

УДК 661.877; 669.28:54

Деактивация молибденового лома производства диоксида урана и разработка фторидной технологии его переработки

Ф. В. МАКАРОВ¹, В. В. ГУЗЕЕВ¹, В. П. ПИЩУЛИН¹, А. Я. СВАРОВСКИЙ¹, Т. И. ГУЗЕЕВА²

¹Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета МИФИ, проспект Коммунистический, 65, Томская обл., Северск 636036 (Россия)

E-mail: mfedorv@rambler.ru

²Томский политехнический университет, проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)

(Поступила 06.06.11)

Аннотация

Исследован способ дезактивации и переработки путем фторирования элементарным фтором техногенных отходов молибдена, образующихся при производстве диоксида урана. Установлены уровень и глубина загрязнения молибдена радиоактивными веществами, основные физико-химические параметры фторирования молибдена: равновесный состав, продолжительность и условия реагирования. Определены значения кажущихся энергий активации, выведены кинетические уравнения.

Ключевые слова: молибден, диоксид урана, отходы, фторирование, кинетика, дезактивация

ВВЕДЕНИЕ

Известные методы переработки металлических отходов молибдена основаны на растворении металла в растворах кислот и щелочей и последующем получении искусственного повеллита (CaMoO_4), молибдата натрия (Na_2MoO_4) или парамолибдата аммония ($3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Далее эти соединения перерабатываются по обычной схеме совместно с рудными концентратами с целью получения триоксида молибдена или металлического молибдена [1, 2]. Необходимо отметить, что техногенное сырье характеризуется высокой степенью чистоты металлов, поскольку оно применяется в таких высокотехнологических областях промышленности, как электротехническая, химическая, атомная и др. В этой связи перерабатывать его совместно с рудными концентратами нецелесообразно. Но если отходы молибденового производства можно переработать по традиционной технологии, то отходы молибдена, загрязненные радиоактивными веществами, необхо-

димо утилизировать или перерабатывать на радиохимических предприятиях. Необходимость переработки отходов молибдена обусловлена его дефицитом и очень высокой стоимостью.

Так, при производстве таблеток энергетического диоксида урана на заключительной стадии их спекания в атмосфере водорода используются молибденовые лодочки (контейнеры), которые после потери ими механической прочности выводятся из производства. Ввиду того, что поверхность молибдена загрязнена ураном, его отходы не перерабатываются, а складываются на предприятиях атомной промышленности. Количество отходов молибдена за весь период производства диоксида урана только в России превышает 300 тонн.

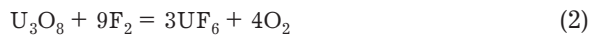
Предлагаемая фторидная технология переработки отходов молибдена, образующихся при производстве диоксида урана, включает следующие стадии: химическое удаление поверхностного слоя молибдена, загрязненного оксидами урана; фторирование отходов молибдена элементарным фтором; очистка гексафторида молибдена; восстановление гек-

сафторида молибдена водородом в газовой фазе до металла. Данная технологическая схема совместима с основной технологией, реализуемой на предприятиях атомной промышленности, и имеет неоспоримые преимущества перед традиционными способами переработки отходов тугоплавких металлов, в частности небольшое количество стадий и отсутствие жидких отходов.

Для разработки технологии необходимо определить глубину и уровень загрязнения поверхности молибдена радиоактивными веществами, термодинамические и кинетические параметры процесса фторирования крупнокусковых отходов металлического молибдена, используемого при производстве диоксида урана.

ТЕРМОДИНАМИКА ФТОРИРОВАНИЯ МОЛИБДЕНА И ОКСИДОВ УРАНА ФТОРОМ

Суммарные реакции процесса фторирования отходов молибдена, загрязненного оксидами урана, можно представить в следующем виде:



Термодинамическое моделирование равновесного состава системы Mo-U-F-O в интервале температур 25–1200 °С выполнено с использованием автоматизированной системы термодинамических расчетов TERRA. Исходный состав смеси выбран на основании результатов радиометрического и спектрофотометрического анализа отходов молибдена. Массовая доля урана в молибдене после эксплуатации составляет $2 \cdot 10^{-3} \%$, при этом загрязнена преимущественно только внутренняя поверхность лодочки, которая непосредственно соприкасалась в процессе эксплуатации с оксидами урана [3–5].

