

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Поленов Георгий Дмитриевич

**Твердофазная конверсия тетрафторида урана в
оксиды с помощью кремнезема и
филлосиликатов**

05.17.02. – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Научный руководитель:
профессор, доктор химических наук
Чижевская Светлана Владимировна

Москва – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Современное состояние проблемы обращения с обедненным гексафторидом урана	10
1.2 Твердофазная конверсия тетрафторида урана в оксиды.....	13
1.2.1 Конверсия с помощью газообразного кислородсодержащего реагента (система твердое – газ).....	13
1.2.2 Конверсия с помощью твердого реагента (система твердое – твердое).....	14
1.3 Механическая активация компонента(ов) смеси как метод интенсификации твердофазных реакций.....	23
1.3.1 Механическая активация кремнезема.....	27
1.3.2 Механическая активация слоистых алюмосиликатов.....	38
1.4 Фазовые равновесия в системе UF_4 – фториды щелочных элементов	41
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	45
2.1 Исходные вещества и реактивы.....	45
2.2 Методы анализа исходных веществ и продуктов конверсии	46
2.3. Методика проведения экспериментов по твердофазной конверсии обедненного тетрафторида урана в оксиды.....	47
2.4 Аппараты для проведения механической активации и гомогенизации смеси	49
2.5 Физические и физико-химические методы исследования.....	51
2.5.1 Гранулометрический анализ	51
2.5.2 Определение плотности	51
2.5.3 Определение удельной поверхности.....	52
2.5.4 Рентгенофазовый анализ	52
2.5.5 Электронная микроскопия	53
2.5.6 Дифференциальный термический анализ	53

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	54
3. ТВЕРДОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА С УЧАСТИЕМ КВАРЦА, АКТИВИРОВАННОГО В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	54
3.1 Характеристики исходных компонентов.....	54
3.1.1 Обедненный тетрафторид урана различного происхождения	54
3.1.2 Кварцевый концентрат (кварц).....	60
3.2 Оптимизация условий механической активации кварца	63
3.2.1 Обоснование числа оборотов планетарного диска Pulverisette–5 и Pulverisette–7	63
3.2.2 Степень заполнения барабанов.....	66
3.2.3 Размер шаров	67
3.3 Влияние природы тетрафторида урана на твердофазное взаимодействие с кварцем	74
3.4 Кинетические закономерности процесса конверсии.....	85
3.5 Твердофазная конверсия UF_4 с помощью кварца, механоактивированного в присутствии соединений щелочных элементов.....	92
3.6 Структурные изменения в кварце при его механической активации с добавкой соединений щелочных элементов	96
3.7 Фазообразование в системе $UF_4 - SiO_2$ – добавка щелочного элемента в инертной и кислородсодержащей среде	108
3.8 Предполагаемый механизм конверсии UF_4 в оксиды урана с участием кварца, активированного в отсутствие и в присутствии добавок соединений щелочных элементов.....	114
4. ТВЕРДОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА В ОКСИДЫ С ПОМОЩЬЮ ФИЛЛОСИЛИКАТОВ	116
4.1 Характеристики филлосиликатов.....	116
4.1.1 Характеристики каолинита	116
4.1.2 Характеристики бентонитов	119

4.2 Влияние состава филлосиликата на конверсию обедненного тетрафторида урана в оксиды.....	124
4.3 Влияние предварительной подготовки каолинита на конверсию обедненного тетрафторида урана в оксиды.....	130
4.4 Основные закономерности конверсии UF_4 в оксиды с помощью слоистых силикатов.....	140
Выводы	141
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	144

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Побочным продуктом обогащения гексафторида урана по изотопу ^{235}U является обедненный гексафторид урана (ОГФУ). Из-за невозможности широкого коммерческого использования в мире накоплены огромные запасы ОГФУ (более 1 млн. тонн в пересчете на металлический уран по данным на 2001 г) [1]. В частности, в США и в России складировано более 1,4 млн. тонн ОГФУ, во Франции ~190 тысяч тонн, в Великобритании ~40 тысяч тонн. В связи с тем, что ОГФУ хранят в герметичных цилиндрических стальных контейнерах на промышленных площадках под открытым небом, существует риск нарушения герметичности контейнеров и образования вследствие гидролиза ОГФУ паров фтороводородной кислоты и растворимого фторида уранила, что крайне опасно для здоровья человека и окружающей среды [2-5].

По мнению американских специалистов, наиболее безопасным решением проблемы является перевод ОГФУ в химически-инертную форму – оксиды урана [5]. Однако использовать способы конверсии, применяемые в технологии обогащенного урана и ориентированные, прежде всего, на получение высокочистого оксида урана нецелесообразно, поскольку стоимость обращения возрастет почти на порядок по сравнению с вариантом хранения. По оценкам экспертов, добиться рентабельности процесса конверсии ОГФУ можно за счет использования его в качестве фторирующего реагента для получения особо чистых побочных продуктов [6-8]: фтороводорода, фтороводородной кислоты, фторорганических соединений или неорганических газообразных фторидов.

Американская компания International Isotopes Inc. реализовала технологию двухстадийной конверсии ОГФУ в оксиды урана путем восстановления его водородом до обедненного тетрафторида урана (ОТФУ), который превращают в оксиды с получением попутно ценных неорганических газообразных фторидов [6]. Запатентованы варианты твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана с участием таких кислородсодержащих соединений, как B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , а

также различных форм кремнезема и слоистых силикатов (филлосиликатов). На Европейской ядерной конференции (2010 г.) представитель компании доложил о промышленном использовании оксидов бора и кремния для конверсии ОГФУ на заводе, построенном в штате New Mexico [9].

В 2006 г. Росатом утвердил «Концепцию безопасного обращения с обедненным гексафторидом урана», в связи с чем Минобрнауки инициировало проект 13.G25.31.0051, направленный на разработку «Масштабной технологии промышленной утилизации ОГФУ с максимизацией выхода конкурентоспособной товарной продукции» (2010-2012 гг.). В целях снижения объема экологически опасного ОГФУ, перед специалистами была поставлена задача по разработке и внедрению экономически рентабельной технологии конверсии ОГФУ с получением формы, удобной для длительного хранения (оксидов урана), в частности, диоксида урана для использования в энергетических реакторах на быстрых нейтронах. Помимо этого, новые технологические процессы должны были обеспечить получение в промышленных масштабах особо чистого тетрафторида кремния как прекурсора моносилана, из которого производят моно- и поликристаллический кремний, применяемый в микроэлектронике и фотовольтаике (солнечные энергетические модули и установки).

Разработанная технология предусматривала на первой стадии – восстановление ОГФУ до ОТФУ либо водородом с получением безводного фтороводорода [10,11], либо непредельными галогенпроизводными [12], на второй стадии – твердофазную конверсию ОТФУ в оксиды урана с помощью механоактивированного кремнезема [8] с получением попутно SiF_4 , как прекурсора особо чистого моносилана. Механоактивация кремнезема обеспечивает значительное снижение температуры конверсии, что позволяет использовать менее дорогостоящие материалы для оборудования (например, легированные никелем стали вместо сплавов никеля).

По результатам проведенных в РХТУ им Д.И. Менделеева исследований были запатентованы способы конверсии ОТФУ в оксиды с помощью

механоактивированной кристаллической формы кремнезема – кварца в присутствии так называемой стимулирующей добавки (0,5-3% масс. NaF) и с помощью рентгеноаморфного кремнезема. Часть результатов настоящей работы получена в рамках этого проекта и в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013 гг.) (Проект № 14.В37.21.0327).

Целью настоящей работы являлась интенсификация процесса твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана с помощью соединений кремния с различной кристаллической структурой – кварца, механоактивированного в присутствии добавок неорганических соединений щелочных элементов, и слоистых силикатов (филлосиликатов) с разным содержанием кремнезема и примесей, установление влияния природы ОТФУ и механизма интенсифицирующего действия добавок.

Научная новизна работы:

- 1) впервые исследовано влияние природы ОТФУ на его твердофазную конверсию в оксиды урана с помощью механоактивированного кварца;
- 2) предложен механизм интенсифицирующего действия добавок соединений щелочных элементов к кварцу перед его механической активацией на процесс твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана;
- 3) на примере каолинита обоснованы варианты предварительной подготовки филлосиликатов с высоким содержанием конституционной воды, обеспечивающие снижение пирогидролита ОТФУ и повышение степени конверсии его в оксиды урана.

Положения, выносимые на защиту:

- влияние природы ОТФУ на морфологические особенности продуктов – оксидов урана;
- кинетические закономерности твердофазного взаимодействия ОТФУ с механоактивированным кварцем;
- оптимизация условий механической активации кварца;

- влияние добавок неорганических соединений щелочных элементов на структурные характеристики механоактивированного кварца, протекание процесса конверсии и выход твердого продукта;

- механизм интенсифицирующего действия малых добавок соединений щелочных элементов;

- предварительная подготовка слоистых силикатов как реагента твердофазной конверсии.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть положены в основу экономически эффективной технологии комплексной переработки ОГФУ в ОТФУ с конверсией последнего в удобную для длительного хранения форму – оксиды урана и получением SiF_4 – прекурсора моносилана для производства моно- и поликристаллического кремния.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Всероссийская научно-практическая конференция «Фторидные технологии» (Томск, 2011); IX-XIII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-МКХТ» (Москва, 2013, 2016, 2017); XV Международная научно-практической конференция «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике» (Санкт-Петербург, 2013); Всероссийская научно-практическая конференция «Громовские чтения – 2014» (Томск, 2014), VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (Иваново, 2014), XIX Международная научно-практическая конференция «Высокие технологии в промышленности и экономике» (Санкт-Петербург, 2015); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015» (Москва, 2015), V Всероссийская конференция Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды (Чебоксары, 2015), V Международная конференция «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии» (Ижевск, 2015), XVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени профессора

Л.П. Кулева (Томск, 2016), XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017); IV и V Международные конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий» (Новосибирск, 2013, 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК – 3, в прочих печатных изданиях – 1, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 15; получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, методической части, двух глав, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 155 страницах, содержит 20 таблиц, 106 рисунков. Список литературы включает 120 наименований.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных методов исследования (дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия, рентгенофазовый анализ, лазерная гранулометрия, оптическая микроскопия, электронная микроскопия), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, использовании приборов, прошедших государственную поверку, а также сопоставлении полученных результатов с результатами других авторов.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современное состояние проблемы обращения с обедненным гексафторидом урана

Существующие формы обращения с ОГФУ предполагают [1-3, 5-15] его:

- 1) хранение в контейнерах;
- 2) переработку с получением более удобной для хранения формы;
- 3) захоронение или продуктов его конверсии.

Хранение ОГФУ. Хранят ОГФУ в стальных цилиндрах (контейнерах) на открытых охраняемых складах вблизи предприятий по обогащению урана [14,15]. Хранение предусматривает контроль как визуальными, так и инструментальными методами, целостности контейнеров на их соответствие предписанным нормам. Тем не менее, за 40 лет хранения в США были повреждены семь емкостей с ОГФУ: пять – из-за неправильного обращения, две – вследствие коррозии [16].

Гексафторид урана при комнатной температуре – твердое вещество с давлением насыщенных паров ~100 мм. рт. ст., при температуре выше 50°C давление насыщенного пара становится равным атмосферному. Хранение ОГФУ на открытых площадках вследствие колебаний температуры приводит к перепадам давления внутри емкости. При разгерметизации контейнера ОГФУ, попав в атмосферу, активно реагирует с водяным паром с выделением фторида уранила и фтороводорода [4]. При этом, если образуется микротрещина – часть фторида уранила рассеивается в воздухе в виде аэрозоля, часть – закупоривает трещину. Химическая токсичность соединений, образующихся при разгерметизации контейнеров, преобладает над их радиационной опасностью (обедненный уран опасен только при попадании внутрь организма) [4]): HF согласно ГОСТ 12.1.007-76 «Система безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности», относится ко второму классу

опасности (ядовитые вещества), а фторид уранила, будучи хорошо растворимым веществом, представляет опасность при попадании в грунтовые воды.

Конверсия ОГФУ. В соответствии с законом Российской Федерации об использовании атомной энергии № 170-ФЗ от 21 ноября 1995 г. и Заключением экспертов Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ, ISBN 92-64-195254, 2001) ОГФУ рассматривается как ценный энергетический ресурс для доизвлечения ^{235}U и использования в реакторах на быстрых нейтронах как в РФ, как и в других странах мира. Возрастающие риски хранения ОГФУ на открытых площадках инициировали появление программ по переводу ОГФУ в более удобные для хранения формы.

В настоящее время известно несколько вариантов (промышленных и опытно-промышленных) превращения UF_6 в другие соединения урана (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Методы конверсии гексафторида урана [1,13,14,17]

Метод	Продукты
1. Пиролиз: $\text{UF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_2 + 4\text{HF}$ $3\text{UO}_2\text{F}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + 6\text{HF} + 0,5\text{O}_2$	Октаоксид триурана и фтороводородная кислота (20-50% HF)
2. Пиролиз в восстановительной атмосфере: $\text{UF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_2 + 4\text{HF}$ $\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{UO}_2 + 2\text{HF}$	Диоксид урана и фтороводородная кислота (до 90% HF)
3. Восстановление водородом: $\text{UF}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{UF}_4 + 2\text{HF}$	Тетрафторид урана и фтороводород
4. Восстановление органическими соединениями: $\text{UF}_6 + \text{C}_2\text{HCl}_3 \rightarrow \text{UF}_4 + \text{C}_2\text{HCl}_3\text{F}_2$ $\text{UF}_6 + \text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UF}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	Тетрафторид урана и хладоны
5. Плазмохимическая конверсия: $3\text{UF}_6 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + 18\text{HF} + 0,5\text{O}_2$ $\text{UF}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{U} + 6\text{HF}$	Октаоксид триурана и фтороводород / Металлический уран и фтороводород
6. Радиационно-химическое восстановление: $\text{UF}_6 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{UF}_4 + \text{F}_2$	Тетрафторид урана и фтор

Анализ инженерных проблем, оценка стоимости обслуживания и конверсии ОГФУ в более удобные для хранения формы (оксиды, тетрафторид, металлический уран), выполненная специалистами США, свидетельствуют об экономической неэффективности существующих промышленных вариантов, применяемых, прежде всего, для получения оружейного урана и топливных композиций для ядерной энергетики (таблица 1.1, п. 1-3). Реализация попутно получаемых продуктов (фтороводород и фтороводородная кислота) не окупает процесс конверсии [5,14]. Экологически наиболее безопасной формой признан октаоксид триурана, U_3O_8 .

В настоящее время промышленную реализацию получили схемы конверсии ОГФУ в U_3O_8 путем пирогидролита, реализованные компаниями «Cogema» (Франция), Allied Signal (США) и General Atomics (США). ОГФУ реагирует с водяным паром (иногда в присутствии паров HF) при высоких температурах с образованием фторида уранила, который вновь обрабатывают паром для получения U_3O_8 (1) или водородом для получения UO_2 (2) (таблица 1.1). Одна из установок, разработанных фирмой «Cogema», работает в России [18].

Восстановление ОГФУ органическими соединениями (таблица 1.1, п. 4) было реализовано на АО «Кирово-Чепецкий химический комбинат» [12] и позволяло получать дорогостоящие продукты, однако, в настоящее время производственная линия законсервирована. В числе причин, препятствующих возобновлению работы, – сокращение рынка хлорфторуглеводородов (Монреальский протокол, Приложение С).

Радиационно-химическое и различные варианты плазмохимического восстановления ОГФУ не получили промышленной реализации, но считаются перспективными, т.к. фтор и безводный фтороводород – основные фторирующие реагенты современной промышленности и с исчерпанием ресурсов флюорита эти способы конверсии могут стать экономически целесообразными [19].

Для повышения рентабельности передела ОГФУ компанией International Isotopes Inc. разработан двухступенчатый процесс извлечения фтора из ОГФУ – «Fluorine Extraction Process» [20]. На первой стадии ОГФУ восстанавливают

водородом до ОГФУ, на второй – осуществляют твердофазную конверсию последнего в оксиды с получением ценных неорганических фторидов, в частности, тетрафторида кремния [6]. Помимо хранения полученных оксидов урана, предлагается использовать их как компонент композиций, защищающих от радиации. Прибыль от продажи фтороводорода и фторидов на стадии строительства завода оценивалась в 50-70 млн. долларов США в год [6].

Захоронение ОГФУ или продуктов его конверсии. Захоронение ОГФУ или продуктов его конверсии рассматривается как альтернатива долговременному хранению [1,5]. Однако достаточно высокая стоимость этой формы обращения и высокий интерес к развитию ядерной энергетики на «быстрых» нейтронах делают этот вариант малоперспективным [1].

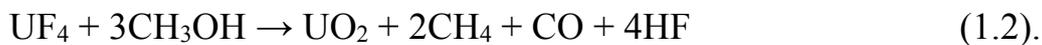
1.2 Твердофазная конверсия тетрафторида урана в оксиды

1.2.1 Конверсия с помощью газообразного кислородсодержащего реагента (система твердое – газ)

Пирогидролиз. Согласно [21], пирогидролиз является одной из наиболее специфических реакций в химии неорганических фторидов. Пирогидролиз используется для конверсии ОГФУ в оксиды, однако невысокая стоимость фтороводородной кислоты и тенденция к снижению ее потребления делает этот вариант малоперспективным [14,19].

В [21,22] сообщается, что пирогидролиз UF_4 при нормальном атмосферном давлении в неравновесных условиях начинает протекать при температуре выше $300^\circ C$, а при температуре $1000^\circ C$ и интенсивном пропускании паров воды над тетрафторидом урана последний быстро превращается в UO_{2+x} ($x = 0-1$ в зависимости от условий проведения процесса и, прежде всего, от содержания кислорода в газовой среде).

Конверсия с помощью органических соединений. Предложены способы конверсии UF_4 в UO_2 с помощью простых эфиров (уравнение 1.1) [23] или метанола (уравнение 1.2) [24]:



На основании результатов ИК-спектроскопии авторами высказаны предположения о механизме реакции. При взаимодействии ОТФУ с метанолом газообразными продуктами реакции служат CO и безводный фтороводород, тогда как при взаимодействии с простыми эфирами – фторорганические производные, которые являются более дорогостоящими продуктами, чем фтороводород, однако в этом случае требуются (из-за значительного превышения стехиометрического соотношения) дополнительные операции по разделению.

1.2.2 Конверсия с помощью твердого реагента (система твердое – твердое)

Специалистами компании «Starmet» (США) запатентованы варианты конверсии ОТФУ в более безопасные для хранения формы – оксиды урана с помощью неорганических оксидов, позволяющие получать одновременно ценные газообразные фториды [6,25-33]. В основе методов – взаимодействие тетрафторида урана с кислородсодержащим реагентом, обладающим меньшей энтальпией образования, чем оксиды урана, и образующего летучие фториды при температуре взаимодействия. Кислородсодержащий реагент смешивают со стехиометрическим количеством UF_4 (UO_2F_2), и смесь подвергают термообработке в интервале 400-1000°C в инертной или кислородсодержащей среде. В качестве кислородсодержащих реагентов предложены оксиды кремния, бора, фосфора, германия, мышьяка, таллия, сурьмы, титана, циркония, вольфрама, олова, селена, ниобия.

Термодинамические расчеты реакции взаимодействия UF_4 с SiO_2 (таблица 1.2) свидетельствуют о том, что она начинает самопроизвольно протекать в интервале температур 500-600°C [6].

Таблица 1.2 – Термодинамическая оценка реакции взаимодействия UF_4 с SiO_2 [6]

T, °C	ΔH , ккал	ΔS , кал	ΔG , ккал
500,00	29,398	35,695	1,800
600,00	28,763	34,927	-1,733
700,00	28,441	34,578	-5,208

В качестве SiO_2 предложены [25-33]:

- 1) микрокремнезем (99,8% SiO_2) – аморфный материал ($S_{уд} = 400 \text{ м}^2/\text{г}$, торговое название «Аэросил»);
- 2) диатомитовая земля (80-90% SiO_2 , 2-4% Al_2O_3 , 0,5-2% Fe_2O_3) – кристаллический материал в мелкодисперсной форме;
- 3) кварцевое стекло;
- 4) кварц и его смесь с другими полиморфными и природными формами кремнезема – кристобалитом, тридимитом, лешательеритом, стишовитом, халцедоном, коэситом;
- 5) природные кремнийсодержащие минералы со слоистой структурой (филлосиликаты) [27]: каолинит – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, бентонит (монтмориллонит) – $4Al_2O_3 \cdot 8MgO \cdot 16SiO_2 \cdot 16H_2O$; тальк – $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, пирофиллит – $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ и др.

Лабораторные эксперименты в корундовых тиглях с граммовыми навесками смеси ОТФУ, полученного восстановлением ОГФУ водородом, с аморфным кремнеземом показали [6], что продукт твердофазной конверсии – U_3O_8 наследует морфологические особенности исходного тетрафторида урана (представляет собой сферические агрегаты) (рис. 1.1).

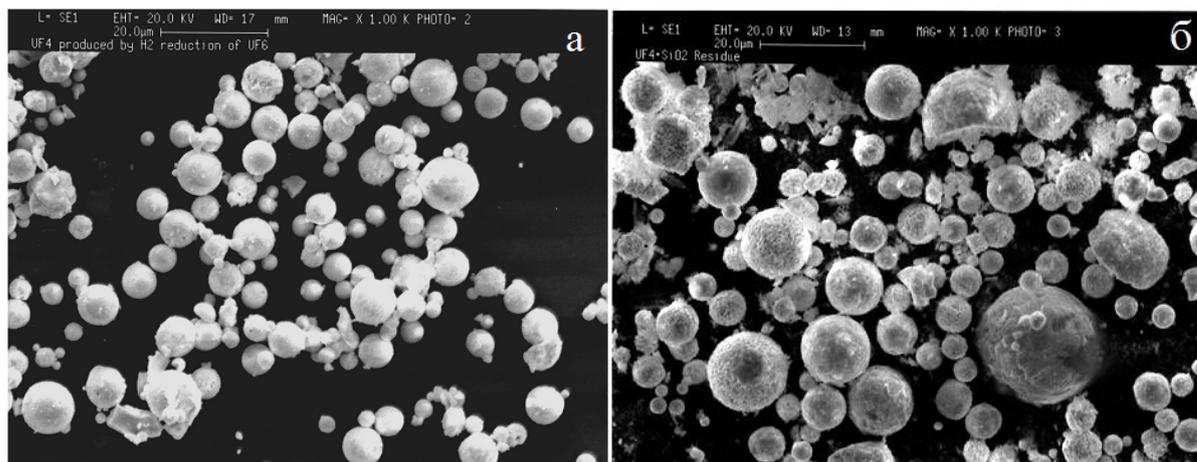


Рисунок 1.1 – СЭМ-изображение ОТФУ (а) и полученного из него U_3O_8 (б) [6]

Укрупненные лабораторные эксперименты в электрообогреваемой вращающейся печи фирмы Bartlett-Snow позволили установить основные закономерности процесса, связанные с влиянием времени пребывания реагентов в высокотемпературной зоне, температуры и давления газов на состав газообразных и твердых продуктов взаимодействия (рис. 1.2) [25]. Печь была оснащена ударными молотками, движущимися на эксцентриках на внешней стороне трубы для отбивания материала, налипающего на внутренние стенки. Следует отметить, что смесь ОТФУ и диатомитовой земли (примерно 80 кг) предварительно гомогенизировали в течение ночи в аппарате типа "пьяная бочка".

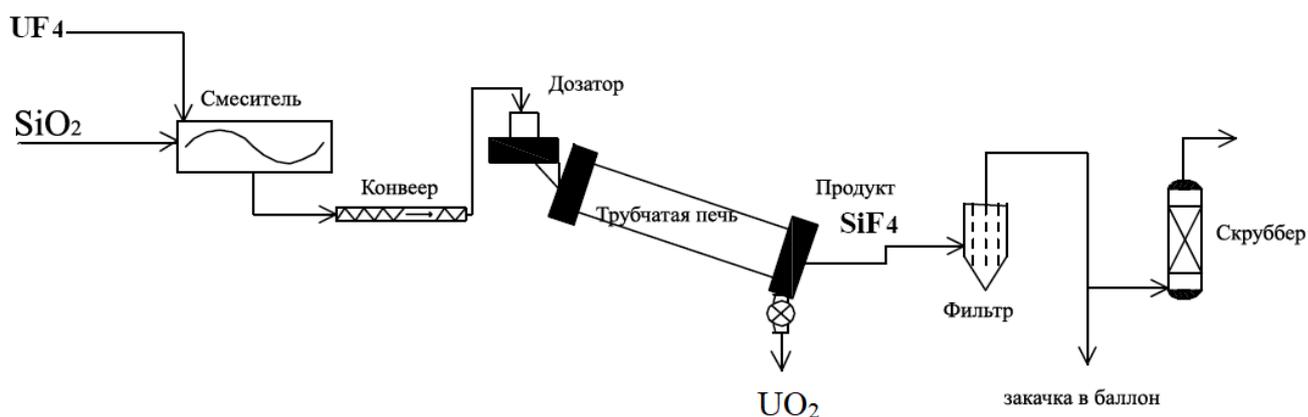


Рисунок 1.2 – Схема установки для проведения укрупненно-лабораторных экспериментов по твердофазной конверсии ОТФУ [25]

На основании результатов экспериментов авторы [25] пришли к выводу, что выход реакции является функцией времени пребывания смеси в высокотемпературной зоне. Анализ газообразных продуктов конверсии показал, что полученный SiF_4 соответствует нормам, принятым в США.

Следует отметить, что, несмотря на сравнительно небольшой объем опубликованной информации (патенты и несколько докладов на конференциях), представитель компании «International Isotopes Inc.» (правопреемник компании «Starmet») на Европейской ядерной конференции в 2010 г. доложил об использовании оксидов бора, кремния и германия для конверсии ОТФУ на заводе, построенном в штате New Mexico [26].

РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с АО «ВНИИХТ» в рамках проекта Минобрнауки 13.G25.31.0051 в период 2010-2012 гг. была разработана двухстадийная технология конверсии ОГФУ в оксиды урана с участием механоактивированного кремнезема: стадия 1 – восстановление ОГФУ до ОТФУ с помощью органических соединений [12,24] или водородом во фтороводородном пламени [10,11]; стадия 2 – твердофазная конверсия ОТФУ в оксиды урана с участием механоактивированного кремнезема [8,34-40] и получением в качестве ценного попутного продукта тетрафторида кремния.

Запатентованный ОАО «ВНИИХТ» способ конверсии ОТФУ с помощью кремнезема [34] предполагает гомогенизацию смеси реагентов, взятых в мольном соотношении $\text{UF}_4:\text{SiO}_2$ (1,05÷1,1):1, в дезинтеграторе (5÷15 тыс. об/мин) в течение 7-20 минут и последующую термообработку при температуре 600-650°C в воздушной среде. Нестехиометрическое соотношение реагентов неизбежно будет приводить к загрязнению получаемого оксида урана фтором (~1,3% в виде UO_2F_2), а, следовательно, – к необходимости его обесфторивания.

Способы, запатентованные по результатам исследований, проведенных РХТУ им. Д.И. Менделеева, предусматривают стехиометрические соотношения исходных реагентов и механоактивированного кремнезема с получением незагрязненных фтором оксидов урана [35,36].

В работах [37,38] методом дифференциального термического и термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией (ДТА/ТГ–МС) было изучено поведение смесей ОТФУ с рентгеноаморфным кремнеземом и кристаллическим кварцем (исходными и механоактивированными). Механическую активацию проводили в планетарной мельнице Pulverisette–5 (соотношение массы материала к массе шаров $m_{\text{м}}:m_{\text{ш}} = 1:20$, барабаны и шары из стали (рентгеноаморфный кремнезем) и из частично-стабилизированного диоксида циркония, ЧСДЦ (кварц)).

Показано, что механическая активация кварца существенно (до 200°C) смещает начало интервала выделения тетрафторида кремния. Установлено, что взаимодействие с неактивированным кварцем начинает интенсивно протекать лишь при 580°C .

Эксперименты в лабораторной установке (рис. 1.3) показали возможность проведения конверсии при температуре 600°C и подтвердили данные работы [25] о влиянии температуры и длительности изотермической выдержки на степень конверсии ОТФУ в оксиды урана.

