

- «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» № РИ-264, 2009. 80 с.
21. Зильберман Б.Я., Боровинский В.А., Рамазанов Л.М. и др. Способ восстановительного разделения нептуния и плутония. Патент RU 2066489. — Бюл. «Изобретения», 1996, № 25, с. 222.
 22. Гладышев М.В., Дзекун Е.Г., Зильберман Б.Я. и др. Одноциклическая схема экстракционной переработки отработавшего топлива АЭС с сорбционной доочисткой реэкстракта урана. — Вопросы радиационной безопасности (ПО «Маяк», Озерск), 1998, № 4, с. 27—32.
 23. Мишина Н.Е., Ахматов А.А., Зильберман Б.Я. и др. Растворимость и соосаждение нитратов бария и стронция в растворах HNO_3 и многокомпонентных системах. — Радиохимия, 2010, т. 52, № 5, с. 442—447.
 24. Dzekun E.G., Kopeliovich D.Kh., Rodionov V.I. et al. Evaporation procedures in spent fuel reprocessing. — In: Proc. Intern. Conf. on Nucl. Fuel Reproc. Waste Manag. RECOD'91. Japan, Sendai, 1991, v. 1, p. 433—436.
 25. Зильберман Б.Я., Макарычев-Михайлов М.Н., Рябков Д.Н. и др. Способ упаривания высокоактивного рафината от переработки облученного ядерного топлива атомных электростанций. Патент РФ 2 303 306. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2007, № 20, ч. II, с. 534.
 26. Zilberman B.Ya., Saprykin V.F., Makarychev-Mikhailov M.N. Management of high level wastes (HLW) from nuclear power plant spent fuel reprocessing in terms of tritium localization and nitric acid regeneration. — In: Proc. Intern. Conf. on Nuclear Waste Manag. and Environ. Remediation. Prague, 1993. — In: Am. Soc. Mech. Engineers, 1993, v. 1, p. 375—378.
 27. Зильберман Б.Я., Труханов С.Я., Дзекун Е.Г. и др. Способ обработки высокоактивных азотно-кислых рафинатов. Патент RU 1739784. — Бюл. «Изобретения», 1994, № 1, с. 200.

Поступила в Редакцию 19.11.12

УДК 620.193.41

ОПТИМАЛЬНЫЙ КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ РЕАКТОРА ДЛЯ ФТОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УРАНА ГАЗООБРАЗНЫМ ФТОРИДОМ ВОДОРОДА

*Волоснев А.В., Громов О.Б., Середенко В.А., Ковальчук Н.В., Кочубеева С.Л., Быков А.А.
(ОАО «ВНИИХТ», г. Москва), Галата А.А., Лазарчук В.В., Котов С.А., Рудников А.И. (ОАО «СХК»,
г. Северск, Томская обл.)*

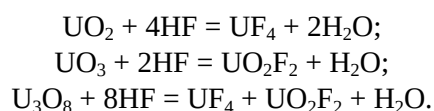
В настоящее время гексафторид урана получают прямым фторированием оксидов урана элементарным фтором. Однако этот метод вследствие высокой стоимости фтора дорогой, что повышает себестоимость целевого продукта. Альтернативный метод состоит во фторировании тетрафторида урана, получаемого из диоксида урана более дешевым безводным фтороводородом. Поэтому процесс гидрофторирования оксидов урана направлен на снижение удельного расхода элементарного фтора при производстве сырьевого гексафторида урана. Фторированный материал с помощью пневмотранспорта направляют в пламенные реакторы, где производят гексафторид урана.

Предварительное гидрофторирование высших оксидов урана (UO_3 или U_3O_8) позволяет увеличить содержание фтора в продуктах до 15—16% по массе и, таким образом, повысить производительность пламенного реактора, сократить удельный расход элементарного фтора по отношению к единице готового продукта, а также оптимизировать условия конденсации гексафторида за счет повышения его концентрации в газовой фазе после пламенного реактора. Если

на стадии гидрофторирования использовать оксиды урана с повышенным содержанием четырехвалентного урана, то содержание фтора в получаемом порошке можно повысить еще больше.

Гидрофторирование оксидов урана для получения тетрафторида урана используют на большинстве зарубежных конверсионных заводов. В нашей стране его получали гидрометаллургическим осаждением растворенных солей четырехвалентного урана плавиковой кислотой [1]. Этот способ («мокрая» схема) позволял получать почти чистый продукт, так как технология включает в себя четыре аффинажные операции. Основной недостаток способа — высокие затраты на единицу выпускаемой продукции.