Результаты термодинамического расчета показывают, что реакции (1), (2) протекают с выделением тепла, а в рассматриваемом интервале температур (25–1100 °С) равновесие необратимо сдвинуто в сторону образования гексафторида молибдена и гексафторида урана. В табл. 1 приведены данные термодинамического расчета процесса фторирования по реакциям (1) и (2), в табл. 2 – значения равновесного состава системы Mo-U-F-O в зависимости от температуры.

Видно, что основные компоненты равновесной смеси до температуры 700 °С представлены MoF₆ и UF₆. Появление в продуктах фторирования низших фторидов молибдена и урана при температурах выше 950 °С может быть обусловлено термическим разложением указанных гексафторидов. Наличие в системе кислорода приводит к образованию оксифторидов молибдена и урана, причем с повышением температуры равновесное содержание оксифторидов и промежуточных фторидов молибдена и урана возрастает.

В промышленности ввиду сильной коррозии аппаратуры процесс фторирования проводят при температурах не выше 600 °С. Однако при фторировании больших количеств молибдена и оксидов урана за счет высокой экзотермичности процесса в слое исходных веществ могут развиваться температуры выше 1200 °С.

Экспериментальным подтверждением присутствия в газовой фазе фторидов молибдена в разных степенях окисления служат данные, приведенные в работе [6]. Авторы этой работы с помощью ИК-спектрометрического анализа определяли состав газовой фазы, полученной в результате фторирования молибдена элементарным фтором. В зависимости от начальной температуры фторирования в спектрах были обнаружены фториды молибдена

ТАБЛИЦА 1

Термодинамические параметры реакций фторирования Mo и U₃O₈ фтором (1) и (2)

Температура, К	ΔH_T^0 , кДж/моль	ΔS_T^0 , Дж/(моль · К)	ΔG_T^0 , кДж/моль
25	-1550.0/-2980.0	-43.9/-872.1	-1536.9/-2720.1
300	-1703.2/-2989.2	-651.3/-618.7	-1312.4/-2618.0
700	-1879.0/-3004.6	-875.2/-638.2	-1003.8/-2366.4
1100	-2060.5/-	-1027.8/-	-621.6/-

Примечание. Первое значения – для реакции (1), второе – для реакции (2).

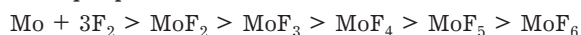
ТАБЛИЦА 2

Зависимость равновесного состава в системе Mo-U-O-F от температуры. Давление в системе 0.1 МПа; состав исходной смеси, мас. %: Mo 45.57, U₃O₈ 0.13, F₂ 54.3; избыток F₂ 0 % от стехиометрии согласно реакциям (1), (2)

