степень окисления “-1”;
- сродство к электрону 3,448 эВ - самое большое среди атомов всех элементов;
- по шкале Полинга электроотрицательность фтора "4" - самое высокое значение среди всех элементов;
- радиус иона F⁻ – 0,115 нм - самый маленький из неметаллов.

Кроме того, фтор проявляет аномальность в свойствах по группе галогенов. Молекулу F₂ характеризует аномально низкая энергия диссоциации на атомы (158 кДж/моль), что обуславливает его высокую реакционную способность. Из всех элементов со фтором не образуют фторидов только два элемента — гелий и неон.

Уникальность региона «Юг Западной Сибири»:

1. Центр России.
2. Развитый промышленный комплекс (Новосибирск, Томск+Северск, Кемерово, др.).
3. Концентрация научных и образовательных учреждений.
4. Доступность месторождений полезных ископаемых.
5. Страстное желание работать на благо Отечества.

Необходимо отметить, что ОАО «ВНИИХТ» - это также уникальное явление в научно-исследовательской и практической деятельности ГК «Росатом», ибо фактически вся химия и химическая технология жидких, газообразных и часто твёрдых соединений ядерного топливного цикла от геологии до получения порошков ядерных материалов была проработана в институте за период с середины 50-х гг.

Таким образом, учитывая закон математики «плюс на плюс всегда даёт плюс», можно предположить, что уникальный химический элемент и технологии на его основе в уникальном регионе с поддержкой уникального научного учреждения наверняка дадут уникальные научные и практические результаты.

Предлагаются пути взаимовыгодного и эффективного сотрудничества.

УДК 661.487.2

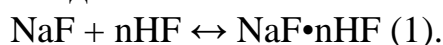
ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИГИДРОФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.Б. Громов

E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

Фторид натрия является соединением с выраженным ионным характером [1] с ψ -фактором, равным 0,365 [2], что определяет его химическую активность в реакциях присоединения, в частности, при образовании комплексных соединений:



Определяющим критерием образования гидрофторидов натрия является содержание HF в газовой фазе, а также температура процесса. Исследования процессов образования полигидрофторидов натрия $\text{NaF} \cdot n\text{HF}$, где $n = 2, 3, 4$, проведены в зависимости от давления HF и температуры. Показано, что полигидрофториды натрия образуются при температуре от 21°C до до 60 ÷ 65°C и при парциальном давлении HF 13 – 33 кПа [3-5]. Экспериментально доказано, что присутствие в газе F₂ ингибирует процесс образования гидрофторидов натрия, содержащих более двух молекул HF.

Мной предложена эмпирическая формула оценочного расчёта температуры кипения (разложения) гидрофторидов щелочных металлов, которая имеет вид:

$$(T_{\text{кип}})_{\text{MF} \cdot m\text{HF}} = 0,0566^k (T_{\text{кип}})_{\text{MF} \cdot (m-1)\text{HF}} + C,$$

где M = Li, Na, K, Rb, Cs; T — температура, К; $k = 0,76^{N-2}$; N – номер периода, к которому относится металл M; m – количество молекул HF в гидрофториде; C - константа.

Расчитаны температуры разложения гидрофторидов щелочных металлов, которые, например, для $\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$ и $\text{NaF} \cdot 4\text{HF}$ равняются 333 К и 331 К соответственно. Расчётная температура разложения $\text{NaF} \cdot 4\text{HF}$, подтверждена экспериментально.

На основании полученных эмпирических зависимостей оценены температуры разложения полигидрофторидов различных щелочных металлов, в т.ч. таких экзотических гидрофторидов щелочных металлов, как соединения с общей формулой $\text{MF} \cdot (5 \div 15)\text{HF}$. Но соединения $\text{NaF} \cdot n\text{HF}$, где $n \geq 5$, отличаются от тетрагидропентафторида натрия очень мало, так как температуры их разложения различаются на десятые доли градуса.

