

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хоникевич А.А. Очистка радиоактивно загрязненных вод лабораторий и исследовательских ядерных реакторов. М.: Атомиздат, 1974. 312 с.
2. Инструкция по работе с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений. М.: Высшая школа, 1977. 105 с.
3. Коростелев Д.П. Обработка радиоактивных вод и газов на АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1988. 152 с.

Поступила в Редакцию 28.03.01

УДК 546.791+543.874

РАСЧЕТ ПЛАМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ТЕХНОЛОГИИ УРАНА С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОЙ ПРОГРАММЫ

Раков Э.Г., Фомина Е.В., Грунский А.В. (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Гетерофазные процессы в режиме горения, разработанные несколько десятилетий назад и реализуемые в пламенных реакторах, по-прежнему широко используют в производстве и при переработке гексафторида урана. Интерес к новым вариантам таких процессов связан с необходимостью превращения накопленных запасов отвалного (обедненного по ^{235}U) гексафторида урана в более удобную для хранения форму, а также с возможностью использования опыта урановой технологии в получении редких металлов [1]. Во всех случаях главной частью расчета пламенных реакторов является определение температурного режима и теплового баланса, что невозможно сделать без термодинамических расчетов. Использование персональных компьютеров позволяет уточнить методы термодинамического анализа и упростить расчеты пламенных реакторов. Настоящая работа посвящена применению компьютерной программы для этих целей.

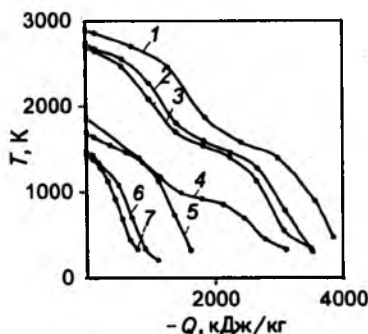
Программа разработана в РНЦ «Курчатовский институт». Приложенная к ней база термодинамических данных основана на банке данных ИВТАНтермо и включает широкий набор характеристик соединений урана. Программа позволяет проводить расчеты равновесий, включающих до 250 веществ реакции, в различных режимах (при постоянном давлении и энтальпии, давлении и температуре, объеме и внутренней энергии, объеме и температуре), а также кинетические расчеты.

Ранее с помощью этой программы была рассчитана адиабатическая температура горения в процессах получения и переработки UF_6 при различных соотношениях реагентов [2]. Было показано, что пламенные реакторы, аналогичные применяемым для фторирования UF_4 , восстановления UF_6 водородом и восстановительного пирогиドロлиза UF_6 , в принципе могут быть использованы для процессов, в которых развивается температура не ниже 1200—1300 К. Кроме того, было проведено сравнение с другими доступными программами, позволяющими делать аналогичные вычисления.

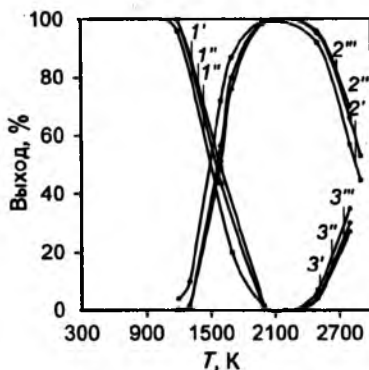
В настоящей работе показана возможность проведения более широких расчетов для трех групп процессов: фторирование соединений урана, восстановление UF_6 , пирогиドロлиз и восстановительный пирогиドロлиз UF_6 .

Рассмотрим прежде всего процессы основной технологии. Условия проведения некоторых процессов выбирали совпадающими с известными [3—7]. Кроме того, расчеты проводили для процессов в условиях, не исследованных экспериментально, а также для слабоизученных или вообще не изученных.

