

$^{232}, ^{234}, ^{236}\text{U}$, уходит в отвал каскада. В табл. 4 приведены параметры оптимального каскада с подачей отвала в первую ступень. Увеличение суммарного потока по сравнению с питанием в оптимальную ступень составило 2%. При этом наиболее существенно уменьшилась концентрация ^{236}U — до 0,0028%, что позволяет расширить пределы использования данного сырья при наработке в каскаде низкообогащенного промышленного UF_6 .

Таблица 4. Очистка в каскаде отвала переработанного гексафторида урана при его подаче в первую ступень

Параметр	Масса UF_6 , т	^{235}U , %	^{234}U , %	^{232}U , %	^{236}U , %
Очистка отвала:					
питание 1	100	0,711	0,0054		
питание 2	3,5	0,3	0,0031	$7,5 \cdot 10^{-9}$	0,21
отбор 1	3,5	0,3	0,0011	$1 \cdot 10^{-10}$	0,0028
отбор 2	14,2	4,4	0,0367	$8,6 \cdot 10^{-10}$	0,0057
отвал	85,8	0,1	0,0003	$1,6 \cdot 10^{-10}$	0,0075

Заключение. Таким образом, обедненный отвальный гексафторид урана эффективно очищается от $^{232}, ^{234}, ^{236}\text{U}$ в каскаде с промежуточным отбором. Из получаемого в промежуточном отборе очищенного продукта можно производить качественный разбавитель для высокообогащенного урана и промышленный гексафторид урана, удовлетворяющий требованиям ASTM C 996—10 и ASTM C 787—11. Очищенный продукт можно также использовать в широких пределах в качестве подпитки в каскаде с основным питанием природным сырьем для получения низкообогащенного промышленного UF_6 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палкин В.А. Разделение изотопов урана в каскаде с промежуточным отбором. — Перспективные материалы, 2010, вып. 8, с. 11—14.
2. Водолазских В.В., Глухов Н.П., Палкин В.А. и др. Способ переработки загрязненного уранового сырья. Пат. РФ № 2377674 от 27.12.2009. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2009, № 36, с. 1207—1208.

Поступила в Редакцию 23.10.14

УДК 546.791.6:546.791.4

ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА С РАЗЛИЧНОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ С КРЕМНЕЗЕМОМ

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

За более чем полувековой период развития ядерной энергетики накоплено значительное количество обедненного гексафторида урана, хранение которого в стальных контейнерах на открытых полигонах представляет экологическую опасность. Альтернативой хранения является его конверсия в более безопасные формы — тетрафторид или оксиды урана.

В рамках проекта Минобрнауки 13.G25.31.0051 РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан процесс конверсии обедненного тетрафторида урана, полученного восстановлением обедненного гексафторида урана непредельными органическими галогенопроизводными (ОТФУ-1), в оксиды урана с помощью механоактивированного кремнезема. В результате конверсии обеспечивается высокий выход монофазных оксидов урана и высокочистого тетрафторида кремния.

При изучении закономерностей твердофазного взаимодействия в системе ОТФУ-1—кремнезем в условиях отсутствия перемешивания компонентов было установлено, что температурный интервал выделения тетрафторида кремния во многом определяется природой кремнезема [1, 2]. По эффективности влияния на конверсию обедненного гексафторида урана в оксиды урана (скорость и выход реакции) изученные формы кремнезема образуют ряд: кварц — кристобалит — рентгеноаморфный кремнезем. Было также установлено, что механоактивация кварца, в том числе при наличии стимулирующих добавок позволяет на 150—200 °С снизить температуру твердофазной конверсии ОТФУ-1 в оксиды урана за счет эффекта Хедвала — полиморфного перехода кварца в метастабильный β -кристобалит [2—5]. Получаемые твердые продукты представляли собой

монофазные наноструктурированные оксиды урана, наследовавшие морфологические особенности реагентов [2].

