

териалов. При соотношении $l/h = 10$ не имеет принципиального значения, в каких точках сечения измеряется перемещение (ошибка измерения находится в пределах 1—3%), что свидетельствует о малом влиянии смятия материала на смещение точек сечений над опорами;

ошибка при определении модуля упругости может составлять 3,5 и 15% для стальных и графитовых образцов соответственно при соотношении $l/h = 7$ и 21 и 32% при соотношении $l/h = 4$;

использование перемещения траверсы испытательной машины в качестве размера прогиба балки некорректно и существенно занижает модуль упругости материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драгунов Ю.Г., Европин С.В., Гаденин М.М. и др. Кинетика напряжений и деформаций в расчетах высокотемпературной прочности и долговечности реакторных конструкций. — Атомная энергия, 2015, т. 119, вып. 3, с. 145—155.
2. Дмитриев А.М., Кавун О.Ю., Мощенко М.Г. и др. Исследование тепловой инерции и термических напря-

жений теплопередающих элементов в ядерном реакторе с твердым теплоносителем. — Там же, 2011, т. 110, вып. 5, с. 273—279.

3. Сегреева Л.В. Расчетное исследование напряженно-деформированного состояния графитовых блоков в свете обоснования продления эксплуатации РБМК. — Там же, 2008, т. 104, вып. 3, с. 157—160.
4. Release 16.2 Documentation for ANSYS. ANSYS Inc. Electronic Data and Software, 2015.
5. NAFEMS Search Engineering Analysis and Simulation. FEA, Finite Element Analysis, CFD, Computational Fluid Dynamics, and Simulation. NAFEMS Ltd., Hamilton, United Kingdom, 1984.
6. Sutton M., Orteu J., Schreier H. Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements. University of South Carolina, SC29208, USA, 2009. 321 p.
7. Гольцев В.Ю., Григорьев Е.Г., Осинцев А.В., Плотников А.С. Оценка однородности материала изделий, полученных методами импульсной высоковольтной контактной сварки и электроимпульсного спекания. — Технология машиностроения, 2016, № 7, с. 71—75.
8. Гольцев В.Ю. Методы механических испытаний и механические свойства материалов. Учебное пос. М., МИФИ, 2012. 228 с.
9. Мармер Э.Н. Углеродистые материалы. М.: Металлургия, 1973. 135 с.

Поступила в Редакцию 17.10.16

УДК 546.791.4; 546.791.6

ТВЕРДОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА В ОКСИДЫ С ПОМОЩЬЮ КВАРЦА, МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО С ДОБАВКОЙ ФТОРИДА НАТРИЯ

Поленов Г.Д., Чижевская С.В., Жуков А.В., Магомедбеков Э.П. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

Изучение твердофазной конверсии обедненного тетрафторида урана с помощью разных форм кремнезема позволило установить, что температурный интервал выделения SiF_4 обусловлен, главным образом, природой (реакционной способностью) и условиями подготовки кислородсодержащего компонента системы $\text{UF}_4\text{—SiO}_2$ [1—7]. Он смещается в низкотемпературную область в ряду кварц—кristобалит—рентгеноаморфный SiO_2 , тогда как природа обедненного тетрафторида урана, почти не влияя на конверсию, сказывается на морфологии наноструктурированных оксидов. Установлено, что механическая активация наименее реакционноспособной формы кремнезема кварца позволяет значительно интенсифицировать конверсию. В частности, верхняя граница выделения SiF_4 снижается до 700 °С, т.е. на 100 °С по

сравнению с неактивированным кварцем. Полную конверсию обедненного тетрафторида урана в оксиды при еще более низкой температуре (не выше 600 °С) обеспечивает предварительная механическая активация кварца с небольшим количеством стимулирующей добавки, например, 0,5—3% по массе NaF за счет увеличения содержания фазы метастабильного β -кristобалита. Об этом свидетельствует рентгенофазовый анализ механоактивированных образцов после отжига при 1200 °С [3—5, 7]. В то же время увеличение содержания фазы α -кristобалита в продуктах отжига может быть обусловлено способностью фторида натрия в количестве $\geq 2\%$ по массе выступать при температуре выше 1000 °С в качестве минерализатора в системе $\text{SiO}_2\text{—NaF}$ [8]. Не исключено также, что снижение температуры конверсии при использовании кварца,

механоактивированного с фторидом натрия, может быть связано с образованием при твердофазном взаимодействии в качестве промежуточных продуктов более реакционноспособных фтороуранатов натрия. Известно, что в системе $\text{UF}_4\text{—NaF}$ образуется большое количество фтороуранатов натрия, в частности, NaU_2F_9 (<6,26% по массе NaF), $\text{Na}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$ или NaUF_5 (6,26—13,47% по массе NaF) [9—11].