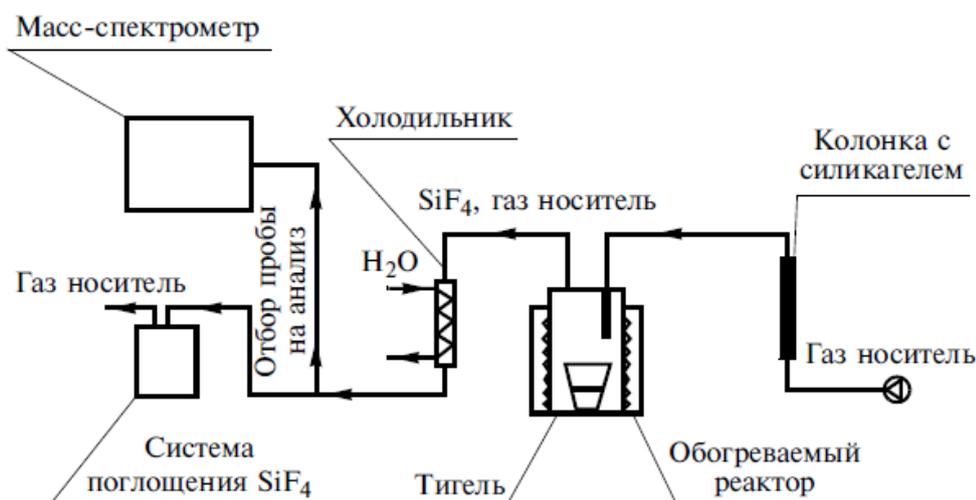


Рисунок 1.3 – Лабораторная установка для проведения конверсии ОТФУ [38-40]

В работах [39,40] обсуждается влияние газовой среды и условий механической активации кварца на твердофазное взаимодействие с ОТФУ, полученным восстановлением ОТФУ органическими соединениями.

Для сравнения использовали различные формы кремнезема (в том числе механически активированные): α -кварц, α -кristобалит, рентгеноаморфный SiO_2 . Механическую активацию проводили в планетарной мельнице Pulverisette–5 в течение ($\tau_{\text{МА}}$) 15-120 мин с использованием барабанов и шаров из ЧСДЦ ($m_{\text{м}}:m_{\text{ш}} = 1:20$, шары размером 5 и 10 мм и их смесь: 70% с $d = 5$ мм и 30% с $d = 10$ мм).

Повысить степень конверсии ОТФУ с участием кварца удалось путем механической активации последнего в присутствии т.н. стимулирующей добавки (СД) – NaF: при 575°C выход продуктов реакции в среде азота и осушенного воздуха увеличился соответственно на 18 и 45%. В [39] отмечается, что в составе твердого продукта, как и в работе [6] (конверсия ОТФУ, полученного восстановлением ОГФУ водородом), присутствовали крупные агрегаты, сохранившие морфологические особенности исходного тетрафторида урана. Агрегированные порошки были сложены частицами с формой, близкой к сферической, и имели узкое распределение по размерам (100-200 нм).

Результаты РФА продуктов отжига механоактивированного кварца при 1200°C (6 ч) показали, что под действием механической активации кварц переходит в метастабильный β -кristобалит [39], при этом содержание α -кristобалита в образцах возрастает в ряду: исходный кварц ($\sim 10\%$) \rightarrow кварц, активированный без СД (40%), \rightarrow кварц, активированный с СД (97%). Представляется, что утверждение о роли NaF, как добавки, интенсифицирующей механостимулированный переход α -кварца в метастабильный β -кristобалит, нуждается в дополнительных аргументах, поскольку повышение содержания фазы α -кristобалита в механоактивированных образцах после отжига может быть обусловлено не только этим, но и действием NaF как минерализатора [41].

Эксперименты, проведенные в условиях отсутствия принудительного удаления газообразных продуктов реакции, показали, что степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 коррелирует с параметрами субструктуры кварца (рис. 1.4) и повышается при использовании в процессе механообработки шаров большего размера (рис. 1.5) [40] (условия приведены выше).

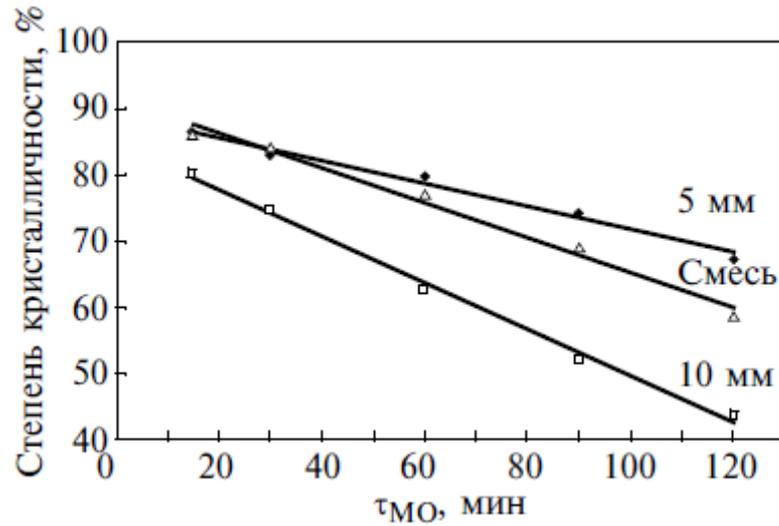
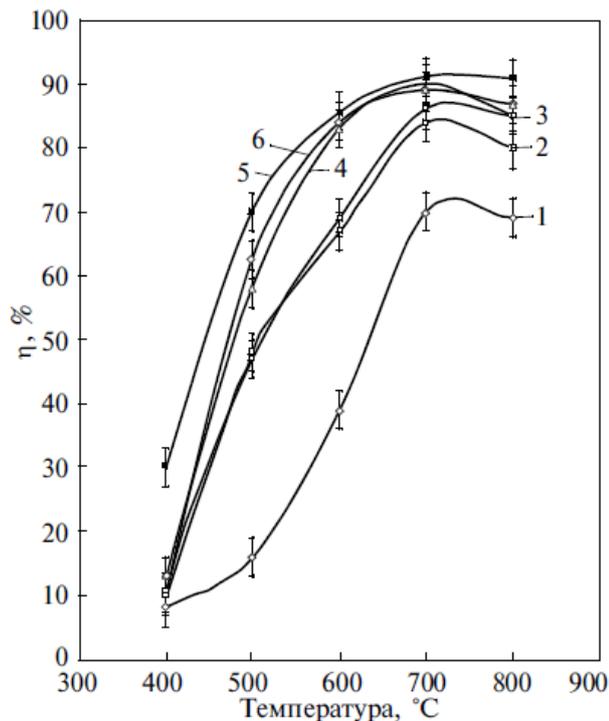


Рисунок 1.4 – Влияние размера шаров и длительности механообработки на степень кристалличности кварца

Сопоставление степени кристалличности кварца, активированного шарами 5 мм и смесью шаров (рис. 1.4) и значений степени превращения в системах показывает, что они коррелируют между собой (рис. 1.5, кривые 2 и 3).



Шары 5 мм (2); смесь шаров (3); шары 10 мм (4); смесь шаров (SiO_2 +СД) (5)
 Рисунок 1.5 – Степень превращения ОТФУ в U_3O_8 с участием исходного (1), активированного ($\tau_{\text{МА}} = 90$ мин) кварца (2-5) и с участием кристобалита (6) [40]

Аналогичная картина наблюдается в случае кварца, активированного шарами 10 мм, и одной из его высокотемпературных модификаций – кристобалита (рис. 1.5, кривые 4 и 6). В то же время кривая степени превращения ОТФУ в области температур 400-600°C с участием кварца, активированного в присутствии NaF, лежит даже выше, чем кривая степени превращения ОТФУ с участием кристобалита (рис. 1.5, кривая 5).

В [39] также отмечается, что присутствие в среде влаги негативно сказывается как на ходе процесса, так и на точности определения степени превращения ОТФУ. Поэтому использованный американскими исследователями [6] прием определения степени превращения по растворимости твердого продукта (при проведении конверсии в кислородсодержащей среде) дает завышенный результат из-за образования UO_2F_2 , обладающего высокой растворимостью.

Обзор доступной литературы по конверсии ОТФУ в оксиды урана свидетельствует о том, что работы были направлены, главным образом, на решение прикладных аспектов этого процесса. Исследований, посвященных изучению механизма процесса твердофазной конверсии с участием оксидов, крайне мало.

Так, в [42] обсуждается твердофазное взаимодействие тетрафторида урана с оксидом кальция:



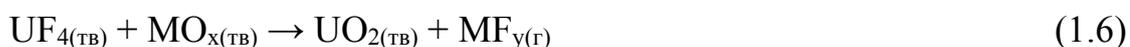
Отмечается, что реакция в интервале температур 200-600°C протекает ступенчато через образование при 200°C малоизученного оксифторида урана:



который, взаимодействуя с CaO, переходит при 600°C в диоксид урана:



В публикациях американских исследователей приводятся лишь общие уравнения твердофазной конверсии ОТФУ в бескислородной и кислородсодержащей средах [6]:



Авторы [40] на основании данных РФА продуктов конверсии пришли к выводу, что взаимодействие в системе ОТФУ – кварц в кислородсодержащей среде протекает с образованием в качестве полупродукта фторида уранила, UO_2F_2 (уравнение 1.8), а в присутствии влаги протекают побочные реакции пиролиза с выделением HF (уравнения 1.8 - 1.11):



В инертной среде (азот) процесс протекает в одну стадию (уравнение 1.12):



Таким образом, можно заключить, что информация о механизме процесса конверсии тетрафторида урана в оксиды отсутствует и ограничивается лишь химическими уравнениями реакций.

При конверсии ОТФУ с участием механоактивированного кварца могут быть получены наноструктурированные оксиды урана с узким распределением агрегатов по размеру и ценный побочный продукт – газообразный SiF_4 – прекурсор моносилана (SiH_4) для производства моно- и поликристаллического кремния.

Степень конверсии ОТФУ в оксиды урана коррелирует с параметрами субструктуры механоактивированного кварца.

Механостимулированное превращение кварца в метастабильный β -кристобалит повышает степень и снижает температуру процесса конверсии. Дополнительному снижению температуры способствует использование кварца, активированного в присутствии NaF, однако, механизм ее действия нуждается в уточнении.

1.3 Механическая активация компонента(ов) смеси как метод интенсификации твердофазных реакций

Проведение твердофазных реакций затруднено крайне низкой подвижностью реагирующих веществ, поэтому для достижения значимых скоростей их проводят при высоких температурах, что, в случае изучаемой системы, предполагает использование в качестве материала оборудования дорогостоящих коррозионностойких сплавов и металлов. Снижение температуры твердофазного взаимодействия за счет повышения реакционной способности одного или нескольких компонентов реагирующей смеси решает проблему замены материала оборудования (например, на легированные никелем стали).

Одним из эффективных методов интенсификации твердофазных процессов является механическая активация [43]. Принципиальное различие между измельчением и механической активацией заключается в том, что при измельчении происходит увеличение удельной поверхности вещества, тогда как при механической активации наряду с этим – накопление дефектов или иных изменений его физико-химических свойств, что способствует повышению реакционной способности веществ, снижению энергии активации процесса, температуры твердофазного взаимодействия, длительности проведения процесса и т.п. (рис. 1.6) [44-49].

Формы запасания энергии при механической активации могут быть разными, но, как правило, это накопление в активированных веществах различных дефектов. Термодинамика запасания энергии при механическом нагружении рассмотрена в [46]. Наиболее распространенным результатом механической активации является пластическая деформация и связанное с ней образование линейных дефектов – дислокаций, ионных и атомных вакансий. Изменению могут подвергаться так же углы между связями, могут появляться оборванные связи, которые генерируют в ковалентных кристаллах образование свободных радикалов, а в молекулярных кристаллах приводят к аморфизации структуры.

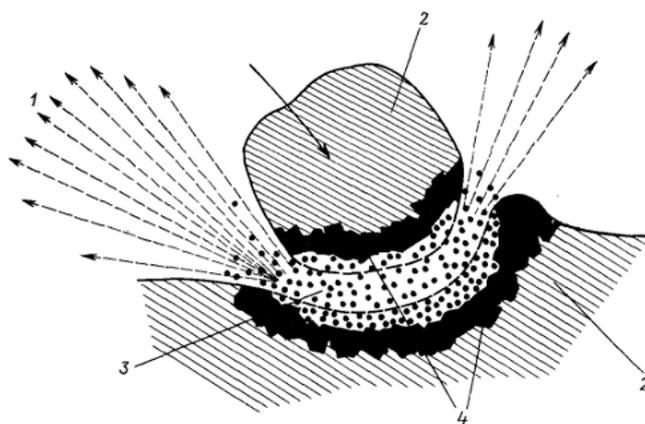


Рисунок 1.6 – Факторы формирования поля напряжений и пути релаксации в веществах при измельчении и механической активации [45]

Разрушение твердых упругих хрупких тел, к которым относится большинство минеральных веществ, происходит под влиянием повторяющихся воздействий, не достигающих предела упругости, энергия которых аккумулируется в твердых телах в виде остаточного напряжения. Часть этой энергии трансформируется в энергию свежесформированной поверхности, другая часть накапливается в приповерхностных слоях в виде дефектов кристаллической структуры. Результатом этих процессов является изменение реакционной способности веществ, например, повышение их растворимости, снижение температуры фазовых переходов (плавления, полиморфных превращений) и т.п. [47].

Непрерывный подвод механической энергии может привести к следующим изменениям в измельчаемых веществах [44-53]: аморфизации кристаллической структуры; переходу в новую модификацию; гидратации (дегидратации); твердофазным реакциям; ионному замещению и другим процессам.

Среди попыток описать проявления механического активирования твердых тел, включая искажения решетки, ее разрушение, фазовые превращения, триболюминесценцию, экзоэмиссию электронов, химические превращения наибольшую известность приобрела деформационная модель «магма-плазмы», предложенная Тиссенем с сотрудниками [43,48] (рис. 1.7).



1 – экзоэмиссия; 2 – неискаженная структура; 3 – плазма; 4 – разупорядоченная структура

Рисунок 1.7 – Модель "магма-плазмы" [43,48]

Между двумя сильно деформированными поверхностными слоями возникает плазма, которая испускает электроны (эффект Крамера) и световые волны (триболюминесценция), что ускоряет перенос вещества между соударяемыми телами и, соответственно, химические реакции.

Основными методами исследования активированных материалов являются РСА, ДТА, ИК-спектроскопия, ЯМР и ЭПР [54-56]. РСА, например, позволяет выявить искажения в кристаллической решетке материала после его механообработки: изменение размеров первичных кристаллических блоков (ОКР); искажения и микродеформации кристаллической решетки, ДТА – оценить

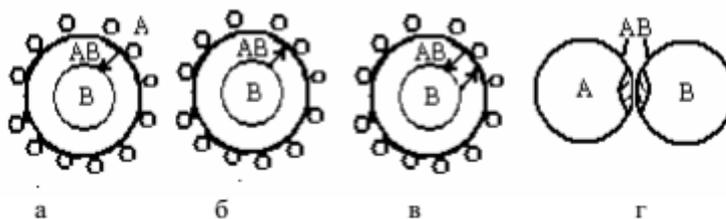
изменение термических эффектов образцов вследствие механической активации, ИК-спектроскопия – изменение связей в активированном образце по изменению интенсивности соответствующих рефлексов.

Оценка степени воздействия механической активации на материал в основном базируются на сравнении кинетических данных об изменении удельной поверхности или ширины сигнала парамагнитных центров, ОКР или степени химического превращения в зависимости от количества затраченной энергии или времени активации. В редких случаях производится численная оценка эффективности механической активации через изменение энергии активации реакции (E_A) [54-56], в основе которой лежит сопоставление кинетических закономерностей процесса с участием исходного и активированного материала.

Следует отметить, что для твердофазных процессов физический смысл величин E_A неоднозначен. В отличие от систем, в которых в элементарном акте участвует определенная группа частиц, в твердофазных системах в элементарном акте участвует неопределенная доля частиц, степень участия которых зависит от сил межатомного взаимодействия, типа решетки, степени ее совершенства и т.д. В связи с этим расчеты энергии активации имеют смысл только при сопоставлении однотипных процессов, а найденное числовое значение характеризует степень затрудненности элементарных актов и всего процесса, являющегося суммой этих актов, что удобно для оценки эффективности механической активации по изменению E_A одной и той же химической реакции [58-61].

Вычисление E_A по уравнению Аррениуса проводят на основании кинетических зависимостей, математическую обработку которых можно провести формально (найти уравнение, наилучшим образом описывающее эксперимент) или основываясь на определенных моделях взаимодействия твердых тел [57,62].

Для описания твердофазной реакции между компонентами порошкообразной смеси А и В наиболее часто используют четыре геометрические модели реакции, учитывающие дисперсность исходных реагентов: модель Яндера; анти-Яндера; Вагнера и модель Коматсу (рис. 1.8).



Яндера (а); анти-Яндера (б), Вагнера (в), Коматсу (г)

Рисунок 1.8 – Геометрические модели протекания твердофазных реакций

Кинетические уравнения, описывающие геометрические модели, можно сгруппировать, основываясь на лимитирующей стадии реакции:

1. внешняя и внутренняя диффузия (уравнения Яндера, Гистлинга-Броунштейна, Валенсии-Картера, Вагнера, и др.);
2. химическая реакция (уравнения сжимающейся сферы, цилиндра и т.п.);
3. образование и рост зародышей (уравнение Ерофеева-Авраами).

1.3.1 Механическая активация кремнезема

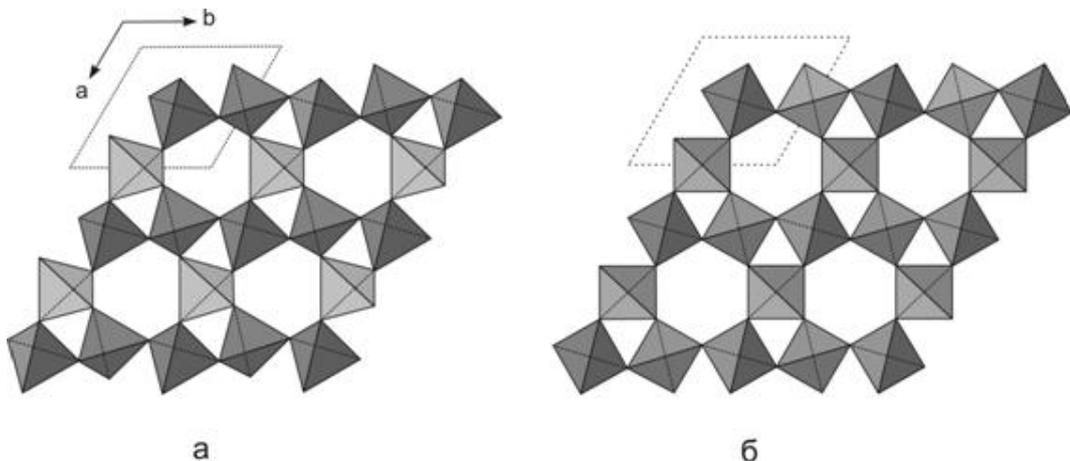
В ходе исследований, проведенных в рамках проекта Минобрнауки 13.G25.31.0051, было показано, что снижение температуры твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды достигается за счет механической активации только одного компонента – кремнезема [37-40].

Широкое распространение кремнезема в природе и его высокая технологическая значимость обуславливают повышенный интерес к этому объекту. Наиболее распространенной формой кремнезема является кварц – порообразующий минерал большого количества магматических и метаморфических пород [63]. Чистый кварц бесцветен или имеет белую окраску из-за внутренних трещин и дефектов структуры, элементы-примеси и микроскопические включения других минералов придают ему разнообразную окраску (черный морион, фиолетовый аметист, желтый цитрин и т.д.).

Кварц имеет несколько полиморфных модификаций (наиболее важные – кристобалит и тридимит), каждая из которых, в свою очередь, имеет высоко- и низкотемпературные формы. Полиморфные превращения кварца в равновесных условиях происходят по схеме [41]:



Превращение высокотемпературной модификации в низкотемпературную для каждой из трех полиморфных форм связано со смещениями во второй координационной сфере и проходит относительно быстро вследствие незначительных структурных изменений при переходах в сходных структурах (рис. 1.9) [64-66].



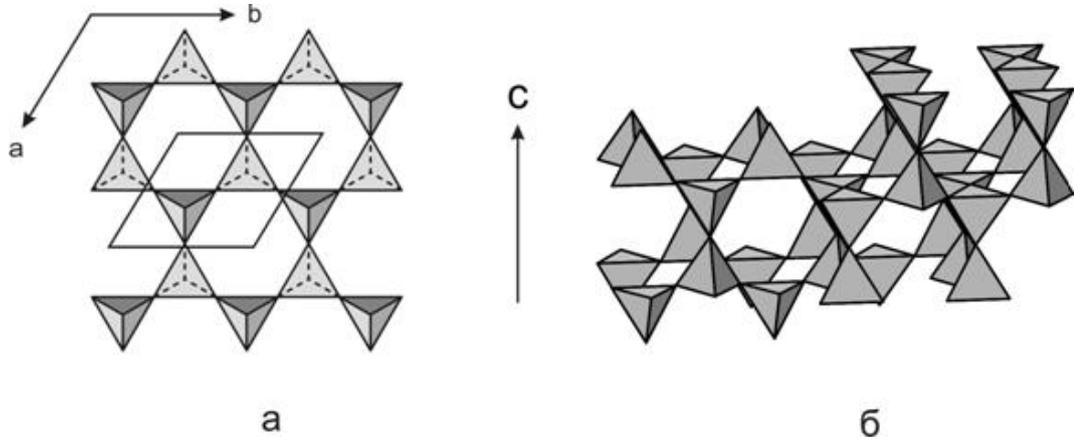
а – структура α -кварца, б – структура β -кварца

Рисунок 1.9 – Структура кварца в проекции на (0001) [64]

Полиморфные превращения между основными модификациями, напротив, относятся к реконструктивным превращениям во второй координационной сфере и протекают медленно, поскольку сопровождаются разрушением и перестройкой структуры (рис. 1.9-1.11), поэтому в неравновесных условиях полиморфные превращения между основными модификациями являются необратимыми [65,66].

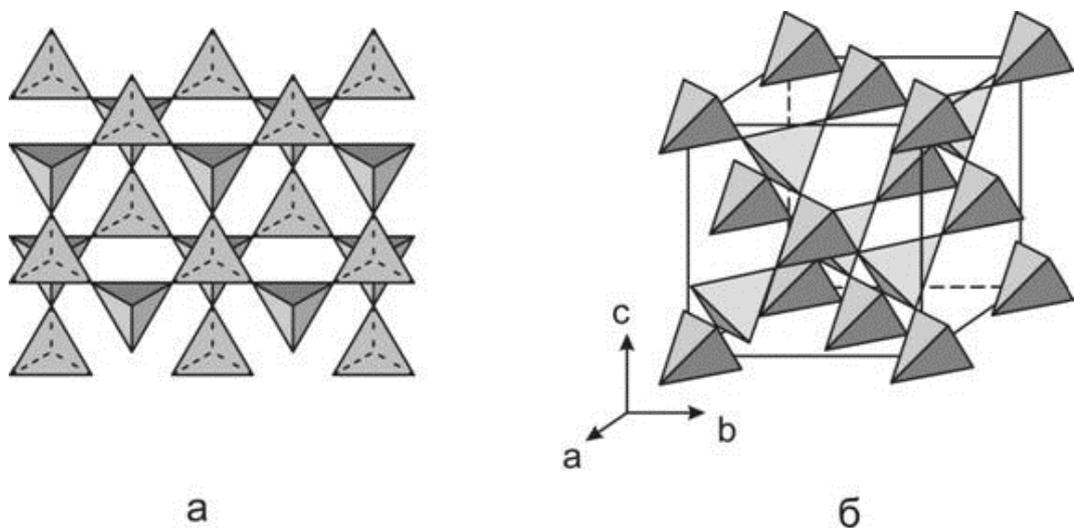
Все три полиморфные модификации построены из кремнекислородных тетраэдров, соединенных между собой так, что каждый атом кислорода оказывается общим для двух тетраэдров, взаимное расположение которых в

кристаллах разных модификаций различно. Следствием этого является изменение объема при полиморфных превращениях, которое может достигать 15% от исходного [64].



а – проекция тридимитового слоя на (0001), (пунктиром показаны нижние ребра тетраэдров); б – сочленение тетраэдров соседних слоев

Рисунок 1.10 – Структура тридимита [64]



а – проекция двух слоев на (111); б – расположение тетраэдров в кубической ячейке кристобалита

Рисунок 1.11 – Структура кристобалита [64]

Превращения кварца в тридимит и кристобалит протекают лишь при длительном нагревании. Для ускорения процесса его проводят в присутствии добавок минерализаторов [66-68]. Присутствие минерализаторов существенно

влияет на температуру, кинетику и последовательность превращений [41,66-72] (рис. 1.12).

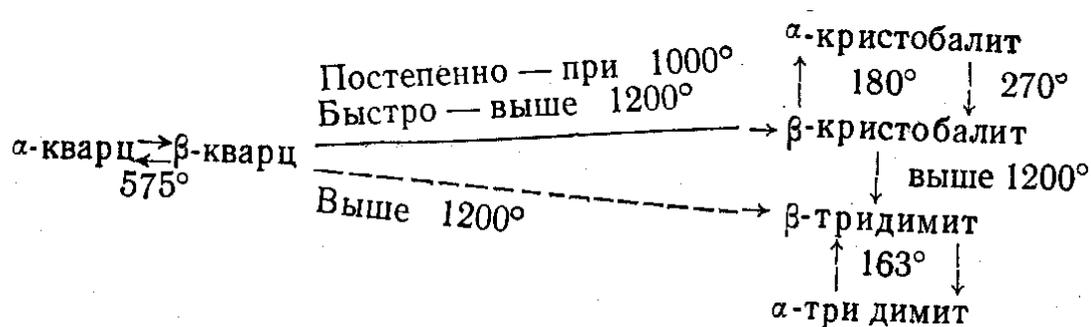


Рисунок 1.12 – Превращения кварца в присутствии минерализатора [66]

Полиморфные превращения кремнезема имеют большое значение в технологии силикатов, поэтому большое число работ посвящено поиску минерализаторов и попыткам установить механизм их действия. Тем не менее, выбор чаще всего сводится к эмпирическому подбору [66-72].

В работах [69,70] действие минерализаторов сводится к образованию жидкой фазы, смачивающей поверхность кристаллов кремнезема, тогда как согласно [66], минерализующее действие щелочных элементов включает, кроме того, растворение кремнезема в образующемся расплаве с последующей перекристаллизацией его в кристобалит.

Авторами [72] на основании терморологических свойств минерализаторов (измерение динамической вязкости в период начала плавления) предложен ряд активности:



Исследования пластической деформации кварца под нагрузкой проводились в течение долгого времени [64,65], но наиболее наглядной является модель, описанная в [65] на основе следующих допущений:

а) силы, производящие деформацию, должны быть направлены так, чтобы были возможны сдвиги (скольжения) по плоскостям призмы (рис. 1.13, а);

б) «серые» атомы возвращаются на прежние места, а «черные» и «белые» перемещаются в новые положения (рис. 1.13, б).

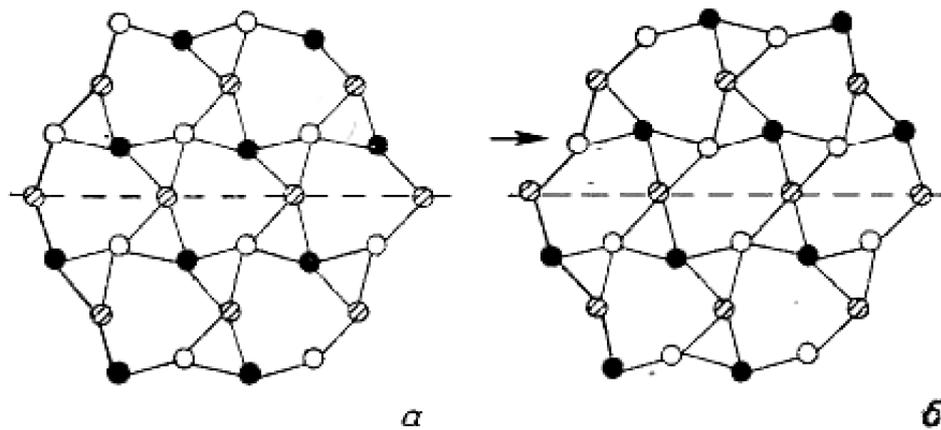
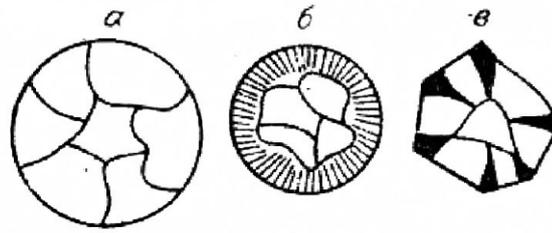


Рисунок 1.13 – Кристаллическая решетка кварца в проекции на плоскость (0001) (а) и строение двойника (б) [53]

Возникновение электронных дефектов вследствие деформации решетки кварца под действием механической активации подробно изложено в [75-87]. При механостимулированном разрыве $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ связей в вакууме возникают парамагнитные центры (ПМЦ): $\equiv\text{Si}'$ (E' -центры) и кислородные электронные дефекты (SDE -центры): $\equiv\text{Si}-$ и $\equiv\text{SiO}-$. В кислородсодержащей среде большая часть ПМЦ рекомбинирует, незначительная часть образует молекулярные поверхностные пероксо- ($\equiv\text{SiOOSi}\equiv$) и гидроксо- ($\text{Si}-\text{OH}$) группы [75]. Результаты ЭПР и ИК-спектроскопии свидетельствуют о деформации $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ и $\text{Si}-\text{OH}$ связей под действием ударной нагрузки [78].