Наследование оксидом урана морфологии одного из компонентов системы — обедненного тетрафторида урана наблюдалось и в работе американских исследователей [6]: частицы U_3O_8 — продукта конверсии обедненного тетрафторида урана (получен восстановлением обедненного гексафторида водородом) с участием диатомитовой земли (рентгеноаморфного кремнезема) наследовали морфологические особенности исходного обедненного тетрафторида урана (частицы сферической формы диаметром 1—10 мкм). Полнота конверсии при этом достигалась при температуре выше 700 °С, что примерно на 150 °С выше, чем при взаимодействии отечественного тетрафторида с рентгеноаморфным кремнеземом [1].

Поэтому представляется, что предыстория получения обедненного тетрафторида может влиять на конверсию и свойства получаемых оксидов, поскольку различия в условиях синтеза могут привести к изменению его реакционной способности из-за гранулометрического состава, морфологии частиц, насыпной плотности и других важных для процесса твердофазного взаимодействия характеристик.

Российскими специалистами запатентован способ получения обедненного тетрафторида урана восстановлением обедненного гексафторида водородом во фтороводородном пламени, однако его характеристики и реакционная способность в твердофазных процессах неизвестны [7].

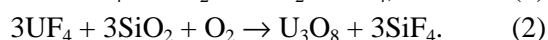
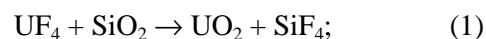
Целью настоящей работы являлось сопоставление закономерностей твердофазного взаимодействия обедненного тетрафторида урана разного происхождения с механоактивированным кварцем и рентгеноаморфным кремнеземом.

Экспериментальная часть. В работе в качестве реагентов использовали обедненный тетрафторид урана ОТФУ-1 [3] и полученный в АО «ВНИИХТ» восстановлением обедненного гексафторида водородом во фтороводородном пламени на опытно-промышленной установке «Мини-модуль» (ОТФУ-2) [7] кварцевый концентрат (кварц) и рентгеноаморфный кремнезем [1].

Механообработку (механоактивацию) кварца и рентгеноаморфного кремнезема осуществляли соответственно в планетарно-центробежной мельнице Pulverisette-5 (Fritsch, Германия) и в вибрационной мельнице Pulverisette-9 (Fritsch, Германия). Гранулометрический состав устанавливали с помощью лазерного дифракционного микроанализатора Analysette-22 «Economy» (Fritsch, Германия), фазовый состав — с помощью дифрактометра D2 PHASER (Bruker, Германия). Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS-PDF2 (США). Удельную площадь поверхности $S_{уд}$ определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Quadrasorb SI/Kr (Quantochrome, США), плотность порошков — с помощью гелиевого пикнометра ULTRAPUC 1200e (Quantochrome, США). Морфологию порошков изучали с помощью электронного микроскопа Vega 3 (Tescan, Чехия). Дифференциально-термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией (ДТА/ТГ-МС), выполняли на приборе EXSTAR TG/DTA 7300 (SHI, Япония, 25 °С/мин). Состав газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании, устанавливали с помощью квадрупольного масс-спектрометра THERMOSTAR (Pfeiffer Vacuum, Австрия).

Твердофазную конверсию обедненных тетрафторидов урана в оксиды осуществляли с использованием кварца, механоактивированного в отсутствие ($S_{уд} = 24,6 \text{ м}^2/\text{г}$) и при наличии стимулирующих добавок ($S_{уд} = 15,5 \text{ м}^2/\text{г}$), а также рентгеноаморфного кремнезема после его механообработки ($S_{уд} = 102 \text{ м}^2/\text{г}$) [1, 3, 4].

Образцы обедненного тетрафторида урана смешивали со стехиометрическим количеством кремнезема согласно уравнениям в зависимости от среды проведения реакции:



Смесь гомогенизировали кратковременной обработкой в вибрационной мельнице MM400 (Германия) и помещали в корундовые тигли. Твердофазную конверсию (схема установки приведена в работе [1]) проводили в интервале 400—750 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин при изотермической выдержке 2 ч в токе осушенного воздуха или азота (расход 1 л/мин). После охлаждения содержимое тиглей взвешивали

вали и рассчитывали выход твердого продукта реакции по уравнению

$$\eta = \left(\frac{\Delta m_{\text{п}}}{\Delta m_{\text{т}}} \right) 100\%, \quad (3)$$

где $\Delta m_{\text{п}}$ — практическая убыль массы смеси; $\Delta m_{\text{т}}$ — теоретическая убыль массы смеси по уравнению (1) или (2).