В настоящей работе изучено влияние фторида натрия, вводимого в кварц перед его механической активацией, на твердофазную конверсию обедненного тетрафторида урана в оксиды.

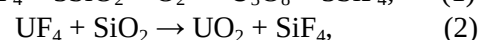
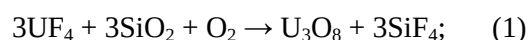
Экспериментальная часть. В качестве реагентов использовали полученный восстановлением обедненного гексафторида урана непредельными органическими галогенопроизводными тетрафторид урана, который представляет собой монофазный $m\text{-UF}_4$ (JCPDS, № 32-1401), кварцевый концентрат Раменского горно-обогатительного комбината (ГОСТ 22551—77), содержащий монофазный α -кварц (JCPDS, № 85-1054) и фторид натрия квалификации х.ч. (ГОСТ 4463—76).

Механическую активацию кварца проводили в планетарно-центробежной мельнице Pulverisette-5 (Германия) с использованием размольной гарнитуры из частично стабилизированного диоксида циркония шарами диаметром 10 мм при соотношении массы материала к массе шаров $m_m:m_{ш} = 1:20$. Смесь компонентов перед твердофазной конверсией гомогенизировали путем кратковременной обработки в вибрационной мельнице MM400.

Гранулометрический состав образцов устанавливали с помощью лазерного дифракционного микроанализатора Analysette-22 «Economy» (Германия), фазовый состав — дифрактометра D2 PHASER (США). Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS-PDF2. Степень кристалличности и размеры кристаллитов кварца оценивали с использованием программного обеспечения DIFFRAC.EVA и DIFFRAC.TOPAS 4.2. Плотность образцов определяли с помощью гелиевого пикнометра ULTRAPUC 1200e (США). Морфологию и элементный состав образцов изучали с помощью электронного микроскопа Vega 3 (Чехия), оснащенного детектором X-Max (Великобритания). Дифференциально-термический анализ образ-

цов, совмещенный с масс-спектрометрией, выполняли на приборе EXSTAR TG/DTA 7300 SI (Япония) (платиновые тигли, скорость нагрева 25 °С/мин, расход осушенного воздуха при продувке 50 мл/мин). Состав газообразных продуктов реакции, выделяющихся при нагревании гомогенизированной смеси, устанавливали с помощью квадрупольного масс-спектрометра THERMOSTAR (Австрия).

Обедненный тетрафторид урана смешивали со стехиометрическим количеством механоактивированного кварца в зависимости от среды протекания реакций



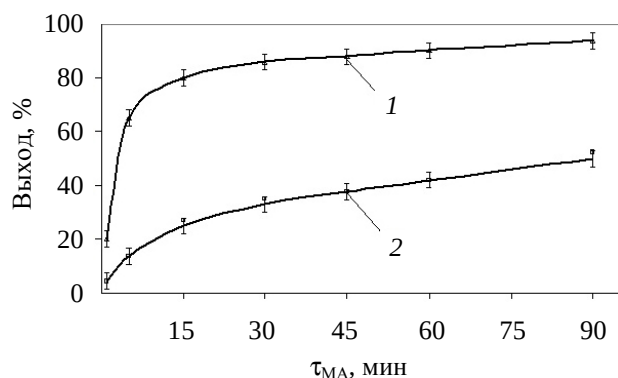
смесь гомогенизировали и помещали в корундовых тиглях в трубчатую печь. Твердофазную конверсию (схема установки приведена в работе [4]) изучали в интервале 400—700 °С (скорость нагрева 10 °С/мин, длительность изотермической выдержки 1 ч) в токе осушенного воздуха или азота (расход 1 л/мин). После охлаждения содержимое тиглей взвешивали и рассчитывали выход продукта реакции по уравнению

$$\eta = \Delta m_{\text{п}}/\Delta m_{\text{т}},$$

где $\Delta m_{\text{п}}$, $\Delta m_{\text{т}}$ — практическая и теоретическая убыль массы смеси по уравнениям (1) и (2) соответственно.