Вещества	Равновесный состав, моль					
	Температура реакции, °С					
	25	200	450	700	950	1200
MoOF ₂	0	0	0	0	$7.26 \cdot 10^{-20}$	$5.83 \cdot 10^{-13}$
MoOF ₃	0	0	0	$2.65 \cdot 10^{-18}$	$6.59 \cdot 10^{-11}$	$7.60 \cdot 10^{-7}$
MoOF ₄	0	0	$1.15 \cdot 10^{-16}$	$2.86 \cdot 10^{-11}$	$4.17 \cdot 10^{-7}$	$3.41 \cdot 10^{-5}$
MoO ₂ F	0	0	0	0	0	$2.02 \cdot 10^{-17}$
MoO ₂ F ₂	0	0	$4.18 \cdot 10^{-21}$	$4.74 \cdot 10^{-13}$	$2.34 \cdot 10^{-6}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$
MoF ₃	0	0	0	0	0	$5.01 \cdot 10^{-15}$
MoF ₄	0	0	0	$1.14 \cdot 10^{-19}$	$2.74 \cdot 10^{-12}$	$2.25 \cdot 10^{-7}$
MoF ₅	0	0	$8.52 \cdot 10^{-16}$	$3.12 \cdot 10^{-10}$	$1.99 \cdot 10^{-6}$	$6.84 \cdot 10^{-4}$
MoF ₆	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	$9.98 \cdot 10^{-1}$
UF ₄	0	0	0	$9.73 \cdot 10^{-20}$	$4.51 \cdot 10^{-13}$	$1.71 \cdot 10^{-9}$
UF ₅	0	$1.32 \cdot 10^{-17}$	$1.02 \cdot 10^{-10}$	$3.71 \cdot 10^{-7}$	$1.29 \cdot 10^{-4}$	$8.70 \cdot 10^{-4}$
UF ₆	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$8.46 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-4}$
UOF ₂	0	0	0	0	0	$6.72 \cdot 10^{-21}$
UOF ₃	0	0	0	0	$1.80 \cdot 10^{-17}$	$9.66 \cdot 10^{-14}$
UOF ₄	0	0	0	$3.15 \cdot 10^{-17}$	$1.95 \cdot 10^{-12}$	$5.66 \cdot 10^{-11}$
UO ₂ F ₂	0	0	0	0	0	$5.52 \cdot 10^{-20}$

различного состава. Так, MoF₆ доминировал при 150–400 °С, MoF₅ присутствовал как в виде тримера при 300–400 °С, так и в виде мономера при 500–1100 °С. Обнаружены также молекулы MoF₄ (при 600–1200 °С), а при 1000 °С – молекулы MoF₃. При 250–500 °С в спектрах наблюдались молекулы MoF₄ [6].

Появление низших фторидов в реакционной смеси может быть связано с кинетикой фторирования, поскольку процесс фторирования многовалентных металлов протекает путем последовательного присоединения атомов фтора по схеме



Температура кипения MoF₅ равна 214 °С [7], поэтому он испаряется, а взаимодействие в системе газ – газ менее вероятно по сравнению с системой газ – твердое.

Таким образом, при совместном фторировании молибдена и октаоксида триурана при температурах до 700 °С основными соединениями будут гексафториды молибдена и урана. С целью переработки отходов молибдена фторидным способом необходимо удалять оксиды урана с поверхности лодочки, так как

отделить гексафторид молибдена от примеси гексафторида урана ректификацией проблематично ввиду близких значений температур перехода их в газовую фазу ($T_{\text{кип}}(\text{MoF}_6) = 33.9$ °С, $T_{\text{субл}}(\text{UF}_6) = 54.6$ °С) [1]. Для этого необходимо определить уровень и глубину загрязнения молибдена оксидами урана и продуктами распада урана.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУБИНЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ МОЛИБДЕНА И КИНЕТИКИ ФТОРИРОВАНИЯ МОЛИБДЕНОВОГО ЛОМА ФТОРОМ

В качестве исходных веществ использовали фрагменты молибденовой лодочки до и после эксплуатации размерами 10 × 10 × 5 мм и массой 5 г, анодный газ среднетемпературного электролизера (92–95 об. % F₂ и 5–8 об. % HF), а также аргон квалификации “ч. д. а.”.

Глубина загрязнения молибдена и кинетика фторирования исследованы с применением гравиметрического метода, который широко используется для реакций “газ + твердое → газ” [8, 9]. К данному типу относится реакция фторирования молибдена и октаоксида три-

урана. Продукты реакции MoF_6 , UF_6 легко переходят в газовую фазу, поэтому в процессе фторирования молибдена происходит непрерывное изменение массы образца.

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что при объемной доле фтора менее 15% реакция протекает в изотермическом режиме. В этой связи исследование проводилось в температурном интервале 200–600 °С, при объемной доле фтора 13%.

Исследование кинетики фторирования компактного молибдена проводили на экспериментальной установке (рис. 1) с периодическим измерением α - и β -активности, толщины образца и массы. Основную часть экспериментальной установки составляет горизонтальный реактор 10, представляющий собой теплоизолированную трубу из никеля с внутренним диаметром 30 мм и длиной 500 мм с электрическим обогревом.