В связи с планируемой реконструкцией конверсионных производств, в первую очередь, вследствие экономических требований принято решение о переходе на «сухой» метод — фторирование оксидов урана безводным фторидом водорода:



Гидрофторирование протекает в полной степени только при ~10%-ном избытке фтористого водорода в температурном интервале 350—600 °С. Таким образом, в конечном продукте, кроме целевых твердых урансодержащих веществ, присутствуют газообразные — избыточный фторид водорода и пары воды. В условиях высокой температуры газовая фаза представляет собой чрезвычайно коррозионно-активную среду по отношению к конструкционным материалам реактора. Поэтому одной из проблем, которую необходимо решить для реализации сухого гидрофторирования оксидов урана, является выбор коррозионно-стойкого конструкционного материала.

По данным зарубежных источников основными конструкционными материалами для изготовления аппаратов, работающих во фторсодержащих средах, являются никелевые сплавы алой-400, -600 или инконель-600 [2] с содержанием, % по массе: в первом Cu 31, Fe 1,2, во втором Cr 15, Fe 8 [3].

Сплав алой-400 используют преимущественно как конструкционный материал в реакторах для получения гексафторида урана при фторировании элементарным фтором, а также в производстве безводного фторида водорода для изготовления колонн ректификации и абсорбции при температуре до 500 °С. Сплав алой-600 (инконель-600) относится к жаропрочным сплавам и применяется за рубежом как конструкционный материал в аппаратах конверсионных производств при температуре до 600 °С, в том числе для получения тетрафторида урана из оксидов [2].

Для выбора конструкционного материала реактора фторирования оксидов урана нового

отечественного конверсионного производства проанализированы перспективные марки сплавов, а также результаты исследований, проведенных в различные годы в ОАО «ВНИИХТ».

Как следует из табл. 1, наиболее близким аналогом алой-600 по составу является сплав ЭИ-435, хотя содержание хрома в нем выше, железа ниже. Он предназначен для изготовления слабонагруженных ответственных деталей с рабочей температурой до 1000—1100 °С. Этот сплав является жаропрочным, жаростойким, но не коррозионно-стойким [3]. Сплав ЭИ-607 также близок к алой-600 по содержанию в нем основных компонентов (Ni и Cr), но содержит в своем составе добавки ниобия и алюминия. Его применяют для изготовления лопаток турбин и крепежных деталей, рассчитанных на работу при температуре до 700 °С. Сплав квалифицируется только как жаропрочный. По сравнению с предыдущими сплав ЭП-795 содержит еще большее количество хрома: его используют для изготовления сварного оборудования, работающего в растворах азотной кислоты в присутствии фтор-иона, а также травильных ванн. Этот сплав является коррозионно-стойким в указанных средах.

Сплавы ЭП-797, ЭП-797-ВИ и ЭП-796 можно отнести к материалам, из которых изготавливают специальное оборудование для работы с радиоактивными средами. Их используют также на предприятиях атомного промышленного комплекса для различного оборудования, работающего с агрессивными газовыми смесями при температуре до 650 °С.

Монель-металл (сплав НМЖМц28-2,5-1,5) часто применяют в качестве конструкционного материала на сублиматных предприятиях. Он

Т а б л и ц а 1. Содержание основных компонентов в никельсодержащих сплавах, % по массе

Сплав	Mo	Cr	Fe	Ti	W	Al	Cu
Монель-металл НМЖц28-2,5-1,5							27—29
ЭП-797-ВИ (ХН-85-МЮ-ВИ)	3,6	6,6	0,5			1,5	
ЭП-797 (ХН-85-МЮ)	4	6,5	0,3			1,18	
ЭП-796 (03-ХН-35-МЮ-ВИ)	3,6	16,2					
ЭИ-435 (ХН-78Т)		19—22	≤1	0,1—0,4			
ЭП-795 (ХН-85-В)		39—41	1,2		0,5—1,5		
ЭИ-607 (ХН-80Т-БЮ)*		15—18	1,5—3	0,8—2,3		0,5—1	

*78—82% по массе никеля.

обладает высокой коррозионной стойкостью на воздухе, в воде и во многих кислотах и крепких щелочах в сочетании со сравнительно высокой механической прочностью, жаростоек до 500 °С.

Проанализируем коррозионные свойства описанных сплавов.