С учётом явления полимеризации газообразного фторида водорода, то есть присутствия в газе молекул $(\text{HF})_m$, где $m = 2, 3, 4, \dots$, а также сильнейшего взаимодействия компонентов за счёт образования в системе

дополнительных водородных связей, процесс полимолекулярной конденсации HF на пористой поверхности NaF с последующим проникновением жидкого фторида водорода в поры сорбента, косвенно подтверждает, что предложенные выше механизмы взаимодействия фторида водорода с фторидом натрия с образованием целого ряда гидрофторидов натрия имеют право на существование в действительности. Данное предположение косвенно подтверждается тем, что, как указывается в [6-8], в концентрированной фтороводородной кислоте, что может иметь место в рассматриваемой системе на поверхности фторида натрия, образуются сложные комплексные анионы $(\text{HF})_n\text{F}^-$.

Список литературы

- 1) Полинг Л. Общая химия.- М.: «Мир», 1974.
- 2) Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Справочник. - Л.: «Химия», Ленинградское отделение, 1987.
- 3) Галкин Н.П. и др. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. - М.: «Атомиздат», 1975.
- 4) Опаловский А.А., Федотова Т.Д. // Успехи химии, 1970, т. 39, № 12, с. 2097.
- 5) Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1988.
- 6) Щукарёв С.А. Неорганическая химия. - М.: «Высшая школа», 1970.
- 7) Тананаев И.В. // ЖОХ, 1941, т. 11, вып. 4, с. 267.
- 8) Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора, - М.: Атомиздат, 1968.

УДК 546.821

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Ф.А. Ворошилов

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Спрос на титан растет во всем мире. Но широкое использование сдерживается из-за высоких затрат на получение металла. Единственным доступным способом в промышленности является метод Кролла, основы которого были разработаны еще в 1946 году. При внедрении своего метода получения титана в промышленность д-р Кролл предвидел, что из-за

несовершенства данного процесса, его сложности и, соответственно, высокой стоимостью, вскоре он будет замещен на более совершенный. Несмотря на многочисленные исследования и испытания, не один из предлагаемых способов так и не был реализован в промышленных масштабах.

Министерство энергетики США в 2004 году после проведенных исследований определило 16 различных методов получения металлического титана, находящихся в стадии разработки. Некоторые из них могли бы снизить стоимость получаемого титана на 30-50%. Основная цель в разработке альтернативных процедур – это уменьшение количества стадий существующего процесса, либо за счет объединения, либо за счет полной замены.

Электролитический способ получения титана из расплавленных солей считается наиболее перспективным. Именно способ электролиза вытеснил все остальные в технологии производства других легких металлов - магния и алюминия.

Все электролитические методы в технологии получения титана можно подразделить на несколько направлений:

- электролитическое восстановление $TiCl_4$ в ванне с расплавленной солью
- прямое кальциетермическое восстановление TiO_2 в расплаве $CaCl_2$
- прямой электролиз титанового сырья с анодом из углерода
- электронная опосредованная реакция без непосредственного контакта между титановым сырьем и восстановителем

В качестве сырья зачастую выступают хлориды, карбиды, оксиды титана. В последнее время ведутся исследования с использованием в качестве сырья фторидов титана. Состав расплавленной ванны также колеблется. Это может быть $NaCl$, KCl , $CaCl_2$ или $MgCl_2$. Результаты анализов осадков полученного металла на чистоту для некоторых опытов очень перспективны. Часть исследований находится только в самом начале пути, в то время как другие доведены до коммерческих пилотных установок.

Наиболее известны такие проекты как Ginatta-процесс или GTT, названный в честь его автора Marco Ginatta. Он основан на восстановлении $TiCl_4$ в расплаве $NaCl$. Мощность опытно-промышленной установки составляла до 70т/год и она проработала в течение нескольких лет. Рабочая температура была около $950^\circ C$, ток 50 кА, полученные осадки титана содержали 0,059% кислорода и 0,0566% хлора. Проект был остановлен из-за невозможности решения инженерных задач. Основной проблемой было создание мембраны, предотвращающей обратное окисление титана, а также разрушающее действие газообразного хлора при высокой температуре.