Влияние типа аппарата и среды. При механической обработке кварца в мельницах разных типов наблюдаются следующие закономерности: размер зерен уменьшается, удельная поверхность увеличивается, степень кристалличности снижается [47-53,75-78,88-100]. Значительное уширение рентгенографических рефлексов указывает на возникновение в активированном кварце структурных дефектов.

Различные виды механического воздействия в разных аппаратах для механической активации влияют на распределение структурных дефектов в частицах кварца ($R > 100$ нм) (рис. 1.14).



а) частица до обработки; б) после давления и сдвига; в) после ударной нагрузки

Рисунок 1.14 – Распределение структурных дефектов в частице кварца при различных видах механического воздействия [76]

При сжимающих и сдвиговых напряжениях (например, в вибромельнице) происходит главным образом нарушение поверхностных слоев зерен кварца, тогда как кристаллическая решетка под ними – почти неискаженная (рис. 1.14, б). Толщина зоны (10-30 нм) практически не зависит от продолжительности механообработки, которая, однако, влияет на степень поврежденности слоя.

Ударная нагрузка в дезинтеграторе (рис. 1.14, в) вызывает в основном разрушение в вершинах и ребрах кристаллов (затенены области с дефектами). В связи с этим кварц после обработки в дезинтеграторе следует рассматривать как частично кристаллический, поскольку в отсутствие дальнего порядка он содержит типичные элементы кристаллической структуры.

Аморфизация кварца под действием механообработки в вибрационной мельнице детально изучена Г.С. Ходаковым [47,51]. В частности, им установлено, что толщина аморфизованного слоя на частицах кварца при механообработке в воздушной среде может достигать нескольких сотен ангстрем, в то же время при механообработке в присутствии воды она остается постоянной ($\sim 20 \text{ \AA}$) вплоть до удельной поверхности $50 \text{ м}^2/\text{г}$. К аналогичным выводам пришел Г.Г. Кочегаров [53], изучая влияние среды при механообработке (воздух, вода и водные растворы различных ПАВ) на параметры кристаллической структуры кварца – ОКР и микроискажения (ϵ) (таблица 1.3).

Механообработка кварца на воздухе влияет на его кристаллическую структуру более значительно по сравнению с механообработкой в адсорбционно-

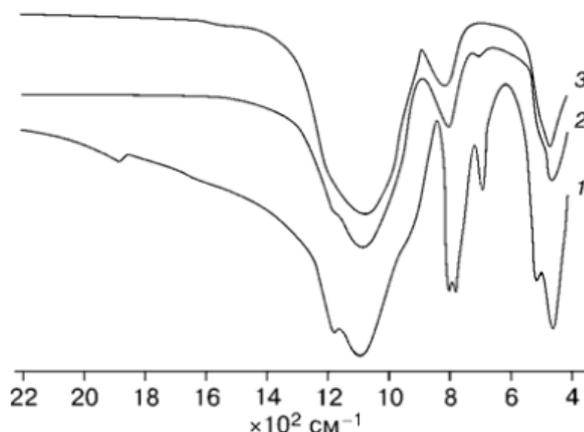
активных средах, когда толщина аморфизованного слоя в значительной степени зависит от природы ПАВ.

Таблица 1.3 – Влияние среды на величину ОКР и микроискажений при диспергировании кварца [53]

Среда	ОКР, Å	$\varepsilon \cdot 10^4$
Воздушная	300	14,0
Дистиллированная вода	630	3,2
Водные растворы ПАВ	610-400	6,5-11,5

По мнению Г.С. Ходакова [47], наиболее надежным методом оценки толщины аморфизованного слоя на кварце является дифракция электронов. При механообработке в мельницах планетарного типа, где реализуется ударно-стирающий принцип измельчения и активацию можно проводить при больших значениях подводимой энергии, происходит не только аморфизация поверхности частиц, но и нарушение дальнего порядка кристаллической структуры [48].

Согласно [95], при механообработке в планетарной мельнице часть кварца переходит в «жидкокристаллическое» состояние, образуя волокна диаметром 1-5 нм. На ИК спектрах механоактивированных образцов все связи Si–O вырождены (рис. 1.15), несмотря на наличие на дифрактограммах рефлексов α -кварца: спектры идентичны спектрам кремниевой кислоты, где отсутствует ближний порядок структуры [91,95,101].



1 – исходный кварц, 2,3 – после механообработки в планетарной мельнице в течение 30 мин и 60 мин

Рисунок 1.15 – ИК спектры кварца [95]

Согласно [89], в механоактивированном в планетарной мельнице кварце при сравнительно небольшой степени аморфизации наблюдается снижение температуры $\alpha \rightarrow \beta$ перехода. Дальнейшее разрушение структуры α -кварца приводит к тому, что $\alpha \rightarrow \beta$ превращение не происходит. В тоже время механоактивированный кварц при термообработке переходит в кристобалит, минуя стадию образования тридимита [36,37,76,89,100], как и в присутствии минерализатора. Более детальные исследования этого явления позволили заключить, что при механической активации аморфная часть кварца переходит в форму метастабильного β -кристобалита.

По результатам дифрактограмм и дифференциальной сканирующей калориметрии образцов кварца, подвергнутых механообработке в присутствии минерализатора (2% масс. Na_3PO_4) в планетарной, вибрационной, шаровой мельнице и мельнице-ступке установлено, что наибольшее влияние на изменение размеров субзерен, величину микронапряжений и термоэффект $\alpha \rightarrow \beta$ перехода кварца оказывает планетарная мельница, затем – вибромельница и шаровая мельница (мельница-ступка, в которой реализуется эффект истирания, влияет незначительно) [91]. Влияние минерализатора на степень перехода α -кварца в метастабильный β -кристобалит, а также влияние совместной механической активации на структурные характеристики веществ авторами не рассматривались.

Следует отметить, что опубликован ряд работ, в которых показано что совместная механообработка нескольких веществ с различной твердостью сильно сказывается на протекании как механохимических, так и процессов диспергирования [102-105]. Так, в [102-104] обсуждается использование добавки кристаллического NaCl для измельчения в аппаратах различного типа более «мягких» органических и неорганических веществ. При этом NaCl также измельчается в ходе процесса, в результате чего размер его кристаллов непрерывно уменьшается до нанометрового диапазона, что значительно повышает эффективность измельчения целевого вещества и предотвращает его агломерацию. В [105] NaCl выступал в роли матрицы, которая использовалась для проведения механохимического синтеза с использованием менее твердых, чем

NaCl веществ. Влияние механообработки на структурные изменения в NaCl, к сожалению, не рассматривались – после механообработки NaCl удаляли водой.

В [106] рассмотрены структурные изменения в NaF при его механоактивации в планетарных мельницах ЭИ-2x150 и ХК-871 (удельная поверхность монотонно возрастала со временем обработки). Установлено, что активация происходит в три стадии: 1 – объемное накопление протяженных дефектов; 2 – простое, хрупкое разрушение; 3 – образование и накопление точечных дефектов в приповерхностном слое. Структура активированных частиц NaF представляет собой плоские скопления дислокаций, длина которых максимальна на начальных стадиях разрушения и уменьшается со временем обработки вплоть до хаотически расположенных одиночных дислокаций. Механоактивация NaF приводит к образованию вещества с отличными от исходного термодинамическими свойствами.

Результаты РФА, ДТА и оптической микроскопии образцов кварца, механоактивированного в планетарной мельнице «Санд» с использованием стальной гарнитуры, показали [99,107], что фактором, определяющим степень аморфизации и средний размер частиц (при прочих равных условиях), является скорость вращения водила (планетарного диска), определяющая энергонапряженность аппарата (количество энергии подводимой к активизируемому веществу в единицу времени).

Влияние размера шаров. В работе [40] изучено влияние размера шаров (5 мм, 10 мм и их смесь) на степень кристалличности кварца (рис. 1.4), ОКР и величину микроискажений при механообработке его в планетарной мельнице Pulverisette–5 с гарнитурой из ЧСДЦ ($m_m:m_{ш} = 1:20$). Уже после 15 мин образцы представляли собой агломераты из частиц размером менее 200 нм, хотя встречались и единичные частицы размером до 10 мкм. Параметры субструктуры кварца по результатам РФА зависят от времени механообработки и интенсивнее уменьшаются при использовании шаров большего размера. Рост размеров кристаллитов и микроискажений (шары 10 мм) в образцах кварца при времени обработки свыше 90 мин обусловлен процессом восстановления структуры

вследствие значительного нагрева барабанов. В связи с этим, вывод, сделанный авторами [40], о необходимости использования шаров большего размера для активации кварца в планетарной мельнице требует дополнительных аргументов, т.к. увеличение размера шаров может привести к восстановлению структуры кварца при меньшем времени активации.

Влияние намола. Одной из важнейших проблем механоактивации, как метода повышения реакционной способности твердых тел, является намол (загрязнение вещества при его механообработке материалом барабанов и рабочих тел) [45].

В работе [108] изучено влияние намола на твердофазное взаимодействие механоактивированного в разных аппаратах кварца ($m_m:m_{ш} = 1:20$) с ОТФУ. Механообработку в Pulverisette–5 (~23 g) проводили шарами диаметром 10 мм из ЧСДЦ в течение 90 мин и в активаторе с гидростатическими обоймами АГО-2У (40 g) шарами диаметром 7 мм в течение не более 10 мин.

Механообработка кварца в АГО-2У сопровождается быстрым снижением степени его кристалличности, которая после 10 мин близка к величине, достигаемой в Pulverisette–5 за 90 мин. При этом размеры кристаллитов в образцах составляют ~40 нм (АГО-2У) и ~80 нм (Pulverisette–5). Несмотря на это, при использовании кварца, активированного в АГО-2У, выход продукта конверсии оказался меньше, чем при использовании кварца, активированного в Pulverisette–5, предположительно вследствие блокирования поверхности частиц кварца намолотым железом и силикатом железа – продуктом механохимической реакции железа с кварцем [109]. После удаления намолотого железа раствором HCl выход продукта конверсии повысился на 10%.

Снизить намол и предотвратить протекание механохимических реакций позволяет использование материалов, более твердых, чем измельчаемый. В некоторых случаях эффективным приемом является создание самофутеровки или использование размольной гарнитуры того же состава, что и обрабатываемый материал [48]. Так, в работе [90] механическую активацию кварца в активаторе планетарного типа проводили агатовыми шарами (агат – скрытокристаллическая

форма кварца). В работах, посвященных взаимодействию ОТФУ с механически активированным кварцем, преимущественно использовали размольную garnитуру из ЧСДЦ.

Степень заполнения барабанов шарами также является важным фактором, влияющим на эффективность процесса механической активации, в том числе в планетарной мельнице [47]. Как правило, с наибольшей эффективностью механообработка протекает при степени заполнения барабанов материалом и шарами 0,4-0,6 [110]. Однако авторы большинства публикаций чаще всего не рассматривают этот аспект, ограничиваясь лишь указанием массы шаров и (или) соотношением их к массе материала. В то же время от массы шаров и степени заполнения барабана напрямую зависит энергонапряженность аппарата, связанная с массой обрабатываемого материала через дозу (количество энергии, подведенной к обрабатываемому материалу за все время обработки). Следует отметить, что, несмотря на возможность теоретического расчета энергонапряженности планетарных мельниц (например, фирмы Fritsch по методике [110,111]), достаточно достоверные значения можно получить лишь методом тест-объекта [112], обеспечивающего точное определение эмпирических коэффициентов уравнений.

Обзор вышеприведенных работ свидетельствует о том, что механическая активация кварца может быть эффективным методом повышения его реакционной способности при взаимодействии с ОТФУ. Наибольший эффект аморфизации поверхности зерен кварца достигается при использовании планетарных мельниц и проведении процесса механической активации в воздушной среде. Интенсивность воздействия зависит от диаметра шаров, скорости вращения водила, степени заполнения барабанов шарами и материалом, соотношения массы материала к массе шаров. При этом крайне важен материал размольной garnитуры для предотвращения загрязнения обрабатываемого материала.

1.3.2 Механическая активация слоистых алюмосиликатов

Американские исследователи запатентовали способ конверсии ОТФУ в оксиды урана с участием филлосиликатов [27] – минералов, структура которых представляет собой слои из кремнекислородных тетраэдров (рис. 1.15). В состав филлосиликатов наряду с Si и Al могут входить различные ионы (K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ti^{4+}) и вода: кристаллизационная и цеолитная (удаляется без разрушения кристаллической структуры), а также конституционная (выделяется при деструкции $-OH$ связей). Ввиду переменного химического состава силикатных минералов, интервалы выделения кристаллизационной и конституционной воды часто используются как один из способов их идентификации.

Особенности минералов этого класса определяются их кремнекислородным скелетом, который представлен слоями цепочек пироксенового или волластонитового типов (рис. 1.16). Из-за слоистого типа структуры такие минералы характеризуются пластинчатым или листоватым строением, совершенной спайностью в одном направлении и низкой твердостью (1-3 по Моосу). Характерной их особенностью является сочетание в структуре двух сеток: гексагональной – из тетраэдров $[SiO_4]$ и наложенной на нее сетки октаэдров $[Al(O,OH)_6]$.

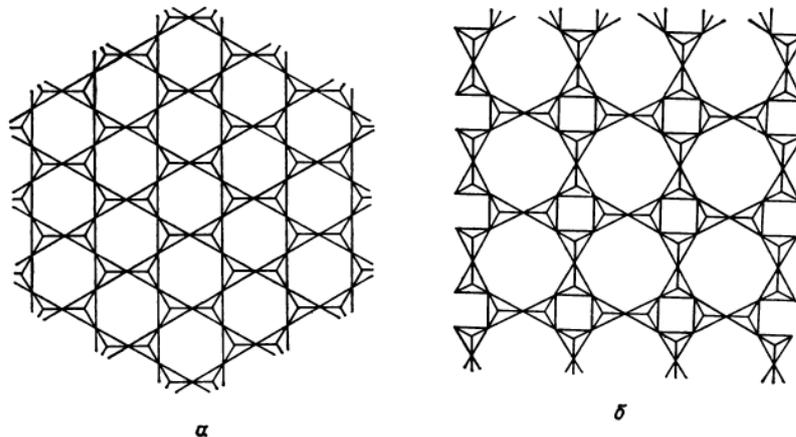


Рисунок 1.16 – Главные типы сеток из кремнекислородных тетраэдров, пироксеновой (а) и волластонитовой (б) цепочек [64]

Типичным представителем класса филлосиликатов является каолинит (каолин) – $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, имеющий основной пик выделения конституционной воды при 540-560°C, что может негативно сказаться на проведении твердофазной конверсии ОТФУ. Эффективными способами подготовки глинистых минералов с целью удаления влаги из реакционной зоны являются: предварительная термообработка и механическая активация, позволяющая снизить температурный интервал выделения влаги в сторону низких температур.

В работе [113] изучена механическая активация каолинита и ряда других филлосиликатов в лабораторной планетарной мельнице М-3 в воздушной и водной среде.

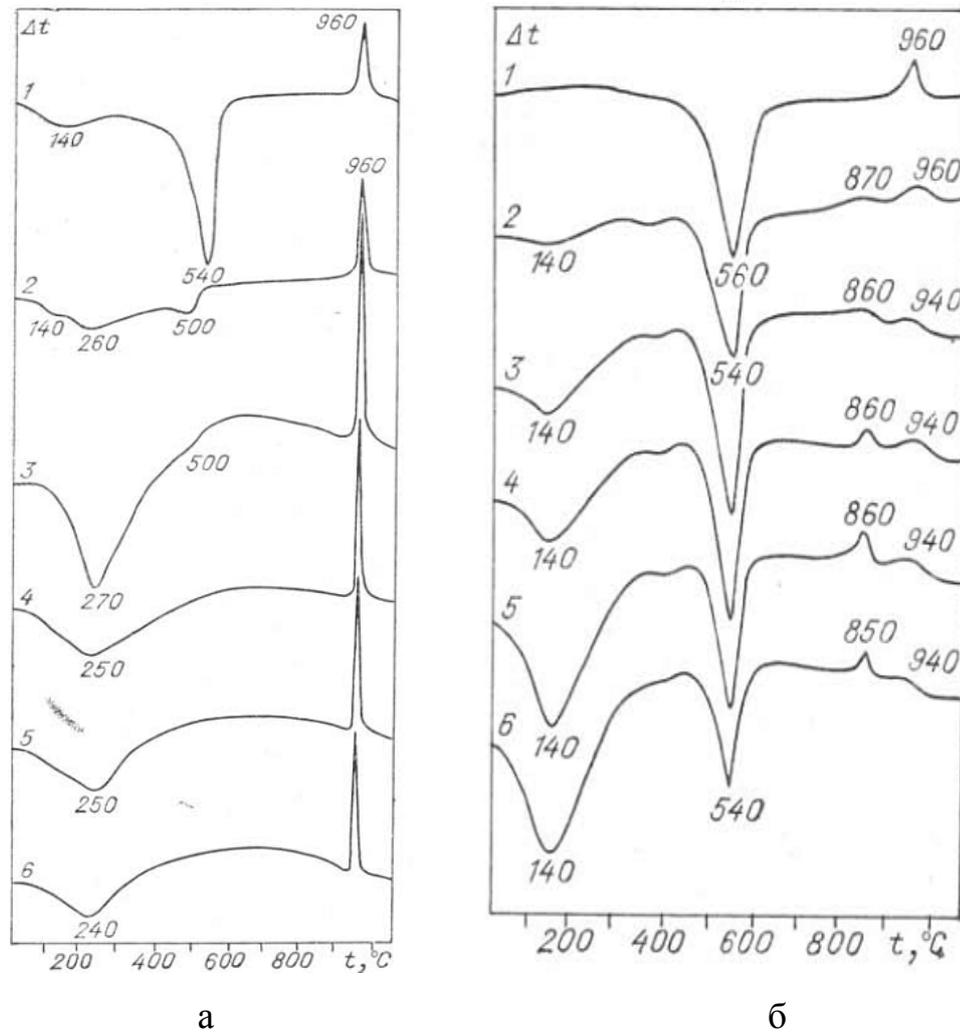
Механообработка в водной среде сопровождается незначительной аморфизацией образцов, тогда как при обработке в воздушной среде уже после 5 мин наблюдалась сильная аморфизация структур. По данным ИК-спектроскопии образцов наибольшее воздействие оказывается на октаэдрическую сетку (происходит разрыв связей Al–OH и Al–O–Si).

При активации в воздушной среде наблюдаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей молекул воды, образовавшейся в процессе рекомбинации OH-групп при разрушении структуры минерала и адсорбции паров воды на активированной поверхности частиц.

По данным ЭПР обнаруживается эффект поверхностной сорбции кислорода в форме O_2^- , интенсивность которого при активации в водной среде растет за счет увеличения удельной поверхности и сорбции кислорода из воздуха и воды, а в воздушной, наоборот, уменьшается из-за агломерации частиц.

Активация в водной среде практически не изменяет положение термоэффектов, в то время как в воздушной среде приводит к смещению пика выделения конституционной воды (540°C) в низкотемпературную область (рис. 1.17).

Высокотемпературные эффекты на кривых ДТА образцов, активированных в водной среде, относятся к кристаллизации α - Al_2O_3 (860°C) и γ - Al_2O_3 (940°C), а в воздушной среде при 960°C – к кристаллизации муллита [113-115].



$t_{\text{MA}} = 1, 5, 10, 15, 20, 30$ мин – кривые 1-6 соответственно

Рисунок 1.17 – Влияние времени механообработки каолинита в воздушной (а) и водной (б) средах на положение термоэффектов [98]

В [49] отмечается, что наибольшая скорость аморфизации каолинита достигается при механической активации его в планетарной мельнице (воздушная среда). Схожие закономерности наблюдались при механической активации и таких слоистых силикатов, как монтмориллонит, лепидолит, хлорит и т.д., в аппаратах других типов [47,49,108,115,116]. Причем для всех филлосиликатов отмечается более быстрое разрушение октаэдрических слоев, чем тетраэдрических [49,115,116].

Обзор литературы позволяет заключить, что механическая активация филлосиликатов в планетарной мельнице в воздушной среде может быть эффективным методом выделения из них влаги (кристаллизационной и

конституционной) и повышения их реакционной способности при взаимодействии с ОТФУ за счет значительной деструкции алюмо- и кремнекислородных сеток.

1.4 Фазовые равновесия в системе UF_4 – фториды щелочных элементов

Интенсифицирующее действие «стимулирующей» добавки (NaF) к кварцу перед его механической активацией на твердофазную конверсию ОТФУ в оксиды может быть связано не только с повышением доли метастабильного β -кристобалита, но и с ее структурными изменениями в процессе механической активации [106] и возможным взаимодействием ее с тетрафторидом урана. Так, например, в работе [117] при изучении реакции карбоната кальция с кремнеземом в присутствии минерализаторов (NaF, NaCl, сульфатов и карбонатов натрия и калия) было установлено образование двойных солей щелочных и щелочноземельных карбонатов $R_2Ca(CO_3)_2$ и сульфатсодержащих комплексов ниже температуры плавления и диссоциации реагентов.

В связи с этим нами была проанализирована литература, связанная с системами фторид урана – фторид щелочного элемента. Оказалось, что большая часть данных получена более полувека назад, и информация практически не дополнялась. Исключением является цикл работ, связанных с топливом для реакторов на расплавах солей, посвященных термодинамическим расчетам солевых систем. В частности, в работе [118] на примере системы $LiF-NaF-BeF_2-ThF_4-UF_4$ обобщены термодинамические параметры как индивидуальных фторидов, так и всего спектра соединений, образующихся в этих системах. Несмотря на большую практическую значимость этой информации, данные, представленные в работе [118], могут быть использованы лишь в качестве справочных при проведении термодинамических расчетов.

Представляется нецелесообразным также детально анализировать работы, посвященные уточнению структур фтороуранатов с помощью более современной

аппаратуры, ввиду отражения их результатов в базе данных PDF-2 (The Powder Diffraction File), выпускаемой ICDD (Intern. Center for Diffraction Data), использованной нами при расшифровке результатов РФА.

Результаты работ [119,120], посвященных составлению фазовых диаграмм в системе фторид щелочного элемента – тетрафторид урана, получены с использованием РФА, термического анализа на образцах массой ~50 г и визуального осмотра продуктов охлаждения расплавов.

В системе LiF – UF₄ (рис. 1.18) установлено наличие только инконгруэнтно плавящихся соединений со следующими составами перитектики и температурами плавления: 4LiF·UF₄ (500°C); 7LiF·6UF₄ (610°C); LiF·4UF₄ (775°C). Единственная эвтектика при 490°C соответствует 27 % мол. UF₄. Соединение 4LiF·UF₄ стабильно до 470°C, в то время как 3LiF·UF₄ метастабильно.

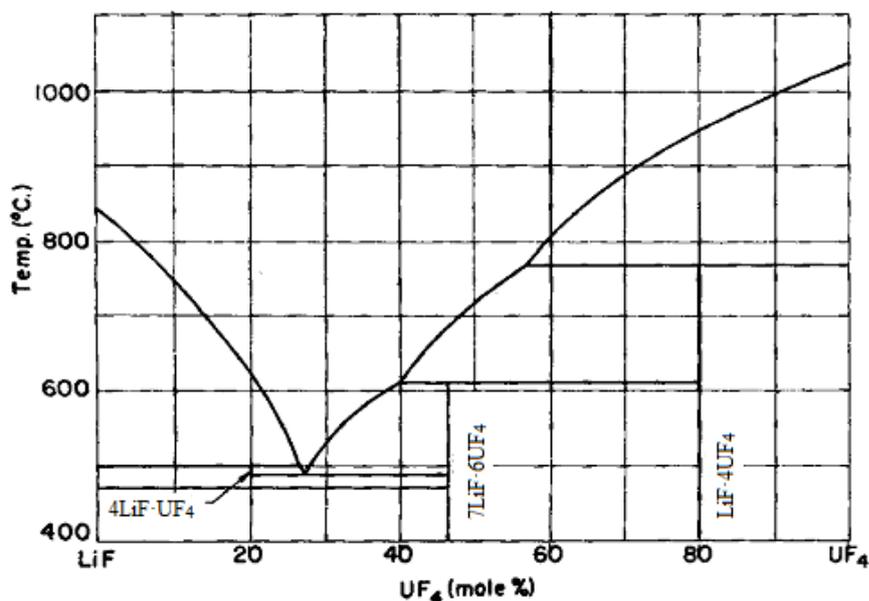


Рисунок 1.18 – Фазовая диаграмма системы LiF – UF₄ [119]

В системе NaF – UF₄ обнаружено 5 соединений (рис. 1.19). Конгруэнтно плавятся следующие из них: 3NaF·UF₄ (629°C) и 7NaF·6UF₄ (718°C). Перитектики образуются при 648°C для 2NaF·UF₄ и при 673°C для 5NaF·3UF₄. Эвтектики образуются при 618°C (21,5 % мол. UF₄), 623°C (28 % мол. UF₄) и при 680°C (56 % мол. UF₄).

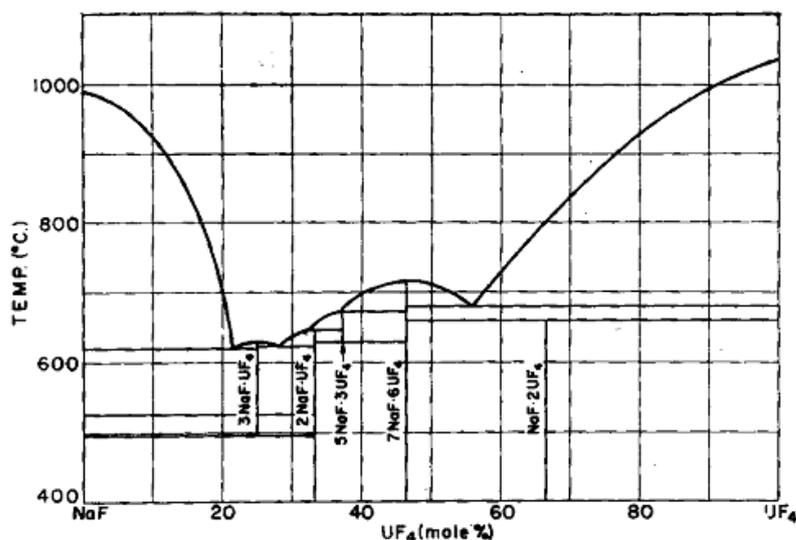


Рисунок 1.19 – Фазовая диаграмма системы NaF – UF₄ [119]

В системе KF–UF₄ (рис. 1.20) были идентифицированы 4 соединения. Два из них – 3KF·UF₄ и 7KF·6UF₄ – плавятся конгруэнтно при температурах 957°C и 789°C соответственно. Соединение 2KF·UF₄ плавится инконгруэнтно с образованием 3KF·UF₄ (755°C). Соединение KF·2UF₄ плавится инконгруэнтно при 765°C с выделением UF₄. В системе найдено три эвтектики: 735°C (15 % мол. UF₄); 740°C (38,5 % мол. UF₄) и 735°C (54,5 % мол. UF₄).

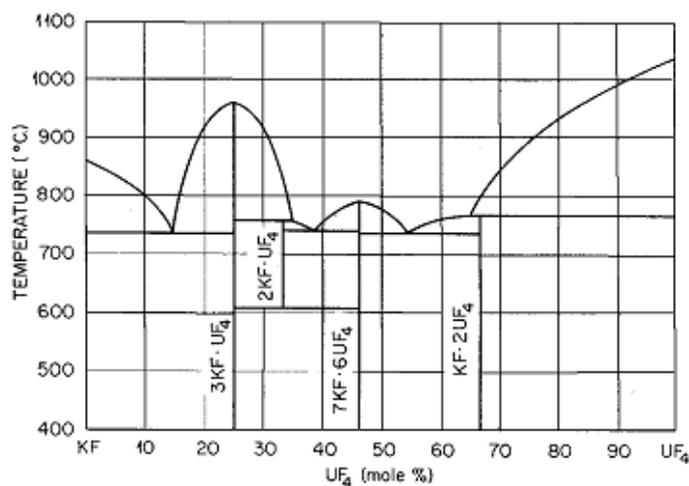


Рисунок 1.20 – Фазовая диаграмма системы KF-UF₄ [120]

Анализ фазовых диаграмм в системах фторид щелочного элемента – тетрафторид урана свидетельствует о том, что при температурах конверсии

ОТФУ в оксиды урана в системе ОТФУ – механоактивированный в присутствии стимулирующей добавки кварц могут образовываться фтороуранаты щелочных элементов.