При фторировании соединений урана помимо адиабатической (максимальной) температуры горения определяли зависимость развиваемой в процессе температуры от количества отводимого тепла (рис. 1), а также зависимость состава продуктов ре-



Р и с. 1. Зависимость температуры, развиваемой в процессе, от количества отводимого тепла: 1 — $\text{UO}_2\text{:F}_2 = 1:3$; 2 — $\text{U}_3\text{O}_8\text{:F}_2 = 1:9$; 3 — $\text{UO}_3\text{:F}_2 = 1:3$; 4 — $\text{UF}_6\text{:H}_2\text{:N}_2\text{:O}_2 = 1:4:1,5:6$; 5 — $\text{UO}_2\text{F}_2\text{:F}_2 = 1:2$; 6 — $\text{UF}_6\text{:H}_2 = 1:1$; 7 — $\text{UF}_4\text{:F}_2 = 1:1$



Р и с. 2. Зависимость выхода продуктов реакции от температуры при фторировании оксидов урана: 1 — UF_6 ; 2 — UF_5 ; 3 — UF_4 (цифры с одним штрихом соответствуют стехиометрическому соотношению оксидов урана к F_2 , с двумя — 25%-ному, с тремя — 50%-ному избытку F_2)

на. Такой характер кривой связан с резким изменением состава продуктов взаимодействия, причем в твердой фазе могут присутствовать преимущественно UF_4 и UO_2 (рис. 3, а). Температурные границы области одновременного выделения UF_4 и UO_2 невелики и составляют 250—300 К. Непосредственное выделение UO_2 возможно только в том случае, если твердые и газообразные продукты будут разделяться, например, на фильтре при температуре не ниже 1070 К.

Введение дополнительно паров воды приводит к понижению температуры горения. Так, при отношениях $\text{UF}_6\text{:O}_2\text{:H}_2\text{:N}_2\text{:H}_2\text{O} = 1:1,5:4:6:n$ и $n = 0, 1, 3, 6, 10$ температура горения составляет соответственно 1865, 1779, 1616, 1425, 1244 К.

Вместе с тем увлажнение газов почти не меняет общую картину, лишь немного сдвигает границы областей выделения UF_4 и UO_2 в сторону меньшей температуры. Границы области одновременного выделения UF_4 и UO_2 сужаются. Однако даже при

акции от соотношения исходных реагентов и температуры (рис. 2). Из рис. 1 видно, что количество выделяющегося тепла и развиваемая температура при фторировании оксидов урана намного превышают свойства фторированию UF_4 , зависимости температуры от количества отводимого тепла нелинейны, причем чем выше адиабатическая температура горения, тем более выражено отклонение от линейности. Последнее обстоятельство, как следует из рис. 2, связано с изменением состава продуктов реакции при изменении температуры и не позволяет в расчетах использовать линейные аппроксимации.

Восстановление UF_6 водородом — наименее экзотермичный процесс из рассмотренных (см. рис. 1, кривую 6). Избыток восстановителя (рекомендован избыток 100—500% [3]) приводит к еще большему снижению адиабатической температуры. Так, при избытке водорода 0, 100, 200, 400, 500% температура горения составляет соответственно 1469, 1409, 1342, 1302, 1240 К. Дополнительное введение F_2 заметно повышает температуру горения. Если принимать отношение $\text{UF}_6\text{:H}_2\text{:F}_2 = 1:2:n$, то при $n = 0, 1, 0, 2, 0, 3, 0, 4, 0, 5, 0, 6, 0, 7, 1, 0$ температура горения повышается до 1467, 1502, 1525, 1541, 1611, 1810, 2015, 2577 К.

Зависимость ступенчатого повышения температуры от ступенчатого увеличения количества вводимого F_2 носит сложный характер (кривая зависимости ΔT_f от Δn проходит через минимум), и, следовательно, введение фтора эффективно лишь при n не выше 0,1—0,2.

В качестве реагентов при восстановительном пиролизе UF_6 до UO_2 принимали водород и воздух (см. рис. 1, кривая 4). Кроме того, рассматривали влияние добавления в реакционную смесь паров воды. Из рис. 1 видно, что зависимость температуры от количества отводимого тепла и в этом случае нелинейна.