Другой проект FFC-процесс, получивший известность, был разработан Фрай, Фартингом и Чен и назван по первым буквам их фамилий. Он основан на прямом кальциетермическом восстановлении TiO_2 в расплаве $CaCl_2$. Диоксид титана является доступным и достаточно дешевым сырьем. Преимуществом использования $CaCl_2$ является его нетоксичность, дешевизна и высокая растворимость в воде. При добавлении в расплав нескольких % металлического кальция возникает ситуация, когда ванна содержит Ca^+ и Ca^{2+} ионы и свободные электроны. В этой смеси высока растворимость образующегося при электролизе CaO . В качестве катода использовались бруски спеченного диоксида титана. Процесс проводится при температуре 850 и 950° С, напряжение между 3,0 и 3,2 В. Полученный металлический титан является твердой губки, загрязненной солью. Принципиальная схема ячейки показана на рисунке 1

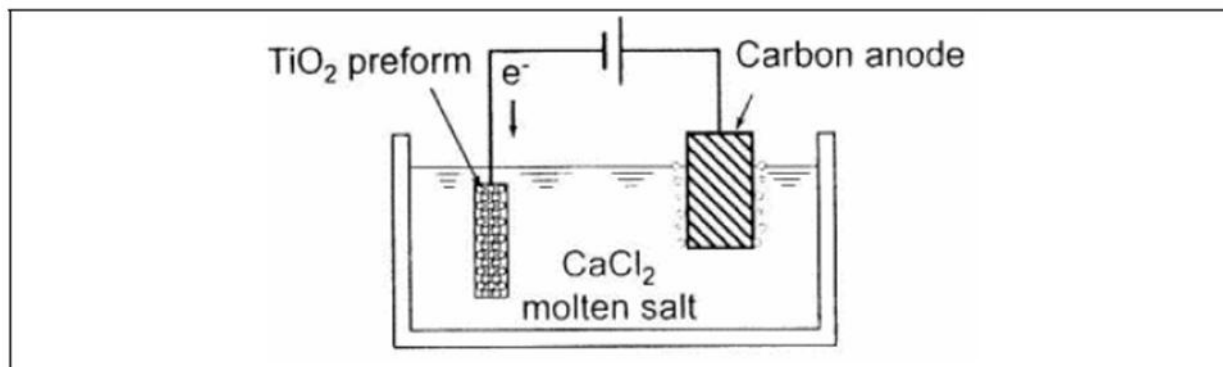


Рисунок 1: Схематическое изображение FFC-процесса. [1]

Преимущества этого процесса являются: полунепрерывность, простая техника, низкое содержание кислорода.

Недостатки: трудность разделения металла и соли, низкая эффективность процесса.

По сравнению с FFC процессом в OS-процессе (К.Охо и Р.Suzuki) в качестве катода выступает металлическая корзина, в которую насыпается порошок диоксида титана. Применяется ток 3,0 В выше, чем напряжение разложения CaO , но ниже, чем $CaCl_2$. Теоретический уровень кислорода в металлическом титане, которые могут быть достигнуты с помощью этого метода являются 300- 700 ppm. Теоретическая растворимость кальция 50-200 ppm. На практике они выше, потому что CaO прилипает к поверхности титана и препятствует его дальнейшему раскислению. К сожалению, оба проекта, несмотря на их перспективность, не вышли из стадии опытного производства.

В Томском политехническом университете проводятся исследования по электролитическому получению титана из расплава фторидов щелочных металлов. В качестве сырья используется гексафторотитанат аммония (III), очищенный от большинства примесей методом сублимации-десублимации. Основой электролита служит эвтектическая смесь $KF-LiF$

NaF (FLINAK) с температурой плавления 454° С . Выбор электролита обусловлен низкой температурой плавления, высокой степенью растворимости в нем фторида титана и неизменностью состава в ходе процесса. Полученные в ходе опытов образцы порошка металлического титана были проанализированы на чистоту. Анализ показал, что сплавленный в токе аргона титан содержит примесей не более 0, 1%, что соответствует марке ВТ-0. Для перехода к опытно-промышленным исследованиям необходимо устранить недостатки, выявленные в ходе опытов:

- повысить выход по току с 30% до 70-80%
- отработать схему отмывки катодного осадка
- опробовать схему регенерации анодного газа

УДК 661.487.1; 332.142.6

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРОВОДОРОДА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В
ГАЗАХ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО ЗАВОДА, НА ЭКОЛОГИЧНОСТЬ
ПРОИЗВОДСТВА**

*О.Б. Громов¹, А.С. Козырев², Р.Л. Мазур², Ю.Б. Торгунаков²,
А.В. Волоснёв¹, А.А. Быков¹, Е.В. Мартынов², А.А. Михаличенко¹,
А.В. Сизайло², П.В. Зернаев²*

¹E-mail: gromov@vniiht.ru, Россия, г. Москва

Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»)

²E-mail: shk@seversk.tomsknet.ru, Россия, г. Северск

Открытое акционерное общество «Сибирский химический комбинат»
(ОАО «СХК»)

В промышленности большое внимание уделяется ее экологической обоснованности, а именно проблемам обезвреживания, очистки и утилизации отходов. Особое внимание придаётся проблеме исключения первопричин возникновения выбросов в атмосферу. В работе обосновывается необходимость извлечения HF из газов ЗРИ ОАО «СХК» с целью уменьшения его поступления на конечную стадию улавливания перед выбросом в атмосферу для обеспечения выброса на уровне ПДК_{р.з.}.

HF по своему вредоносному воздействию на природные объекты на порядок превышают воздействие обычных кислых газов [1, 2]. При присутствии в газах SO₂, N_xO_y, и HF возникает синергетный эффект, превышающий воздействие любого компонента газовой смеси в десятки раз [1]. Соединения фтора являются одними из самых токсичных соединений [3]. В настоящее время основной задачей газоочистки служит доведение содержания токсичных примесей в газовых смесях до предельно допустимых концентраций (ПДК), установленных санитарными нормами.

Поставленная задача решается на ЗРИ следующим образом. На заводе создан ряд сорбционно-поглотительных установок, предназначенных для извлечения UF_6 и HF из газов, образующихся в процессе эксплуатации разделительного производства. В среднем за год извлекают свыше 1600 кг UF_6 и около 300 кг HF , направляя на ГПУУ только четверть образующегося на заводе HF . Технический нормируемый выброс ЗРИ составляет 3 мг HF/m^3 , но сейчас выброс равен не более 0,2 мг HF/m^3 или 0,4 ПДК.

Модернизация улавливающих установок привела к тому, что ЗРИ ОАО «СХК» стал экологически безопасным производством по газовым выбросам. Содержание фторидов и хлоридов непосредственно после ГПУУ (до разбавления атмосферным воздухом!) не превышает санитарные нормы, установленные законами России. При этом приземные концентрации ВХВ составляют сотые доли ПДК [4].

Таким образом на этом предприятии ТК ОАО «ТВЭЛ» впервые достигнута очистка выбросных газов на уровне ПДК, а не на технически нормируемом уровне ПДВ, устанавливаемом индивидуально для каждого предприятия. Оснащение подобными системами обезвреживания выбросных газов предприятий ядерного топливного цикла позволит существенно уменьшить загрязнение окружающей среды.

Список литературы

1. Рожков А.С., Михайлова Т.А. Действие фторсодержащих эмиссий на хвойные деревья - Новосибирск: Наука СО, 1989.
2. Аншиц А.Г. и др. Экологические аспекты производства алюминия. - Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1991.
3. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. – М.: Атомиздат, 1968..
4. Громов О.Б., Медведев М.В., Никонов В.И. и др. // Атомная энергия, 2011, т. 110, № 5, сс. 279-285. \

УДК 546.821

**О ВОЗМОЖНОСТИ КОРРЕКТИРОВКИ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ
ДИОКСИДА ТИТАНА НА СТАДИИ ОСАЖДЕНИЯ
ГЕКСАФТОРОТИТАНАТА АММОНИЯ**

А.Н.Дьяченко, А.Г.Дубов

E-mail: dubovag@tpu.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

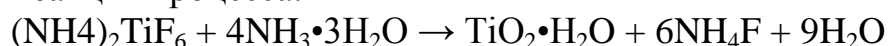
Определение влияния pH раствора на размер частиц осаждаемого гидротированного диоксида титана. Измерение размера частиц методом микроскопии.