Результаты и их обсуждение. По данным электронной микроскопии обедненный тетрафторид урана представлял собой сильно агрегированный материал, содержащий пластинчатые кристаллы гексагональной формы длиной до 5 мкм и толщиной до 2 мкм, α -кварц — зерна размером до 500 мкм, фторид натрия — многогранные частицы размером 10—30 мкм с формой, близкой к округлой.

Как показали эксперименты, при 575 °С даже кратковременная механическая активация кварца (в течение 5 мин) с введением небольшого количества (1% по массе) фторида натрия увеличивает выход продукта реакции U_3O_8 примерно на 50% (рис. 1, кривая 1). Сопоставление показывает, что при увеличении длительности механической активации кварца с 15 до 90 мин как с добавкой фторида натрия, так и без нее выход продукта реакции увеличивается, но в разной степени: с 80 до 94% и с 25 до 50% соот-



Р и с. 1. Влияние длительности механической активации кварца с добавкой (1) и без добавки фторида натрия (2) на выход продукта конверсии

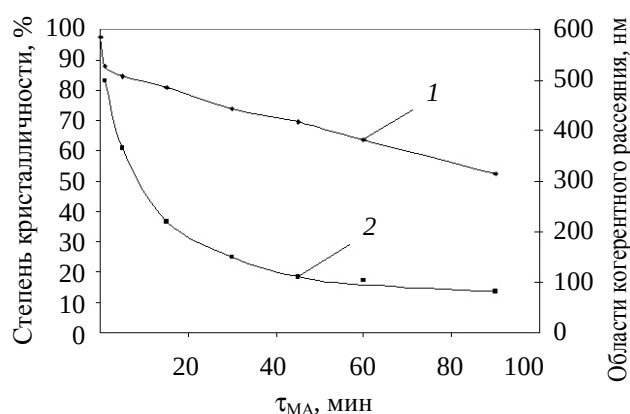
ответственно (кривые 1 и 2 в указанном интервале $\tau_{\text{МА}}$ почти симбатны).

Рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, лазерная гранулометрия, насыпная плотность свидетельствуют о несущественных различиях характеристик образцов, подвергнутых механической активации свыше 30 мин (табл. 1).

Таблица 1. Влияние длительности механической активации на средний размер частиц и насыпную плотность кварца до (d_{50}) и после ультразвуковой обработки в течение 5 мин (d_{50}^{y3})

$\tau_{\text{МА}}$	Кварц без NaF			Кварц с 1% по массе NaF		
	d_{50} , мкм	d_{50}^{y3} , мкм	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	d_{50} , мкм	d_{50}^{y3} , мкм	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³
1	18,8	18,5	0,84	21,8	22,1	0,82
5	17,5	4,2	0,62	8,1	2,8	0,62
15	24,8	3,6	0,55	15,7	2,8	0,54
30	24,9	5,1	0,54	21,9	5,1	0,55
45	24,9	6,8	0,53	22,0	7,2	0,53
60	26,5	7,1	0,53	24,1	7,2	0,52
90	27,3	7,3	0,52	24,4	7,4	0,50

Анализ дифрактограмм показал, что зависимость степени кристалличности кварца от длительности механической активации является линейной, снижаясь в интервале 1—90 мин в 1,7 раза (с 88 до 52%) (рис. 2), тогда как зависимость размера кристаллитов от длительности механической активации является гиперболической: размеры областей когерентного рассеяния (размеры кристаллитов) резко (в 8—10 раз) уменьшаются через 30 мин механической акти-