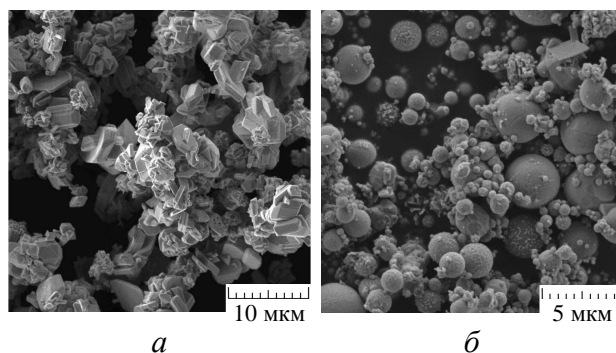
Результаты и их обсуждение. По данным рентгенофазового анализа обедненный тетрафторид урана, полученный восстановлением обедненного гексафторида урана непредельными органическими галогенопроизводными, представлял собой хорошо кристаллизованный монофазный UF_4 моноклинной модификации (JCPDS, № 32-1401), тогда как обедненный тетрафторид урана, полученный восстановлением обедненного гексафторида урана водородом во фтороводородном пламени, наряду с $m\text{-UF}_4$ содержал небольшое (до 3%) количество полугидрата фторида уранила $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS, № 24-1151).

Физические характеристики образцов обедненных тетрафторидов урана следующие:

	ОТФУ-1	ОТФУ-2
Плотность, г/см ³ . . .	6,94	7,05
Насыпная плотность, г/см ³ . . .	0,83	1,34
Насыпная плотность с утряской, г/см ³ . . .	1,52	2,02
Удельная площадь поверхности, м ² /г . . .	0,8	1,3

Сопоставление характеристик обедненного тетрафторида урана с разной предысторией позволяет заключить, что насыпная плотность обедненного тетрафторида урана, полученного восстановлением обедненного гексафторида урана водородом во фтороводородном пламени, и удельная площадь поверхности примерно в 1,5 раза выше восстановленного непредельными органическими галогенопроизводными.

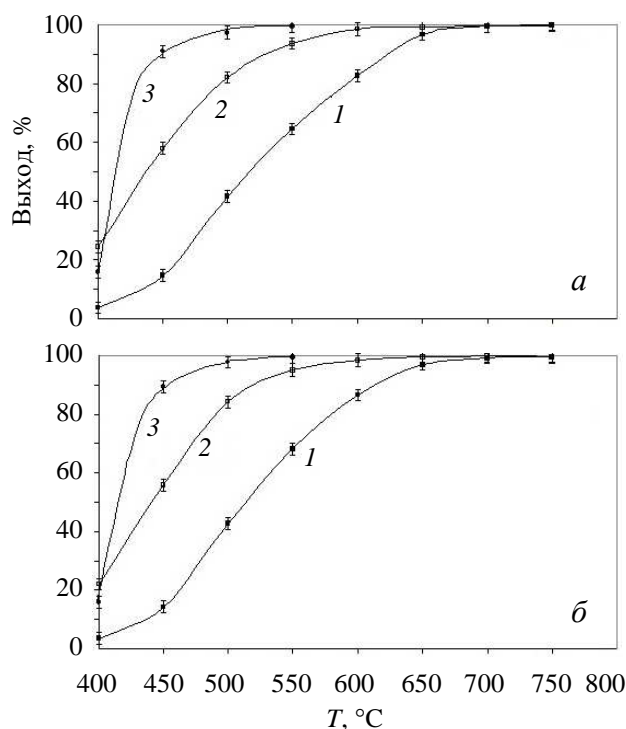
Согласно электронной микроскопии образцы обедненного тетрафторида урана, полученного восстановлением обедненного гексафторида урана непредельными органическими галогенопроизводными и водородом во фтороводородном пламени, представляют собой сильно агломерированный материал с разной морфологией частиц. Так, агломераты ОТФУ-1 (рис. 1, а) сложены пластинчатыми кристаллами гексагональной формы длиной до 5 мкм и тол-



Р и с. 1. Микрофотографии ОТФУ-1 (а) и ОТФУ-2 (б)

щиной до 2 мкм, тогда как агломераты ОТФУ-2 (рис. 1, б) — частицами сферической формы (преимущественно) размером от 0,2 до 5 мкм.