Основными свойствами пигментного диоксида титана являются укрывистость и маслосъемность, которые зависят от размера частиц. В настоящее время в промышленной сернокислотной технологии производства пигментного титана для задания размера осаждаемых частиц (средний размер 1 мкм) используют внесение зародышей при стабилизации pH раствора [1].

Разрабатываемая фтораммонийная технология переработки титан содержащих руд, концентратов и металлургических шлаков предполагает осаждение гидротированного оксида титана (ГДТ) из раствора гексафтортитаната аммония (ГФТА) водным раствором аммиака.

В связи с этим, в первую очередь, было изучено влияние условий осаждения (pH) на форму и размер частиц без внесения дополнительных зародышей.

Реакция процесса:



Осажденный ГДТ отделяли фильтрацией от раствора фторида аммония, промывали 100 мл воды и сушили при температуре 700°C, просушенный диоксид титана перетирали в агатовой ступе.

Полученный диоксид титана и диоксид титана марки Crimea 220 проанализировали на приборе DelsaMAXPRO с целью определения размера частиц. При увеличении pH осаждения увеличивается диаметр частиц диоксида титана от 0,2 до 1 мкм.

Полученные на микроскопе фотографии подтвердили агломерацию частиц диоксида титана с увеличением pH осаждения ГДТ. Только при pH 6 образуются сферы, размером 0,2 – 0,5 мкм, в остальных случаях происходит агломерация сфер.

В результате исследований определено: 1) изменяя условия осаждения (pH-раствора), даже без внесения дополнительных зародышей, можно регулировать размер получаемого диоксида титана; 2) размер получаемых

частиц диоксида титана соответствует диапазону размеров, взятому за эталон, диоксиду титана марки Crimea 220.

References:

[1] Химия и технология редких и рассеянных элементов Часть 2. издание 2, под редакцией Большакова К.А., М., Высшая школа, 1976, стр.255-256;

[2] Паспорт диоксид титана марки Crimea 220, <http://titanexport.com/rus/products/index.html>

УДК 546.821

О ВОЗМОЖНОСТИ КОРРЕКТИРОВКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА ТИТАНА НА СТАДИИ ОСАЖДЕНИЯ ГЕКСАФТОРОТИТАНАТА АММОНИЯ

А.Г.Дубов, А.Д.Киселев, И.В.Петлин

E-mail: dubovag@tpu.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Определение влияния природы промывочных растворов для получения заданной полиморфной модификации диоксида титана.

Для применения диоксида титана важную роль играет кристаллическая структура кристаллов. Например, при использовании в качестве пигмента необходима модификация рутила, а для фотохимических реакций анатаза.

В промышленности для улучшения поверхности частиц диоксида титана модификации рутила применяют обработку растворами хлоридами цинка, кальция и алюминия [1]. Также известно, что по Правилу Гольдшмидта полный изоморфизм возможен между атомами, ионные радиусы которых отличаются не более, чем на 10-15%.

Наилучшие изоморфные свойства к титану должны быть у атомов алюминия (отклонение радиуса иона -11%). К тому же, эта пара совпадает с направлением диагонального ряда изоморфизма в периодической системе Д.И.Менделеева.

В связи с этим, было высказано предположение, что если нанести на поверхность гидротированного диоксида титана (ГДТ) хлориды изоморфных металлов, то при прокаливании они будут провоцировать образование кристаллической структуры рутила диоксида титана (ДТ).

