

8. Гонтарь А.С., Нелидов М.В., Сотников В.Н., Сенаторова Т.А. Разработка методики расчета напряженно-деформированного состояния эмиттера с учетом влияния его прочности на скорость распухания диоксида урана. — В кн.: Сб. трудов НИИ НПО «Луч» 2000—2002. М., ЦНИИАтоминформ, 2003, с. 34—35.
9. Чабб У., Сторхок В., Келлер Д. Факторы, влияющие на распухание ядерного топлива при высоких температурах. — Атомная техника за рубежом, 1976, № 10, с. 10—21.
10. Olander D. Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements. Technical Information Center Energy Research and Development Administration, USA, 1976.
11. Зубарев П.В., Синцов А.Г. Исследование ползучести монокристаллических сплавов W—Nb, W—Ta и W—Re в диапазоне $(0,5—0,6)T_{пл}$. — Металлы, 1998, № 5, с. 81—84.

Поступила в Редакцию 20.03.07

УДК 621.039.7

ВЫДЕЛЕНИЕ ОБОГАЩЕННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ

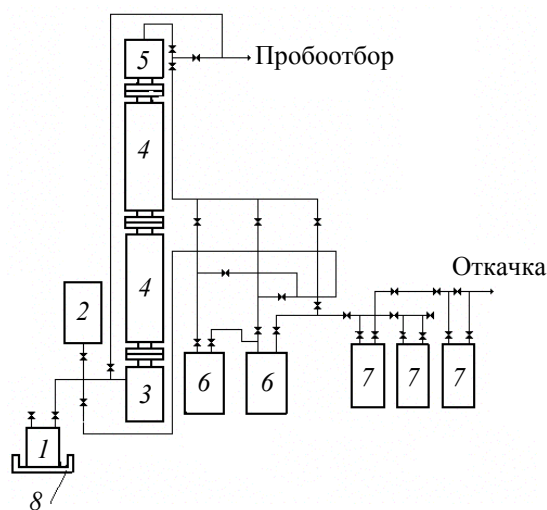
Шубин А.Н., Мичуров В.Д., Мустафаев В.К. (ПО «Электрохимический завод»),
Ежов В.К. (РНЦ «Курчатовский ин-т»)

Эффективная эксплуатация оборудования для разделения изотопов урана и выполнение жестких требований к чистоте товарной продукции невозможны без выведения из технологического цикла примесей, основную долю которых составляют фторид водорода, гексафториды вольфрама и молибдена, летучие фториды кремния, фосфора и хрома, а также летучие органические вещества (фреон-12, CH_2F_2).

В ПО «Электрохимический завод» примеси, выводимые из технологической цепочки, перерабатывали гидрометаллургическим способом. Высокая стоимость переработки единицы продукции, многостадийность процесса и связанные с этим значительные затраты времени заставляли искать иные методы переработки. Кроме того, гидролиз гексафторида урана высокого обогащения опасен возможностью возникновения ядерной реакции, а наличие большого количества фторсодержащих примесей увеличивает потери урана со сбросными растворами.

Исследовательские работы, ранее проведенные в РНЦ «Курчатовский институт», показали высокую эффективность ректификации для очистки гексафторида урана природного изотопного состава от летучих фтористых соединений [1—4]. По этой причине представлялось целесообразным опробовать выделение высокообогащенного гексафторида урана из реальных смесей с помощью ректификации, т.е. изучить возможность замены гидролиза смеси ее ректификационной разгонкой.

Для этой цели в 1971 г. на Электрохимическом заводе была создана и пущена в эксплуатацию опытно-промышленная ректификационная установка периодического действия (см. рисунок). Установка располагалась в двухсекционном боксе из оргстекла. Каждая секция имела свой вентиляционный отсос и систему нагрева воздуха до $60\text{ }^\circ\text{C}$. Воздух, удаляемый из бокса, направляли в цеховую вентиляционную систему. В одной секции бокса располагался коллектор загрузки исходной смеси в куб колонки. Загрузку проводили как по паровой (емкость 1), так и по жидкой фазе (емкость 2). Массу емкостей автоматически контролировали весами 8. В другой секции бокса располагалась насадочная ректификационная колонка периодического