В реактор помещалась никелевая лодочка с образцом молибдена. Предварительный подогрев реакционной газовой смеси осуществляли в левой части реактора 10, заполненной никелевой стружкой и имеющей температуру 200–600 °С. Расход поступающего в реакционную зону аргона измеряли ротаметром 6, а расход фтора был постоянным и поддерживался подачей электрического тока плотностью 0.4 А/см² на анод электролизера 1.

Температуру в реакторе 10 измеряли термомпарами типа хромель – алюмель (Т1, Т2) и регистрировали потенциометром типа КСП-2. Для улавливания продуктов фторирования к реактору последовательно присоединяли конденсатор 11. Прошедшие узел конденсации газы поступали в колонку доулавливания, представляющую собой никелевую трубу, заполненную мраморной крошкой. После очистки

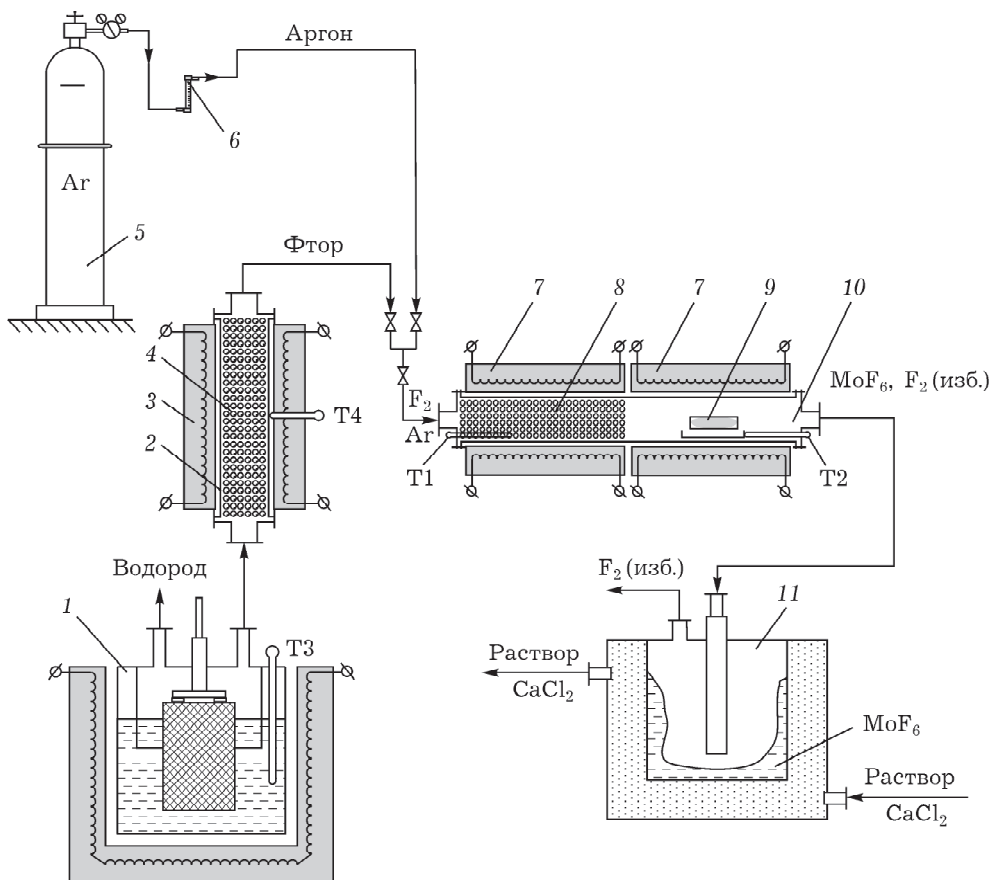


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования кинетики фторирования крупнокускового молибдена: 1 – электролизер для производства фтора, 2 – колонка с сорбентом NaF, 3, 7 – электропечь сопротивления, 4 – сорбент NaF, 5 – баллон с аргоном, 6 – ротаметр расхода аргона, 8 – никелевый наполнитель, 9 – образец молибдена, 10 – реактор фторирования, 11 – конденсатор, Т1–Т4 – термомпары.