Изучение твердофазного взаимодействия методом ДТА/ТГ-МС в кислородсодержащей и инертной среде показало, что в одинаковых условиях реакционная способность обедненного тетрафторида урана, полученного восстановлением обедненного гексафторида урана непредельными органическими галогенопроизводными и водородом во фтороводородном пламени, различается несущественно, что подтверждено экспериментами в лабораторной установке. На рис. 2 представлены кривые выхода твердого



Р и с. 2. Зависимость выхода от температуры реакции твердофазного взаимодействия ОТФУ-1 (а) и ОТФУ-2 (б) в кислородсодержащей среде с механоактивированным кварцем без (1) и при наличии стимулирующих добавок (2), рентгеноаморфным кремнеземом (3)

продукта реакции конверсии ОТФУ-1 и ОТФУ-2 в оксиды урана в среде осушенного воздуха. Видно, что полнота конверсии обоих тетрафторидов урана в U_3O_8 с помощью кремнезема определяется наряду с предысторией получения последнего температурой изотермической выдержки смеси: рентгеноаморфный SiO_2 500 °С, механоактивированный при наличии стимулирующих добавок кварц — 600 °С, механоактивированный в отсутствие стимулирующих добавок кварц — 700 °С.

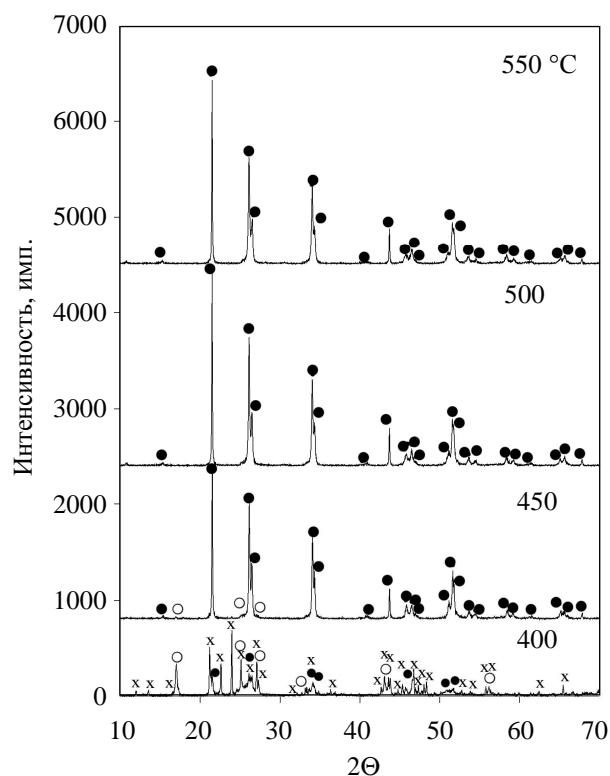
Следует отметить, что выход твердого продукта реакции в инертной среде достигается при более низкой температуре (зависимость в среде осушенного азота от температуры более крутая), чем в кислородсодержащей среде: полная конверсия обоих тетрафторидов урана в UO_2 с помощью указанных реагентов наблюдается при 450, 500 и 600 °С соответственно.

Продукты конверсии в кислородсодержащей и инертной среде при указанной температуре по данным рентгенофлюоресцентного анализа являются монофазными октаоксидом триурана U_3O_8 (JCPDS, № 76-1850) и диоксидом урана UO_2 (JCPDS, № 78-0664) соответственно.