Принципиальная схема ректификационной установки периодического действия

действия, спроектированная и изготовленная в РНЦ «Курчатовский институт». Разделительная часть колонки состояла из двух теплоизолированных секций 4, заполненных насадкой. Насадка удерживалась ложным днищем. Жидкость, стекающая с верхней секции, направлялась через капельницу в центр поверхности насадки нижней секции. В качестве куба колонки 3 использовали типовую емкость. Она помещалась в дюар, в который во время загрузки исходной смеси подавали жидкий азот. Куб колонки оснащен электронагревателем с автоматической регулировкой мощности. Дефлегматор 5, расположенный над насадкой верхней секции, охлаждали жидким воздухом. Часть конденсирующейся в нем жидкости (флегма) стекала через капельницу на насадку верхней секции колонки, другую отбирали через регулировочный вентиль в качестве дистиллята. Давление измеряли в кубе и перед дефлегматором, температуру — в верхней части куба, шести точках по высоте насадочной части колонки и дефлегматоре.

Коллектор конденсации дистиллята состоял из двух типовых емкостей 6, оснащенных электроподогревом, и емкостей-осадителей 7, подсоединенных последовательно к первым двум. Все емкости коллектора конденсации помещали в дюары, в которые заливали жидкий азот. В коллекторе измеряли давление и скорость отбора дистиллята. Оперативный анализ состава исходной смеси и дистиллята непрерывно проводили с помощью масс-спектрометра. Для одной разгонки загружали 10—12 кг исходной смеси.

Наиболее трудоемкой оказалась разгонка содержимого емкостей с очистительного каскада ОК-0. Особенность состава этих смесей состояла в невысокой концентрации гексафторида урана и наличии большого количества легколетучих фреона-12 и фторида водорода, концентрация которого в отдельных случаях составляла до 85% по массе. Традиционной перегонкой смесей такого состава, в лучшем случае, можно было бы получить гексафторид урана с содержанием фторида водорода, соответствующим составу их азеотропа, т.е. около 30% по массе [5].

Для решения этой проблемы был разработан специальный режим работы установки, позволявший выводить легколетучие примеси без отгонки гексафторида урана. По мере отбора легколетучих примесей давление в колонке пони-

жалось, в дистилляте возрастало содержание, в основном, гексафторида вольфрама. Давление $3,5 \cdot 10^2$ кПа, температура дефлегматора 43 °С и молярный состав дистиллята (~74% гексафторида вольфрама) указывали на то, что гексафторид вольфрама выводился в виде азеотропа с фторидом водорода [3]. При дальнейшем отборе дистиллята температура куба повышалась до 75—80 °С, давление снижалось до $2 \cdot 10^2$ кПа. В дистилляте появлялся гексафторид молибдена, содержание фторида водорода возрастало до 50% по объему. Увеличение температуры куба при постоянном тепловом балансе установки свидетельствовало об уменьшении содержания легколетучих примесей в кубовой жидкости. Дальнейший отбор дистиллята приводил к появлению в дефлегматоре гексафторида урана. Отбор первой фракции, аккумулировавшей основное количество примесей, заканчивался, когда содержание гексафторида урана в дистилляте достигало 0,1% по объему. Усредненный по многим разгонкам состав первой фракции (по данным химического анализа) оказался следующим, % по массе: гексафторид урана 0,08, гексафторид молибдена 74,3, гексафторид вольфрама 25,6. Фреон-12 и фторид водорода удаляли из пробы при ее гидролизе. Следовательно, истинное содержание гексафторида урана в первой фракции было еще меньше.

Дальнейший отбор приводил к непрерывному росту в дистилляте содержания гексафторида урана. Отбор второй фракции прекращался при достижении в дистилляте концентрации, равной ~99% по массе. Эту фракцию вновь загружали в куб колонки при следующей разгонке. В третью фракцию объединяли дистиллят, представляющий собой гексафторид урана чистотой не менее 99% по массе. Эту фракцию направляли в очистительный каскад ОК-0.