отношении $\text{UF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1:10$ температура непосредственного выделения UO_2 уменьшается только до 750 К (рис. 3, б). Из-за трудностей подбора материалов для фильтров процесс в две стадии представляется неизбежным, хотя обе стадии могут быть реализованы в одном аппарате при проведении реакции в пламени в одной зоне и подаче паров воды в другую зону.

Специфика процессов переработки обедненного UF_6 иная и требует максимально полного и наиболее простого выделения фтора при наименьших затратах энергии и дорогих реагентов. Так, при восстановлении UF_6 водородом важно добиться наибольшей концентрации HF в газовой фазе, что снизит его потери в виде менее ценных продуктов и затраты на выделение из реакционных газов. Основой для выбора режимов могут быть зависимости, аналогичные приведенным на рис. 4. Обращает на себя внимание резкое снижение концентрации HF при введении избытка водорода против стехиометрически требуемого для пирогиридолиза UF_6 . Даже 10%-ный избыток водорода (увеличение отношения $\text{H}_2:\text{UF}_6$ от 2 до 2,2 при постоянном отношении $\text{O}_2:\text{UF}_6 = 1$) приводит к понижению максимальной концентрации HF с 80 до 70%. Это связано с тем, что при избытке водорода в твердых продуктах наряду с UO_2F_2 появляется UF_4 . Без его избытка кривые изменения концентрации HF и H_2O зеркально симметричны, по мере увеличения избытка зеркальность нарушается, и зеркальная плоскость опускается ниже концентрации в 50%.

В качестве восстановителя можно использовать дешевый метан. Взаимодействие стехиометрической смеси ($\text{CH}_4:\text{UF}_6 = 1:2$) сопровождается образованием при 300–900 К смеси твердых UF_4 и графита, а также 100%-ного газообразного фтористого водорода. Адиабатическая температура горения смеси составляет 1391 К. При 100%-ном избытке CH_4 ($\text{CH}_4:\text{UF}_6 = 1:1$) состав твердой фазы остается неизменным, газообразный фтористый водород разбавляется CH_4 , температура горения снижается до 1308 К.

Пирогиридолиз парами воды позволяет выделить лишь 1/3 содержащегося в UF_6 фтора, хотя концентрация фтористого водорода в реакционных газах при небольшом избытке паров воды может быть высокой и почти не зависит от температуры (см. таблицу).

Поскольку вторым компонентом реакционных газов здесь являются пары воды, наличие которых мешает выделению безводного HF , процесс может иметь практическое значение лишь при их незначительном начальном избытке.

Более перспективным может быть восстановительный пирогиридолиз UF_6 до UO_2 или U_3O_8 . Такой процесс реализуется только при избытке восстановителя [2]. Для оптимизации его условий необходимо сопоставление зависимостей выхода твердых оксидов, адиабатической температуры горения и концентрации HF в реакционных газах от соотношения исходных компонентов.

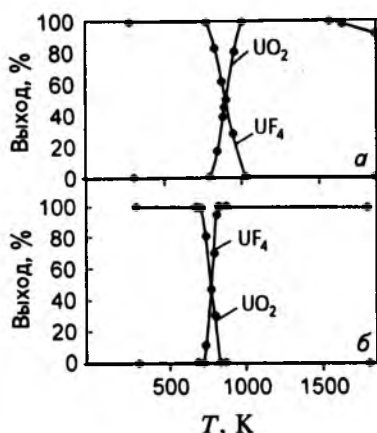


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов при восстановительном пирогиридолизе от температуры: а — $\text{UF}_6:\text{O}_2:\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:1,5:4:6$; б — $\text{UF}_6:\text{O}_2:\text{H}_2:\text{N}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1,5:4:6:10$

