

УДК 66.081.5+66.074.5

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ФТОРИДА ЛИТИЯ

Фиськов А.А., Макасеев А.Ю. (СТИ НИЯУ МИФИ, г. Северск)

Селективное улавливание фтороводорода на фториде лития хорошо изучено и нашло практическое применение в получении и очистке гексафторида урана. На первом этапе развития технологии использовали порошкообразный фторид лития с развитой поверхностью, который наряду с высокой сорбционной активностью имел и недостатки. Так, извлечение фтороводорода на порошке LiF сопряжено с использованием в качестве адсорберов горизонтальных аппаратов, которые не позволяют достигать необходимого времени контакта адсорбата с сорбентом, поэтому возникают ограничения производительности. Использование вертикальных адсорберов, заполненных порошкообразными материалами, невозможно вследствие высокого газодинамического сопротивления слоя. Для повышения эффективности сорбционного извлечения фтороводорода разработана технология получения таблетированных сорбентов на основе фторида лития, которая предусматривает формирование шихты, гранулирование, термическую обработку сорбентов и использование в качестве порообразователя фторида аммония [1].

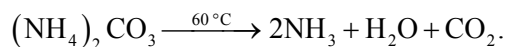
Фторид аммония является коррозионно-активным веществом. Наибольшая коррозионная активность, сопровождаемая образованием газообразного фтороводорода и аммиака, проявляется при разложении во время сушки и прокалики. При температуре выше 140 °С фторид аммония разлагается по реакции $\text{NH}_4\text{F} \leftrightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{HF}\uparrow$. Эта реакция обратимая, и при охлаждении происходит рекомбинация с образованием фторида аммония. В промышленном масштабе при контакте сбросных газов, содержащих NH_3 и HF , с холодными стенками вентиляционных коммуникаций и трубопроводов происходит их рекомбинация с образованием фторида аммония в виде твердых коррозионно-активных отложений. Во время прокалики сорбентов воздействие паров фторида водорода на технологическую аппаратуру приводит к сильной коррозии металлических поверхностей камер печей, лодочек, противней, а продукты коррозии, в свою очередь, загрязняют сорбент.

Загрязненный сорбент не может быть использован при очистке летучих фторидов, поскольку продукты коррозии образуют с последними химические соединения.

Таким образом, применение фторида аммония в качестве порообразователя целесообразно только в лабораторных и исследовательских масштабах. Для опытно-промышленного и промышленного получения необходим порообразователь, лишенный перечисленных недостатков.

В настоящей статье представлены результаты исследования физико-механических и сорбционных свойств таблетированного сорбента на основе фторида лития, который получен с использованием в качестве порообразователя широко применяемого в химической технологии карбоната аммония, пригодного для сорбционной очистки летучих фторидов тугоплавких металлов от фтороводорода [2, 3].

Карбонат аммония имеет низкую (~60 °С) температуру разложения, высокую гигроскопичность, 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 с образованием газообразных коррозионно-неактивных продуктов, что снижает износ оборудования и исключает загрязнение получаемых сорбентов продуктами коррозии [4]. При температуре около 60 °С соль разлагается по реакции



Гранулированный сорбент на основе фторида лития для проведения исследований получали при следующих условиях:

Давление прессования, МПа . . .	6—8
Состав исходной шихты, подаваемой на гранулятор, % по массе:	
фторид лития . . .	90—70
карбонат аммония . . .	10—30
Количество добавляемой воды, % . . .	2—5
Сушка сорбента в токе горячего воздуха, °С . . .	50—60
Прокалка сорбента, °С:	
для образования пористой структуры . . .	150—200
для закрепления пористой структуры . . .	400—450

Т а б л и ц а 1. Изменение свойств сорбентов в цикле сорбция-десорбция HF

Номер образца	Пористость, %		Удельная поверхность после цикла, м ² /г			Механическая прочность после циклов, МПа		
	Исходная	После циклов сорбция-десорбция	1-го	3-го	5-го	исходная	трех	пяти
1	48	64	9,9	10,7	17,5	1,62	1,32	1,47
2	58,7	76	11,6	15	16,9	1,59	1,43	1,4
3	64,9	76	13,6	17,3	18	1,13	1,29	1,27