от фтора газы сбрасывали в систему вентиляции. Процесс фторирования проводился периодически. По окончании процесса фторирования подача фтора прекращалась. Для уменьшения влияния тепла реакции на процесс фторирования применяли аргоном. Концентрация фтора составляла 13 об. %, а его расход – 4,8–4,9 л/ч.

На рис. 2 приведены зависимости изменения степени реагирования от времени и температуры для образцов молибдена до и после эксплуатации. Видно, что скорость фторирования образцов, прошедших эксплуатацию, ниже по сравнению с таковой для образцов до эксплуатации. Этот факт связан с отличием в микроструктуре, химическом составе поверхности и внутренних слоев исследуемых образцов [3–5].

Время полного реагирования образцов не превышает 480–800 мин и не лимитируется количеством фтора, так как избыток реагента в экспериментах достаточно велик.

Кинетические данные обработаны по уравнению сокращающейся сферы Грея – Виддингтона [9, 10].

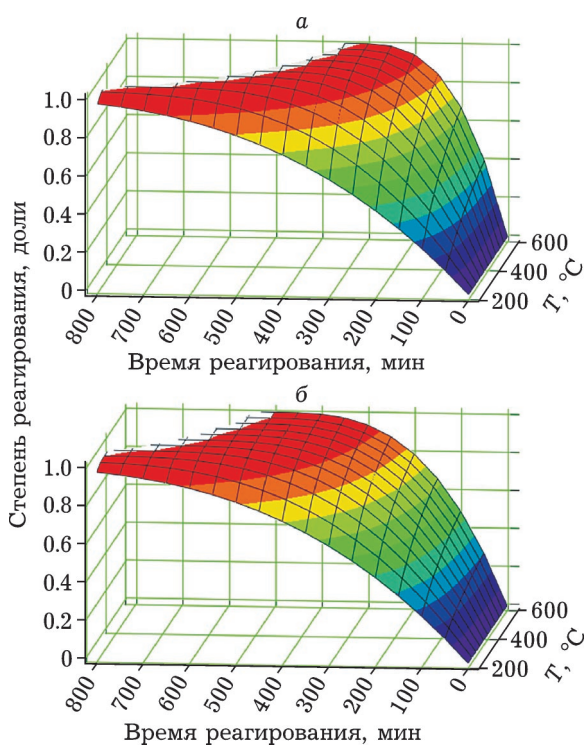


Рис. 2. Зависимость степени реагирования процесса фторирования крупнокускового молибдена элементарным фтором от времени и температуры до (а) и после эксплуатации (б).

По результатам экспериментальных данных определены значения кажущихся энергий активации и выведены кинетические уравнения процесса фторирования образцов молибдена до и после эксплуатации.

Кинетические уравнения могут быть представлены в следующем виде:

$$\text{для образцов молибдена до эксплуатации: } 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 3.79 \cdot 10^{-3} e^{-(3900 \pm 500)/RT} \tau$$

$$\text{для образцов молибдена после эксплуатации: } 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 1.97 \cdot 10^{-3} e^{-(2500 \pm 500)/RT} \tau$$

Значения кажущейся энергии активации косвенно указывают на лимитирование реакции фторирования молибдена диффузией фтора через слой промежуточных продуктов реакции. Одна из вероятных причин такого режима реагирования – образование на поверхности фторированного металла пленки из низших фторидов молибдена. Фторирование поливалентных элементов протекает, как правило, путем последовательного присоединения фтора и образования целого ряда бинарных фторидов. При этом низшие труднелетучие фториды MoF_3 , MoF_4 и MoF_5 будут находиться на поверхности фторированного металла, а легколетучий MoF_6 – в газовой фазе [7]. Наличие пленки из низших фторидов молибдена на поверхности металла определялось визуально при неполном фторировании металла. Цвет пленки изменялся от желто-коричневого (MoF_3) до зеленого (MoF_4).