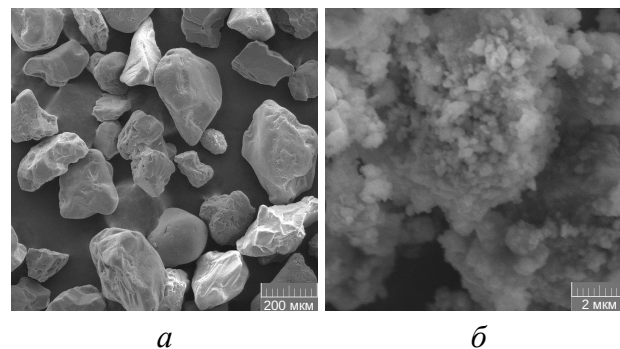


Р и с. 2. Влияние длительности механической активации на степень кристалличности кварца (1) и размеры его кристаллитов (2)

вации (до ~150 нм) и плавно (примерно в 2 раза) до ~80 нм — в интервале 30—90 мин.

На основании этих результатов последующие эксперименты проводили с образцами кварца, механоактивированного в течение 30 мин. Такой кварц представлял собой агломерированный порошок со средним размером агрегатов 25 мкм из наночастиц сферической и округлой формы (рис. 3). Картирование поверхности механоактивированного с добавкой фторида натрия кварца показало, что фторид натрия равномерно распределен по поверхности частиц кварца.

Изучение способа введения 1% по массе NaF в систему $\text{UF}_4\text{—SiO}_2$, проведенное на трех образцах кварца с обедненным тетрафторидом урана, показало значительное влияние подготовки образца на выход продукта твердофазной конверсии при 575 °С в кислородсодержащей атмосфере. Образец 1 содержал кварц, механоактивированный без фторида натрия, образец 2 представлял собой механическую смесь образца 1 с фторидом натрия, образец 3 содержал кварц, механоактивированный с добавлением



Р и с. 3. Микрофотографии исходного (а) и активированного в течение 30 мин кварца (б)

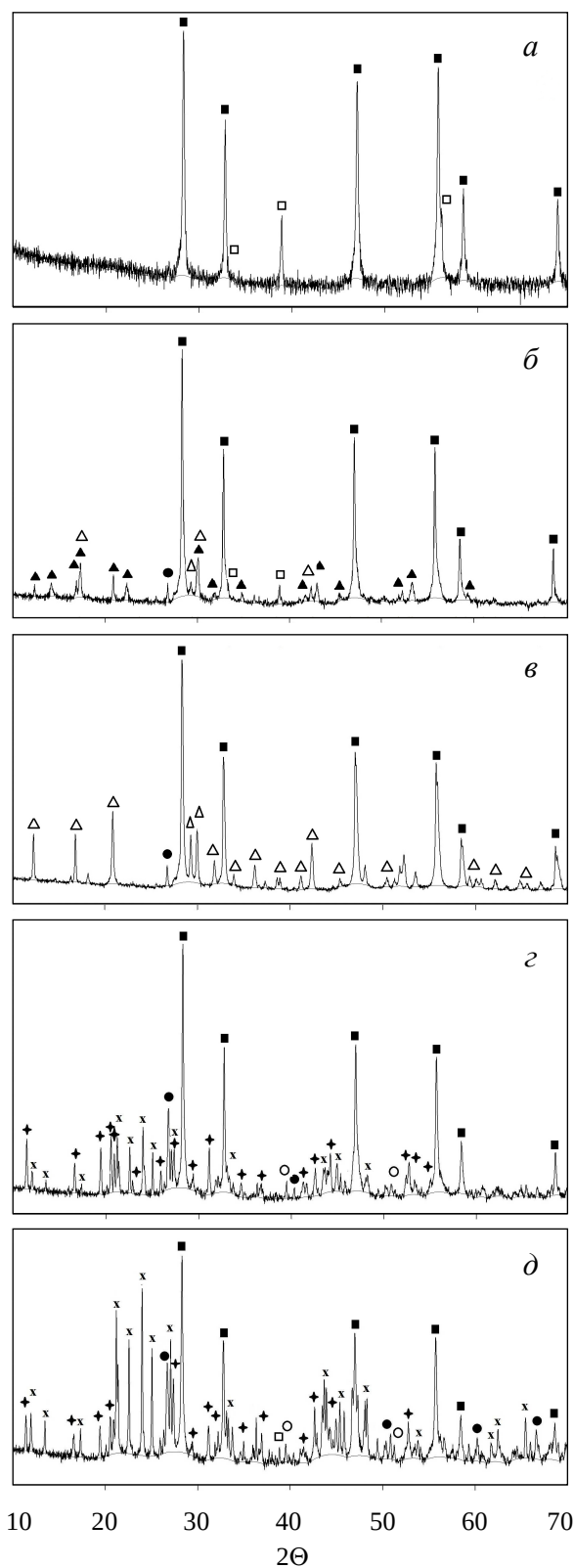
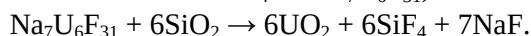
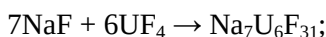
фторида натрия. Выход продукта в системе, содержащей образец 1, составил 28%, образец 2 — 72%, образец 3 — 89%. Более высокий (на 17%) выход U_3O_8 в системе с фторидом натрия, введенным на стадии механической активации кварца, по сравнению с системой, где он введен на стадии гомогенизации смеси, свидетельствует о важной роли равномерного распределения добавки в кварце при твердофазной конверсии.