Таким образом, обзор литературы по конверсии ОТФУ в оксиды урана свидетельствует о перспективности твердофазных методов с участием неорганических кислородсодержащих соединений. Механическая активация кислородсодержащего компонента(ов) реакционной смеси (кремнезема и филлосиликатов) может быть эффективным методом повышения его (их) реакционной способности. Наиболее эффективные для механической активации кварца и филлосиликатов аппараты – планетарные мельницы. Интенсивность воздействия которых на материал зависит от целого ряда факторов: скорости вращения водила (планетарного диска), среды активации (предпочтительно – воздушная), диаметра шаров, степени заполнения барабанов шарами и материалом, соотношения массы материала к массе шаров, длительности механообработки. При этом крайне важен материал размольной гарнитуры.

При механообработке кварца в присутствии добавки щелочного элемента может протекать механическая активация частиц последнего. Например, механоактивация NaF приводит к образованию вещества с отличными от исходного термодинамическими свойствами [106].

Анализ фазовых диаграмм в системах фторид щелочного элемента – тетрафторид урана свидетельствует о том, что при температурах проведения конверсии ОТФУ в оксиды урана добавка соединения щелочного элемента, присутствующая в системе, может не только повышать долю метастабильного β -кристобалита за счет механостимулированного перехода α -кварца, но и взаимодействовать с тетрафторидом урана с образованием комплексных соединений U(IV) – фтороуранатов.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и реактивы

В работе использовали следующие вещества и реактивы:

- ОТФУ, полученный на Кирово-Чепецком химическом комбинате восстановлением ОГФУ перхлорэтиленом;
- ОТФУ, полученный в ОАО «ВНИИХТ» восстановлением ОГФУ водородом во фтороводородном пламени на установке «Минимодуль» [11];
- кварцевый концентрат Раменского ГОКа, ГОСТ 22551-77, марка ВС-030-В;
- литий фтористый LiF, «чда», ТУ 6-09-3229-74;
- натрий фтористый NaF, «чда», ГОСТ 4463-66;
- рубидий фтористый RbF, «хч», ТУ 6-09-04-229-83;
- цезий фтористый CsF, «хч», ТУ 6-09-214-78;
- кальций фтористый CaF₂, «ч», ГОСТ 7167-68;
- алюминий фтористый AlF₃, «ч», ТУ 6-09-1122-84;
- литий углекислый Li₂CO₃, «хч», ТУ 6-09-3728-83;
- натрий углекислый Na₂CO₃, «чда», ГОСТ 5100-85;
- калий углекислый K₂CO₃, «осч», ТУ 6-09-588-75;
- литий хлористый LiCl, «чда» ТУ 2-477-11;
- натрий хлористый NaCl, «хч», ГОСТ 4233-77;
- калий хлористый KCl, «чда» ГОСТ 4234-77;
- натрий сернокислый Na₂SO₄, «хч», ГОСТ 4166-76;
- каолинит Еленинского месторождения, марки КЕ–2 (Россия), ТУ 5729–070–00284530–96;
- бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан), ГОСТ 28177–89;
- бентонит Зырянского месторождения (Россия), ТУ 39–0147001–105–93;

- бентонит Таганского месторождения (Казахстан), ГОСТ 28177–89.

2.2 Методы анализа исходных веществ и продуктов конверсии

Химический анализ исходных компонентов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (спектроанализаторы SPECTRO CYROS VISION, NexION 300D и iCAP-Qc).

Пробоподготовка образцов тетрафторида урана включала растворение его в смеси HNO_3 с H_2O_2 , образцов кремнезема и филлосиликатов – растворение в смеси HNO_3 с HF . Разложение проб проводили в автоклаве (стакан и крышка футерованы тефлоном). Исходные кислоты (HNO_3 , HF), используемые для подготовки образцов к измерениям, имели следующую квалификацию:

- кислота азотная, особой чистоты, ГОСТ 11125-78;
- кислота фтороводородная, особой чистоты, ТУ 6-09-3401-88.

Растворы готовили с использованием бидистиллированной воды, ГОСТ 6709-72.

Результаты химического анализа двух образцов ОТФУ представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Химический состав проб ОТФУ, восстановленного из ОГФУ перхлорэтиленом

Элемент	Содержание, %		Элемент	Содержание, %	
	№1	№2		№1	№2
B	$<3,14 \cdot 10^{-6}$	$<3,05 \cdot 10^{-6}$	K	$<9,44 \cdot 10^{-5}$	$<9,19 \cdot 10^{-5}$
Al	$<2,09 \cdot 10^{-5}$	$<2,04 \cdot 10^{-5}$	Mg	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$
Na	$<2,16 \cdot 10^{-6}$	$<2,11 \cdot 10^{-6}$	Ca	$<2,25 \cdot 10^{-5}$	$<2,19 \cdot 10^{-5}$
Zn	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$<1,3 \cdot 10^{-6}$	Cr	$2 \cdot 10^{-4}$	$<1,11 \cdot 10^{-6}$
Si	$<6,05 \cdot 10^{-4}$	$<5,89 \cdot 10^{-4}$	Mn	$4,27 \cdot 10^{-5}$	$<2,42 \cdot 10^{-7}$
P	$<1,96 \cdot 10^{-4}$	$<1,96 \cdot 10^{-4}$	Fe	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$<1,79 \cdot 10^{-5}$
Sn	$2 \cdot 10^{-4}$	$<1,6 \cdot 10^{-6}$	Co	$<9,54 \cdot 10^{-8}$	$<9,29 \cdot 10^{-8}$
Ti	$2 \cdot 10^{-4}$	$<8,98 \cdot 10^{-7}$	Ni	$<1,56 \cdot 10^{-5}$	$<1,56 \cdot 10^{-5}$
V	$<4,6 \cdot 10^{-8}$	$<4,47 \cdot 10^{-8}$	Cu	0,00145	$<1,36 \cdot 10^{-6}$

Таблица 2.2 – Химический состав проб ОТФУ, восстановленного из ОГФУ во фтороводородном пламени

Элемент	Содержание, %		Элемент	Содержание, %	
	№1	№2		№1	№2
B	$<3,06 \cdot 10^{-6}$	$<3,05 \cdot 10^{-6}$	K	$<9,19 \cdot 10^{-5}$	$<9,19 \cdot 10^{-5}$
Al	$<2,04 \cdot 10^{-5}$	$<2,04 \cdot 10^{-5}$	Mg	$3,55 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$
Na	$<2,11 \cdot 10^{-6}$	$<2,11 \cdot 10^{-6}$	Ca	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$
Zn	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	Cr	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$
Si	$<5,9 \cdot 10^{-4}$	$<5,89 \cdot 10^{-4}$	Mn	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
P	$<1,96 \cdot 10^{-4}$	$<2,01 \cdot 10^{-4}$	Sr	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,94 \cdot 10^{-5}$
Zr	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Fe	$<1,79 \cdot 10^{-5}$	$4,64 \cdot 10^{-2}$
Sn	$1 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	Co	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ti	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	Ni	$<1,56 \cdot 10^{-5}$	$5,58 \cdot 10^{-2}$
V	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Cu	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$6,65 \cdot 10^{-3}$

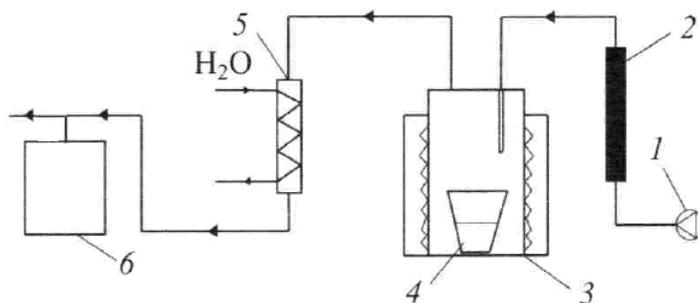
Изотопный состав ОТФУ устанавливали с помощью:

- установки спектрометрической МКС-01А (Мультирад-АС). Блок детектирования α -излучения с цифровым выходом.
- установки спектрометрической МКС-01А (Мультирад). Блок детектирования β -излучения БДКА-70-01А № 167 с цифровым выходом. Блок детектирования γ -излучения БДИВ-70-01А № 182 с цифровым выходом.

2.3 Методика проведения экспериментов по твердофазной конверсии обедненного тетрафторида урана в оксиды

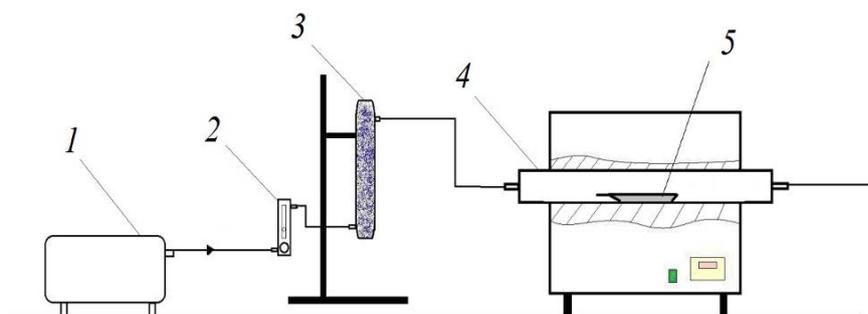
После гомогенизации стехиометрической смеси примерно 1 г помещали в тигель или лодочку, сушили в вакуумном сушильном шкафу DZF-6020 Labtex при 100-250°C в течение 30 мин, охлаждали в эксикаторе и помещали в установку.

Твердофазную конверсию проводили в контролируемой среде в установках, схемы которых представлены на рисунках 2.1 и 2.2.



- 1 – источник газовой среды (компрессор/баллон), 2 – колонка с силикагелем,
3 – электрообогреваемый реактор, 4 – тигель с реагирующей смесью,
5 – холодильник, 6 – масспектрометр

Рисунок 2.1 – Установка для проведения твердофазной конверсии (тигель)



- 1 – компрессор, 2 – ротаметр, 3 – колонка с силикагелем, 4 – трубчатая печь,
5 – лодочка

Рисунок 2.2 – Установка для проведения твердофазной конверсии (лодочка)

Расход газа для продувки на основании работ [37-40] выбран равным 1 л/мин. Продувочный газ пропускали через заполненную индикаторным силикагелем колонку, что позволяло снизить содержание влаги до ~23 ppm (в ~1000 раз для воздуха и 5-10 раз для азота). Газообразные продукты реакции перед сбросом в вентиляцию пропускали через химический поглотитель известковый (на рисунках не обозначен). После выдержки при заданной температуре лодочку (тигель) охлаждали в лабораторной установке с контролируемой средой до 150-200°C и помещали в эксикатор.

Изучение кинетических закономерностей процесса конверсии проводили в установке, представленной на рис. 2.2, но, в отличие от приведенной выше процедуры, лодочки вносили в высокотемпературную зону трубчатой печи, а после выдержки сразу извлекали и помещали в эксикатор.

Эффективность взаимодействия ОТФУ с кремнеземом (степень конверсии) оценивали по убыли массы смеси:

$$\alpha = \frac{\Delta m_n}{\Delta m_m} \cdot 100\% \quad (2.1),$$

где Δm_n – практическая убыль массы смеси, г; Δm_m – теоретическая убыль массы смеси, г по уравнению соответствующей химической реакции (2.2 или 2.3 в зависимости от среды проведения процесса) с учетом всех потерь при нагревании.



2.4 Аппараты для проведения механической активации и гомогенизации смеси

На основании литературных данных для механоактивации кварца и каолинита были выбраны планетарные мельницы фирмы Fritsch: Pulverisette–5 (P–5) и Pulverisette–7 (P–7), основные характеристики которых представлены в таблице 2.3.

Перед механообработкой кварц предварительно высушивали при температуре 150-250°C в вакуумном сушильном шкафу DZF-6020 Labtex в течение 40-60 мин для удаления остатков сорбированной влаги.

В качестве мелющих тел при механообработке в P–5 использовали барабаны и шары диаметром 10 и 15 мм из ЧСДЦ. Соотношение массы шаров к массе материала ($m_{\text{ш}}:m_{\text{м}}$) составляло 20:1, степень заполнения барабанов шарами и материалом – 0,45; длительность механообработки варьировали от 1 до 90 мин.

Для проведения механической активации в Р-5 была выбрана максимальная скорость вращения планетарного диска 400 об/мин (~22 g).

Таблица 2.3 – Основные характеристики Pulverisette-5 и Pulverisette-7

Характеристики мельниц	Р-5	Р-7
Количество барабанов	2	2
Вместимость размольного стакана, мл	500	80
Эффективный диаметр планетарного диска, мм	250	140
Максимальное центробежное ускорение мелющих тел, g ($g = 9,8 \text{ м/с}^2$)	22	95
Мощность вала двигателя, кВт	1,5	0,94

При механообработке в мельнице Р-7 материалом размольной гарнитуры и шаров (5 и 10 мм) служил карбид вольфрама. Механическую активацию проводили при соотношении $m_{ш}:m_{м} = 20:1$, массу шаров варьировали в интервале 100-300 г, длительность механообработки – в интервале от 1 до 90 мин. Скорость вращения планетарного диска в Р-7 была подобрана для обеспечения одинаковых условий механической активации кварца.

Стехиометрическую смесь компонентов (приготовленную с учетом примесей) перед твердофазной конверсией гомогенизировали в течение 10 с в вибрационной мельнице MM400, Retsch, GmbH в стальном барабане с использованием одного шара диаметром 15 мм (основные характеристики приведены в табл. 2.4).

Таблица 2.4 – Основные характеристики вибрационной MM400

Количество барабанов	2
Вместимость размольного стакана, мл	50
Принцип измельчения	удар, трение
Частота вибрации	3 - 30 Гц
Материал размольной гарнитуры	закаленная сталь, ZrO_2

Механическую активацию каолинита проводили в Р-5 в воздушной среде в условиях, оптимальных для кварца (шары диаметром 10 мм из ЧСДЦ, степень заполнения барабанов шарами и материалом – 0,45, $m_{ш}:m_{м} = 20:1$, ~22 g).

2.5 Физические и физико-химические методы исследования образцов

2.5.1 Гранулометрический анализ

Гранулометрический состав исходных веществ и продуктов взаимодействия устанавливали с помощью лазерного дифракционного микроанализатора Analysette–22 «Economy», Fritsch, GmbH (0,1-600 мкм). Принцип работы прибора основан на определении размера частиц с помощью дифракции лазерного луча на частицах суспензии, помещенной в измерительную ячейку. Угол дифракции обратно пропорционален размеру частиц, а интенсивность луча – их содержанию. Все вычисления производятся компьютерной программой, результат – распределение частиц по размерам выдается в виде графиков и таблиц. Прибор имеет встроенный излучатель ультразвука с мощностью ультразвука 150 Ватт. Длительность ультразвуковой обработки не превышала 5 минут.

2.5.2 Определение плотности

Насыпную плотность порошков и насыпную плотность с утряской определяли при помощи анализатора AUTOTAP Quantochrome. Порошки помещали в мерные цилиндры и измеряли занимаемый ими объем до и после уплотнения (1000 встряхиваний). Истинные значения рассчитывали как среднее от 5 измерений.

Пикнометрическую плотность определяли при помощи автоматического гелиевого пикнометра ULTRAPYC 1200e Quantochrome (гелий марки 5.0, чистота 99,999%). Определение истинного объема в пикнометре основано на законах Архимеда и Бойля-Мариотта, расчет плотности производится автоматически.

2.5.3 Определение удельной поверхности

Измерение удельной площади поверхности образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции газа на установке Quadrasorb SI/Kr при температуре жидкого азота (77,35 К); адсорбатом служил азот марки 5.0 (чистота 99,999%). Для калибровки объема измерительных ячеек использовали гелий марки 6.0 (99,9999%). Значение удельной поверхности рассчитывается автоматически методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0,05 до 0,30.

2.5.4 Рентгенофазовый анализ

Для установления фазового состава образцов использовали рентгеновский дифрактометр D2 PHASER (Bruker AXS) ($\text{CuK}\alpha$).

Обработку дифрактограмм, содержания кристаллических фаз, определение степени кристалличности кварца, размера кристаллитов и величин микродеформации проводили с использованием программного обеспечения DIFFRAC.SUITE и DIFFRAC.TOPAS 4.2.

Степень кристалличности – это величина, характеризующая массовую долю кристаллической фазы в исследованном образце и рассчитываемая по уравнению:

$$\text{Степень кристалличности} = 100 \cdot S_{\text{крист}} / (S_{\text{крист}} + S_{\text{аморфн}}) \quad (2.4),$$

где $S_{\text{крист}}$ – сумма площадей фаз, отмеченных как кристаллические;

$S_{\text{аморфн}}$ – сумма площадей фаз, не отмеченных как кристаллические.

2.5.5 Электронная микроскопия

Морфологию образцов изучали с использованием электронного микроскопа Vega 3 LMU (Tescan) с системой энергодисперсионного микроанализа X-Max-50(Oxford instruments). Подготовка образцов включала их закрепление на проводящем углеродном скотче и напылении углерода или золота.

2.5.6 Дифференциальный термический анализ

Дифференциально-термический анализ выполняли на приборе EXSTAR TG/DTA 7300 (SII). Образцы нагревали в платиновых тиглях с постоянной скоростью 25°C/мин. Продувку печного пространства для отвода выделяющихся в процессе нагревания газов проводили осушенным воздухом или гелием марки 4.5, пропущенных через колонку с силикагелем. Скорость продувки воздуха и гелия составляла 50 мл/мин. Состав газообразных продуктов реакции устанавливали при помощи газоанализирующей системы ThermoStar (Pfeiffer Vacuum) (диапазон измерения 1-300 а.е.м.) на базе квадрупольного масс-спектрометра. Схема проведения ДТА/ТГ–МС анализа представлена на рис. 2.3.

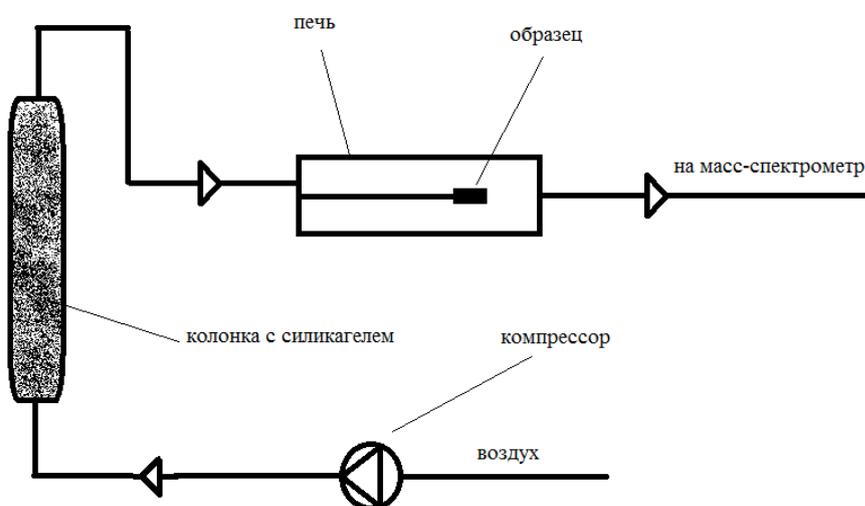


Рисунок 2.3 – Схема проведения ДТА/ТГ–МС анализа

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3. ТВЕРДОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА С УЧАСТИЕМ КВАРЦА, АКТИВИРОВАННОГО В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

3.1 Характеристики исходных компонентов

3.1.1 Обедненный тетрафторид урана различного происхождения

В экспериментах использовали разные по происхождению образцы ОТФУ: полученный в промышленном масштабе на Кирово-Чепецком химическом комбинате восстановлением ОГФУ перхлорэтиленом и содержащий 0,12% ^{235}U , (обозначен как ОТФУ1) и ОТФУ, полученный в АО «ВНИИХТ» на установке «Минимодуль» [10], – путем восстановления ОГФУ во фтороводородном пламени, содержащий 0,36% ^{235}U (обозначен как ОТФУ2).

ОТФУ1. По данным электронной микроскопии (рис. 3.1) он представляет собой сильно агрегированный материал зеленого цвета, агрегаты которого размером 5-20 мкм состоят из пластинчатых кристаллов гексагональной формы длиной до 5 мкм и толщиной до 2 мкм.

В таблице 3.1 представлены плотность и удельная площадь поверхности образца ОТФУ1.

По данным лазерной гранулометрии (рис 3.2) средний размер агрегатов ОТФУ1 составляет 7,0 мкм.

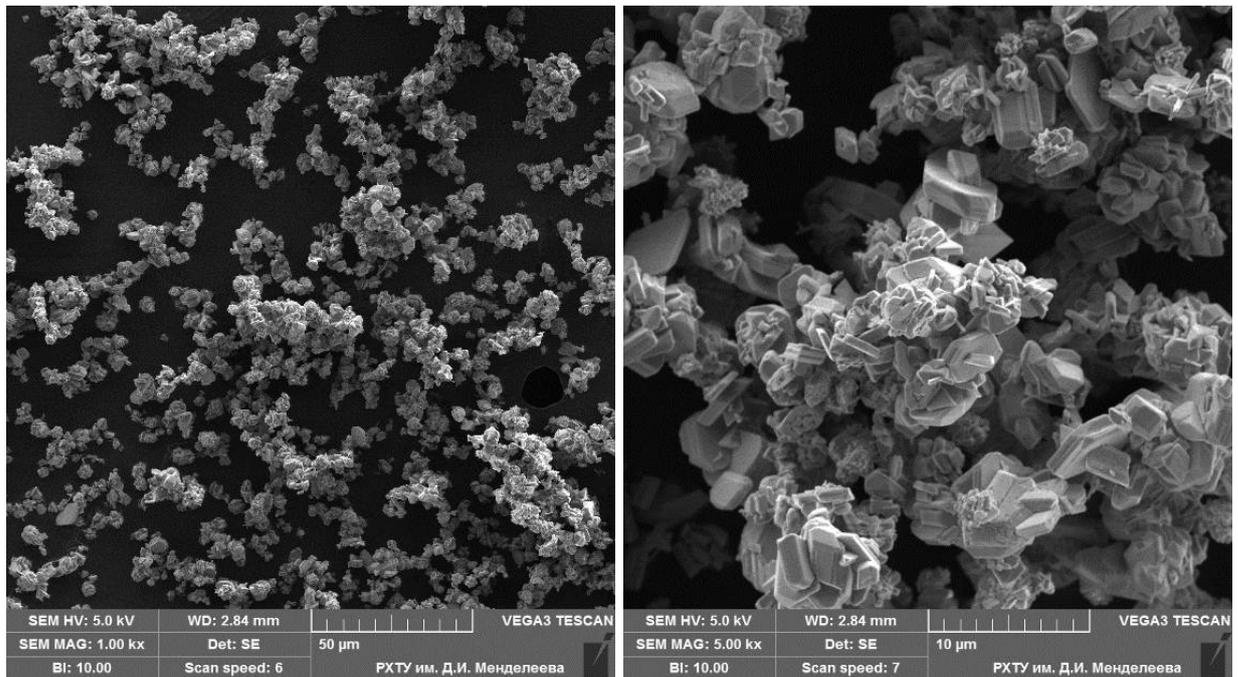


Рисунок 3.1 – Микрофотографии ОТФУ1

Таблица 3.1 – Плотность и удельная площадь поверхности ОТФУ1

Плотность, г/см ³	насыпная	с утряской	пикнометрическая
		0,83	1,52
Удельная площадь поверхности, м ² /г	0,8		

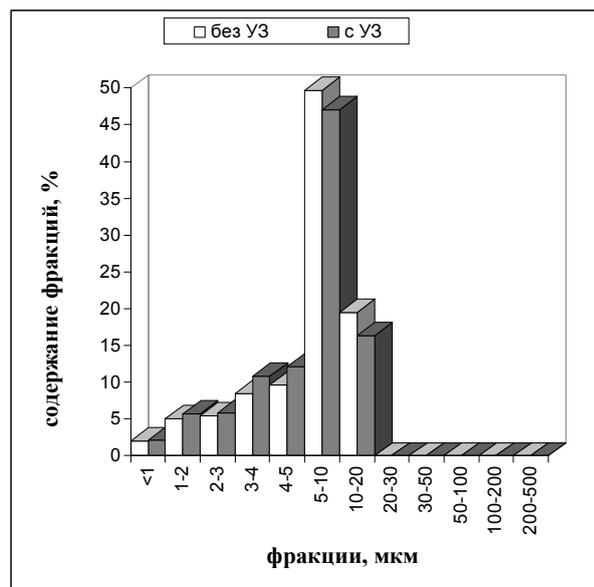


Рисунок 3.2 – Гранулометрический состав ОТФУ1

По данным РФА (рис. 3.3) ОТФУ1 является монофазным материалом: содержит только фазу $m\text{-UF}_4$ (JCPDS, № 32-1401).

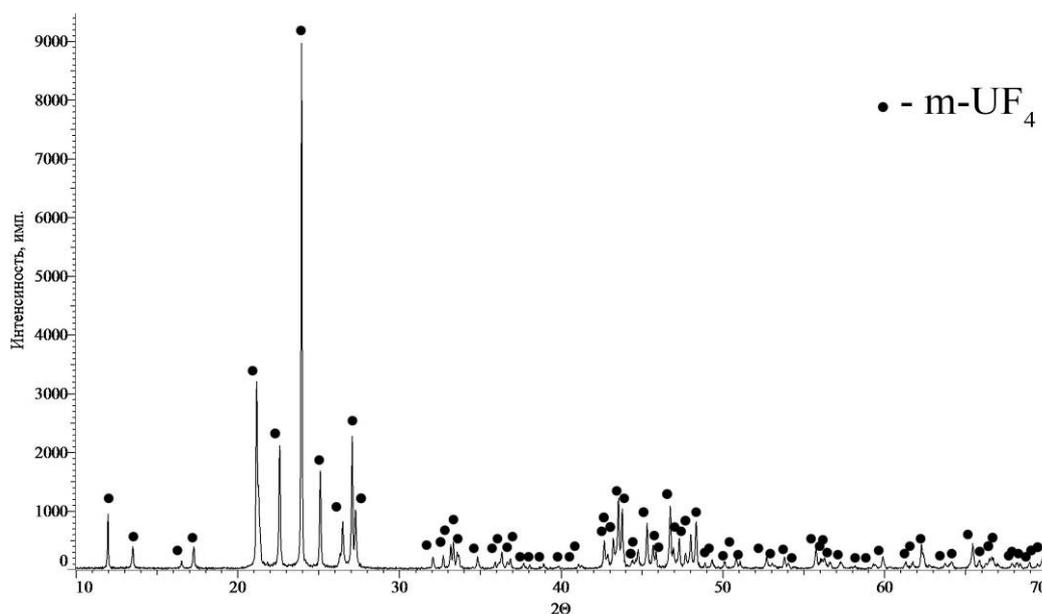


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма ОТФУ1

ОТФУ1 является ядерно-чистым материалом (результаты ICP-MS приведены в Методической части работы): содержание РЗЭ и других «нейтронных ядов» в нем не превышает $3 \cdot 10^{-6}\%$ (по каждому элементу), суммарное содержание примесей – не выше $5 \cdot 10^{-3}\%$.

ОТФУ2. Этот материал представлял собой зеленый мелкодисперсный порошок, который содержал инородные включения размером до 5 мм, предположительно, конструкционного материала установки. Типичный фрагмент включения, облепленного частицами ОТФУ2 (оптическая микроскопия), представлен на рис. 3.4.

Результаты ситового анализа пробы ОТФУ2 (~ 21 г) свидетельствуют о том, что содержание крупных металлических включений в ней составляет ~ 2,3% (таблица 3.2).



Рисунок 3.4 – Микрофотография инородного включения, облепленного частицами ОТФУ2

Таблица 3.2 – Результаты ситового анализа ОТФУ2

Фракция	m, г	%
Крупные металлические включения +500 мкм	0,492	2,32
Жесткие агрегаты и мелкие металлические включения +125 мкм	2,553	12,02
ОТФУ –125 мкм	18,193	85,66

В экспериментах использовали фракцию –125 мкм, в которой отсутствовали примеси конструкционного материала (рис. 3.5).