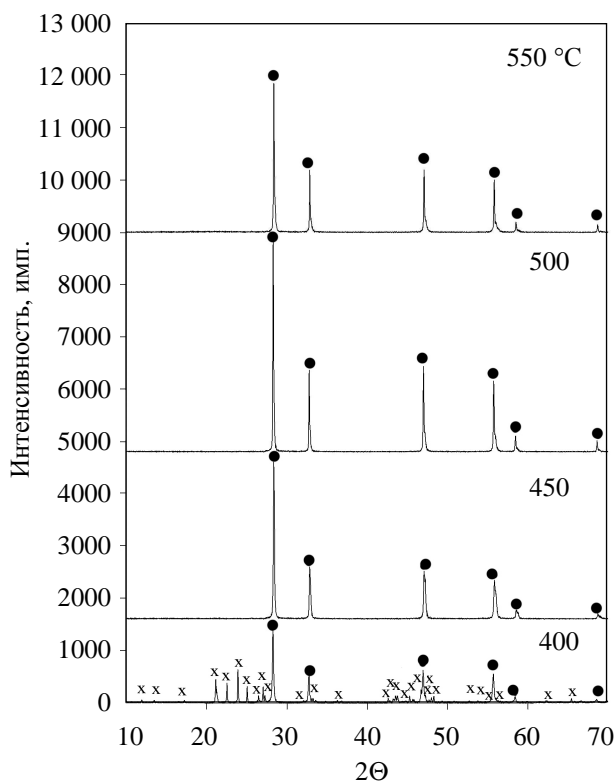
Установлено (рис. 3, 4), что твердофазное взаимодействие обоих тетрафторидов урана в кислородсодержащей среде в отличие от инертной протекает через образование промежуточной фазы фторида уранила (UO_2F_2 , JCPDS, № 75-1933), что и обуславливает различие в выходе твердого продукта реакции (см. рис. 2).

Твердофазное взаимодействие в системах ОТФУ-1 (ОТФУ-2)—механоактивированный кварц определяется прежде всего содержанием фазы метастабильного β -кристобалита в кремнеземе. Сопоставление содержания α -кристобалита в образцах рентгеноаморфного кремнезема и кварца, механоактивированного при наличии стимулирующих добавок, после их отжига при 1200 °С с содержанием этой фазы в образцах кварца, механоактивированного в отсутствие стимулирующих добавок, показало, что в первых двух образцах содержание α -кристобалита близко к 100% и примерно вдвое меньше в третьем образце.

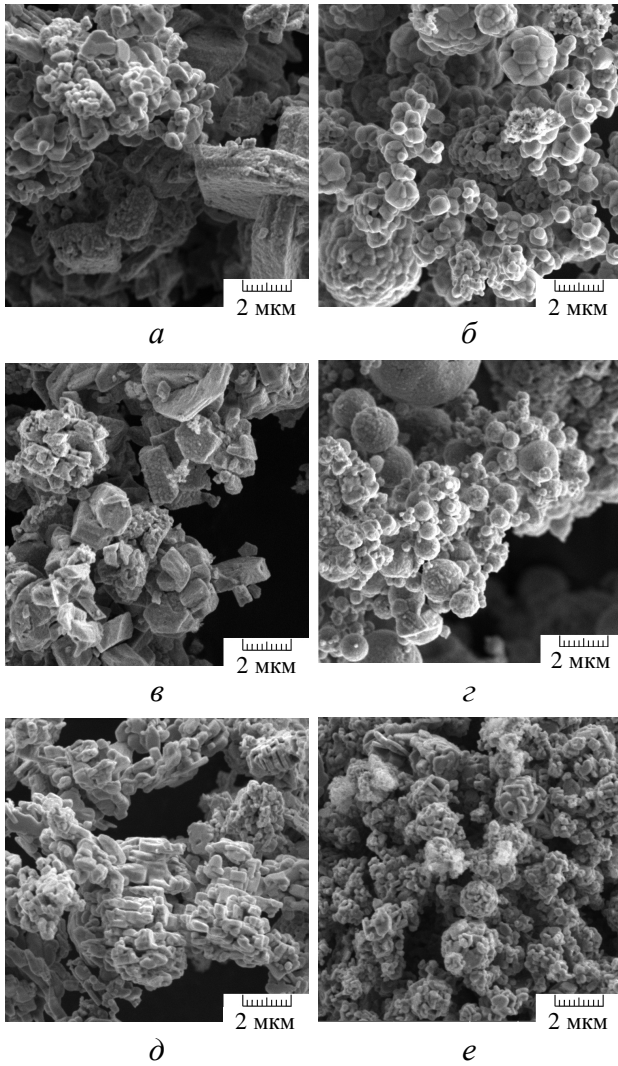
Таким образом, можно утверждать, что различия в характеристиках, обусловленных предысторией получения тетрафторидов урана, мало влияют на их твердофазное взаимодейст-



