

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕКОНВЕРСИИ ОБЕДНЁННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

Е.А. Царёва, К.А. Соловьева, В.И. Соболев
Научный руководитель – ассистент В.И. Соболев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eatsareva04220@mail.ru

За годы переработки природного урана скопилось большое количество отвального гексафторида урана (ОГФУ). Из-за невозможности широкого коммерческого применения страны вынуждены хранить или перерабатывать опасные отходы. До сих пор в мире не разработана промышленная схема полной утилизации ОГФУ. С точки зрения безопасности, принято переводить отвальный гексафторид урана в другие формы удобные для хранения и дальнейшего использования.

Существуют следующие способы переработки отвального UF_6 : 1) восстановление ОГФУ водородом с получением безводного фтороводорода и тетрафторида урана; 2) восстановление ОГФУ в водяной низкотемпературной плазме с получением безводного фтороводорода и оксидов урана; 3) восстановление ОГФУ органическими соединениями с получением фторорганических соединений (озонобезопасные фреоны) и тетрафторид урана; 4) восстановление ОГФУ серой с получением гексафторида серы и тетрафторида урана.

Целью данной работы является рассмотрение существующих способов реконверсии обеднённого гексафторида урана, расчет термодинамических параметров, выбор наиболее перспективного с точки зрения получаемых продуктов и термодинамических величин.

Согласно термодинамическим параметрам, полученным из расчета (расчет ΔG при заданной температуре осуществлялся с помощью первого приближения Улиха), взаимодействие гексафторида урана с водородом, серой и четырёххлористым углеродом происходит с большим выделением теплоты (реакции экзотермические, $\Delta H < 0$). В отличие от реакции восстановления ОГФУ водородом и четырёххлористым углеродом, ΔH восстановления серой в 6–7 раз выше и составляет – 444 кДж/моль.

Расчет энергии Гиббса взаимодействия $UF_6 + H_2 = UF_4 + 2HF$ в интервале температур от 298 К до 1298 К показал, что реакция практически необратима ($\Delta G \approx -270$ кДж/моль). Константа равновесия реакции имеет максимальное зна-

чение при $T = 498$ К ($K_p = 1,45 \cdot 10^{29}$).

Наиболее вероятным условием для прохождения реакции $3UF_6 + S = 3UF_4 + SF_6$ является температура равная 298 К. При этом значении энергия Гиббса равна – 319,716 кДж/моль и константа равновесия $1,1 \cdot 10^{56}$. Такие термодинамические параметры указывают на большие значения выхода продуктов прямой необратимой реакции. На рисунке 1 представлен график зависимости натурального логарифма константы равновесия от величины, обратной температуре.

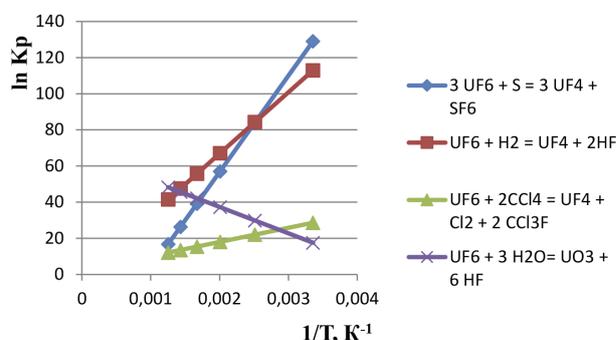


Рис. 1. График зависимости натурального логарифма константы равновесия от величины, обратной температуре

Восстановление ОГФУ водой возможно при высоких температурах $T = 1298$ К. Этим условиям соответствуют термодинамические величины равные $\Delta G_r = -597,061$ кДж/моль; $K_p = 1,07 \cdot 10^{24}$. Тепловой эффект реакции равен 121,59 кДж/моль. Процесс происходит с поглощением теплоты – эндотермическая реакция.

