

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устинов О.А., Суханов Л.П., Горбунов В.Ф. и др. Неводная технология регенерации нитридного топлива с использованием перекристаллизационных процессов. — Атомная энергия, 2006, т. 101, вып. 3, с. 236—238.
2. Porodnov P.T., Skiba O.V., Bychkov A.V. e.a. A pyrochemical procedure for the conversion of military origin metallic plutonium into MOX-fuel. — In: Global-1995, v. 2, p. 1346—1351.
3. Arai Y., Iwai T. e.a. Recent progress of nitride fuel development in JAERI — fuel property, irradiation, behaviour and application to dry reprocessing. — In: Global-97, v. 1, p. 664—668.
4. Рогозкин Б.Д., Устинов О.А., Сила-Новицкий А.Г. и др. Некоторые вопросы замкнутого топлива U—Pu цикла быстрых реакторов с мононитридным топливом равновесного состава. — В сб.: Современное положение дел и перспективы топливного цикла быстрых реакторов с жидкометаллическим теплоносителем (LMFR). Обнинск, 2005, с. 1—12.
5. Rogozkin B.D., Reshetnikov F.G., Stepennova N.M. e.a. Production and studies of U and Pu nitrides as nuclear fuel and forms of weapons grade plutonium storage. — In: Global-1995, v. 2, p. 1359—1366.
6. Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М., Федоров Ю.Е. и др. Мононитридное смешанное U—Pu топливо и его электрохимическая регенерация в расплавленных солях. — В сб.: Межд. сем. «Быстрый реактор и топливный цикл естественной безопасности для крупномасштабной энергетики, топливный баланс, экономика, безопасность, отходы, нераспространение». М., Мин-во РФ по атомной энергии, 2000, с. 1—20.
7. Овечкин В.В., Мелентьев В.И., Рогозкин Б.Д. и др. Активационные методы определения содержания кислорода, азота и фтора в ядерном топливе. — Атомная энергия, 1983, т. 53, вып. 3, с. 153—156.
8. Решетников Ф.Г., Котельников Р.Б., Рогозкин Б.Д. и др. Исследование методов изготовления сердечников из мононитрида, монокарбида и карбонитрида урана для твэлов реакторов на быстрых нейтронах. — In: Intern. Proc. Symp. «Fuel and Fuels and Elements for Fast Reactors». Brussels, 1973, v. 2, p. 25—46.
9. Решетников Ф.Г., Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М. и др. Методы производства смешанного уран-плутониевого карбидного топлива для твэлов быстрых реакторов. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомное материаловедение, 1983, № 2(118), с. 3—5.
10. Rogozkin B.D., Orlov V.V., Sila-Novitsky A.G. e.a. Properties and synthesis and reprocessing technology of mononitride fuel for inherently safe reactors. — In: ARS-94. Intern. Topical Meeting Advanced Reactors Safety. Pittsburg, USA, 1994, p. 382—389.
11. Zabudko L.M., Poplavsky V.M. Investigations of nitride fuels for fast reactors in Russia. — In: Proc. Symp. on Nitride Fuel Cycle Technology. Tokai, Japan, 2004, p. 1—14.
12. Stakebake J. Kinetics for the reaction of hydrogen with a plutonium-1 weight percent gallium alloys powders. — J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, № 11, p. 2383—2388.
13. Головченко Ю.М., Маершин А.А., Рогозкин Б.Д. и др. Изучение работоспособности твэлов с карбидным и карбонитридным топливом. М., ЦНИИАтоминформ, 1985, с. 35.
14. Головин И.С., Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М. и др. Радиационные исследования карбидонитридного уранового и смешанного уран-плутониевого топлива. — В сб.: Межд. конф. по радиационному материаловедению. Алушта, 1990, с. 30, 31, 45.
15. Rogozkin B.D., Stepennova N.M., Fedorov Yu.E. e.a. Mononitride mixed fuel for fast reactors. — In: Unconventional Options for Plutonium Disposition. IAEA-TECDOC-840, 1995, p. 229—236.
16. Chang Y., Till C. Advanced breeder cycle uses metallic fuel. — Modern Power Systems, 1991, v. 11, № 4, p. 59—63.
17. Till C., Chang Y. Progress and status of integral fast reactor (IFR). Fuel cycle development. — In: Proc. Am. Power Conf. Illinois Institute of Technology, 1993, p. 1070—1074.