Эксперименты с разным количеством NaF — 0,5—30% по массе, добавляемого к кварцу перед его механической активацией, показали, что максимальный выход продукта конверсии при 575 °C (длительность изотермической выдержки 1 ч) достигается уже при введении 2% по массе и не изменяется с ее увеличением.

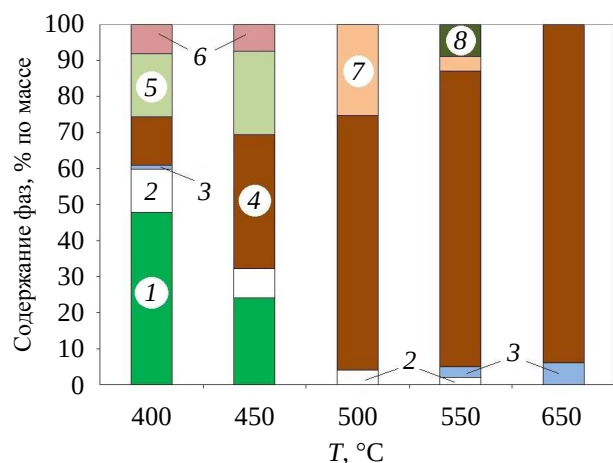
Дополнительная информация о роли малой добавки фторида натрия на конверсию обедненного тетрафторида урана в оксиды была получена при изучении фазового состава продуктов, которые образуются в системе с кварцем, механоактивированным с 23% по массе NaF, в инертной и кислородсодержащей среде при разной температуре (рис. 4, 5).

Рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что в инертной среде в системе UF_4 — SiO_2 —NaF уже при 400 °C образуется продукт конверсии UO_2 и в качестве промежуточного продукта фтороуранат натрия состава $Na_7U_6F_{31}$ ($NaUF_5$). На дифрактограммах образцов при температуре ниже 500 °C обнаружена также фаза Na_2SiF_6 , которая предположительно образовалась путем сорбции газообразного продукта конверсии SiF_4 на фториде натрия, не вступившем в реакцию с UF_4 . С повышением температуры процесса до 500 °C на дифрактограммах исчезают рефлексы фаз NaF и Na_2SiF_6 , доминирующей становится фаза UO_2 . Изменение соотношения UF_4 :NaF в системе с повышением температуры приводит к последовательному превращению $NaUF_5$ в Na_2UF_6 , затем в $Na_7U_2F_{15}$ (550 °C). Выше 550 °C в системе наблюдаются только фазы UO_2 и NaF.