Взаимодействие ОГФУ с CCl_4 возможно при невысокой температуре 298 К. При этом наблюдается большой выход продуктов реакции. Константа равновесия равна $2,61 \cdot 10^{12}$. При более высоких температурах, например, при $T = 1298$ К наблюдается наибольшее значение энергии Гиббса $\Delta G_r = -910,016$ кДж/моль [1].

Таким образом, полученные значения термодинамических параметров указывают на то, что метод восстановления ОГФУ серой с получением гексафторида серы и тетрафторида урана является наиболее перспективным.

Список литературы

1. Галкин Н.П. Химия и технология фтористых соединений урана.– М.: Госатомиздат, 1961.– 344с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ ФТОРИДНОГО КОМПЛЕКСНОГО ИОНА ВОЛЬФРАМА, СОРБИРУЮЩЕГОСЯ НА АНИОНИТЕ АВ-17-8

С.Н. Чегринцев, В.С. Кононенко
Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Д. Киселёв

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

Применение сорбционных процессов для извлечения ионов WO_4^{2-} из вольфрамсодержащих растворов с помощью анионообменных смол широко известно и используется для получения товарного продукта (WO_3) с чистотой не менее 99,97%. Актуальной задачей прикладной химии растворимых вольфрамсодержащих соединений является исследование и применение опыта ионообменных процессов для растворов, содержащих комплексные соединения, к которым следует отнести двойную соль диоксопентафторовольфрамата аммония – $(NH_4)_3WO_2F_5 = (NH_4)_3[WO_2F_4]F$. Предварительные лабораторные исследования по проведению процессов сорбции W-иона из водных растворов диоксопентафторовольфрамата аммония на анионообменной смоле АВ-17-8 показали возможность извлечения целевого компонента из продуктивных растворов с выходом не менее 80%. Целью настоящего исследования является установление формы фторидного комплексного иона вольфрама, сорбирующегося на ионообменной смоле АВ-17-8 и причины проскока (20%) вольфрама при проведении процесса сорбции.

Для лабораторных исследований принимается, что процесс сорбции на ионообменной смоле может протекать по следующим ионами: $WO_2F_5^{3-}$, $WO_2F_4^{2-}$, $WO_2F_3^-$. В основе методики установления формы ионов участвующих в процессе сорбции принимаются эксперименты по определению фтора в продуктивных растворах до и после ионного обмена. За основу определения содержания F-иона был взят ГОСТ 4518-

75 [1], согласно которому из анализируемого раствора отбирали 1 мл аликвоты и смешивали с 15 мл воды. К полученному раствору приливали 15 мл формалина. В качестве индикатора использовался фенолфталеин в объеме 3–5 капель. Титрование проводится до появления устойчивой розовой окраски раствора. Измерения осуществлялись не менее 3 раз для каждого из растворов.

На титрование исходного раствора (20 мл), полученного после выщелачивания фторированного продукта, израсходовано 14,1 мл 1 н. NaOH; раствора, полученного после ионного обмена – 10,6 мл; раствора, полученного после десорбции – 3,9 мл. Содержание F-иона в каждом растворе соответственно равно 0,2679 г, 0,2014 г, 0,0741 г.

По данным проведенных экспериментов на смоле сорбируется 2,5742 г комплексного вольфрамсодержащего иона, что превышает теоретические данные, в случае присутствия вольфрама в виде $WO_2F_5^{3-}$. Причиной этой разницы может являться сорбция F-иона в растворе в свободном состоянии из-за избыточного бифторида аммония.

Для определения количества сорбированного F-иона готовится раствор NH_4HF_2 : 5 г растворяется в 20 мл H_2O . Отбирается 20 г смолы, заряженной на OH-ион. Полученная смола промывается и проводится ионный обмен с ранее приготовленным раствором NH_4HF_2 . Затем измеряется количество F-иона в исходном растворе и в растворе после ионного обмена. Данные анализа занесены в таблицу 1.

Таблица 1. Титрование раствора NH_4HF_2

Раствор	V_a , мл	C_{NaOH} , моль/л	V_{NaOH} , мл	Содержание F-иона, г
исходный	1	1	8,4	0,1596
после ионного обмена			3,6	0,0684