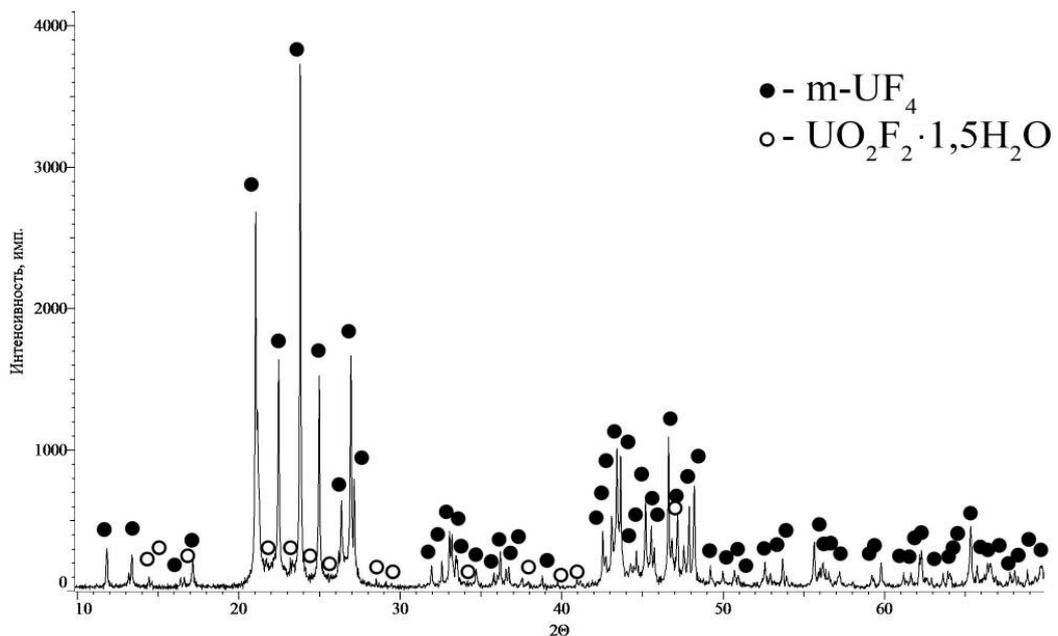


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма ОТФУ2 (фракция -125 мкм)

В отличие от ОТФУ1, ОТФУ2 помимо основной фазы – $m\text{-UF}_4$ (JCPDS, № 32-1401), содержал примерно 3% фазы полуторагидрата фторида уранила $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS, № 24-1151), предположительно, вследствие присутствия влаги в реакционной зоне [22].

По данным электронной микроскопии ОТФУ2, как и ОГФУ1, представляет собой сильно агрегированный материал, но с совершенно иной морфологией: агрегаты состоят преимущественно из сферических частиц размером от 0,2 мкм до 5 мкм (рис. 3.6). В образцах присутствовали также пластинчатые кристаллы длиной до 20 мкм и толщиной до 5 мкм. Фаза полуторагидрата фторида уранила представлена характерными крупными кристаллами длиной до 200 мкм и толщиной 50 мкм (рис. 3.7).

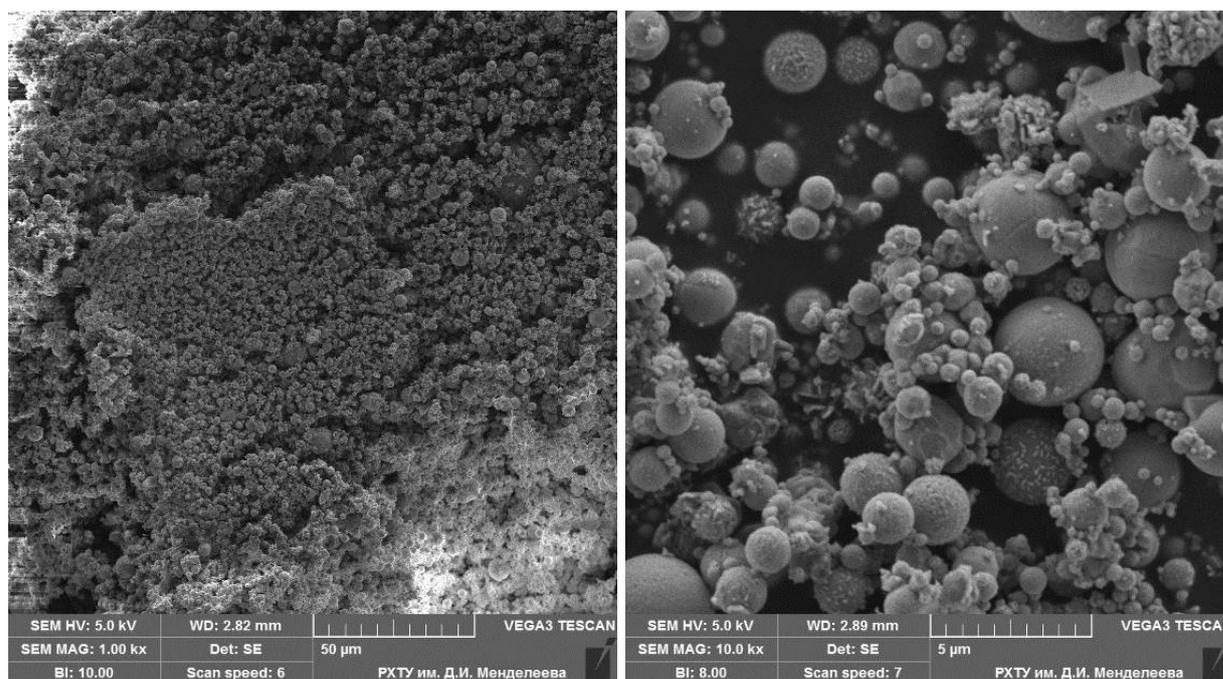


Рисунок 3.6 – Микрофотографии образца ОТФУ2

Данные лазерной гранулометрии (рис. 3.8) подтверждают результаты электронной микроскопии: ОТФУ2, несмотря на небольшой средний размер частиц (2,0 мкм), содержит прочные агрегаты, не разрушаемые при УЗ-обработке в течение 5 мин.

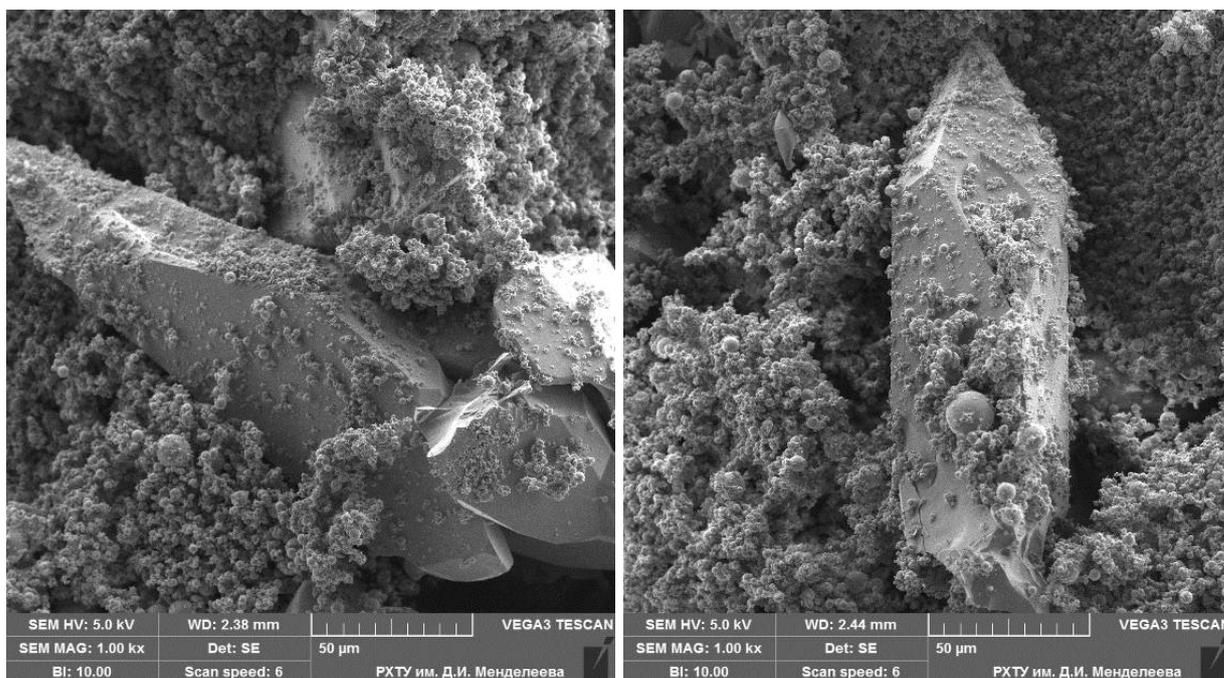


Рисунок 3.7 – Микрофотографии фрагментов фазы фторида уранила в ОТФУ2

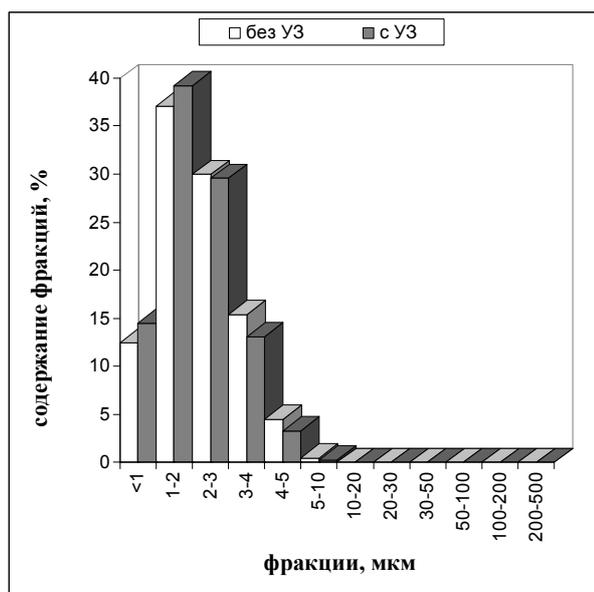


Рисунок 3.8 – Гранулометрический состав ОТФУ2

Информация о плотности и удельной площади поверхности ОТФУ2 представлена в таблице 3.3.

Сопоставление данных таблиц 3.1 и 3.3 показывает, что насыпная плотность ОТФУ2 и его удельная площадь поверхности примерно в 1,6 выше аналогичных характеристик ОТФУ1.

Таблица 3.3 – Плотность и удельная площадь поверхности ОТФУ2

Плотность, г/см ³	насыпная	с утряской	пикнометрическая
		1,34	2,02
Удельная площадь поверхности, м ² /г	1,3		

Результаты химического анализа проб ОТФУ2 представлены в Методической части работы. Содержание «нейтронных ядов» в ОТФУ2 не превышало $3 \cdot 10^{-6}\%$ (по каждому элементу), в то же время содержание ряда примесей, в частности, Ni, Fe, Cr, Sn, Cu, Zn, Mg, Mn находилось на уровне 10^{-3} - $10^{-2}\%$. Существенные различия в содержании Fe и Ni в двух пробах ОТФУ2 обусловлены, по-видимому, присутствием включений конструкционного материала.

3.1.2 Кварцевый концентрат (кварц)

По результатам масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой исходный кварцевый концентрат содержит сравнительно небольшое количество примесей (% масс.): Al – 0,11; Fe – 0,072; Mg – 0,0071; K – 0,0036; Ti – 0,026; Mn – 0,0022.

По данным электронной микроскопии кварцевый концентрат представляет собой достаточно крупные (до 500 мкм) зерна овальной формы с большим количеством сколов, трещин (рис. 3.9).

По данным лазерной гранулометрии средний размер (d_{50}) зерен кварцевого концентрата составляет 190 мкм (рис. 3.10).

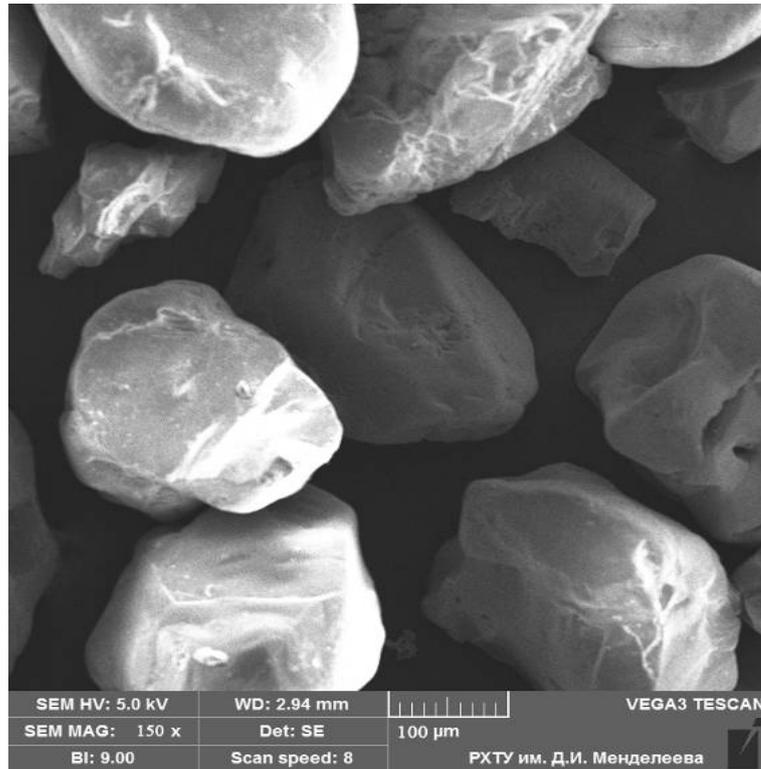


Рисунок 3.9 – Микрофотография кварцевого концентрата

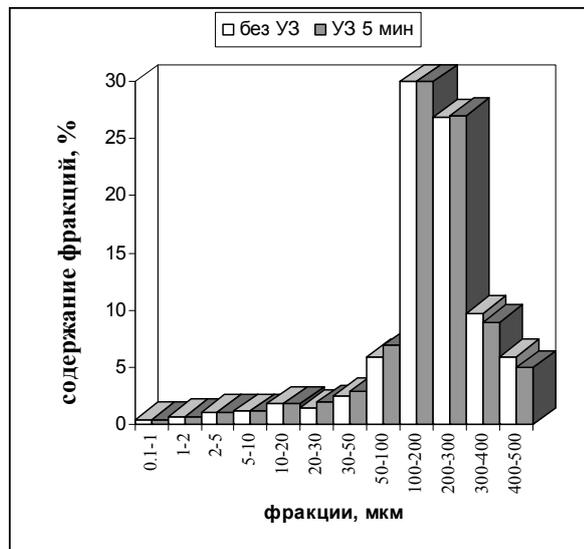


Рисунок 3.10 – Гранулометрический состав кварцевого концентрата

Все рефлексы на дифрактограмме кварцевого концентрата (рис. 3.11) принадлежат низкотемпературной модификации кварца – α -кварцу (JCPDS, № 85-1054).

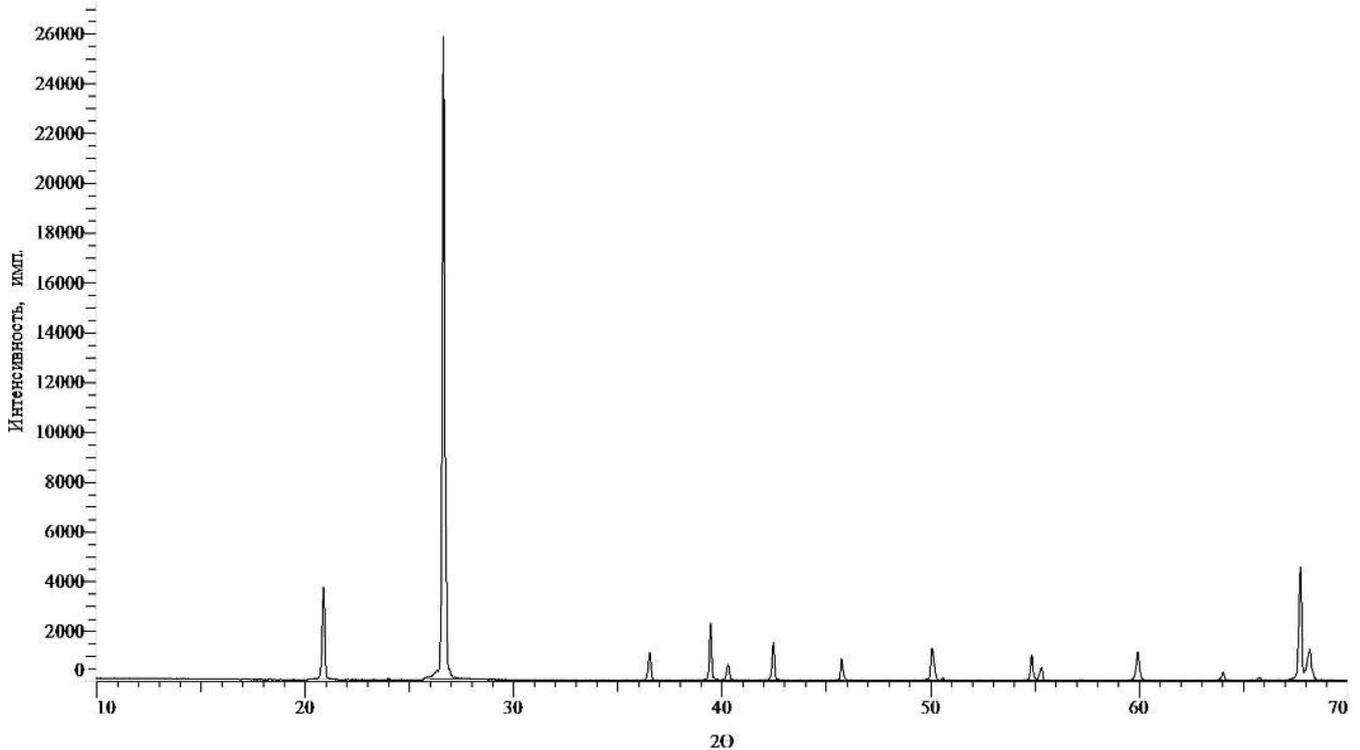


Рисунок 3.11 – Дифрактограмма кварцевого концентрата

Удельная площадь поверхности частиц крупнокристаллического кварца не превышала $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Результаты измерения плотности кварцевого концентрата приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Плотность кварцевого концентрата

Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Кварцевый концентрат
насыпная	1,50
насыпная с утряской	1,62
пикнометрическая	2,67

На дериватограмме кварца присутствуют два эффекта (рис. 3.12): небольшой протяженный экзоэффект при $228\text{-}354^\circ\text{C}$, обусловленный выделением сорбированного углекислого газа и узкий эндоэффект при $361\text{-}391^\circ\text{C}$ с выраженным экстремумом при 573°C ($\alpha \rightarrow \beta$ превращение в кварце). Потери при прокаливании (1000°C) составляют $0,2\%$.

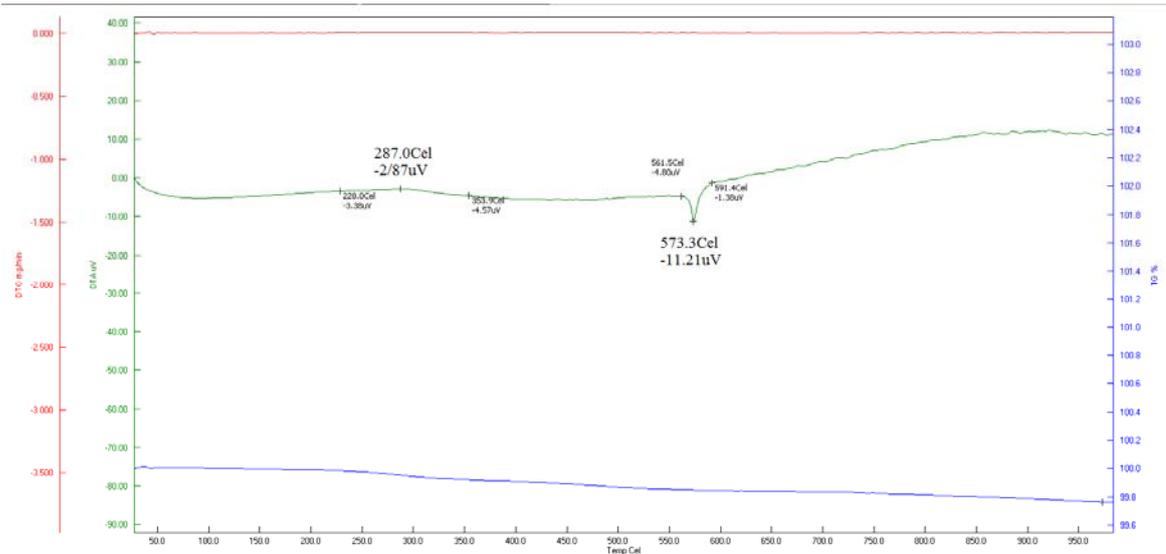


Рисунок 3.12 – Дериватограмма кварцевого концентрата

3.2 Оптимизация условий механической активации кварца

Из обзора литературных данных следует, что эффективность взаимодействия механоактивированного кварца с ОТФУ зависит от степени разупорядоченности кристаллической структуры кварца, что обуславливает выбор планетарной мельницы для проведения его механической активации.

В связи с этим мы использовали планетарные мельницы фирмы Fritsch – Pulverisette–5 (P–5) и Pulverisette–7 (P–7), основные характеристики которых представлены в Методической части работы.

3.2.1 Обоснование числа оборотов планетарного диска Pulverisette–5 и Pulverisette–7

В связи с тем, что планетарные мельницы фирмы Fritsch используются многими исследователями, для сопоставления результатов, полученных в разных моделях планетарных мельниц с разным объемом барабанов, числом оборотов

планетарного диска и используемой гарнитуры, предложено уравнение для оценки их энергонапряженности, P (Дж/с) [110,111]:

$$P = -\varphi_{ш} K N_{ш} m_{ш} (W_{в} - W_{б}) [W_{б}^3 (R_{б} - d_{ш}/2) / W_{в} + W_{в} W_{б} R_{в}] (R_{б} - d_{ш}/2) / 2\pi \quad (3.1),$$

где $\varphi_{ш}$ – коэффициент, учитывающий заполнение барабана шарами и пропорциональный диаметру шаров; K – эмпирический коэффициент, характеризующий свойство соударений (упругость и т.п.); $N_{ш}$, $m_{ш}$ и $d_{ш}$ – количество, масса и диаметр шаров; $W_{в}$ и $W_{б}$ – скорости вращения планетарного диска и барабанов; $R_{в}$ и $R_{б}$ – радиус планетарного диска и внутренний радиус барабана.

Для численного определения энергонапряженности по уравнению 3.1, нужно знать коэффициент K , который при небольшом количестве шаров в барабане (шары не препятствуют движению друг друга) зависит только от упругости соударений.

В связи с тем, что проводится сравнение однотипных планетарных мельниц и механообработка того же материала при практически равных условиях (масса шаров и степень заполнения барабанов, соотношение массы материала и массы шаров), коэффициент K был принят за единицу. Полученные значения энергонапряженности являются не истинными, а относительными.

Проведенные нами по уравнению 3.1 расчеты показали, что при прочих равных условиях энергонапряженность мельницы Р–5 (шары диаметром 10 мм) выше, чем мельницы Р–7 (рис. 3.13): 400 об/мин (~22 г) для Р–5 (ЧСДЦ) соответствуют ~650 об/мин для Р–7 (карбид вольфрама).

Достоверность результата подтверждена экспериментальными данными: у образцов кварца, активированных при 400 об/мин в Р–5 и 650 об/мин в Р–7, практически одинаковые дифрактограммы и реакционная способность при взаимодействии с ОТФУ (рис. 3.14).

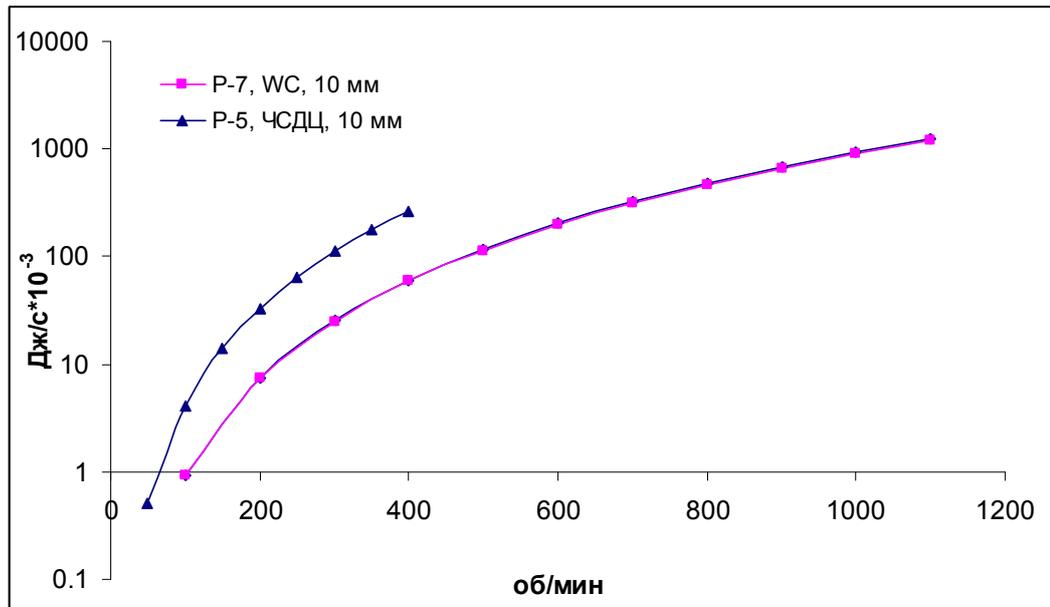


Рисунок 3.13 – Сопоставление относительной энергонапряженности мельниц Р–5 и Р–7 при разных скоростях вращения планетарного диска

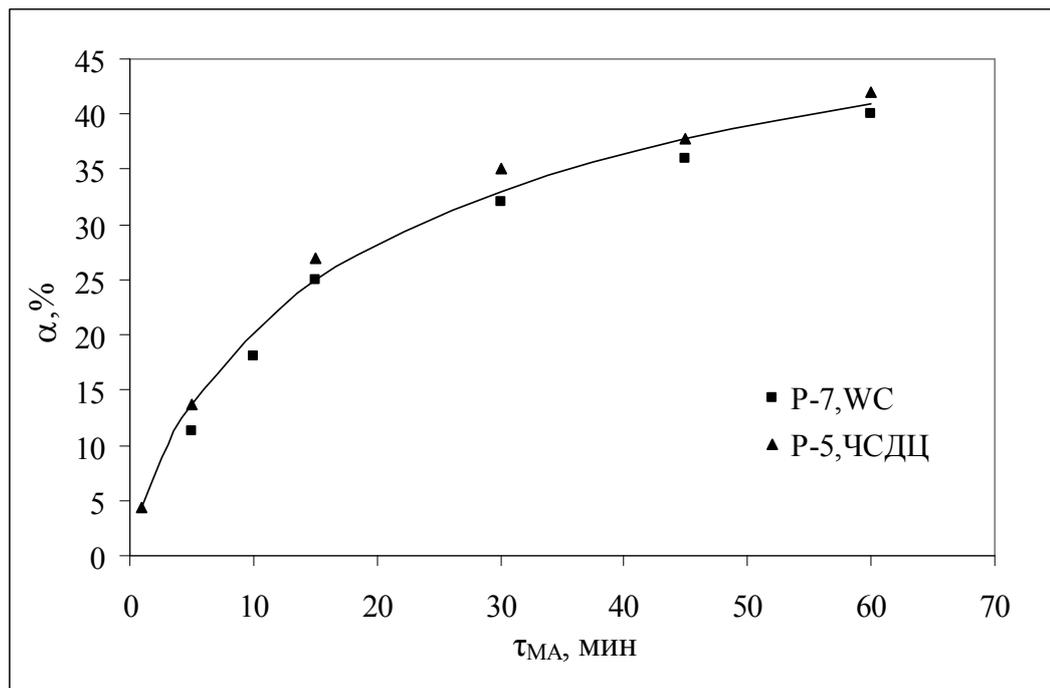


Рисунок 3.14 – Зависимость степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 от длительности механической активации кварца в Р–5 и Р–7 в одинаковых условиях

3.2.2 Степень заполнения барабанов

По литературным данным при механической активации кварца в планетарной мельнице Р-5 ($m_m:m_{ш} = 1:20$) наибольшая степень аморфизации достигалась при использовании более крупных шаров [37-40]. Однако при этом не учитывался такой важный фактор как степень заполнения барабана шарами и обрабатываемым материалом (далее по тексту степень заполнения барабанов, ϕ) и связанный с ним намол в кварц материала размольной гарнитуры.