Поступила в Редакцию 2.04.10

УДК 66.081.5+66.074.5

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ UF_6-HF

Фиськов А.А. (ОАО СПбАЭП, г. Санкт-Петербург), Макасеев А.Ю. (СТИ НИЯУ МИФИ, г. Северск)

Адсорбционные процессы находят широкое применение при получении и очистке летучих неорганических фторидов в технологии

ядерного топливного цикла [1]. Наиболее известен сорбент на основе порошкового или гранулированного фторида натрия —

универсального поглотителя многих летучих неорганических фторидов. Высокими сорбционными свойствами также обладают фториды металлов первых двух групп, фториды кальция, бария и лития характеризуются высокой селективностью. Так, имеется положительный опыт использования порошкового и гранулированного фторида лития в процессе глубокой очистки гексафторида урана от фтороводорода. Фториды кальция, стронция, бария обладают высокой селективностью к фторидам металлов, отвечающих современным технологическим и экономическим требованиям производства, является актуальной задачей.

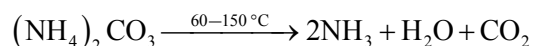
В настоящей статье приведены результаты получения таблетированных сорбентов на основе фторидов лития, кальция, бария и их композиций, пригодных для сорбционной очистки летучих фторидов урана и тугоплавких металлов от фтороводорода [3, 4].

Получение таблетированных сорбентов основано на формировании увлажненных порошков с образованием структуры «хрупкого геля», образующегося при гидратировании солей типа NaHF_2 или NH_4F . Соответственно метод получения сорбентов включает в себя следующие операции: приготовление шихты с использованием в качестве связующего и порообразователя фторида аммония, формирование на грануляторе, сушка таблеток сорбента в токе горячего воздуха при $100\text{ }^\circ\text{C}$, создание при $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ и закрепление пористой структуры (спекание) при $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$.

В ходе практических испытаний представленной технологии были выявлены недостатки применения фторида аммония в качестве порообразователя. Так, разложение фторида аммония вызывает интенсивную коррозию конструктивных материалов технологического оборудования (грануляторов, сушильных шкафов, печей спекания) и коммуникаций, а его рекомбинация из аммиака и фтористого водорода проходит при температуре ниже $140\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием отложений на стенках трубопроводов.

В результате поиска порообразователя и связующего с подобными фториду аммония свойствами было предложено использовать карбонат аммония, широко применяемый в

селективностью к фторидам технеция и бора. Фторид бария имеет значительную (до 5 молекул) теоретическую емкость по фтороводороду [2]. Основные физико-химические и сорбционные свойства указанных фторидов изучены хорошо, но отсутствие технологий получения в гранулированном виде и регенерации после использования сдерживает их промышленное применение. В связи с этим поиск новых способов получения сорбентов на основе фторидов щелочных и щелочно-земельно-химической технологии. Карбонат аммония имеет низкую ($\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$) температуру разложения, высокую гигроскопичность, причем температура разложения системы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ немного выше температуры разложения сухого карбоната аммония. Карбонат аммония разлагается по реакции



с образованием газообразных коррозионно-неактивных продуктов, что снижает износ оборудования и исключает загрязнение получаемых сорбентов продуктами коррозии.

Для проверки возможности промышленного использования карбоната аммония в технологии получения сорбентов на основе фторида лития были выбраны составы $\text{LiF}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с содержанием порообразователя от 10 до 30% по массе. Давление прессования составляло $6\text{--}8\text{ МПа}$, влажность шихты $2\text{--}5\%$ по массе. Сушку гранул и формирование развитой поверхности проводили в токе горячего воздуха при температуре $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ с плавным повышением до $350\text{ }^\circ\text{C}$ для закрепления структуры.

Как видно из табл. 1, свойства сорбентов, полученных с использованием карбоната аммония и фторида аммония, почти совпадают. В опытно-промышленных испытаниях свойства гранулированного фторида лития оказались аналогичными сорбенту, получаемому с использованием фторида аммония.

Таблица 1. Сравнительные физико-механические характеристики сорбентов

Параметр	Исходный состав шихты, % по массе	
	LiF (80)— NH ₄ F (20)	LiF (80)— (NH ₄) ₂ CO ₃ (20)

Пористость, %	60	50–60
Механическая прочность, МПа	1–1,9	1–1,5
Удельная поверхность, м ² /г	1,6–1,9	1,62
Емкость, г HF/г LiF	0,56–0,77	0,6