Проведена серия экспериментов, в которой полученный по разрабатываемой фтораммонийной технологии влажный ГДТ промывали растворами содержащими рутилизирующие добавки хлоридов цинка,

кальция и алюминия. Далее обработанный ГДТ сушили и прокаливали до ДТ при 700 или 900 °С в течении двух часов.

Полученный ДТ подвергали рентгенофазовому анализу на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Япония, Rigaku)

В результате исследований определено: 1) подтверждено провоцирование образования модификации рутила ДТ изоморфными по отношению к титану атомами цинка и алюминия; 2) количество промывок не влияет на форму получаемого ДТ; 3) повышение температуры прокалики приводит к образованию модификации рутила ДТ; 4) наилучшие результаты дало применение для обработки ДГТ раствором хлорида алюминия.

Список литературы

1. Л.Г. Хазин, Двоокись титана, Л.,Химия, 1970, стр.176

Содержание

СЕКЦИЯ «ТЕХНОЛОГИИ ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ УРАНА»	4
АКТИВАЦИЯ ТВЁРДЫХ ФТОРИДОВ УРАНА И КВАРЦА И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ТВЁРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ <i>А.В. Волоснёв, В.В. Фролкина, О.Б. Громов, В.А. Середенко</i>	3
АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УРАНА В ШАХТНОЙ ПЕЧИ ФИРМЫ «AREVA» <i>А.А. Быков¹, О.Б. Громов¹, С.О. Травин¹, П.И. Михеев²</i>	4
ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УРАНА <i>М.Е. Калаев, В.Л. Софронов, А.А. Галата, Е.А. Кириллов</i>	6
ИНЖЕНЕРНЫЕ СООБРАЖЕНИЯ ПО ОРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ОЖИЖЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА <i>С.О. Травин, О.Б. Громов.....</i>	7
ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЗАДАЧ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ <i>Б.М. Кербель, Л.М. Кацнельсон.....</i>	8
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ U_3O_8 <i>В.Л. Софронов, Е.В. Сидоров, А.А. Галата</i>	9
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УРАНА <i>В.Л. Софронов, А.С. Буйновский, А.А. Галата, М.Е. Калаев</i>	11
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СНИЖЕНИЯ НЕИСПАРЁННОГО ОСТАТКА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА В БАЛЛОНАХ 1 м ³ НА ОАО «МСЗ» <i>¹Жиганин А.В., Фомин С.А., Орлов Д.С., Покидов А.И. ²Иванов А.В., Сергеев Г.С., Громов О.Б., Холин В.Ф.</i>	12
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ РЕАГЕНТОВ ПО ГАБАРИТАМ АППАРАТА ТИПА АКТ ПРИ ГИДРОФТОРИРОВАНИИ UO_2 <i>П.И. Михеев¹, О.Б. Громов², А.В. Волоснев², А.А. Быков², Н.В. Ковальчук², А.А. Галата³, С.А. Котов³, А.П. Мурлышев³, Ю.Е. Пешкичев³, К.А. Ледовских³</i>	13
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГЕКСАФТОРИДА НИЗКООБОГАЩЕННОГО УРАНА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ <i>О.Б. Громов¹, А.В. Волоснев¹, А.А. Быков¹, Д.М. Яковлев² Р.Л. Мазур³, А.В. Сигаило³, Ю.Б. Торгунаков³, С.Н. Герасимов³, В.В. Ключников³</i>	15

МНОГОЦЕЛЕВАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ И ЭКОНОМИЧЕСКИ РЕНТАБЕЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ ОБЕДНЕННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА <i>Е.Л. Атаханова, В.Т. Орехов</i>	16
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА АППАРАТА ТИПА АКТ ПРИ ГИДРОФТОРИРОВАНИИ ДИОКСИДА УРАНА <i>П.И. Михеев¹, О.Б. Громов², А.В. Волоснев², А.А. Быков², Н.В. Ковальчук², А.С. Козырев³, А.А. Галата³, С.А. Котов³, А.И. Рудников³, К.А. Ледовских³</i>	17
О ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА АММИАКОМ <i>А.А. Быков, О.Б. Громов</i>	19
СИСТЕМА СТАБИЛИЗАЦИИ ПОТОКА ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ КАСКАДА КОЛОНН С ЧАСТОТНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ НАСОСАМИ. <i>К.А. Иванов, А.Г. Горюнов</i>	20
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТУРЫ ДЛЯ ИСПАРЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА НИЗКИХ СТЕПЕНЕЙ ОБОГАЩЕНИЯ ИЗ ТВЁРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРОШКА ДИОКСИДА УРАНА КЕРАМИЧЕСКОГО СОРТА НА ОАО «МСЗ» <i>¹Жиганин А.В., Фомин С.А., Орлов Д.С., Покидов А.И. ²Иванов А.В., Сергеев Г.С., Громов О.Б., Холин В.Ф</i>	22
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПИРОГИДРОЛИЗА ГЕКСАФТОРИДА УРАНА <i>Д.Ю. Островский¹, И.И. Жерин²</i>	23
ТВЕРДОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА В ОКСИДЫ С ПОМОЩЬЮ ФИЛЛОСИЛИКАТОВ <i>Э.П. Магомедбеков, С.В. Чижевская, А.В. Жуков, Г.Д. Поленов, А.Б. Арзманова</i>	24
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО UF ₄ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ <i>О.Г. Поляченко, Е.Н. Дудкина, Л.Д. Поляченко</i>	25
УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОНВЕРСИИ ОГФУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА <i>В.Д. Вдовиченко, А.Н.Евдокимов, А.В.Иванов, С.С.Просюк, Д.В.Федорова, Н.В. Алексеев, А.В. Самохин</i>	26

СЕКЦИЯ «РАДИОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»	28
АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ЗАЩИТЫ ВАКУУМНЫХ НАСОСОВ КОЛЛЕКТОРОВ КИУ НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ЗАВОДАХ ТК ОАО «ТВЭЛ» И ПОСЛЕДСТВИЯ ОТКАЗА ОТ ПРИМЕНЕНИЯ ЖИДКОГО АЗОТА В КАЧЕСТВЕ ХЛАДАГЕНТА <i>О.Б. Громов</i>	28
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЛИКРЕМНИЕВОЙ МАТРИЦЕ <i>А.В. Волоснёв, В.В. Фролкина, О.Б. Громов, В.А. Середенко</i>	29
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ СЕРЕБРА НА ТВЕРДОФАЗНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА МОКС-ТОПЛИВА <i>Г.А. Апальков, А.Ю. Жабин, С.И. Смирнов.....</i>	30
КОНЦЕПТУАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЗТЦ ЖСБР <i>В.С. Наумов.....</i>	31
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УРАНА С ПОМОЩЬЮ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ <i>А.О. Очоа Бикэ, А.Г. Горюнов</i>	33
ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ СОДЕРЖИМОГО ОСАДИТЕЛЬНЫХ ЁМКОВ КОЛЛЕКТОРОВ КИУ <i>О.Б. Громов</i>	34
ПРОЦЕСС ИММОБИЛИЗАЦИИ ВАО ПОСЛЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ В УСТОЙЧИВЫЕ МАТРИЦЫ <i>М.Ю. Калёнова, А.М. Кощеев, А.С. Щепин, А.В. Ананьев.....</i>	35
ПРОБЛЕМЫ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА УСТАНОВКЕ W-ЭХЗ <i>А.В. Волоснёв, О.Б. Громов, В.В. Фролкина, Т.Е. Резникова.....</i>	36
ПРИНЦИПЫ РАЗРАБОТКИ АРХИТЕКТУРЫ ИНТЕРАКТИВНОГО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО ПРОГРАММНО-МОДЕЛИРУЮЩЕГО КОМПЛЕКСА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА <i>Н.Н. Бахтадзе¹, П.И. Михеев², О.Б. Громов³, С.О. Травин³, А.А. Быков³</i>	38