На основании рентгенофазового анализа процесс в изучаемой системе может быть представлен в виде последовательно-параллельных реакций

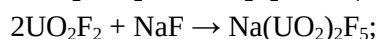
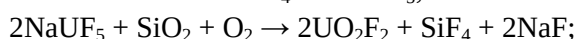
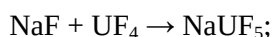


Р и с. 4. Фазовый состав продуктов взаимодействия в системе UF_4 — SiO_2 —NaF в инертной среде при температуре 650 (а), 550 (б), 500 (в), 450 (г), 400 °C (д): ■ — UO_2 ; □ — NaF; ● — SiO_2 ; △ — Na_2UF_6 ; ▲ — $Na_7U_2F_{15}$; + — $Na_7U_6F_{31}$; × — UF_4 ; ○ — Na_2SiF_6



Р и с. 5. Фазообразование в системе $\text{UF}_4\text{—SiO}_2\text{—NaF}$ в инертной среде при разной температуре: 1 — UF_4 ; 2 — SiO_2 ; 3 — NaF ; 4 — UO_2 ; 5 — NaUF_5 ; 6 — Na_2SiF_6 ; 7 — Na_2UF_6 ; 8 — $\text{Na}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$

В среде осушенного воздуха при 400 °С, как и в инертной среде, наблюдаются фазы NaF , Na_2SiF_6 , а также небольшое количество продукта конверсии U_3O_8 и полупродуктов NaUF_5 и UO_2F_2 . В отличие от инертной в кислородсодержащей среде фторид натрия выступает в качестве активного компонента твердофазного взаимодействия — с увеличением температуры наряду с полным превращением обедненного тетрафторида урана в пентафтороуранил натрия NaUF_5 вместо фторида уранила UO_2F_2 появляется фаза пентафтородиуранилата натрия $\text{Na}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$:



Фазовый состав продуктов конверсии в кислородсодержащей среде значительно более сложный: наряду с $\text{Na}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$ и U_3O_8 обнаружены фазы, которые полностью идентифицировать не удалось.

Таким образом, фторид натрия, вводимый в кварц перед его механической активацией, играет роль катализатора твердофазной конверсии обедненного тетрафторида урана: экзотермическая реакция образования фтороуранила натрия инициирует его последующее взаимодействие с кварцем, выделяющийся при этом фторид натрия участвует в образовании новой порции фтороуранила натрия и т.д.

Термодинамическая оценка возможности образования $\text{Na}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$ и NaU_2F_9 (табл. 2) методом Темкина и Шварцмана [12]

$$\Delta G_T^0 = \Delta fH_{(298,15)}^0 - T\Delta S_{(298,15)}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2)$$

с использованием данных [13] показала, что наиболее вероятным промежуточным продуктом конверсии в инертной среде является фтороуранил натрия состава NaU_2F_9 . Однако при содержании фторида натрия в реакционной смеси, достаточном для получения хорошо разрешимых рефлексов, соотношение $\text{UF}_4\text{:NaF}$ соответствует граничному между $\text{Na}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$ (NaUF_5) и NaU_2F_9 , поэтому на дифрактограммах продуктов даже при 400 °С последний наблюдали лишь в следовых количествах. Дифференциальный термический анализ смеси UF_4 с NaF показал, что реакция образования фтороуранилов натрия интенсивно протекает в том же температурном интервале 362—412 °С (экстремум при 390 °С), в котором обедненный тетрафторид урана начинает взаимодействовать с кварцем, механоактивированным с фторидом натрия.

Т а б л и ц а 2. Оценка ΔG_T^0 образования фтороуранилов натрия, кДж/моль

$T, ^\circ\text{C}$	$\text{Na}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$	NaU_2F_9
350	–146,4	–572,5
400	–151,2	–757,2
450	–156,0	–932,6
500	–160,7	–1124,7
550	–165,5	–1333,5
600	–170,3	–1559,12

Полученные результаты свидетельствуют о том, что интенсификация твердофазной конверсии обедненного тетрафторида урана в оксиды с помощью кварца, механически активированного с добавкой фторида натрия, достигается за счет катализа протекающих в системе реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Жуков А.В. и др. Способ получения тетрафторида кремния и диоксида урана из тетрафторида урана. Пат. РФ № 2538700 С2. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2015, № 1, с. 7.
2. Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П., Жуков А.В. и др. Способ получения тетрафторида кремния и октаок-