В процессе экспериментов установлено, что, несмотря на малую удельную поверхность, процесс фторирования протекает с достаточной скоростью и принципиально возможна переработка крупнокусковых отходов молибденовых лодочек без предварительного измельчения. При организации этого процесса необходимо учитывать, что образующийся гексафторид молибдена в газообразном состоянии имеет более высокую плотность, чем фтор (8 и 1.693 кг/м³ соответственно), и по мере фторирования будет экранировать реакционную поверхность [7]. Следовательно, реактор фторирования должен быть вертикальным, а в случае горизонтального исполнения должен иметь наклон не менее 5° в сторону выходного патрубка. В этом случае гексафторид молибдена будет “стекать”, а реакционная поверхность – возобновляться.

Определение глубины и уровня загрязнения молибдена проводили послойным хими-

ческим травлением образцов молибдена размерами $10 \times 10 \times 5$ мм, прошедших эксплуатацию в печи спекания энергетического диоксида урана элементным фтором (объемная доля 13 %). Процесс проводили при температуре 500°C на экспериментальной установке (см. рис. 1). Толщину оставшегося слоя определяли с помощью микрометра, затем с использованием дозиметра-радиометра МКС-РМ1402М (ТУ РБ 14804920.017-99) с блоком детектирования БД-05 измеряли скорость счета по α - и β -активности с доверительной вероятностью $\pm 5\%$. При измерении плотности потока блок детектирования располагали над поверхностью образца молибдена таким образом, чтобы входное окно детектора располагалось как можно ближе к поверхности образца, но не касалось ее.

Для исключения влияния низкоэнергетического α -излучения на показания прибора при измерении β -излучения блок детектирования экранировали измерительным чехлом из полиэтиленовой пленки по ГОСТ 10354-82.

Средняя α - и β -активность образцов молибдена после эксплуатации составляет $A_\alpha = (190 \pm 10)$ расп./мин, $A_\beta = (1005 \pm 50)$ расп./мин.

Результаты химического послойного травления образцов молибдена приведены на рис. 3.

Видно, что при химическом травлении активность монотонно убывает по толщине и на глубине 0.3 и 0.1 мм от поверхности становится соизмеримой с активностью фона по α - и β -излучению соответственно. Увеличение активности по α -излучению, максимум которой наблюдается на глубине 0.01–0.02 мм (см. рис. 3, а), можно объяснить накоплением α -активных элементов (U^{238} , U^{235} , U^{234}) в процессе фторирования. Это связано с тем, что оксиды металлов, в частности $UO_2 \pm x$, более устойчивы к действию фтора по сравнению с молибденом, как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения [1, 7–9].

Таким образом, рентгенофлуоресцентным, спектрофотометрическим и радиометрическим анализом установлено, что в процессе эксплуатации молибденовых лодочек поверхностные слои загрязняются оксидами урана и продуктами его распада на глубину до 0.3 мм. При этом загрязняется в основном только их внутренняя поверхность. Среднее содержание урана в молибдене после эксплуатации, оп-