Сплав ЭП-607 не является стойким в коррозионном отношении в традиционных средах химической отрасли, сведений о его коррозионной стойкости в присутствии фтористого водорода и влаги нет, что не позволяет рекомендовать его для применения в рассматриваемом процессе гидрофторирования.

Сплав ЭП-795 предназначен для работы в агрессивных жидких средах. В ОАО «ВНИИХТ» была изучена его коррозионная активность в азотно-фосфорно-кислых растворах при наличии фтор-иона. Коррозионная стойкость сплава в таких средах оказалась высокой, но коррозионная стойкость в газовых смесях $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ при высокой температуре неизвестна.

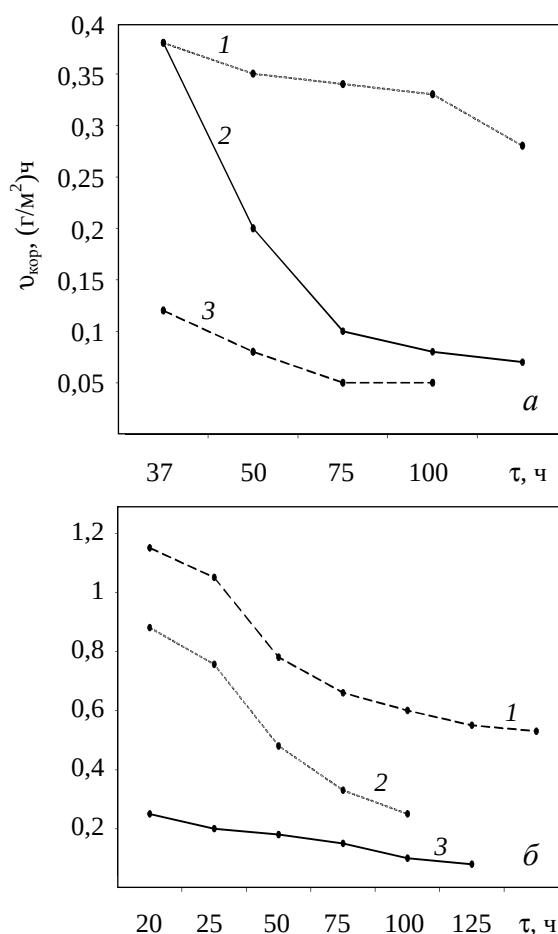
Данных о коррозионной стойкости сплава ЭИ-435 в среде фторида водорода и воды также нет. В ОАО «ВНИИХТ» изучали скорость коррозии сплавов ЭИ-435 и ЭП-797-ВИ в процессе сублимации ZrF_4 при температуре до 400 °С в присутствии следовых количеств влаги.

Из табл. 2 следует, что ближайший аналог алая-600 сплав ЭИ-435 имеет в условиях сублимации ZrF_4 большую скорость коррозии по сравнению с монель-металлом и сплавом ЭП-797-ВИ. Очевидно, что этот материал не может быть рекомендован для работы в более агрессивной среде $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ при температуре до 500 °С. Кроме того, необходимо отметить, что монель-металл и сплав ЭИ-435 корродируют почти с постоянной скоростью независимо от продолжительности процесса, что указывает на отсутствие образования плотной защитной

пленки на контактной поверхности этих материалов. В то же время скорость коррозии сплава ЭП-797-ВИ заметно уменьшается к 20-му циклу. Вероятно, происходит пассивация поверхности с образованием на ней твердой пленки из продуктов взаимодействия, препятствующей проникновению компонентов газовой среды внутрь материала.

Таким образом, только три марки сплавов — монель-металл (НМЖМц28-2,5-1,5), ЭП-797-ВИ и ЭП-796 — могут быть рекомендованы для применения в качестве конструкционных материалов реактора фторирования оксидов урана газообразным фторидом водорода при повышенной температуре (рис. 1). Вакуумно-индукционный метод производства материала позволяет увеличить коррозионную стойкость ЭП-797 в 1,2—1,7 раза в зависимости от продолжительности эксплуатации (рис. 2).