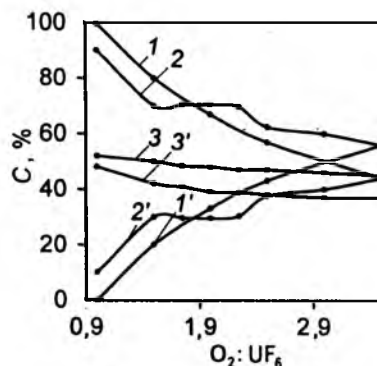


Рис. 4. Зависимость концентрации газообразных продуктов от молярного отношения $\text{O}_2:\text{UF}_6$: 1, 1' — $\text{H}_2:\text{UF}_6 = 1$; 2, 2' — $\text{H}_2:\text{UF}_6 = 1,1$; 3, 3' — $\text{H}_2:\text{UF}_6 = 1,5$ (цифры без штриха соответствуют концентрации HF , цифры со штрихом — концентрации H_2O)

Зависимость концентрации HF от соотношения исходных компонентов

Температура, К	Концентрация HF при начальном объемном отношении $UF_6:H_2O$, % по объему					
	2	3	4	5	7	9
400	97	78	65	56	44	36
600	98	80	67	57	44	38
900	99	80	67	57	44	36

Представляют интерес и процессы восстановительного пирогида гидролиза UF_6 до UO_2 или U_3O_8 в пламени углеводородов, кислорода или воздуха. Расчеты показали, что, например, при молярном соотношении $UF_6:C_2H_2:O_2 = 1:3:7$ и относительно низкой температуре в твердых продуктах содержится в основном UF_4 , количественный выход UO_2 достигается лишь при 1470—1520 К (концентрация в газах фтористого водорода 48%, паров воды — 1,3% по объему). Адиабатическая температура горения смеси составляет 3208 К. Уменьшение вдвое относительного количества UF_6 понижает эту температуру до 1220 К (концентрация в газах фтористого водорода 28%, паров воды — 13% по объему) и увеличивает температуру горения до 3288 К. Снижение температуры отходящих газов вызывает уменьшение концентрации HF и увеличение концентрации паров воды. Аналогичная картина характерна и для взаимодействия с CH_4 : при соотношении $UF_6:CH_4:O_2 = 1:1,5:2,5$ 100%-ный выход UO_2 достигается при 1520 К (концентрация в газах фтористого водорода 76,7%, паров воды — 2,4% по объему). Максимальная температура горения при этом равна 2332 К. Уменьшение начальной концентрации UF_6 вдвое ($UF_6:CH_4:O_2 = 0,5:1,5:2,5$) снижает температуру, при которой обеспечивается 100%-ный выход UO_2 , до 950 К. Видимо, разделять твердые и газообразные продукты при 1220—1520 К технически затруднительно.

Приведенные на рис. 1 зависимости или аналогичные им могут использоваться для расчета пламенных реакторов. Для этого кривую, характеризующую рассматриваемый процесс, следует разбить на три участка с границами при 900—1000 К (выше этой температуры доминирует радиационный теплообмен) и при 700—800 К (ниже этой температуры преобладает конвективный теплообмен). Необходимо задаться также температурой продуктов на выходе из реактора. Для каждого участка нетрудно определить количество тепла, которое необходимо отвести, и с учетом средних коэффициентов теплопередачи и перепада температуры вычислить площадь радиационного, конвективного и переходного участков. Задав диаметр реактора, можно вычислить его длину.

Настоящая работа не претендует на формулирование рекомендаций по конкретным режимам проведения технологических операций, выполнена без учета кинетических факторов, и главным ее выводом является целесообразность использования компьютерной программы при тепловых и балансовых расчетах таких операций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Final Plan for the Conversion of Depleted Uranium Hexafluoride. U/S Dep. of Energy. July 1999.
2. Раков Э.Г., Грунский А.В. Термодинамический анализ пламенных процессов получения и переработки фторидов урана. — Журн. прикл. химии, 2000, т. 73, вып. 12, с. 1933—1936.
3. Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин У.Д. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. М.: Госатомиздат, 1961. 374 с.
4. Судариков Б.Р., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. М.: Машиностроение, 1968. 381 с.
5. Раков Э.Г., Тесленко В.В. Пирогида гидролиз неорганических фторидов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 152 с.