- сида триурана из тетрафторида урана. Пат. РФ № 2549415 С2. — Там же, 2015, № 12, с. 10.
3. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Клименко О.М. и др. Влияние механоактивации на процесс твердофазного взаимодействия UF_4 с кварцем. — Огнеупоры и техническая керамика, 2011, № 11—12, с. 18—22.
 4. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Давыдов А.В. и др. Твердофазное взаимодействие механоактивированного кремнезема с тетрафторидом урана в условиях отсутствия перемешивания компонентов. — Там же, 2012, № 10, с. 3—9.
 5. Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П., Жуков А.В. и др. Взаимодействие тетрафторида урана с механоактивированным кварцевым концентратом в воздушной среде в условиях отсутствия принудительного удаления газообразных продуктов реакции. — Там же, с. 24—31.
 6. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Давыдов А.В. и др. Взаимодействие обедненного тетрафторида урана с кремнеземом. — Атомная энергия, 2012, т. 112, вып. 3, с. 186—188.
 7. Жуков А.В., Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П. и др. Твердофазное взаимодействие обедненного тетрафторида урана с различной предысторией получения с кремнеземом. — Там же, 2015, т. 118, вып. 3, с. 154—159.
 8. Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Макашев С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности. М.: Стройиздат, 1964. 197 с.
 9. Корнев Ю.М., Руков А.Н., Варков М.В., Новоселова А.В. P — T — x равновесные диаграммы систем MF — UF_4 ($M = Li$ — Cs). — Журн. неорганической химии, 1988, т. 33, № 3, с. 703—710.
 10. Zachariasen W. Double fluorides of potassium or sodium with uranium, thorium or lanthanum. — J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 2147—2151.
 11. Barton C., Friedman H., Grimes W. e.a. Phase equilibria in the alkali fluoride—uranium tetrafluoride fused salt systems: I, The Systems LiF — UF_4 and NaF — UF_4 — J. Am. Ceramic Soc., 1958, v. 41, № 2, p. 63—69.
 12. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
 13. Beneš O., Beilmann M., Konings R. Thermodynamic assessment of the LiF — NaF — ThF_4 — UF_4 system — J. Nucl. Mat., 2010, v. 405, № 2, p. 186—198.

Поступила в Редакцию 2.03.17

УДК 621.039.31

ОБОГАЩЕНИЕ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО УРАНА В КАСКАДЕ ГАЗОВЫХ ЦЕНТРИФУГ С ОДНОВРЕМЕННЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ $^{232,236}U$ ОТВАЛЬНЫМ И НИЗКООБОГАЩЕННЫМ УРАНОМ

Смирнов А.Ю., Сулаберидзе Г.А. (НИЯУ МИФИ, г. Москва),
Дудников А.А., Невиница В.А. (НИЦ «Курчатовский ин-т», г. Москва)

В настоящее время предложено несколько способов обогащения регенерированного урана. Простейшие из них основаны на применении трехпоточного каскада, имеющего одно питание, отбор и отвал. Такой каскад может быть использован, например, для обогащения предварительно разбавленного природным ураном регенерата, наработки обогащенного урана из регенерата с последующим разбавлением природным сырьем или другим разбавителем, обогащения природного сырья до содержания ^{235}U немного выше требуемого для ядерного топлива и смешивания с регенерированным сырьем [1, 2]. Каждый из перечисленных способов имеет недостатки, связанные, в частности, с потерями работы разделения при смешивании продуктов с разным содержанием ^{235}U .

Другие способы обогащения регенерата основаны на использовании многопоточных каскадов, имеющих, например, два потока питания (регенерированный и природный уран) и в неко-

торых случаях поток дополнительного отбора [3, 4]. Преимуществом этих каскадов по отношению к трехпоточным являются минимальные потери работы разделения при подаче дополнительного потока питания. Однако заметное снижение содержания $^{232,234,236}U$ в низкообогащенном уране достигается, в первую очередь, за счет разбавления регенерата природным сырьем внутри каскада, что обуславливает его экономию на 10—15% [5].

В работе [6] предложен способ повышения экономии природного урана в многопоточных каскадах для обогащения регенерата путем использования каскада с тремя питаниями, одним из которых является разбавляемый регенерат, двумя другими — отвальный и природный уран. Показаны преимущества подобного каскада в расходе природного урана по отношению к ранее предложенным многопоточным каскадам. Однако вследствие меньшего по отношению к природной смеси содержания ^{235}U в данном ма-