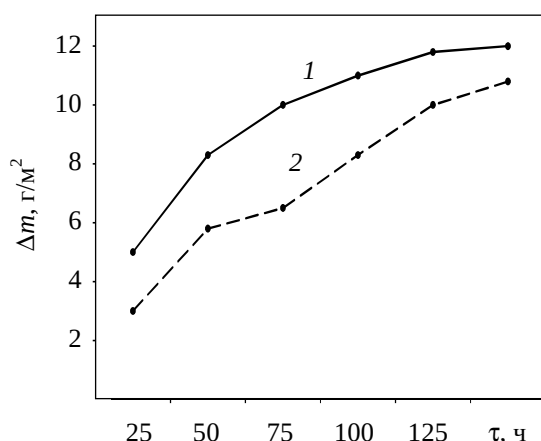
Как следует из рис. 1, 2, коррозионная стойкость сплавов последовательно убывает в ряду ЭП-797—НМЖМц28-2,5-1,5—ЭП-796. При этом



Р и с. 1. Скорость коррозии сплава ЭП-796 (1), ЭП-797 (2), монель-металла (3) в парах 40%-ной фтористо-водородной кислоты при 600 (а) и 700 °С (б)

Т а б л и ц а 2. Коррозионная стойкость сплавов при сублимации ZrF_4 при 400 °С

Материал	Скорость потери массы образцов, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$		
	5 циклов	10 циклов	20 циклов
Монель-металл	0,012	0,022	0,020
ЭП-797-ВИ	0,06	0,015	0,009
ЭИ-435	0,064	0,068	0,069



Р и с. 2. Коррозионная активность сплава ЭП-797 (1) и ЭП-797-ВИ (2)

коррозионная стойкость сплава ЭП-797 и монель-металла (НМЖМц28-2,5-1,5) при температуре 600 °С и эксплуатации 100 ч выше в 1,5—1,7 раза. По-видимому, сплав ЭП-797-ВИ будет превосходить стойкость монель-металла примерно в 2 раза.

Использование сплава ЭП-796 в рассматриваемом процессе нецелесообразно ввиду относительно слабой коррозионной стойкости по сравнению даже с монель-металлом, более высокой стоимости и ограниченной распространенности. Использование монель-металла в процессе фторирования оксидов урана безводным фторидом водорода является проблематичным ввиду относительно низкого температурно-

го предела применения ~500 °С, а также с учетом опыта его эксплуатации на зарубежных конверсионных заводах [4].

Таким образом, наиболее перспективным конструкционным материалом для работы в среде газообразного фторида водорода и паров воды при 350—600 °С является сплав ЭП-797 или его улучшенный аналог ЭП-797-ВИ.

Исходя из опыта эксплуатации конверсионной установки W-ЭХЗ, при выборе оптимального материала для изготовления реактора фторирования необходимо учитывать вероятность загрязнения тетрафторида урана легирующими компонентами сплавов (Mo, W, Cr), количество которых регламентировано требованиями, предъявляемыми к качеству производимого из тетрафторида урана гексафторида урана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат, 1978.
2. Schillmoler C. Corrosion Resistance of Nickel-Containing Alloys in Hydrofluoric Acid, Hydrogen Fluoride and Fluorine. NIDI Techn. Ser. № 10074, 1993.
3. Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. ГОСТ 5632—72. М.: Изд-во стандартов, 1972.
4. Osborne P. Hydrofluoric Acid Corrosion Study of High-Alloy Materials. ORNL, 2002.

Поступила в Редакцию 24.09.12

УДК 539.1.074

ПРОТОННАЯ РАДИОГРАФИЯ — НОВЫЙ МЕТОД И ЕГО РЕАЛИЗАЦИЯ

Антипов Ю.М., Афонин А.Г., Гусев И.А., Демянчук В.И., Зятьков О.В., Игнашин Н.А., Ларионов А.В., Максимов А.В., Матюшин А.А., Минченко А.В., Михеев М.С., Миргородский В.А., Пелешко В.Н., Рудько В.Д., Терехов В.И., Тюрин Н.Е., Федотов Ю.С. (ГНЦ РФ — ИФВЭ, Протвино, Московская обл.)

Настоящая статья посвящена протонной радиографии — новому методу исследования быстропротекающих процессов в средах с высокой оптической плотностью.

В течение более чем полувека основным инструментом для исследования быстропротекающих процессов являлась импульсная рентгеновская радиография. Ее преимуществами являются простота метода и относительная дешевизна установок, основным элементом которых является ускоритель электронов. В основном

этим достоинствами и обусловлено широкое распространение рентгенографии. Но γ-кванты с высокой проникающей способностью (около 4 МэВ) при прохождении через вещество объекта порождают квантовые ливни, приводящие к фоновым шумам в регистрируемом изображении. В толстых объектах фоновые шумы могут почти полностью скрыть полезное изображение. Увеличение просвечивающей способности рентгенографических установок требует роста их мощности. При этом все труднее становится