Р и с. 3. Влияние температуры на фазовый состав продуктов взаимодействия ОТФУ-1 с рентгеноаморфным кремнеземом в кислородсодержащей среде: ●, ○, × — U_3O_8 , UO_2F_2 , UF_4 соответственно



Р и с. 4. Влияние температуры на фазовый состав продуктов взаимодействия ОТФУ-2 с рентгеноаморфным кремнеземом в инертной среде: ●, × — UO_2 , UF_4 соответственно



Р и с. 5. Микрофотографии U_3O_8 , полученного взаимодействием ОТФУ-1 (а, в, д) и ОТФУ-2 (б, з, е) с механоактивированным кварцем без (а, б) и при наличии стимулирующих добавок (в, з) и с рентгеноаморфным кремнеземом (д, е)

вие с механоактивированным кристаллическим кварцем и рентгеноаморфным кремнеземом.

Следует отметить, что по данным электронной микроскопии твердые продукты реакции U_3O_8 и UO_2 в некоторых изученных системах наследуют в большей степени морфологические особенности исходного соединения урана, чем соединения кремния (рис. 5). Анализ таблицы позволяет заключить, что при твердофазной конверсии оксидами урана форма и размеры частиц исходных тетрафторидов урана наследуются только в случае, если размер зерен твердого продукта не превышает 0,5 мкм.

Таким образом, природа изученных в работе обедненных тетрафторидов урана фактически не влияет на их твердофазное взаимодействие с кремнеземом при отсутствии перемешивания гомогенизированной смеси компонентов реакции, но влияет на морфологию твердого продукта реакции. Определяющими твердофазное взаимодействие факторами являются природа кремнезема и газовая среда при конверсии.

Морфология продуктов конверсии

Наследование морфологии	Механоактивированный кварц				Рентгеноаморфный кремнезем	
	К-1		К-2			
	ОТФУ-1					
U_3O_8	Да		Да		Нет	
Агрегаты	Пластинчатые гексагональные	$l \sim 2-5$, h до 2	Пластинчатые гексагональные	$l \sim 2-5$, h до 2	Неопределенной формы	$d 2-10$
Частицы	Овальной формы	$d 0,05-0,25$	Овальной формы	$d 0,05-0,25$	Пластинчатые	$l \sim 0,4-2$, h до 0,4
	ОТФУ-2					
U_3O_8	Да		Да		Частично	
Агрегаты	Сферические	$d 2-5$	Сферические	$d 2-5$	Сферические	$d 2-5$
Частицы	Сферические	$d 0,1-0,5$	Сферические	$d 0,05-0,1$	Пластинчатые	$l \sim 0,3-1$, h до 0,2
	ОТФУ-1					
UO_2	Нет		Нет		Нет	
Агрегаты	Неопределенной формы	$d 2-10$	Неопределенной формы	$d 2-10$	Неопределенной формы	$d 1-2$
Частицы	Сферические	$d 0,3-0,7$	Сферические	$d 0,25-1,0$	Сферические	$d 0,1-0,3$
	ОТФУ-2					
UO_2	Да		Да		Частично	
Агрегаты	Сферические	$d 2-5$	Сферические	$d 2-5$	Сферические	$d 2-5$
Частицы	Сферические	$d 0,1-0,3$	Сферические	$d 0,15-0,5$	Сферические	$d 0,05-0,1$