Одним из важных качеств является физико-механическая устойчивость сорбента при сорбции-десорбции. Она определяется числом циклов, которое выдерживает сорбент до разрушения гранул в порошок, труднопроходимый для газового потока. Чем больше циклов выдерживает сорбент до разрушения, тем экономичнее сорбционная технология разделения газовых смесей. Поэтому были проведены испытания циклической устойчивости гранул на основе фторида лития, полученных по разработанной технологии.

Для исследования были наработаны три партии образцов гранулированного фторида лития, полученные прессованием смеси фторида лития с разным соотношением карбоната аммония: образец 1 — 90% LiF + 10% (NH₄)₂CO₃, образец 2 — 80% LiF + 20% (NH₄)₂CO₃, образец 3 — 70% LiF + 30% (NH₄)₂CO₃.

В первой серии экспериментов исследовано влияние циклов сорбция-десорбция фтороводорода на изменение механических и физико-химических характеристик сорбента. Сорбцию проводили при комнатной температуре в насыщенных парах фтороводорода до прекращения снижения давления, но не менее 24 ч. Затем реактор вакуумировали для удаления фторсодержащей атмосферы, промывали азотом, вскрывали, сорбент взвешивали на аналитических весах с погрешностью до 0,01 г для определения степени насыщения фтороводородом. Гранулы возвращали в реактор, десорбировали фтороводород при 150 °С под небольшим разряжением до прекращения роста давления в реакторе, но не менее 2 ч. После десорбции таблетки сорбента взвешивали и определяли удельную поверхность и механическую прочность. Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра, Эммета, Теллера [5] в термостате хроматографа «Цвет-100», исходя из площади пика на хроматограмме при десорбции аргона с поверхности сорбента. Для определения механической прочности образцы с помощью устройства МИП 100.2 до-

дили до разрушения и фиксировали максимальную нагрузку при одноосном нажатии между двумя параллельными плоскостями. Диапазон измерения прочности 0,1—10 МПа, относительная погрешность не более ±4%. Пористость таблеток вычисляли после определения кажущейся плотности. В качестве критерия разрушения выбрано уменьшение массы таблетки более чем на 30% исходной средне-статистической. Основные результаты экспериментов приведены в табл. 1, 2.

Как показали исследования, диффузия фтороводорода внутрь гранул фторида лития не является лимитирующей стадией. В результате сорбции протекает топохимический процесс перестройки одной твердой фазы LiF в другую LiF×*n*HF (где *n* — число молекул) во всем объеме гранул, при десорбции — топохимический процесс обратного превращения твердых фаз. При этом изменяются физико-химические характеристики вновь образованных фаз: пористость, удельная поверхность, прочность. Гранулы не только разрушаются на более мелкие агломераты, но и растут более крупные образования, при этом проницаемость слоя гранул для газового потока сохраняется.

Эксперименты показали, что в циклах сорб-

Т а б л и ц а 2. Разрушение гранул в цикле сорбция-десорбция

Номер образца	Загрузка	Выгрузка	Разрушено, %
После 3-го цикла			
1	75	73	2,7
2	86	82	4,7
3	83	78	6
После 5-го цикла			
1	70	68	2,9
2	76	74	2,9
3	70	67	4,2

ция-десорбция происходит реструктуризация сорбентов, приводящая к усреднению физико-химических свойств. Уже после первых трех циклов сорбции-десорбции фтороводорода увеличивается удельная поверхность при незначительном снижении механической прочности.

Свойства сорбентов, наработанных по технологии с фторидом аммония в качестве порообразователя, были сопоставлены с полученными с использованием карбоната аммония. Как видно из табл. 3, свойства сорбентов почти совпадают. В ходе испытаний свойства гранулированного фторида лития оказались аналогичными сорбенту, получаемому с использованием фторида аммония [6].