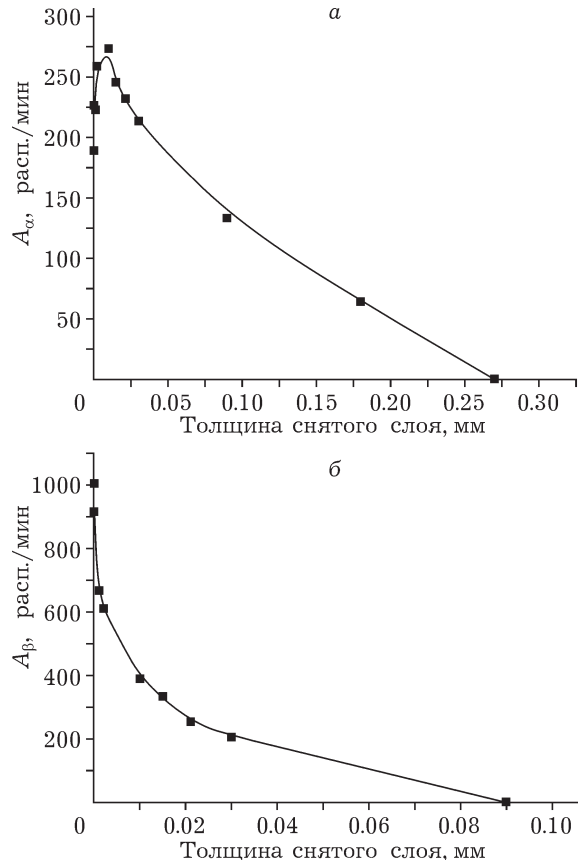


Рис. 3. Зависимость средней α -активности (а) и β -активности (б) образцов молибденовой лодочки от толщины снятого слоя.

ределенное спектрофотометрическим методом, составляет 0.002–0.004 мас. % [4, 5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическим анализом системы $Mo-U-F-O$ установлено, что максимальный равновесный выход гексафторида молибдена достигается при температурах ниже 1000 K . Ввиду близких значений давления паров гексафторидов молибдена и урана и сложности их разделения путем дистилляции, перед стадией фторирования оксиды урана необходимо удалять с поверхности молибденовой лодочки химическим травлением.

Кинетическими исследованиями определено, что для процесса фторирования образцов молибдена до и после эксплуатации энергия активации составляет (3.9 ± 0.5) и (2.5 ± 0.5) кДж/моль соответственно. Лимитирующей ста-

дией является диффузия фтора через слой промежуточных продуктов реакции. Отличие в интенсивности реагирования можно объяснить различием в составе и микроструктуре образцов.

Рентгенофлуоресцентным, спектрофотометрическим и радиометрическим методами анализа установлено, что в процессе эксплуатации поверхностные слои молибдена загрязняются оксидами урана и продуктами его распада на глубину до 0,3 мм. Среднее содержание урана в молибдене после эксплуатации составляет 0,002–0,004 мас. %. Для дезактивации молибденового лома перед стадией фторирования необходимо удалить поверхностный слой, загрязненный оксидами урана.

Фторидный способ переработки отходов молибдена характеризуется высокой аффинажной способностью и отсутствием жидких отходов. Оценочная стоимость переработки по предлагаемой схеме не превышает 30–40 долларов США за 1 кг при рыночной стоимости 1 кг молибдена 150–200 долл. США. Данный метод применим и для переработки техноген-

ных отходов и концентратов ниобия, тантала, молибдена, вольфрама и рения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Большаков К. А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Высш. шк., 1976. 360 с.
- 2 Зеликман А. Н. Молибден. М.: Металлургия, 1970. 440 с.
- 3 Макаров Ф. В. // Цв. металлы. 2008. № 6. С. 78–81.
- 4 Андреев Г. Г., Гузеева Т. И., Макаров Ф. В., Иванов М. Б. // Изв. вузов. Физика. 2004. Т. 47, № 12. С. 219–222.
- 5 Макаров Ф. В., Гузеев В. В., Гузеева Т. И., Андреев Г. Г. // Сб. тезисов III Междунар. науч.-практ. конф. "Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности". Томск, 2005. С. 74.
- 6 Осин С. Б., Давлятшин Д. И., Огден Дж. С. // Сб. материалов X симп. по химии неорган. фторидов "Фторидные материалы". М.: Диалог-МГУ, 1998. С. 121.
- 7 Опаловский А. А., Тычинская И. И., Кузнецова З. М., Самойлов П. П. Галогениды молибдена. М.: Наука, 1972. 123 с.
- 8 Ягодин Г. А., Раков Э. Г., Громов Б. В. // Тр. МХТИ. 1977. Вып. 91. С. 3–9.
- 9 Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. Т. 1. М.: Металлургия, 1974. 232 с.
- 10 Кутепов А. М. Общая химическая технология. М.: Высш. шк., 1990. 520 с.
- 11 Королев Ю. М. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Наука, 1981. С. 7–107.