СЕКЦИЯ «ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ФТОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»	40
ВАРИАНТЫ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ФТОРОВОДОРОДА <i>Ю.М. Федорчук¹, А.С. Ситников², О.Н. Русина¹, Т.П. Малинникова¹, С.В. Литовкин¹</i>	40
ИССЛЕДОВАНИЕ ВСКРЫТИЯ МОНАЦИТА СМЕСЬЮ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ГИДРОДИФТОРИДА АММОНИЯ <i>Д.В. Акимов, А.Н. Дьяченко, Н.Б. Егоров, А.Д. Киселёв, К. В. Обмуч</i>	41
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ <i>А.С. Кантаев</i>	42
ФТОРИДНЫЙ ПЕРЕДЕЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА <i>Ю.М. Королев</i>	43
ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ФТОРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА <i>Ю.М. Королев, В.Н. Брендаков*, Р.В. Брендаков*</i>	44
ХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ НИЗКОСОРТНЫХ ВОЛЬФРАМИТОВЫХ РУД <i>Р.К. Макаров, Д.С. Филатов, С.Н. Чегринцев</i>	45
ФТОРАММОНИЙНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ <i>Л.Н. Малютин</i>	47
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДЫ И ФТОРИДА ВОДОРОДА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВОДЫ УГЛЕРОДОМ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ <i>Д.С. Пашкевич¹, С.А. Марков¹, Д.А. Мухортов², Ю.И. Алексеев², В.Б. Петров²</i>	48
ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ <i>И.В. Петлин</i>	49
РАСТВОРИМОСТЬ PrF_3 И NdF_3 В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ FLiNaK <i>П.Н. Мушников¹, В.В. Смоленский¹, А.В. Новоселова¹, А.А. Лизин²</i>	50
СУБЛИМАЦИОННО-СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ <i>И.Ю.Русаков, А.С.Буйновский, В.Л.Софронов</i>	51

ОСАЖДЕНИЕ КЛЮЧЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТОПЛИВНОЙ КОМПОЗИЦИИ ИЗ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА LiF-NaF-KF КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ <i>Е.С. Степанова, А.Е. Мирославов, Ю.С. Федоров, А.А. Лумпов, Т.И. Кольцова</i>	52
МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ЭЛЕМЕНТНОГО ФТОРА ОТ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ЕГО ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ <i>А.А. Быков, О.Б. Громов, М.В. Медведев</i>	54
ТЕНДЕНЦИИ ИССЛЕДОВАНИЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ <i>А.А. Быков, О.Б. Громов</i>	55
РАЗРАБОТКА ЭКОНОМИЧЕСКИ ВЫГОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ОБОРОТОВ НОВОГО КОНВЕРСИОННОГО ПРОИЗВОДСТВА <i>Волоснёв А.В., Середенко В.А., Фролкина В.В., Громов О.Б.</i>	57
ФТОР И ФТОРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАК ФАКТОР СОВРЕМЕННЫХ ТЕНДЕНЦИЙ РАЗВИТИЯ ЮГА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ <i>О.Б. Громов</i>	58
ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИГИДРОФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>О.Б. Громов</i>	60
ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ <i>Ф.А. Ворошилов</i>	61
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРОВОДОРОДА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ГАЗАХ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО ЗАВОДА, НА ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА <i>О.Б. Громов¹, А.С. Козырев², Р.Л. Мазур², Ю.Б. Торгунаков², А.В. Волоснёв¹, А.А. Быков¹, Е.В. Мартынов², А.А. Михаличенко¹, А.В. Сигаило², П.В. Зернаев²</i>	64
О ВОЗМОЖНОСТИ КОРРЕКТИРОВКИ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА НА СТАДИИ ОСАЖДЕНИЯ ГЕКСАФТОРОТИТАНАТА АММОНИЯ <i>А.Н.Дьяченко, А.Г.Дубов</i>	66
О ВОЗМОЖНОСТИ КОРРЕКТИРОВКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА ТИТАНА НА СТАДИИ ОСАЖДЕНИЯ ГЕКСАФТОРОТИТАНАТА АММОНИЯ <i>А.Г.Дубов, А.Д.Киселев, И.В.Петлин</i>	67