Эксперименты по механической активации кварца в течение 15 мин, проведенные в Р-7 (шары диаметром 10 и 5 мм; гарнитура из карбида вольфрама), подтвердили результаты работы [40] об увеличении намола материала размольной гарнитуры при использовании шаров меньшего диаметра (рис. 3.15). Также было установлено, что с увеличением степени заполнения барабанов в 4 раза (с 0,15 до 0,6) величина намола карбида вольфрама уменьшается: в 3,6 раза при использовании шаров 10 мм (с 0,26% до 0,07%) и в 2,6 раза – шаров 5 мм (с 0,34% до 0,13%).

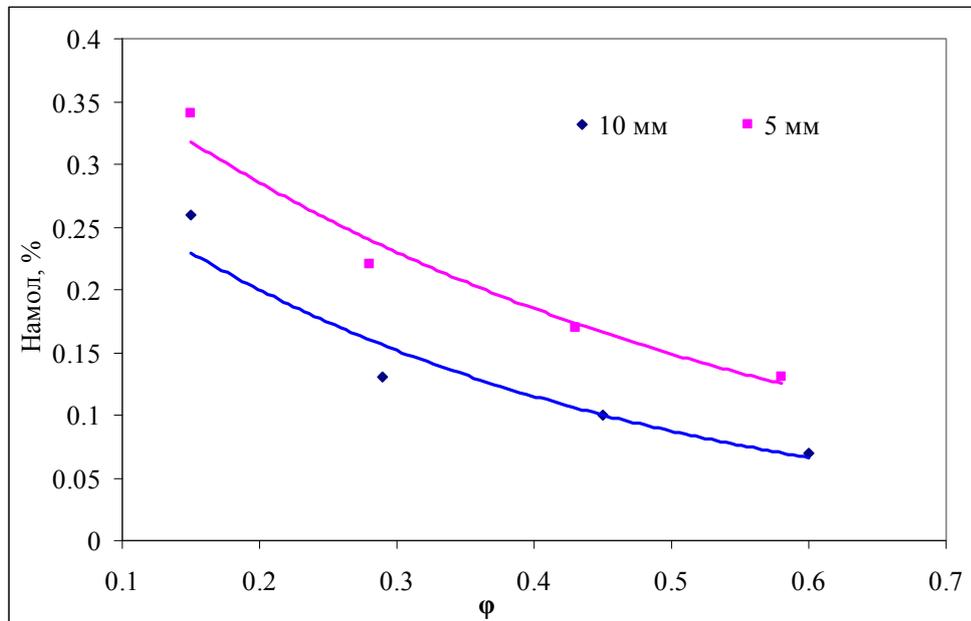


Рисунок 3.15 – Влияние степени заполнения барабанов шарами разного диаметра на величину намола карбида вольфрама к кварцу при механообработке его в Р-7

Анализ влияния степени заполнения барабанов на структурные параметры механоактивированного кварца, в частности, на размеры его кристаллитов (рис. 3.16), показал, что при значении $\varphi = 0,4 \div 0,5$ наблюдается четко выраженный (особенно при использовании шаров 10 мм) минимум. При этих значениях φ достигаются наименьшие (95-100 нм) размеры кристаллитов.

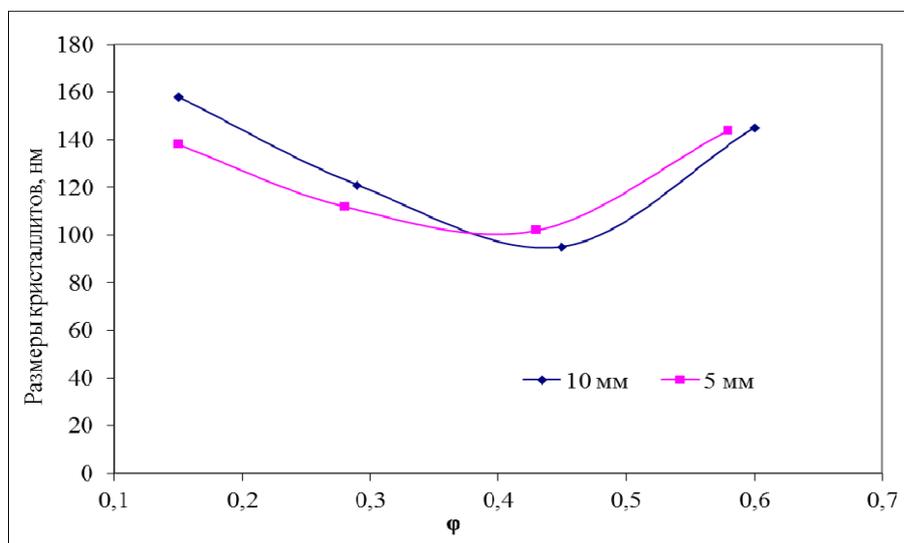


Рисунок 3.16 – Влияние степени заполнения барабанов шарами разного диаметра на размеры кристаллитов кварца при механообработке в Р–7

Таким образом, оптимальной является степень заполнения барабанов $\varphi = 0,4 \div 0,5$: при значениях φ за этими пределами размеры кристаллитов увеличиваются. Результаты хорошо согласуются с данными для мельниц фирмы Fritsch при обработке в них других веществ [105,106].

С учетом вышесказанного, последующие эксперименты по механической активации кварца проводили при степени заполнения барабанов $\sim 0,45$.

3.2.3 Размер шаров

Вывод в работе [40] о целесообразности использования для механической активации кварца в Р–5 шаров большего диаметра сделан на основании сопоставления результатов для шаров двух размеров: 5 и 10 мм. С учетом того,

что энергия единичного удара шара при проведении механообработки в планетарной мельнице имеет степенную связь третьего порядка с его диаметром [111], представляется целесообразным изучить влияние на структуру кварца и намол в него материала гарнитуры шаров большего, чем 10 мм, размера.

С этой целью была проведена механическая активация кварца в Р-5 шарами из ЧСДЦ диаметром 15 мм (серия 1), и результаты этих экспериментов сопоставлены с результатами серии 2 (шары диаметром 10 мм). Соответствующие дифрактограммы представлены на рис. 3.17 и 3.18.

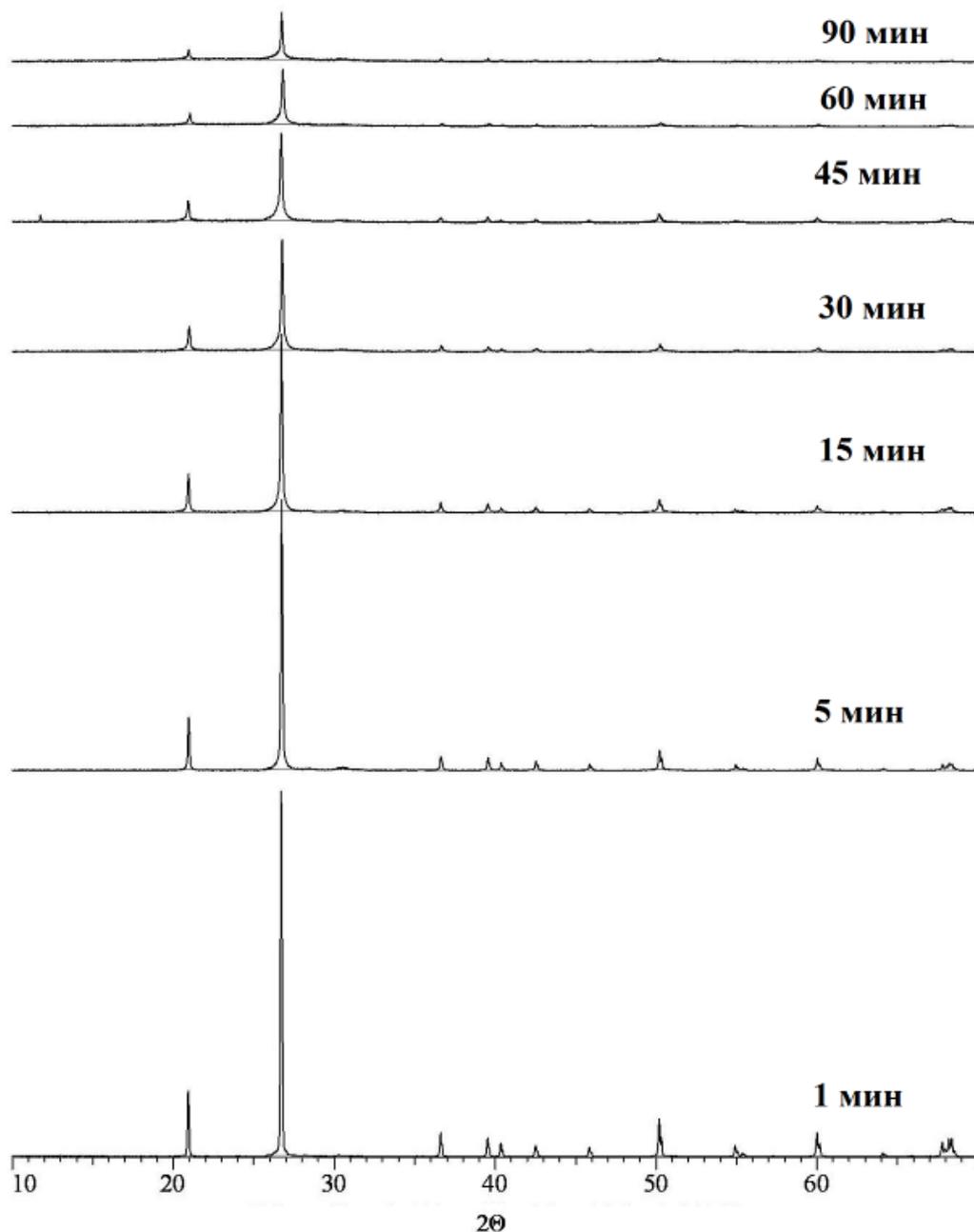


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы кварца, активированного в Р-5 (шары 15 мм)

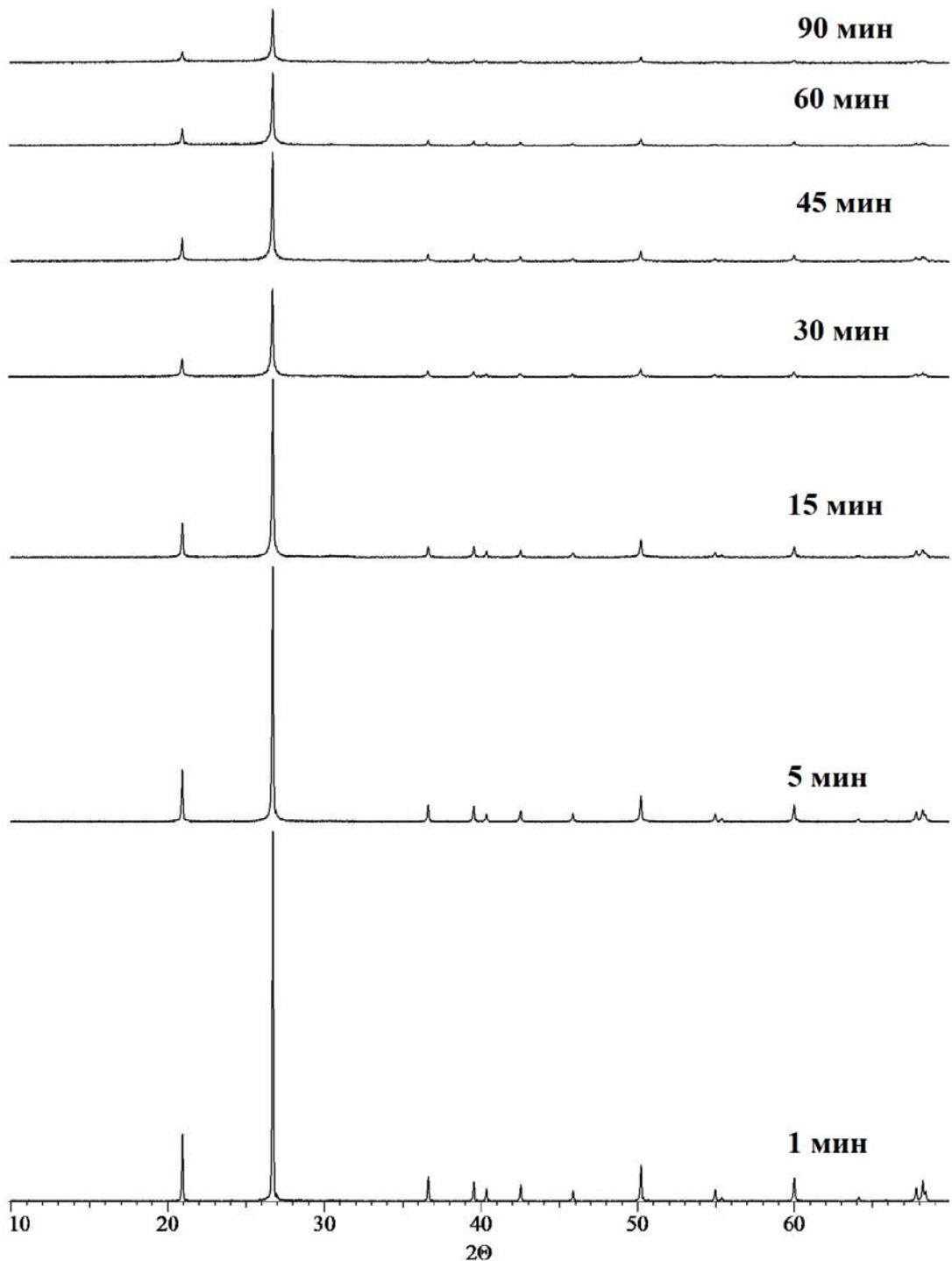


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы кварца, активированного в Р-5 (шары 10 мм)

Как и следовало ожидать, с увеличением длительности механообработки на дифрактограммах образцов обеих серий происходит снижение интенсивности и уширение рефлексов кварца (JCPDS, №79-1906), свидетельствующие об аморфизации поверхности его зерен. Существенных различий между дифрактограммами выявить не удалось.

На рис. 3.19 представлено влияние на степень кристалличности кварца (массовой доли кристаллической фазы в образце) длительности его механической активации в Р–5 с использованием шаров разного размера.

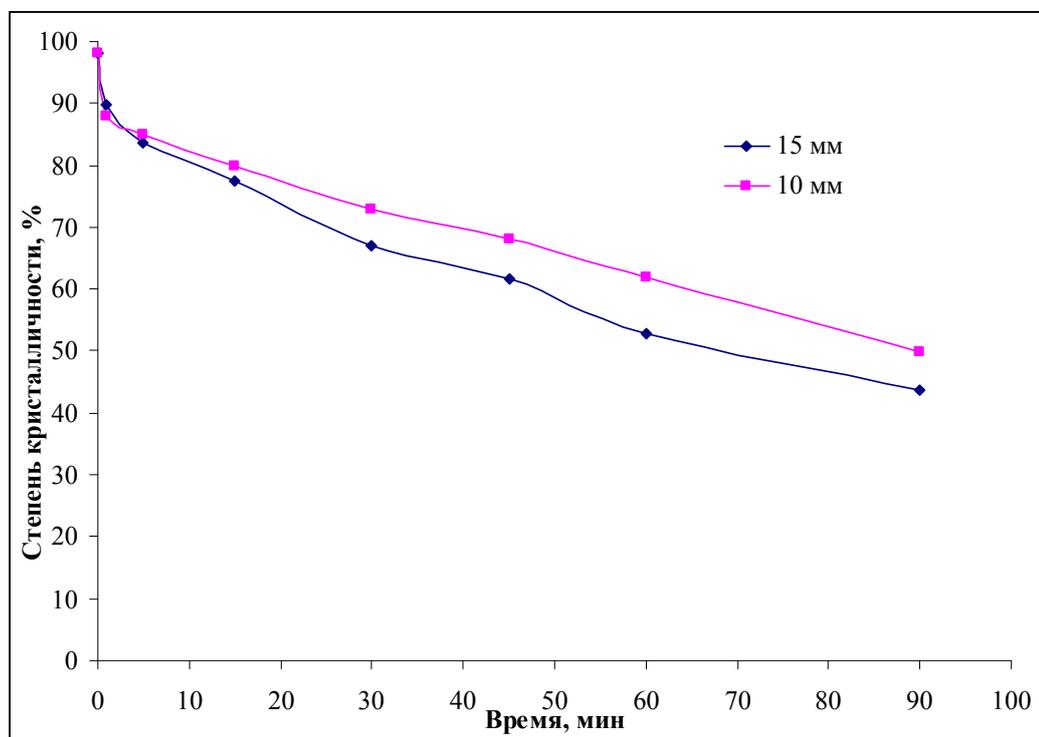


Рисунок 3.19 – Влияние длительности механической активации кварца в Р–5 шарами разного размера на степень кристалличности

Сопоставление кривых показывает, что при механообработке кварца в Р–5 уже спустя 1 мин степень кристалличности начинает практически линейно снижаться с увеличением длительности механического воздействия, при этом при использовании шаров большего диаметра это проявляется более заметно.

В связи с этим целесообразно было установить влияние длительности механической активации кварца шарами большего размера на механостимулированный фазовый переход α -кварца в метастабильный β -квартц и величину намола материала размольной гарнитуры в кварц. Дифрактограммы после отжига механоактивированных образцов при 1200°C (длительность изотермической выдержки, $\tau_{\text{ив}} = 2$ ч) представлены на рис. 3.20 и 3.21.

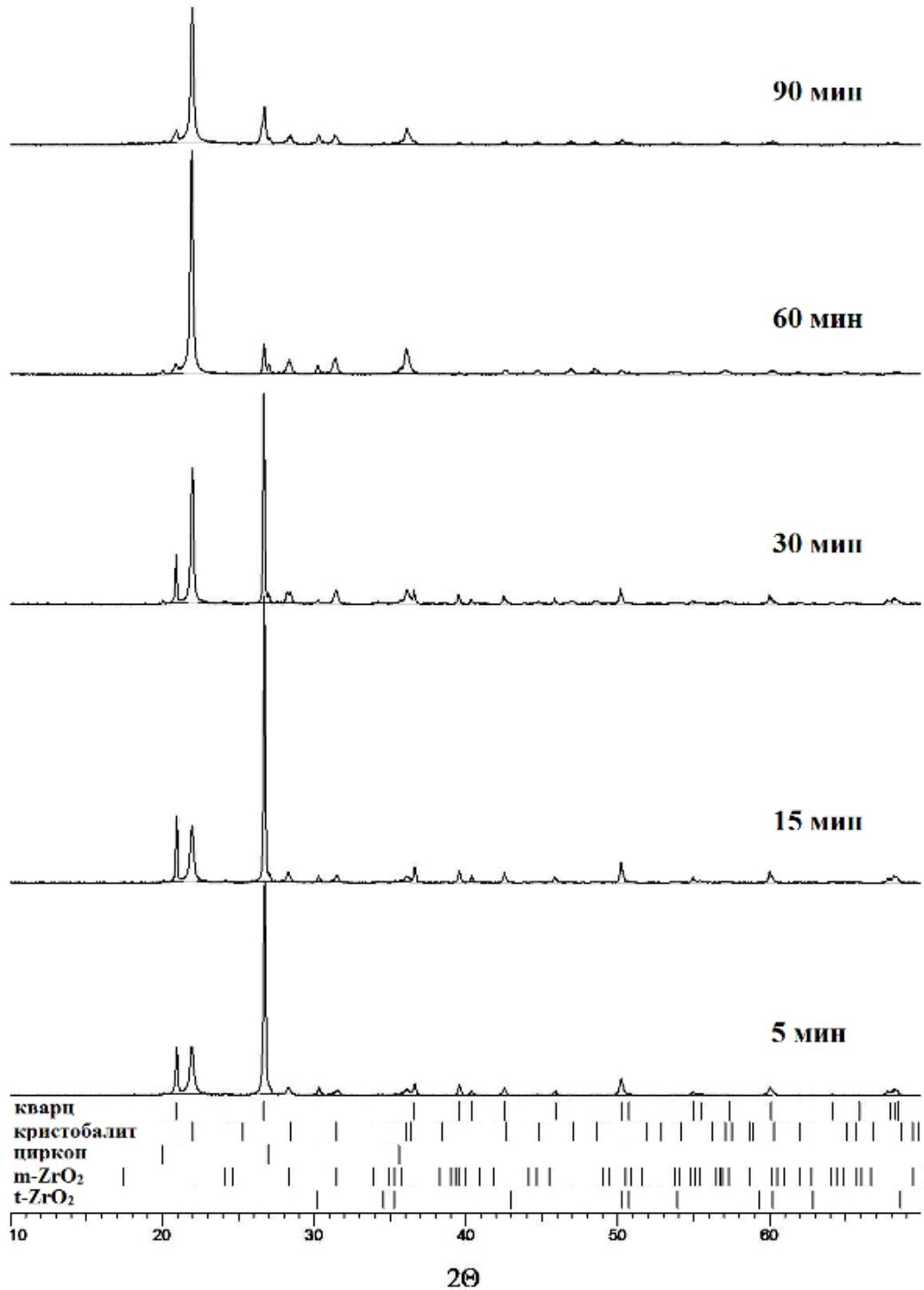


Рисунок 3.20 – Дифрактограммы образцов кварца, активированного в Р– 5 (шары 15 мм) после их отжига (1200°C , $\tau_{\text{ИВ}} = 2$ ч)

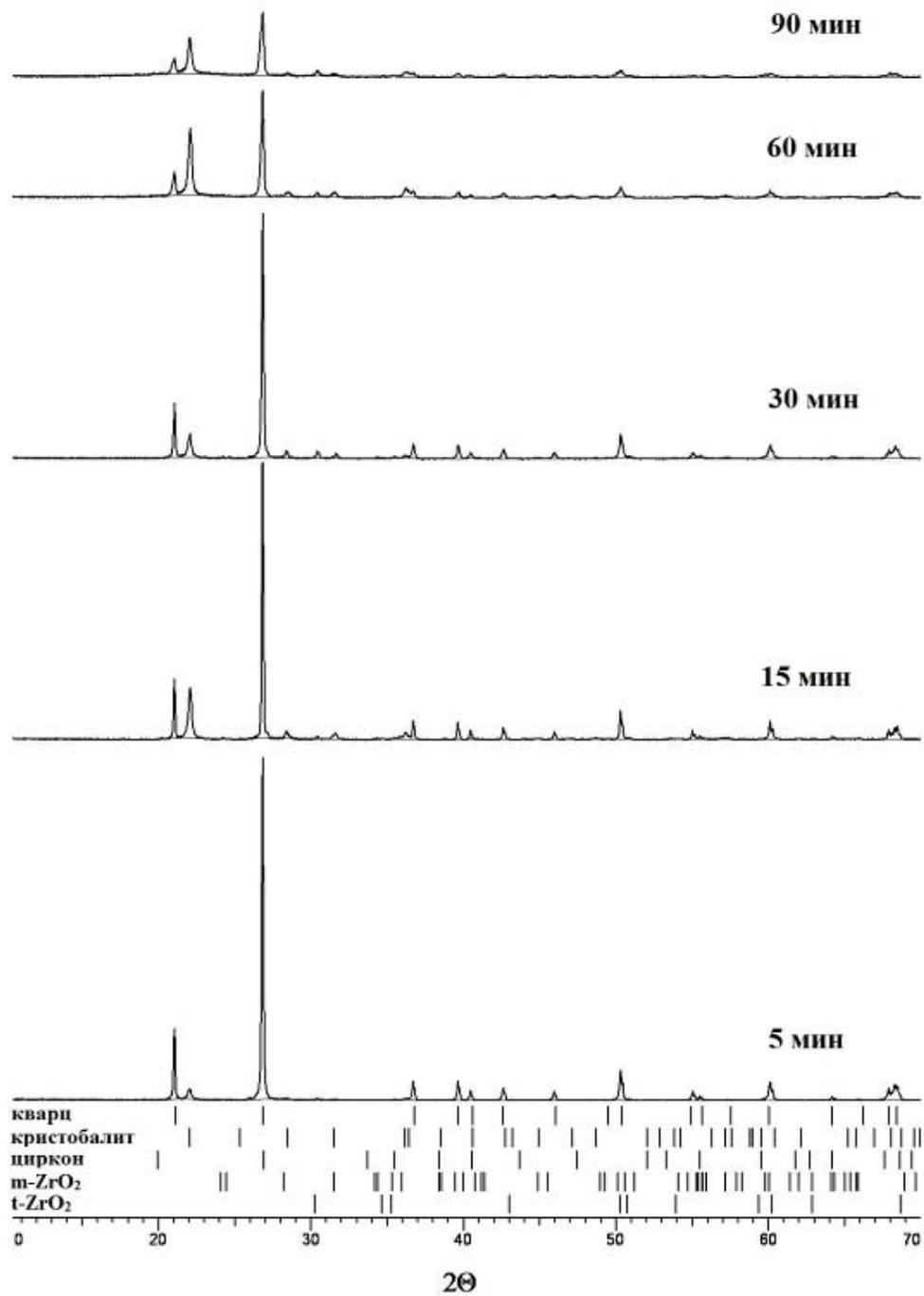


Рисунок 3.21 – Дифрактограммы образцов кварца, активированного в Р–5 (шары 10 мм) после их отжига (1200°C , $\tau_{\text{ИВ}} = 2$ ч)

Обработка дифрактограмм образцов механоактивированного кварца после их отжига показала, что с увеличением длительности механической активации с 5

до 90 мин содержание фазы α -кristобалита (JCPDS, №39-1425) ($\omega_{кр}$, % масс.) в них возрастает (рис. 3.22) до 53% (шары 10 мм) и до 75% (шары 15 мм).

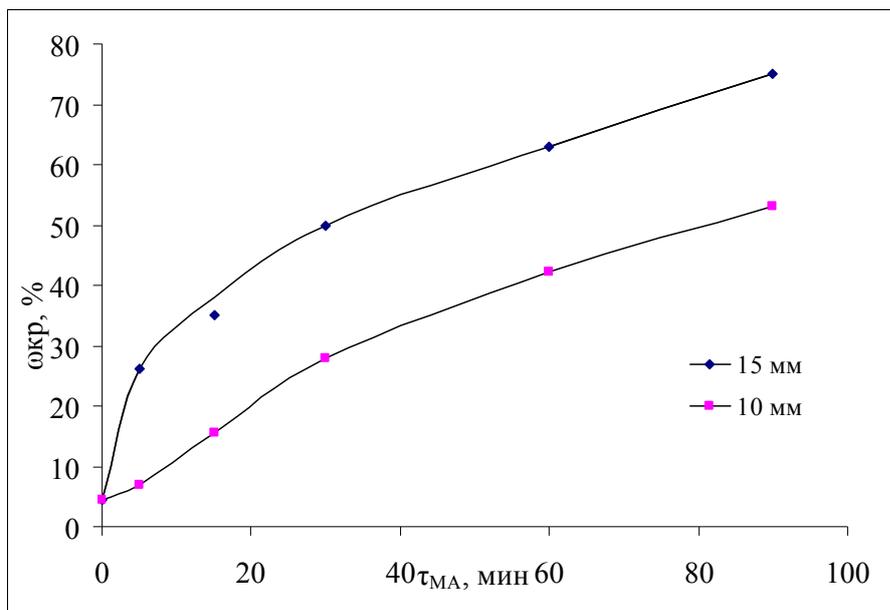


Рисунок 3.22 – Содержание фазы α -кristобалита в образцах кварца механоактивированных различное время в Р–5 после их отжига

Анализ зависимостей, представленных на рис. 3.22, показывает, что количество α -кristобалита в образцах, активированных свыше 30 мин после их отжига практически линейно изменяется со временем механообработки (механоактивации). При этом для образцов обеих серий зависимости практически симбатны, однако для образцов серии 1 (шары 15 мм) содержание фазы α -кristобалита на 20% выше.

На дифрактограммах образцов после отжига обнаружены также рефлексы $t\text{-ZrO}_2$ (JCPDS, № 80-0784), $m\text{-ZrO}_2$ (JCPDS, № 36-0420) и даже фазы циркона (JCPDS, № 80-1807), что указывает на протекание между $t\text{-ZrO}_2$ и кварцем механохимической реакции [88].

Следует отметить, что длительность механоактивации несущественно сказалась на величине намола материала размольной гарнитуры в кварц в образцах обеих серий: $\sim 4\%$ (серия 1) и $\sim 2,5\%$ (серия 2) (рис. 3.23). Большая величина намола в случае использования шаров большего размера не удивительна, поскольку их энергия единичного удара при механообработке

кварца значительно (более чем в 3 раза) выше, что приводит к большому разрушению стенок барабанов, на внутренней поверхности которых отчетливо проявляются радиальные следы.