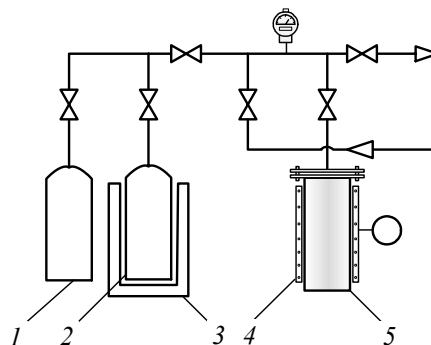
Таблица 3. Физико-механические характеристики сорбентов

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

Скорость сорбции фтороводорода на фториде лития исследовали на двух типах таблетированных сорбентов — сорбент получен с использованием фторида или карбоната аммония в качестве порообразователя на установке, схема которой показана на рис. 1.

Для удаления остаточной влаги сорбционную колонку с сорбентом и коммуникации прогревали при 150 °С под вакуумом, затем сорбент активировали фтороводородом для усреднения сорбционных свойств. Средняя скорость подачи фтороводорода не превышала 2 г/ч для равномерной обработки таблеток по объему и предотвращения разрушения вследствие сильных тепловых эффектов при сорбции. После активации сорбента статическая емкость составила 0,218 г HF/г LiF.

Для изучения свойств таблетированных сорбентов на основе фторида лития проведены испытания на фтороводороде и смеси WF₆—HF. Концентрацию фтороводорода в газовых смесях определяли методом ИК-спектрометрии с фу-



Р и с. 1. Схема лабораторной установки для изучения сорбционных свойств таблетированных сорбентов: 1 — емкость с исходной газовой смесью; 2 — емкость для очищенного газа или десорбата при проведении десорбции; 3 — термостат; 4 — шахтная печь с регулировкой температуры; 5 — сорбционная колонка с таблетированным сорбентом

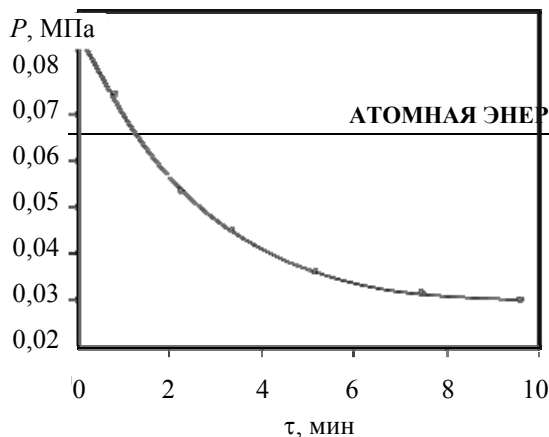
рье-преобразованием. Прокаленный сорбент загружали в сорбционную колонку 5 в боксе в инертной атмосфере и прокаливали при 250—300 °С под разрежением не менее 5 ч. Концентрация фтороводорода в смеси WF₆—HF составляла 9,9% по массе.

Система WF₆—HF образует азеотропную смесь с положительным отклонением от закона Рауля, что характеризуется повышенным давлением азеотропа по сравнению с давлением чистых компонентов. Давление азеотропной смеси WF₆—HF в интервале 7,5—35,5 °С описывается уравнением $\lg P_{\text{мм рт.ст}} = 7,706 - 1327/T$.

Рассчитанное давление пара в интервале 18—22 °С составляет 0,19—0,22 МПа, что значительно превышает давление чистых компонентов в указанном интервале: 0,1—0,12 МПа WF₆ и 0,09—0,11 МПа HF [7, 8].

Смесь газов порционно напускали в сорбционную колонку 5 при комнатной температуре, где выдерживали не менее 10 мин. При этом давление в системе во время первых напусков равномерно снижалось, что свидетельствовало о высокой скорости сорбции газа (рис. 2). Остаток газа после выдержки конденсировали в приемную емкость 2. Всего было проведено пять напусков газа в сорбционную колонку.