Примечание: К-1, -2 — кварц в отсутствие и при наличии стимулирующих добавок соответственно, l — длина, h — толщина, d — диаметр частиц (агрегатов), мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Давыдов А.В. и др. Твердофазное взаимодействие механоактивированного кремнезема с тетрафторидом урана в условиях отсутствия перемешивания компонентов. — Огнеупоры и техническая керамика, 2012, № 10, с. 3—9.
2. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Клименко О.М. и др. Обедненный гексафторид урана — техногенное сырье для получения высокочистых неорганических фторидов. — Атомная энергия, 2011, т. 111, вып. 4, с. 219—223.
3. 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. — Огнеупоры и техническая керамика, 2012, № 10, с. 24—31.
4. Магомедбеков Э.П., Чижевская С.В., Клименко О.М. и др. Влияние механоактивации на процесс твердофазного взаимодействия UF_4 с кварцем. — Там же, 2011, № 11—12, с. 18—22.
5. 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.
6. Bulko J., Schlier D. Recovery of high value fluorine products from uranium hexafluoride conversion. — In: WM'99 Conf., 1999, CD-ROM № 23_2.
7. Шаталов В.В., Щербаков В.И., Серегин М.Б. и др. Способ конверсии гексафторида урана в тетрафторид и безводный фтористый водород и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2188795. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2002, № 25.

Поступила в Редакцию 13.01.15

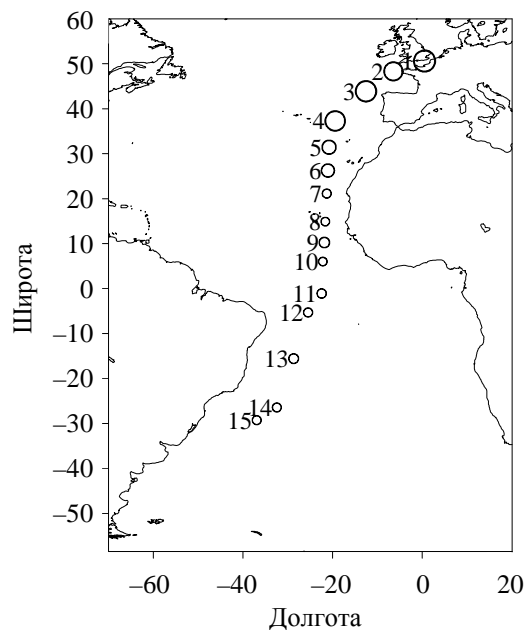
УДК 551.464.6.02

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ДИНАМИКА СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ^{137}Cs В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

Доманов М.М. (Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова РАН, г. Москва)

Исследования [1] показали, что главным источником антропогенных радионуклидов в морской среде являются глобальные выпадения. Значительная часть продуктов деления ядерных материалов, поступивших в атмосферу в результате испытания ядерного оружия, по-прежнему находится в верхних слоях атмосферы и продолжает поступать на поверхность Земли в виде глобальных атмосферных выпадений. Распределение антропогенных радионуклидов, в частности, ^{137}Cs в Атлантическом океане интенсивно исследовалось в рамках программ [2—4]. Пространственные и временные вариации концентрации ^{137}Cs в водах Мирового океана с 1957 по 2005 г. обобщены в работе [5]. В настоящей работе для выявления региональных особенностей самоочищения вод Атлантического океана исследовано распределение концентрации ^{137}Cs в поверхностных водах северной (45—15° с.ш., блок 28) и центральной широтных зон (15° с.ш. — 30° ю.ш., блок 29) на разрезе от Северного моря до Монтевидео. Полученные данные сопоставлены с исследованиями распределения концентрации ^{137}Cs на близких по положению трансатлантических разрезах в 1992 и 2002 гг. [3, 4].

Концентрацию ^{137}Cs в поверхностном слое воды Атлантического океана измеряли с 19 сентября по 27 октября 2013 г. во время 37-го рейса НИС «Академик Сергей Вавилов». Пробы воды в количестве 120 л отбирали ведром с глубины до 1 м по ходу судна и на станциях. Точки отбора проб и концентрация ^{137}Cs приведены на рис. 1, в табл. 1.



Р и с. 1. Положение станций отбора проб и концентрация ^{137}Cs в поверхностном слое 0,5 (○) и 1,2 Бк/м³ (○)