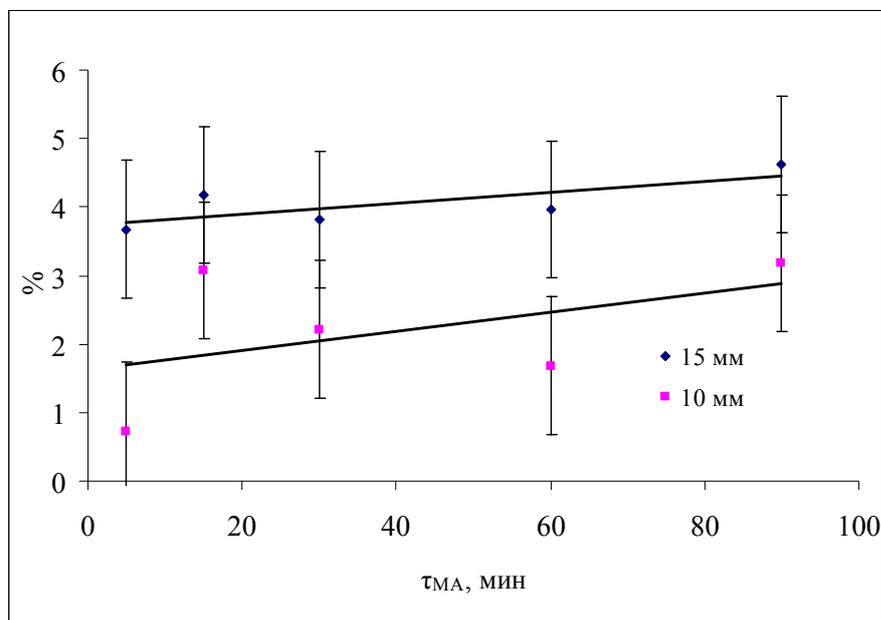


Рисунок 3.23 – Суммарное содержание фаз ZrO_2 в образцах механоактивированного кварца (шары 10 мм и 15 мм)

По результатам экспериментов в качестве оптимальных условий механической активации кварца выбраны условия, при которых обеспечивается максимальная разупорядочность кристаллической структуры и, в то же время, минимальный намол материала размольной гарнитуры (ЧСДЦ), обуславливающий загрязнение кварца и протекание механохимических реакций: степень заполнения барабана шарами 10 мм $\sim 0,45$, $\tau_{МА} \leq 90$ мин.

3.3 Влияние природы тетрафторида урана на твердофазное взаимодействие с механоактивированным кварцем

В ходе исследований по проекту Минобрнауки России № 13.G25.31.0051, проведенных в РХТУ им. Д.И. Менделеева с ОТФУ1, было установлено, что на

процесс твердофазной конверсии его в оксиды урана с участием механоактивированного кварца значительное влияние оказывает степень разупорядоченности его структуры под действием механической активации. Влияние природы ОТФУ не изучалось, хотя оно может быть не менее значимым.

На начальном этапе влияние реакционной способности ОТФУ различной природы на его конверсию в оксиды урана с помощью механоактивированного кварца было изучено методом ДТА/ТГ–МС. В этой серии экспериментов использовали кварц, активированный в течение 90 мин в Р–5 (шары 10 мм) в присутствии 1% масс. NaF [35,36,39,40] и без него.

На рис. 3.24,3.25 представлены результаты ДТА/ТГ–МС, полученные для систем ОТФУ1 – SiO₂ и ОТФУ2 – SiO₂ с механоактивированным кварцем (далее – SiO₂ после МА) в воздушной среде.

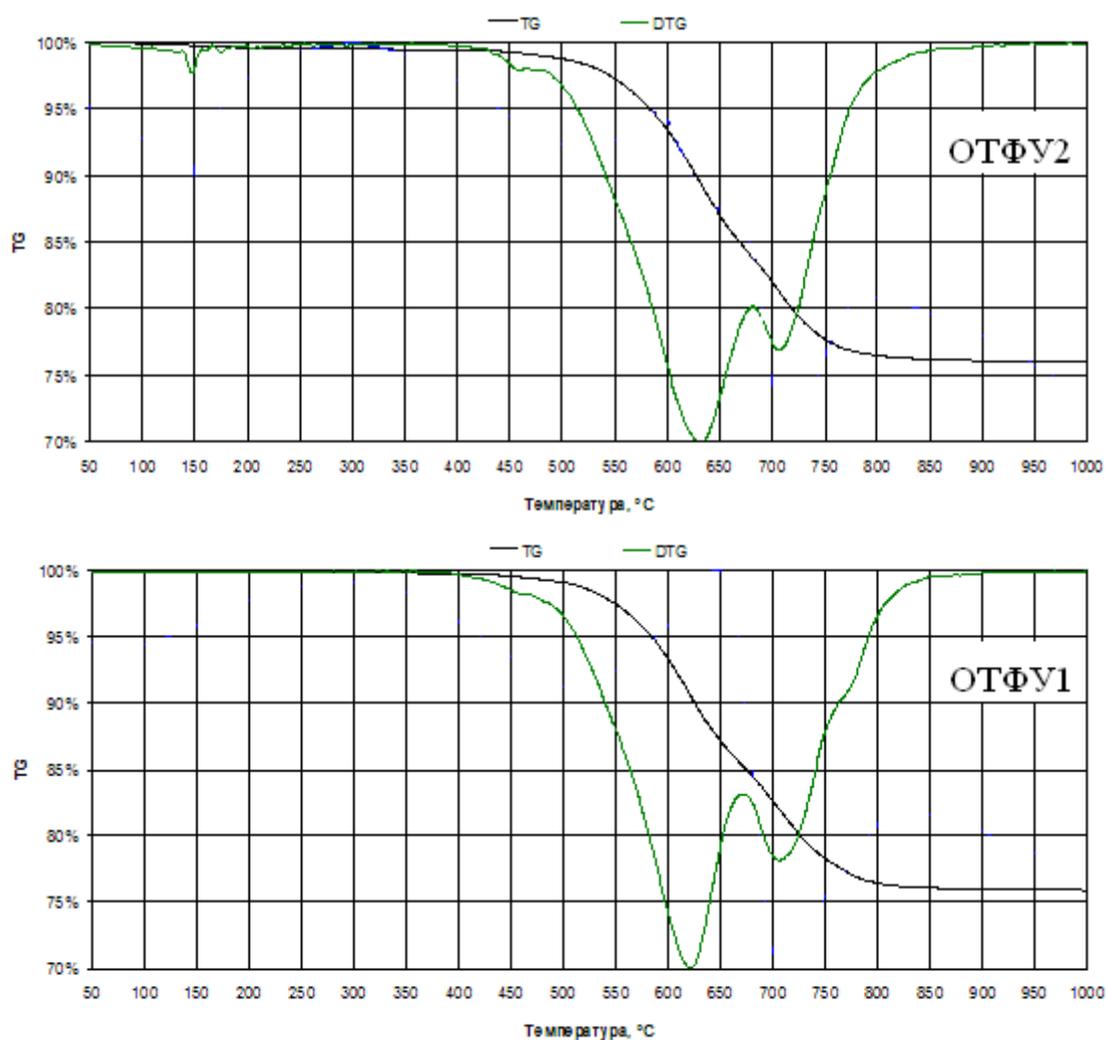


Рисунок 3.24 – Зависимости TG и DTG для систем ОТФУ – SiO₂ после МА

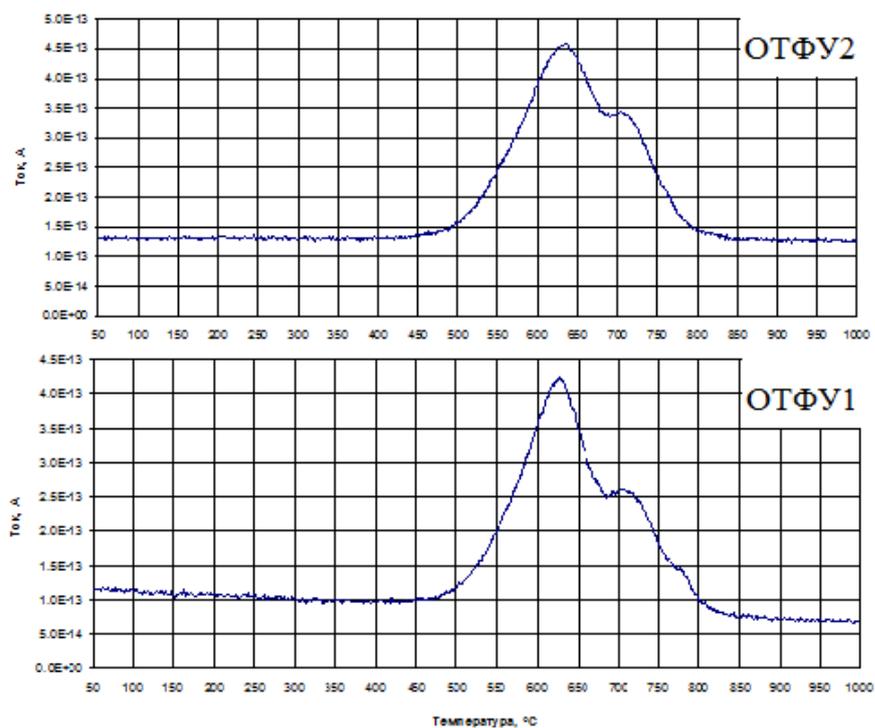


Рисунок 3.25 – Выделение SiF_4 в системах ОТФУ – SiO_2 после МА

Анализ зависимостей, показывает, что поведение ОТФУ различного происхождения в процессе твердофазного взаимодействия с механоактивированным кварцем практически одинаково, за исключением эндоэффекта при температуре 150°C в системе с ОТФУ2, обусловленного выделением влаги из фторида уранила.

По данным ДТА/ТГ–МС заметное взаимодействие в обеих системах начинается при температуре 450°C , на что указывает уменьшение массы образцов и начало выделения SiF_4 . Наличие двух максимумов выделения SiF_4 при 630°C и 710°C связано со ступенчатым протеканием процесса твердофазного взаимодействия в кислородсодержащей среде [39]. Завершается процесс при 850°C .

По данным ДТА/ТГ–МС систем ОТФУ – механоактивированный в присутствии NaF кварц (далее – $(\text{SiO}_2+\text{NaF})$ после МА) для них характерны те же закономерности, что и для систем без NaF, но при этом в системе с NaF температурный интервал выделения SiF_4 смещается в низкотемпературную область (рис. 3.26,3.27).

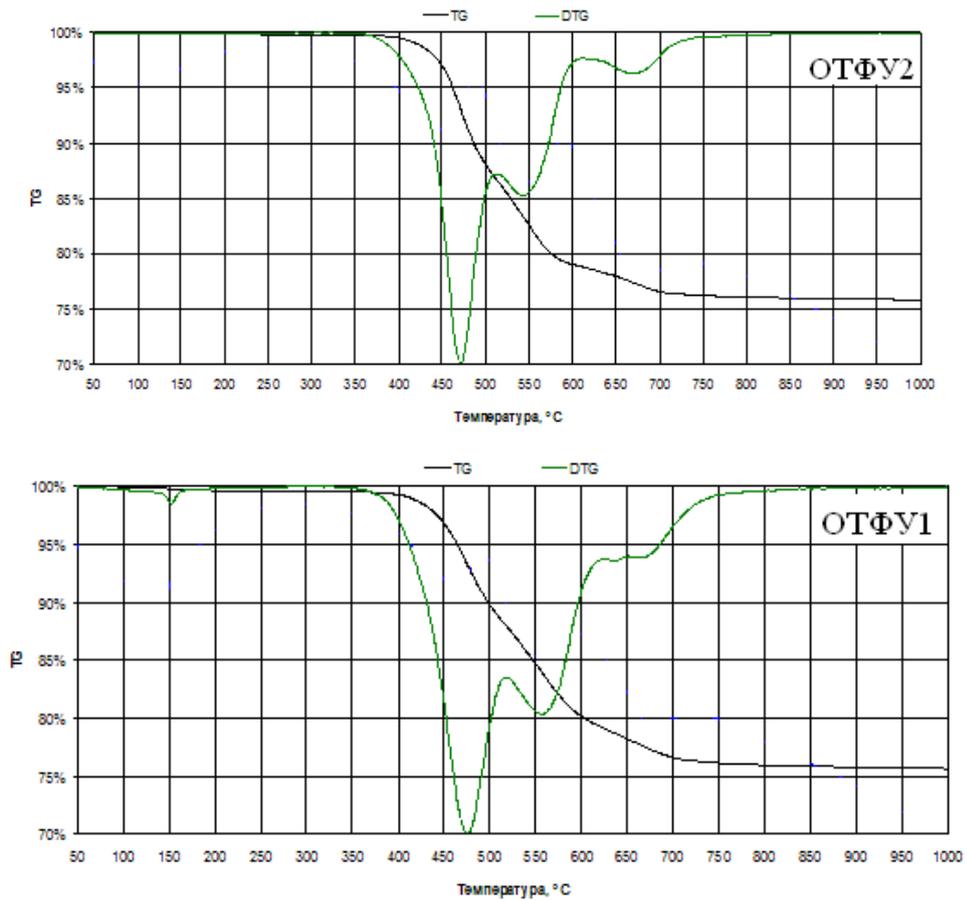


Рисунок 3.26 – Зависимости TG и DTG для систем ОТФУ – (SiO_2+NaF) после МА

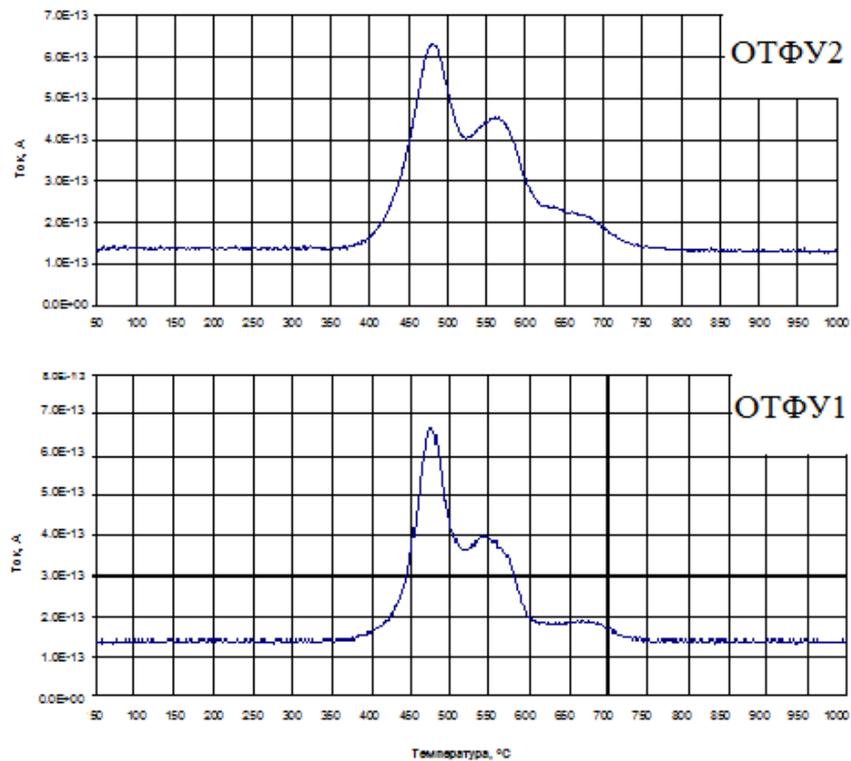


Рисунок 3.27 – Выделение SiF_4 в системах, содержащих (SiO_2+NaF) после МА

Можно видеть, что выделение SiF_4 в системах с кварцем, активированным в присутствии NaF , начинается и заканчивается при температурах на $\sim 100^\circ\text{C}$ ниже (360°C и 750°C), чем в системах с кварцем, активированным без NaF , а максимумы выделения SiF_4 наблюдаются при температурах на 150°C ниже, при этом более 80% SiF_4 выделяется до температуры 600°C .

Таким образом, результаты изучения влияния природы ОТФУ методом ДТА/ТГ–МС показали, что существенных отличий в кислородсодержащей среде в поведении систем, содержащих ОТФУ1 и ОТФУ2, обнаружить не удалось (за исключением эндоэффекта при 150°C в системе с ОТФУ2, связанного с выделением воды из $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$).

На рисунках 3.28-3.29 представлены результаты твердофазного взаимодействия в инертной среде (He) ОТФУ различного происхождения с механоактивированным кварцем.

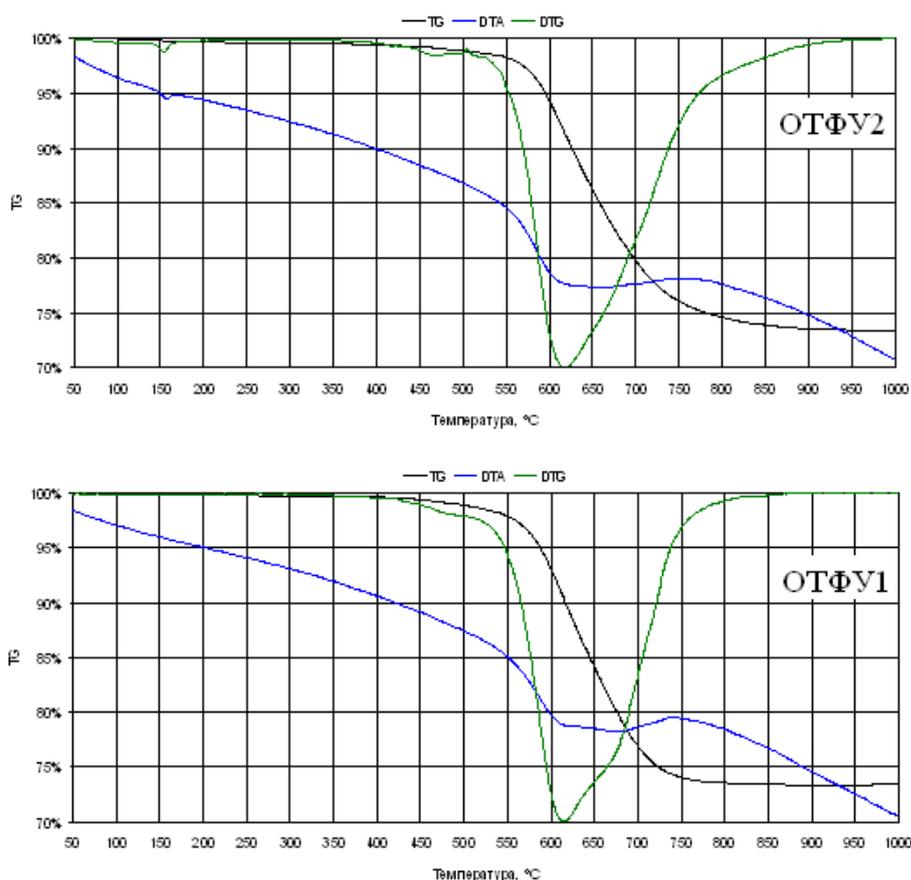


Рисунок 3.28 – Дериватограммы ОТФУ – SiO_2 после МА

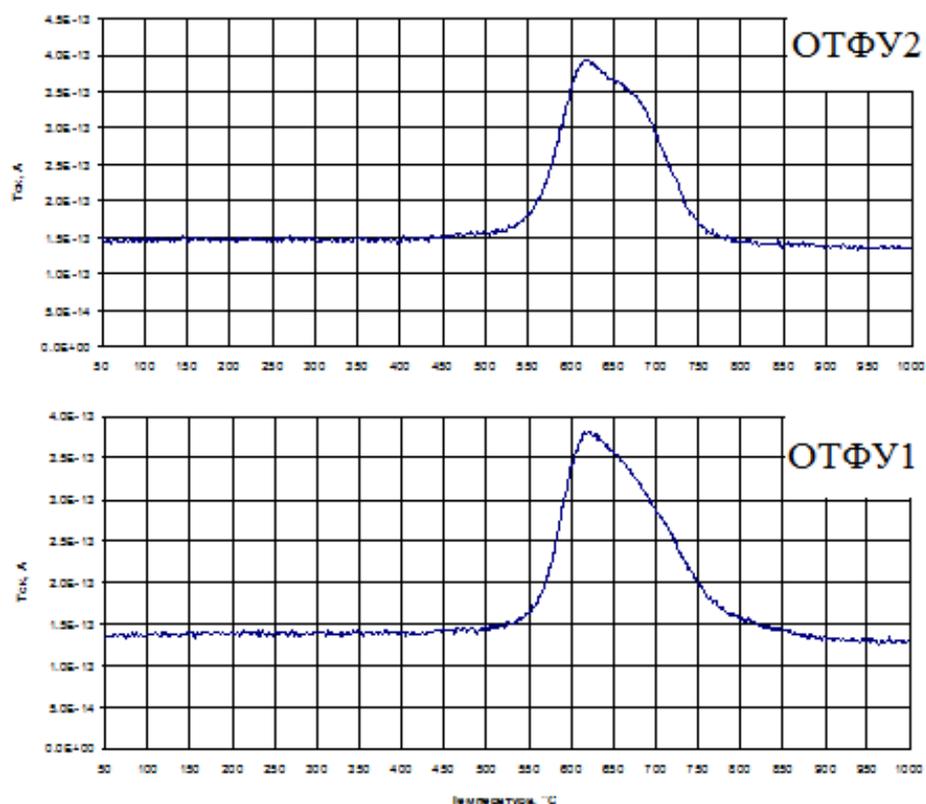


Рисунок 3.29 – Выделение SiF_4 в системах ОТФУ – SiO_2 после МА

Как и в предыдущей серии экспериментов, существенных отличий при изучении твердофазного взаимодействия в инертной среде ОТФУ разной природы с механоактивированным кварцем методом ДТА/ТГ–МС не обнаружено, за исключением эндоэффекта при 150°C в системе с ОТФУ2, обусловленного выделением воды из $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

Использование кварца, механоактивированного в присутствии NaF, при проведении твердофазной конверсии в инертной среде (рис. 3.30, 3.31) также приводит к снижению температуры процесса. Следует отметить тот факт, что при этом интервал выделения SiF_4 практически не сужается, но максимум при 620°C смещается на 150°C (до 470°C).

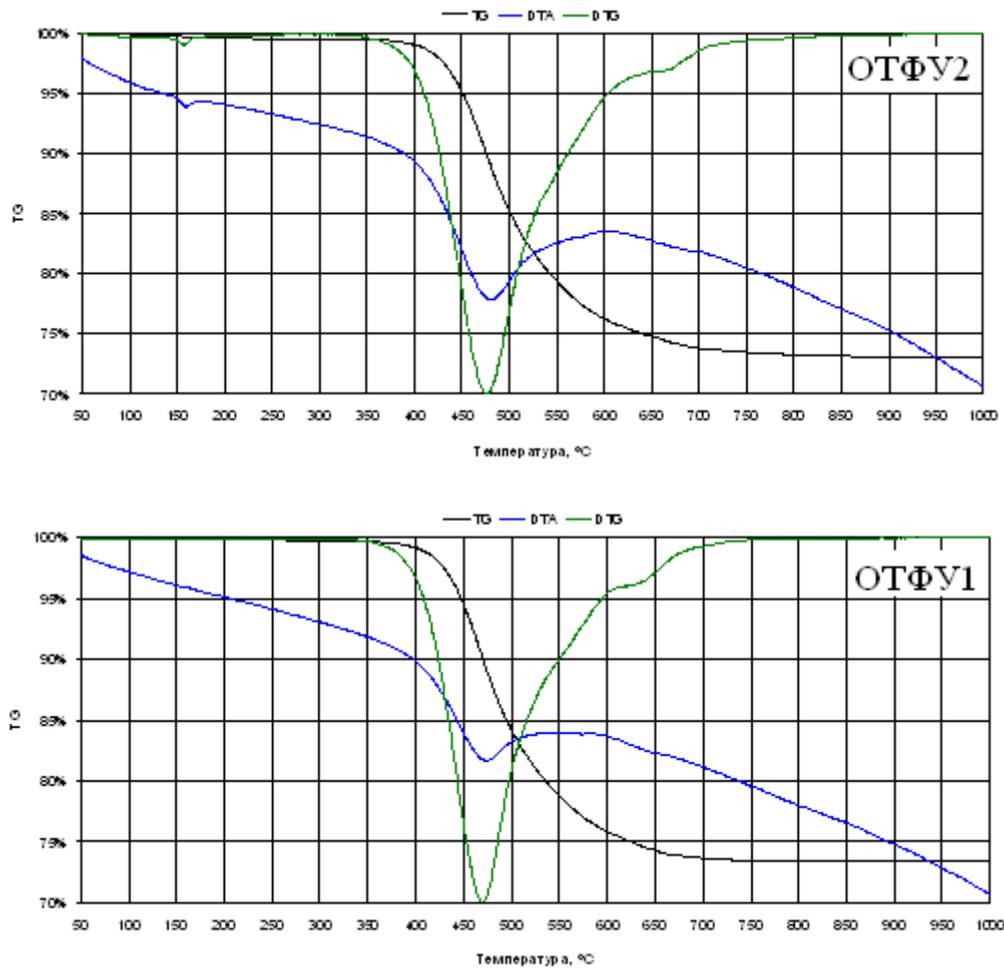


Рисунок 3.30 – Дериватограммы систем ОТФУ – ($\text{SiO}_2 + \text{NaF}$) после МА

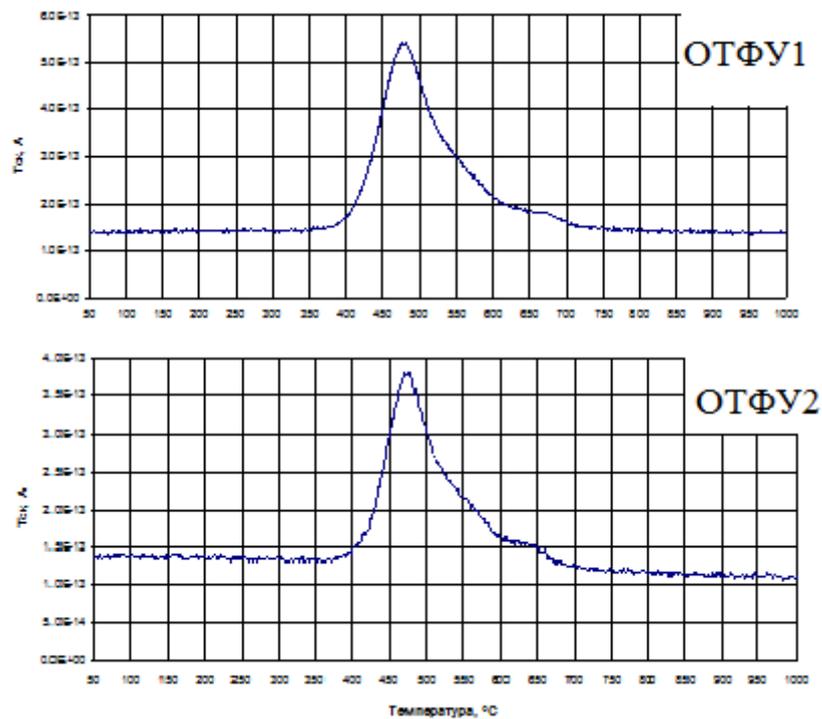
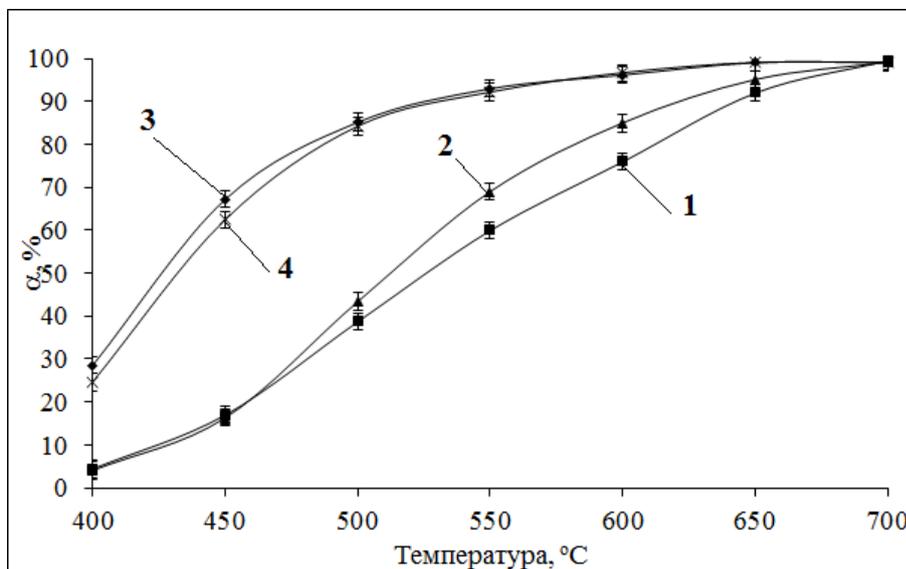


Рисунок 3.31 – Выделение SiF_4 в системах ОТФУ – ($\text{SiO}_2 + \text{NaF}$) после МА

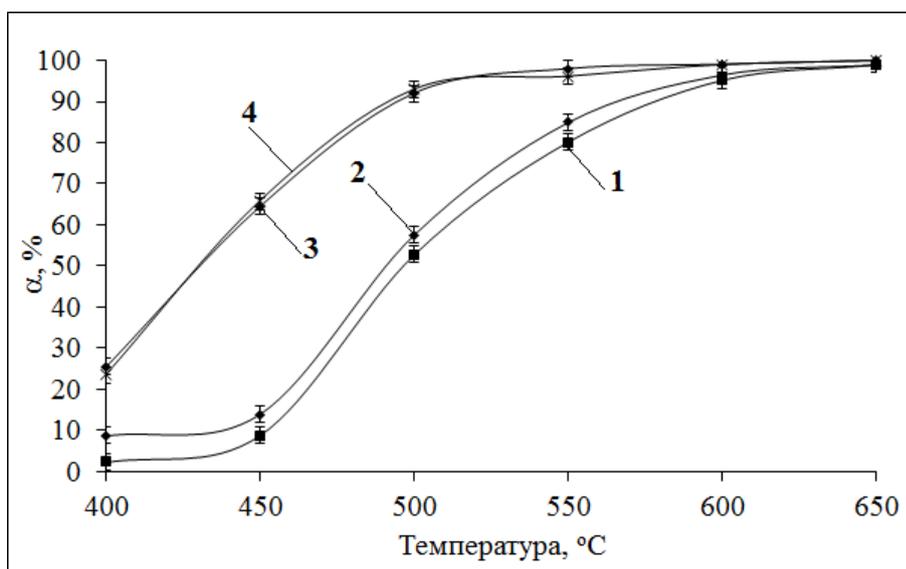
На рисунках 3.32, 3.33 представлено влияние температуры и среды (осушенный воздух и азот) проведения конверсии на степень превращения ОТФУ1 и ОТФУ2 в оксиды урана с помощью кварца, активированного без и в присутствии NaF.