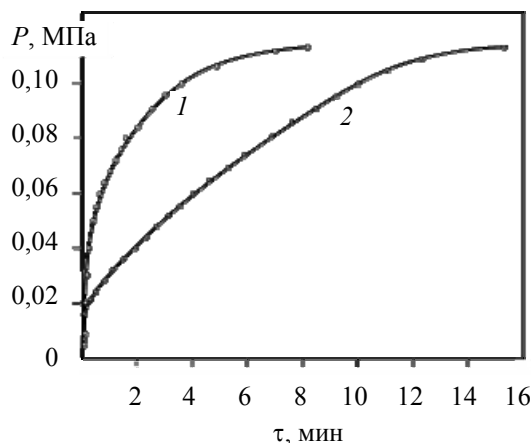
По мере отбора газовой фазы концентрация фтороводорода уменьшалась, гексафторида вольфрама возрастала. Этим можно объяснить стабилизацию давления в системе после пяти напусков газа. Уменьшение концентрации фтороводорода привело к снижению скорости сорбции. Поскольку эксперимент проводили в статическом режиме, лимитирующей стадией процесса стала диффузия фтороводорода к сорбенту.



Р и с. 2. Изменение давления газовой смеси WF_6-HF в сорбционной колонке

Остаток гексафторида вольфрама из емкости 1 был переконденсирован в емкость 2. По данным ИК-спектрометрии конечная концентрация фтороводорода составила 8,5% по массе. Снижение содержания фтороводорода достигло 1,4% по массе.

После сорбции была проведена десорбция при 150 °С, что гарантировало разложение $LiF-HF$ при 129,7 °С [9, 10]. В эксперименте определяли скорость десорбции при 130 °С, аналогичные измерения проводили для сорбента, полученного с использованием карбоната аммония в качестве порообразователя. Как видно на рис. 3, наблюдаемая в эксперименте скорость десорб-



Р и с. 3. Скорость десорбции фторида водорода с таблетированного фторида лития при 130 °С: 1, 2 — сорбент на основе LiF с порообразователем карбонат и фторид аммония соответственно

ции фтороводорода для фторида лития, полученного с использованием фторида аммония в качестве порообразователя, заметно меньше. Это объясняется наличием крупных транспортных пор на поверхности сорбентов, полученных с использованием карбоната аммония, и соответственно меньшим торможением процесса переноса фтороводорода внутри объема таблеток.

Таким образом, полученные сорбенты показали высокую устойчивость в циклах сорбции-десорбции — степень разрушения после пяти циклов составила не более 3% для первых двух и 4,2% для третьего образца. Удельная поверхность в циклах сорбции-десорбции возрастала до 16,9—18 м²/г. С увеличением удельной поверхности наблюдалось незначительное снижение механической прочности образцов.

Полученный с помощью карбоната аммония сорбент в циклах сорбции-десорбции обладает селективностью к фтороводороду и позволяет при строгом соблюдении качества сорбента и условий проведения сорбции-десорбции эффективно очищать летучие фториды тугоплавких металлов.

Исследования показали, что для повышения безопасности и экологичности производства сорбентов на основе фторида лития, а также исключения загрязнения сорбента продуктами коррозии возможна замена порообразователя NH_4F на $(NH_4)_2CO_3$. Аналогично фториду карбонат аммония образует структуру «хрупкого геля» в составе увлажненной шихты для прессования таблеток сорбента, увеличивая прочность последних. Недостатком замены фторида аммония на карбонат аммония является необходимость строго контролировать влажность шихты из-за высокой гигроскопичности порообразователя и температуру процесса порообразования вследствие низкой температуры разложения $(NH_4)_2CO_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кобзарь Н.Ю. Технология изготовления и изучение свойств сорбентов на основе фторида лития. Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. СТИ НИЯУ МИФИ, 2010.
2. 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.
3. 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 В01J 20/02. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2003, № 25, с. 7.
4. Хохлов В.А., Мариненко Е.П., Макасеев А.Ю. и др. Способ получения сорбента. Патент 2339444 РФ. МПК В01J 20/20. — Там же, 2008, № 33, с. 12.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.