Дальнейшие исследования проводили в целях увеличения емкости и селективности фторидных сорбентов для разделения азеотропной смеси UF₆—HF. Для этого в качестве сорбента выбрали фторид бария, который является селективным по отношению к фтористому водороду, обладает емкостью до 0,6 г HF/г сорбента и образует полигидрофториды состава BaF₂·*n*HF, где *n* — число молекул принимает значения от 1 до 6 в зависимости от способа получения. Немаловажным достоинством фторида бария является более высокая плотность по сравнению с фторидом лития 4,8 и 2,6 г/см³ соответственно, что позволит вдвое снизить размеры сорбционной аппаратуры. При лабораторных испытаниях порошковый сорбент на основе фторида бария показал хорошую сорбционную емкость, высокую селективность по отношению к фтористому водороду. В то же время были выявлены недостатки, не позволяющие его использовать в технологическом цикле очистки от фтористого водорода: сложность получения гранул прессованием, низкая механическая стойкость в циклах сорбции-десорбции вследствие образования полигидрофторидов, сильного разбухания и разрушения гранул.

Для адаптации фторида бария как сорбента к требованиям технологического процесса были предложены следующие подходы:

создать равновесные условия сорбции, исключаяющие присоединение к фториду бария более двух молекул фтороводорода;

использовать в качестве исходного порошка для гранулирования гидрофторид бария по аналогии с получением гранулированного фторида натрия [5].

Гидрофторид бария предложено получать двумя способами: нейтрализацией гидроксида бария или его солей раствором плавиковой кислоты при контроле pH и путем взаимодействия жидкого безводного фторида водорода с порошком или гранулами фторида бария. В



Р и с. 1. Сорбционные таблетки на основе гидрофторида бария

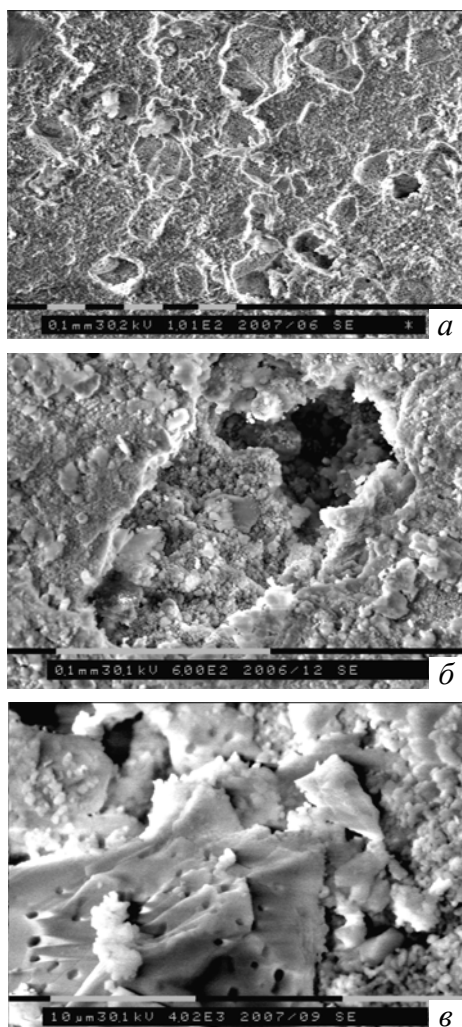
настоящее время проведены предварительные лабораторные исследования, целью которых являлось получение пригодного для прессования таблеток порошка гидрофторида бария BaF₂·*n*HF с максимально возможным числом молекул HF. Гидрофторид бария промышленно не производится, поэтому технологию его получения планировалось отработать в лабораторных условиях.

Предварительные результаты получения гидрофторида бария показали, что при нейтрализации гидроксида бария плавиковой кислотой с фиксацией pH на уровне 1, 2, 6, 9 в конце процесса образуется легко фильтруемая смесь состава фторид бария, полигидрофториды BaF₂·*n*HF (где *n* = 1–1,5) и вода (остальное). После сушки продукт представлял собой мелкодисперсный (100 мкм) порошок, из которого по имеющейся технологии были получены гранулы. Проверочная прокалка гранул при 400 °С заметного выделения фтороводорода не показала, что свидетельствовало о низком содержании гидрофторидов.

Гидрофторид, полученный путем нейтрализации гидрофторида бария плавиковой кислотой при pH осаждения 1, 6, 9, обеспечивает состав BaF₂·HF в количестве от 1,5 до 5% по

Т а б л и ц а 2. Результаты рентгенофазового анализа

Обнаруженная фаза	Содержание фаз, % по объему	Параметры решетки, нм
BaF ₂	62,6	<i>a</i> = 0,61925
BaF(HF ₂)	28,2	<i>a</i> = 0,74
BaF _{1,55} H _{0,45}	2,1	<i>b</i> = 0,4212
BaHF ₃	7,1	<i>c</i> = 0,489



Р и с. 2. Морфология поверхности сорбента: *а* — поверхность сорбционных гранул; *б* — транспортные каналы на поверхности гранул; *в* — поверхность границы разлома гранул

данным рентгенофазового анализа.