6. Heestand R., Leitten C. Thermochemical reduction of uranium hexafluoride for the direct fabrication of uranium dioxide ceramic fuels. — Nucl. Appl., 1965, v. 1, № 6, p. 584—588.
7. Federer J., Robinson W., Patterson F. Conversion of UF_6 to UO_2 in a flame reactor. — Ibid., 1969, v. 4, № 4, p. 298—306.

Поступила в Редакцию 22.12.2000

УДК 535.8.666.189.2; 539.107.8

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ $PbWO_4:La$

*Ашуров М.Х., Исмоилов Ш.Х., Хатамов К. (ИЯФ АН РУз), Гасанов Э.М.,
Рустамов И.Р. (НПО «Фонон»), Козлов В.А. (Физический ин-т РАН)*

Кристаллы $PbWO_4$ зарекомендовали себя в качестве перспективного материала для детекторов частиц высокой энергии в электромагнитном калориметре [1], что повлекло за собой тщательное изучение их радиационной стойкости [2—7]. Установлено, что доза и мощность радиации, ожидаемые в случае реализации международного проекта LHC (ЦЕРН), не влияют на механизмы свечения кристаллов. Вместе с тем образование центров окраски уменьшает первоначальное пропускание кристаллов как в поперечном, так и в продольном направлении оптической оси. Это инициировало исследования природы радиационно-индуцированного поглощения в надежде устранить его негативное влияние. Было показано, что упомянутые центры окраски связаны, в основном, с точечными дефектами роста, возникающими вследствие нарушения стехиометрии. Легирование кристаллов вольфрамата свинца различными элементами (Nb, Lu, La, Y и т.д.) является одним из способов снижения концентрации этих дефектов. Пятивалентные ионы ниобия должны приводить к непосредственному подавлению дефектов, в то время как трехвалентные (La, Lu и Y) — к их зарядовой компенсации.

Однако усилия исследователей не ограничиваются поиском путей синтеза радиационно стойких кристаллов $PbWO_4$. В настоящее время на основе имеющихся образцов создаются и тестируются прототипы электромагнитных калориметров. В этом случае для внесения поправок в измерения необходимы данные о спектральных и релаксационных характеристиках радиационно-индуцированного поглощения в конкретном кристалле.

В контексте проводимого обсуждения следует отметить, что представляет практический и научный интерес радиационная стойкость отдельных участков стандартных кристаллов $PbWO_4$. Комплексное исследование радиационной стойкости сцинтилляционных кристаллов подразумевает изучение влияния дозы (флюенса) ионизирующего электромагнитного и корпускулярного излучения на радиационно-оптические характеристики сцинтилляционных кристаллов $PbWO_4:La$ вдоль оси роста и идентификацию механизмов наведенного поглощения. Настоящая работа продолжает цикл исследований радиационной стойкости кристаллов вольфрамата свинца [8—10].

Методика исследований и описание образцов. Проведено изучение радиационной стойкости стандартного кристалла $PbWO_4:La$ ($21,5 \times 21,5 \times 150$ мм), выращенного на химико-технологическом заводе в Богородицке (Россия). Кристаллы тестировали γ -излучением источника ^{60}Co . Концентрация активатора ~ 100 млн $^{-1}$ (по данным активационного анализа). Исследуемый кристалл $PbWO_4:La(I)$ был разделен продольно на 14 образцов размером $10 \times 10 \times 10$ мм. Это дало возможность измерять как спектры пропускания (поглощения) в стандартном спектрофотометре, так и исследовать ра-