6. **Фиськов А.А., Макасеев А.Ю.** Получение сорбционных материалов на основе фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов для разделения азеотропной смеси $\text{UF}_6\text{—HF}$. — Атомная энергия, 2010, т. 109, вып. 3, с. 158—161.
7. **Красовский А.И., Чужко Р.К., Трегулов В.Р. и др.** Фторидный процесс получения вольфрама. Физико-химические основы. Свойства металла. М.: Наука, 1981.
8. **Рысс И.Г.** Химия фтора и его неорганических фторидов. М.: Химия, 1956.
9. **Westrum E., Burney G.** Thermodynamics of the monohydrogen difluorides. — J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 2, p. 344—348.
10. **Мариненко Е.П., Рудников А.И., Матвеев А.А. и др.** Разделение смеси гексафторида урана с фторидом водорода на компоненты методом сорбции-десорбции. — В сб.: V Научно-техн. конф. СХК. Ч. 3. Северск, 1998, с. 95—102.

Поступила в Редакцию 16.03.2011

УДК 621.039.566

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛОТНОСТИ ПОТОКА НЕЙТРОНОВ В ЯДЕРНОМ РЕАКТОРЕ ПРИ СЛУЧАЙНЫХ ВОЗМУЩЕНИЯХ СВОЙСТВ СРЕДЫ

Загребаяев А.М., Насонова В.А., Овсянникова Н.В. (НИЯУ МИФИ, г. Москва)

Характерной чертой современного развития ядерной энергетики является повышение безопасности реакторов, которое может осуществляться по нескольким направлениям: проектирование новых ядерных реакторов, обладающих свойствами внутренней самозащищенности, модернизация систем управления и защиты имеющихся энергоблоков и др. Решение этих задач подразумевает математическое моделирование объектов и процессов. Математические модели, как правило, описывают реактор как детерминированный объект. Вместе с тем практика эксплуатации показывает, что особенностью реактора как объекта моделирования является наличие большого числа пространственно распределенных возмущающих факторов, например, таких, как вибрация ТВС, колебания органов управления, случайные колебания расхода теплоносителя и др. По этой причине задачи, связанные со случайными возмущениями параметров, не могут рассматриваться в рамках детерминированных математических моделей. В этой связи актуальными представляются подход к реактору как к объекту со случайными параметрами и в соответствии с таким подходом разработка его математической модели и исследование статистических свойств для последующего решения научно-практических задач, повышающих безопасность эксплуатации.

Математическая модель реактора с пространственно распределенными обратными связями и случайными возмущениями свойств среды. В качестве основы для создания математической модели с флуктуирующими параметрами был принят подход [1, 2], использующий для получения статистических характеристик плотности потока нейтронов стохастические уравнения. В состав математической модели входят следующие компоненты:

уравнение для плотности потока нейтронов — уравнение реактора в одностационарном диффузионном приближении с управлением (локальным и интегральным) и флуктуирующим сечением поглощения

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{d}{dx} \left[D(x) \frac{d}{dx} \varphi(x, t) \right] + \\ + [(1 - \beta) K_{\infty}(x, t) - 1] [\Sigma_a(x) + \xi(x, t)] \varphi(x, t) + \\ + \lambda C(x, t) - \sigma_{\text{Xe}} \text{Xe}(x, t) \varphi(x, t) - \\ - \sigma_{\text{sm}} \text{Sm}(x, t) \varphi(x, t) - \Sigma_p(x, t) \varphi(x, t); \\ \varphi(0) = \varphi(H) = 0, \end{aligned}$$

где φ , v , D , Σ_a — плотность потока, скорость, коэффициент диффузии, макроскопическое сечение поглощения нейтронов соответственно; β — доля запаздывающих нейтронов; K_{∞} — коэффициент размножения; ξ — флуктуирующий параметр, отражающий случайные изменения