В смесях, содержащих гексафторид урана более низких степеней обогащения, чем в предыдущем случае, количество примесей с высокой летучестью было невелико. Это позволяло проводить ректификацию без их первоначального удаления при температуре куба 75—80 °С, что соответствовало установлению в колонке давления $(2—3) \cdot 10^2$ кПа. Как и в предыдущей разгонке, дистиллят разделяли на три фракции в зависимости от содержания гексафторида урана, причем третью фракцию также направляли в

Ректификационная разгонка технологических смесей, содержащих гексафторид урана различной степени обогащения по ^{235}U , за период с III квартала 1971 г. по III квартал 1972 г.

Группа сортности	Число переработанных емкостей	Число разгонок	Масса загруженной смеси, кг	Масса чистого UF_6 , кг	Средняя скорость отбора дистиллята, г/мин	Время работы установки, ч*
I	125	13	105,326	12,396	2,05	721,4
II	18	5	31,469	6,870	1,2	446,1
III	1	1	3,750	3,567	1,3	47,1
IV	4	4	23,512	23,441	4,1	96
VI	3	2	17,930	14,507	6	50
Всего	151	25	181,987	60,781		1360,6

* Не включено время, затраченное на загрузку исходной смеси в куб.

очистительный каскад ОК-0, вторую загружали в куб колонки при последующей разгонке.

Следует отметить, что в кубе колонки накапливалось незначительное количество малолетучих органических соединений, а также фторида водорода и гексафторидов вольфрама и молибдена. Такая непрогнозируемая задержка легколетучих фторида водорода и гексафторидов вольфрама и молибдена в кубовой жидкости, возможно, являлась следствием их взаимодействия с органическими соединениями, присутствующими в исходной смеси. Однако экспериментальное объяснение этому явлению дано не было.

Очистка кубовой жидкости от примесей достигалась ее дополнительной разгонкой с максимально большим флегмовым числом. Дистиллят с содержанием гексафторида урана более 99,6% по массе направляли на испарение в очистительный каскад ОК-0.

В опытном порядке ректификационному разделению были подвергнуты смеси, представляющие собой потоки отбора двух верхних газотурбинных полок разделительной схемы завода (линии 44 и 48). В первом случае в куб колонки было загружено 3,115 кг смеси, во втором — 6,033 кг. Малое количество примесей позволило получить в обеих разгонках около 30 г фракции, почти не содержащей гексафторид урана (см. таблицу).

В течение всего периода работы на всех операциях контролировали содержание радиоактивных аэрозолей и загазованность помещений и боксов, где размещалась ректификационная установка. Превышения предельно допустимой концентрации отмечено не было. Не было

также отказов в работе запорной арматуры и течей в соединениях и сварных швах.

Материальный баланс ректификационных разгонок показал, что коррозионные потери малы, составляют не более 1 г/кг (менее 0,1% исходной смеси) и лежат в пределах погрешности взвешивания.

Авторы выражают благодарность В.Н. Прусакову за содействие при постановке данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прусаков В.Н., Ежов В.К., Ефремов Е.А. Исследование равновесия жидкость—пар в системах с разбавленными растворами фторидов металлов в гексафториде урана. — Атомная энергия, 1976, т. 41, вып. 2, с. 91—101.
2. Ежов В.К. Растворимость гексафторида урана в высших фторидах металлов V и VI групп. Тезисы докл. V Всес. симп. по химии неорганических фторидов. Днепропетровск, 1978, с. 106.
3. Босенко И.И., Ежов В.К., Коробцев В.П. Исследование поведения бинарных смесей фтористого водорода с гексафторидами вольфрама и молибдена. — Журн. неорганической химии, 1972, т. 17, № 9, с. 2549—2552.
4. Ежов В.К. Гидродинамические и кинетические характеристики лабораторной насадочной ректификационной колонки для пента- и гексафторидов металлов. Тезисы докл. 4-й Всес. конф. по ректификации. Уфа, 1978, с. 175—178.
5. Jarry R., Rutledge G., Davis W. Liquid-vapour in system uranium hexafluoride-hydrogen fluoride. — J. Phys. Chem., 1953, v. 57, № 9, p. 905—909.

Поступила в Редакцию 15.02.07