Продукт, полученный вторым способом, имел консистенцию дымящего влажного снега. Методика его получения была следующей. Фторид бария обработали безводным фтористым водородом в тefлоновых реакторах объемом 500 мл. Визуально наблюдали увеличение объема порошка в 1,5—2 раза. Температура достигала 60—70 °С. Затем порошок оставили в вытяжном шкафу на 24 ч для удаления избытка фтористого водорода. После выдержки продукта его консистенция не изменилась. Далее порошок высушили в печи при 60—80 °С в течение 24 ч. После сушки из предварительно увлажненного (1—2% воды) порошка спрессовали таблетки. При введении воды ощущался сильный запах фтороводорода. После

прессования на промышленном грануляторе сорбент в течение 12 ч выдерживали в печи при 100—120 °С, затем прокаливали при 350—400 °С в течение 12—18 ч [6]. Полученный сорбент представлял собой прочные (давление на сжатие 1,5—2 МПа) таблетки слегка сероватого цвета (рис. 1).

Результаты рентгенофазовых исследований таблетированного $\text{BaF}_2 \cdot n\text{HF}$ приведены в табл. 2. На микрофотографиях сорбента видны многочисленные каналы выхода фторида водорода (рис. 2). Таким образом, следует ожидать, что сорбент, полученный с использованием гидрофторида бария, будет меньше подвержен объемному расширению при сорбции фторида водорода.

Сорбенты исследовали на установке, представляющей собой термостатируемую емкость объемом 200 мл. Ее подсоединяли к вакуумной системе, позволяющей создавать разрежение до 700 Па, и источнику фтороводорода. Давление фтороводорода измеряли над поверхностью сорбента цифровым манометром во фторзащищенном исполнении.

Навеску таблетированного сорбента помещали в термостатируемую емкость. В охлаждаемый термостат устанавливали емкость с фтористым водородом. Затем емкость с таблетированным сорбентом и коммуникации вакуумировали до остаточного давления 700—1300 Па. Исследования проводили путем напуска фтористого водорода в емкость с таблетированным сорбентом при температуре 20 °С до давления $0,03 \pm 0,01$ МПа. После снижения давления в результате начавшейся сорбции повторно напускали фтороводород до заданного давления. Операцию повторяли до прекращения падения давления, т.е. до максимальной емкости сорбента при данных условиях. Десорбцию фтористого водорода проводили ступенчато при 40, 60, 80, 100 °С с выдержкой в течение 2 ч, а также при 120—130 °С до стабилизации давления не выше $2 \cdot 10^{-3}$ МПа в течение 20 мин, после чего десорбция фтористого водорода считалась законченной. Десорбированный фтороводород собирали в охлаждаемую жидким азотом емкость, которую после проведения экспериментов взвешивали и вычисляли емкость навески сорбента.

Таблетированные сорбенты, полученные путем нейтрализации гидроксида бария плавиковой кислотой, показали в результате испытаний емкость 0,11 г HF/ г сорбента. После двукратной сорбции-десорбции почти вся навеска исследуемого сорбента разрушилась до порошка.

Гидрофторид, полученный путем взаимодействия порошкового фторида бария с жидким безводным фторидом водорода, обеспечивал емкость до 0,6 г HF/ г сорбента. При этом первичная деструкция гранул была незначительная, число разрушенных гранул не изменилось после трех циклов сорбции-десорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Раков Э.Г.** Химия и технология неорганических фторидов. М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. 162 с.
2. **Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б.** Улавливание и переработка фторсодержащих газов. М.: Атомиздат, 1975. 239 с.
3. **Опаловский А.А., Федотова Т.Д.** Физико-химическое исследование систем, содержащих фтористый водород и фториды щелочных металлов. — Изв. СО АН СССР. Сер. Химия, 1968, № 4, с. 32—36.
4. **Акишин В.С., Лазарчук В.В., Малый Е.Н. и др.** Сорбент для извлечения фторида водорода из газов и способ его получения. Патент 2211726 РФ. МПК B01J 20/02. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2003, № 25, с. 7.
5. **Опаловский А.А., Федотова Т.Д.** Гидрофториды. Новосибирск: Наука, 1973. 148 с.
6. **Янг Д.** Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. 264 с.

Поступила в Редакцию 24.03.10