1 – ОТФУ1 – SiO₂ после МА, 2 – ОТФУ2 – SiO₂ после МА,

3 – ОТФУ1 – (SiO₂+NaF) после МА, 4 – ОТФУ2 – (SiO₂+NaF) после МА

Рисунок 3.32 – Зависимость степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 от температуры



1 – ОТФУ1 – SiO₂ после МА, 2 – ОТФУ2 – SiO₂ после МА,

3 – ОТФУ1 – (SiO₂+NaF) после МА, 4 – ОТФУ2 – (SiO₂+NaF) после МА

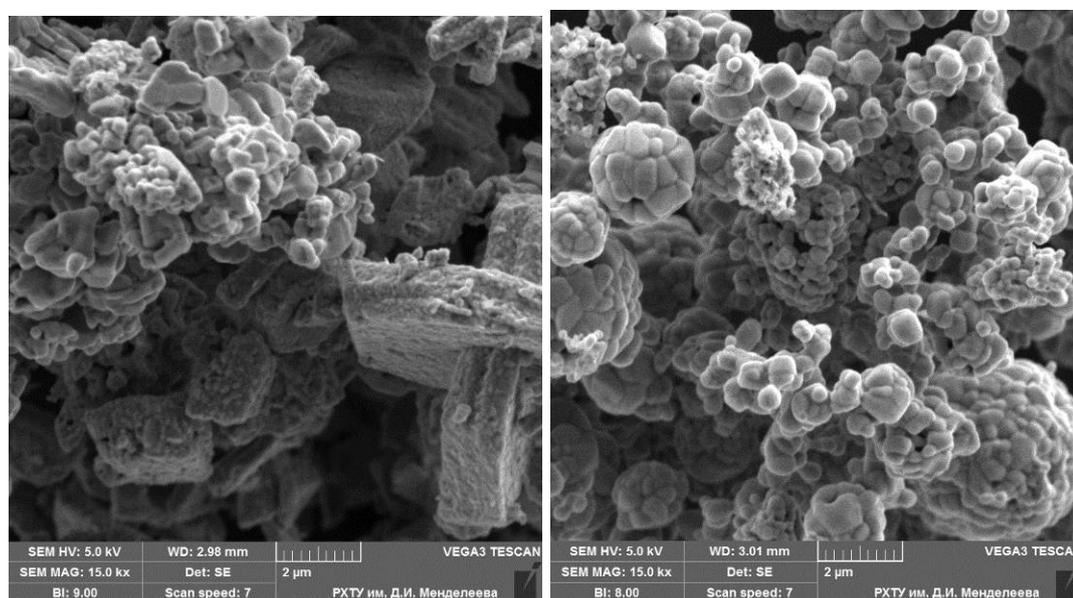
Рисунок 3.33 – Зависимость степени конверсии ОТФУ в UO_2 от температуры

Полученные результаты хорошо согласуются с данными по изучению твердофазного взаимодействия методом ДТА/ТГ–МС: степень превращения ОТФУ в оксиды урана определяется, главным образом, степенью перехода кварца в метастабильный β -кristобалит и средой при проведении конверсии, и, в значительно меньшей степени – природой ОТФУ.

В отсутствие NaF зависимости для систем с ОТФУ2 лежат немного выше (рис. 3.32,3.33), чем для систем с ОТФУ1, но полная конверсия достигается при одинаковых температурах: 650°C (инертная среда) и 700°C (кислородсодержащая среда).

В присутствии NaF процесс конверсии проходит немного интенсивнее в обеих системах и зависимости $\alpha(T)$ практически налагаются друг на друга при конверсии как в кислородсодержащей, так и в инертной среде.

По данным электронной микроскопии (рис. 3.34-3.37) продукты взаимодействия ОТФУ1 и ОТФУ2 с механоактивированным кварцем в кислородсодержащей среде (700°C) – октаоксиды триурана наследуют морфологические особенности исходного ОТФУ.



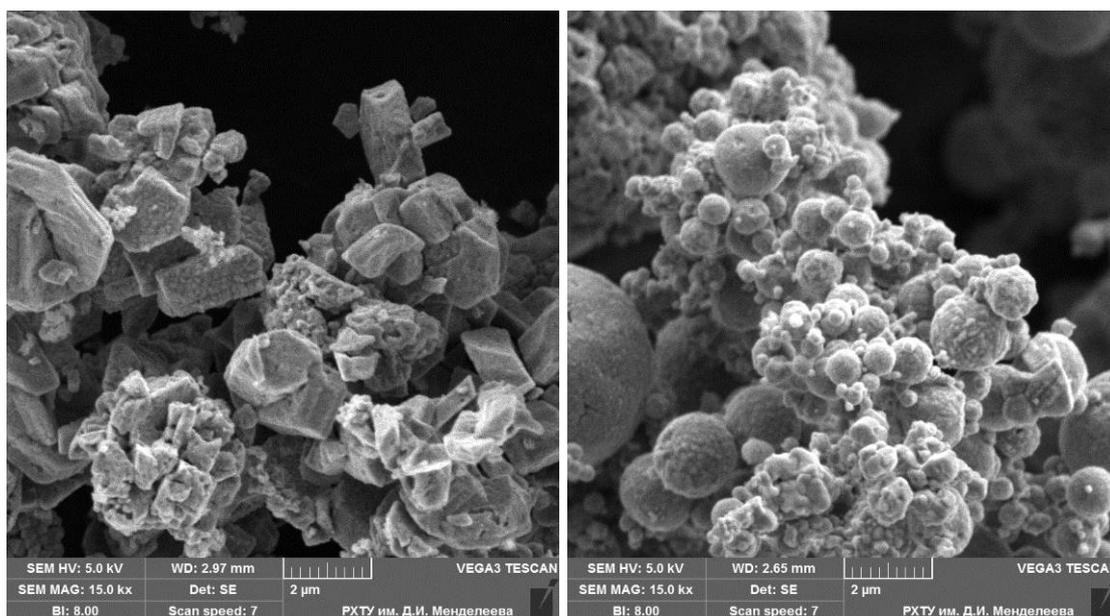
ОТФУ1

ОТФУ2

Рисунок 3.34 – Микрофотографии U_3O_8 , полученного при конверсии (700°C) ОТФУ различного происхождения с помощью механоактивированного кварца

Продукты твердофазного взаимодействия ОТФУ с механоактивированным кварцем при 700°C представлены агломератами размером до 50 мкм (рис. 3.34): в случае ОТФУ2 – сложенными сферическими агрегатами размером 2-5 мкм, состоящими, в свою очередь, из частиц округлой формы размером от 0,1 до 1 мкм, а в случае ОТФУ1 – сложенными в основном из пластинчатых агрегатов гексагональной формы размером 2-5 мкм и толщиной до 2 мкм, состоящих из частиц округлой формы размером от 0,05 до 0,25 мкм.

Продукт твердофазного взаимодействия при 600°C ОТФУ различного происхождения с кварцем, механоактивированным в присутствии фторида натрия, (рис. 3.35) по форме и размерам агломератов (агрегатов) аналогичен продукту взаимодействия при температуре 700°C, однако размер частиц, слагающих агрегаты, при этом несколько меньше – 0,05-0,1 мкм.



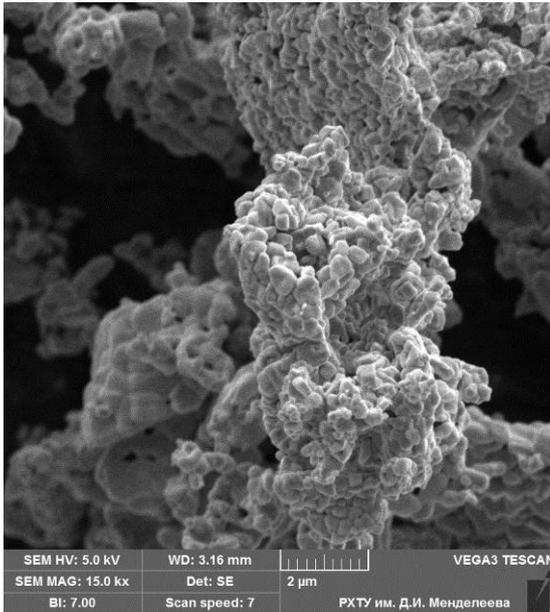
ОТФУ1

ОТФУ2

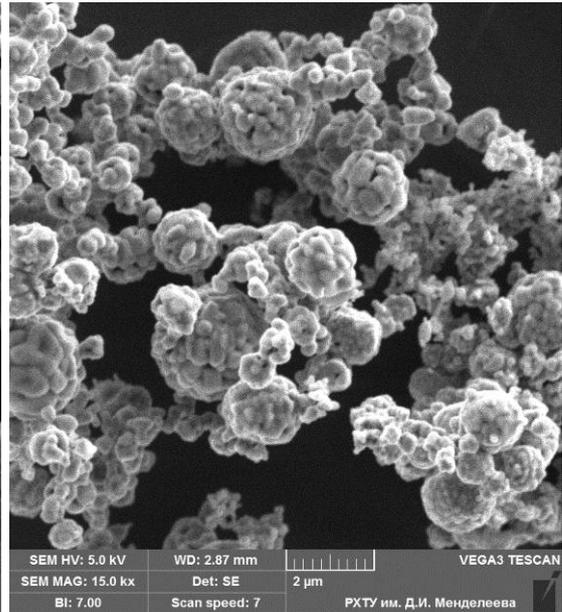
Рисунок 3.35 – Микрофотографии U_3O_8 , полученного при конверсии (600°C) ОТФУ различного происхождения с помощью кварца, механоактивированного в присутствии NaF

Диоксид урана, полученный твердофазным взаимодействием ОТФУ различной природы с кварцем, механоактивированным без и с добавкой NaF,

также наследует форму и размеры агломератов исходного ОТФУ (рис. 3.36, 3.37), но в меньшей степени (особенно в случае ОТФУ1).

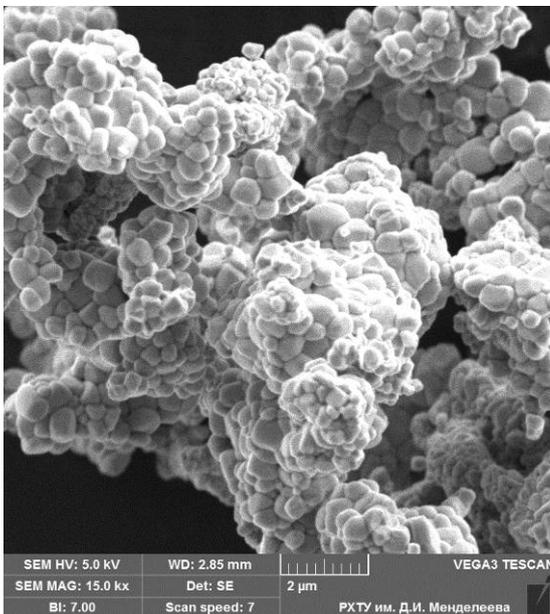


ОТФУ1

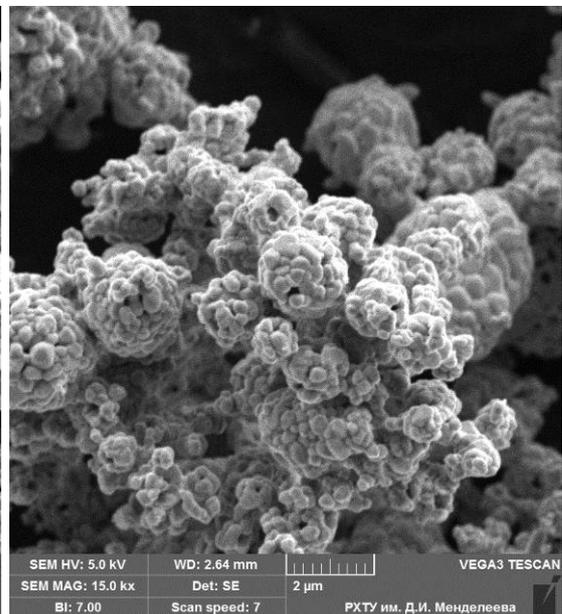


ОТФУ2

Рисунок 3.36 – Микрофотографии UO_2 , полученного взаимодействием ($700^{\circ}C$) ОТФУ различного происхождения с механоактивированным кварцем



ОТФУ1



ОТФУ2

Рисунок 3.37 – Микрофотографии UO_2 , полученного взаимодействием ($600^{\circ}C$) ОТФУ различного происхождения с кварцем, механоактивированным в присутствии NaF

При температуре 700°C в системе с кварцем, механоактивированным без NaF, образуются частицы UO₂ размером 0,3-0,7 мкм с формой, близкой к сферической и пластинчатой (рис. 3.36), тогда как при температуре 600°C в системе с кварцем, механоактивированным в присутствии фторида натрия, продукт представлен частицами 0,25-1,0 мкм с формой, близкой к сферической.

Продукт взаимодействия в инертной среде ОТФУ2 с кварцем, механоактивированным без и с добавкой NaF, наследует морфологию исходного ОТФУ и сложен частицами с формой близкой к сферической размером 0,1-0,3 мкм (700°C, без NaF) и 0,15-0,5 мкм (600°C, с NaF).

Результаты проведенных исследований показали, что природа ОТФУ не влияет на процесс его конверсии с помощью кремнезема, но сказывается на морфологии твердого продукта реакции. Октаоксид триурана в большей степени наследует морфологические особенности исходного ОТФУ, тогда как диоксид урана – лишь частично. На наш взгляд, это может быть обусловлено различиями в плотности прекурсора и полученного продукта: $\rho(\text{ОТФУ}) \sim 7 \text{ г/см}^3$; $\rho(\text{UO}_2\text{F}_2) \sim 6,5 \text{ г/см}^3$; $\rho(\text{U}_3\text{O}_8) \sim 8,4 \text{ г/см}^3$; $\rho(\text{UO}_2) \sim 11 \text{ г/см}^3$.

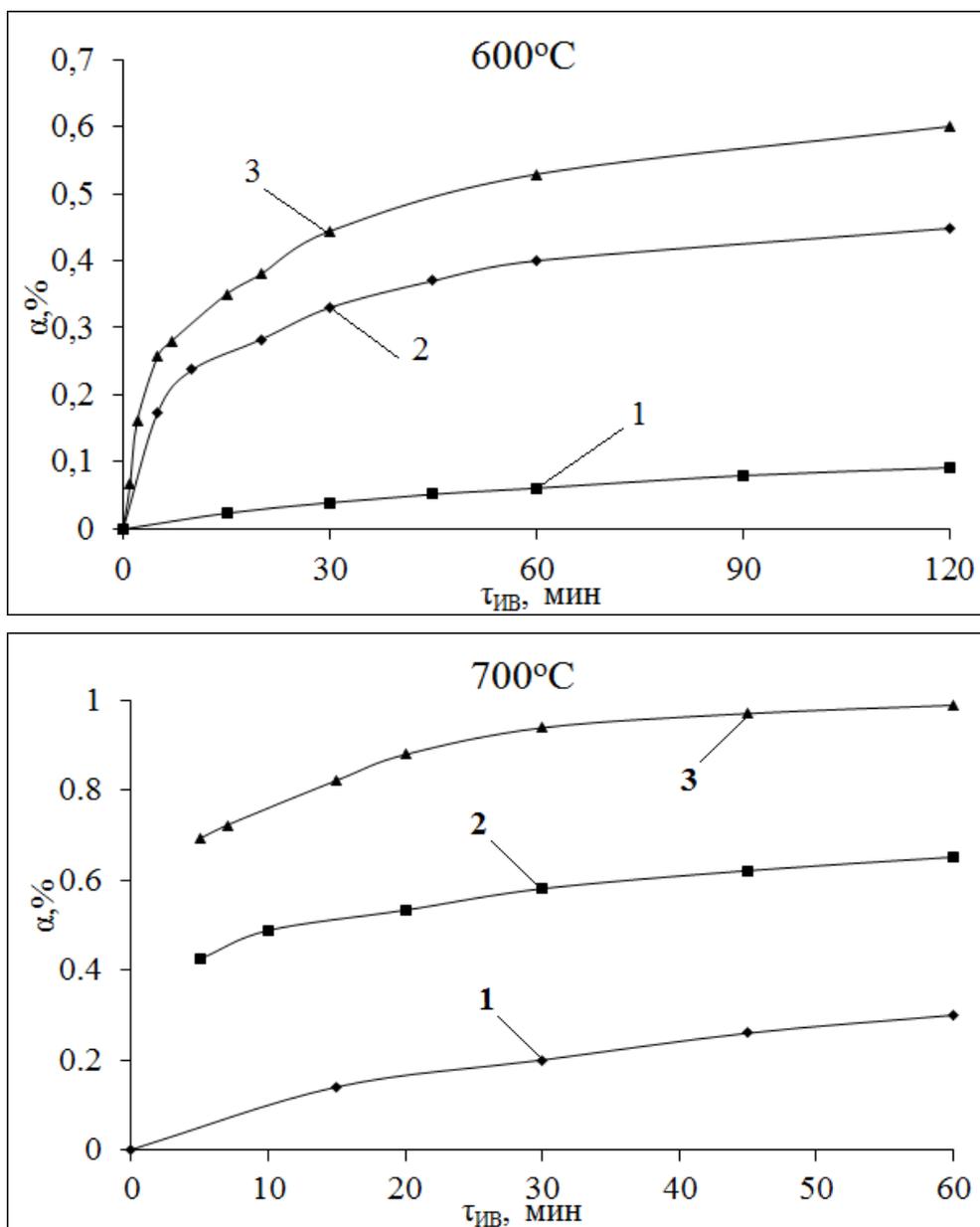
3.4 Кинетические закономерности процесса конверсии

Обработка зависимостей степени конверсии ОТФУ в U₃O₈ от времени изотермической выдержки системы с помощью уравнений формальной кинетики позволяет получить дополнительную информацию о механизме протекающих при твердофазном взаимодействии процессов, а в случае предварительной механической активации компонента(ов) – оценить, как изменилась вследствие этого энергия активации процесса.

К сожалению, определение кинетических закономерностей конверсии в инертной среде связано с техническими трудностями, а в присутствии стимулирующей добавки процесс протекает слишком быстро и даже при

невысоких температурах (350-450°C) его длительность соизмерима со временем нагрева лодочки со смесью до заданной температуры (5-7 мин).

На рис. 3.38 представлены зависимости степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 от длительности изотермической выдержки ($\tau_{ИВ}$) смеси компонентов при 600°C и 700°C в системах с исходным и механоактивированным (30 и 60 мин) кварцем.



1 – исходный кварц, 2 – кварц после МА (30 мин), 3 – кварц после МА (60 мин)

Рисунок 3.38 – Влияние длительности изотермической выдержки смесей компонентов при 600 и 700°C на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 в системах с исходным и механоактивированным кварцем

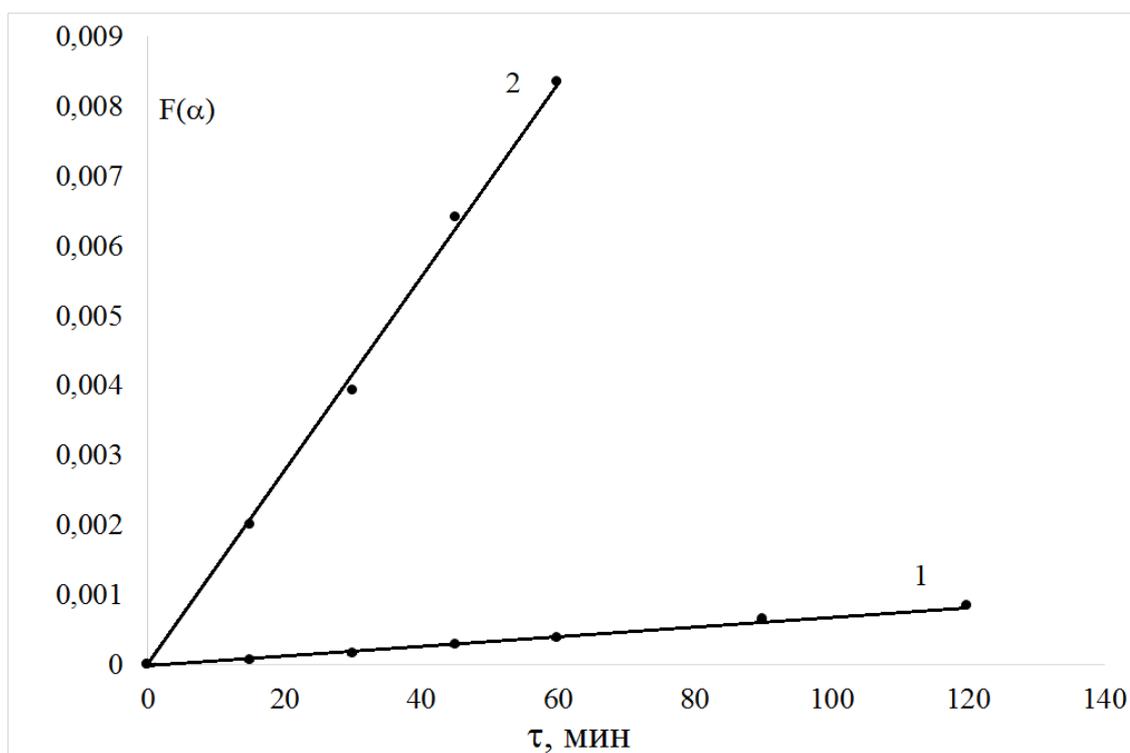
Можно видеть, что кинетические зависимости имеют вид кривых с насыщением.

Для обработки кинетических кривых использовали уравнения, выбранные на основании литературных данных [47,111] (таблица 3.5).

Таблица 3.5 Кинетические уравнения, использованные для обработки полученных зависимостей

Уравнение	F(a)	
Яндера для сферической формы частиц компонента А	$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2$	kτ
анти-Яндера для сферической формы частиц компонента А	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$	kτ
Гистлинга-Броунштейна	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$	kτ
Валенси-Картера (z = V _{AB} /V _B = 0.80)	$\frac{z}{z-1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{[1 + \alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1}$	kτ
Таммана	$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$	kLn(τ)
Журавлева	$[(1 - \alpha)^{-1/\beta} - 1]^2$	kτ
сжимающейся сферы	$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$	kτ
Ерофеева-Авраами (n = 1)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$	kτ
Ерофеева-Авраами (n = 2)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$	kτ

Аппроксимация кинетических зависимостей показала, что взаимодействие ОТФУ с исходным кварцем хорошо описывается моделью анти-Яндера ($R^2 > 0,99$, рис. 3.39), что соответствует направлению массопереноса от кварца к, покрывающему его ОТФУ.



1 – 600°C, 2 – 700°C

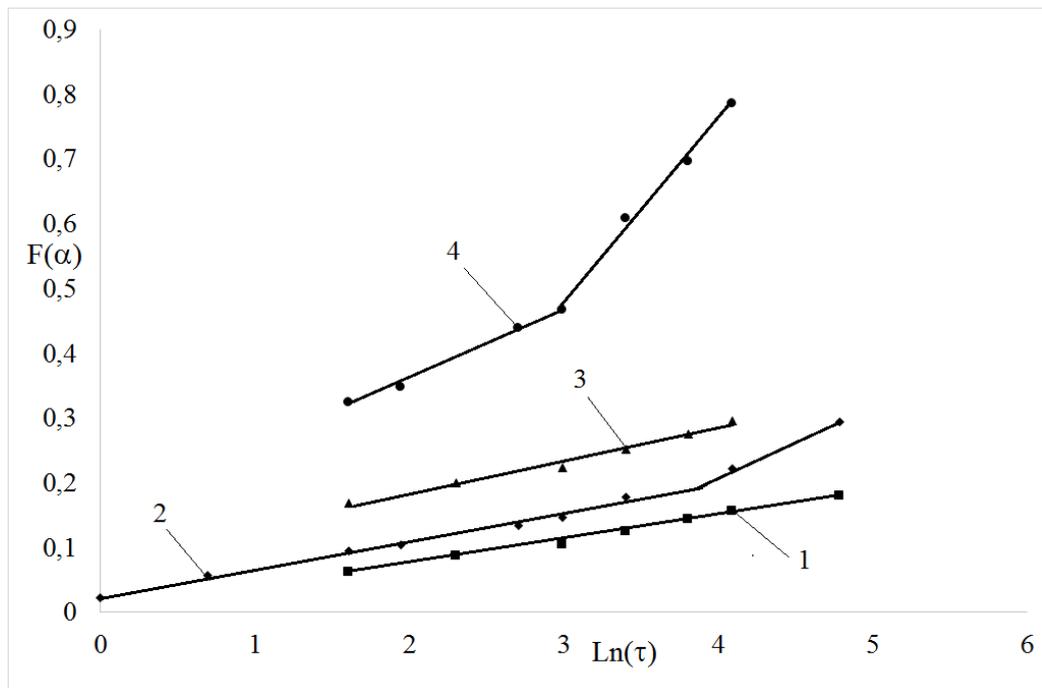
Рисунок 3.39 – Проверка применимости уравнения анти-Яндера для обработки кинетических зависимостей взаимодействия ОТФУ с исходным кварцем при разных температурах

Анализ кинетических зависимостей взаимодействия ОТФУ с механоактивированным кварцем в среде осушенного воздуха показал, что до достижения степени превращения $\alpha \approx 0,9$ конверсия хорошо описывается ($R^2 \geq 0,99$) только уравнением Таммана (рис. 3.40). Лимитирующей стадией является диффузия реагентов к реакционной границе (или отвод от нее) [57].

На кривой 2 (рис. 3.40) присутствует перегиб, соответствующий степени превращения $\alpha \approx 0,5$, и связанный со ступенчатым протеканием процесса [39]:



На кривой 4 (рис. 3.40), соответствующей протеканию процесса по уравнению 3.3 ($\alpha \geq 0,5$), присутствует перегиб, соответствующий значению $\alpha \geq 0,9$.



600°C: 1 – $\tau_{\text{МА}} = 30$ мин, 2 – $\tau_{\text{МА}} = 60$ мин

700°C: 3 – $\tau_{\text{МА}} = 30$ мин, 4 – $\tau_{\text{МА}} = 60$ мин

Рисунок 3.40 – Проверка применимости уравнения Таммана для описания кинетики взаимодействия ОТФУ с механоактивированным кварцем

Перегиб на кривой 4, на наш взгляд, связан с тем, что к моменту достижения $\alpha \approx 0,9$ аморфизированная поверхность частиц кварца уже полностью прореагировала, и в реакцию вступает часть зерна, практически не имеющая дефектов, что подтверждают результаты РФА механоактивированного кварца до и после отжига: степень кристалличности кварца даже при $\tau_{\text{МА}} = 60$ мин больше 60%, кроме того, механоактивированный кварц не полностью перешел в α -кристобалит после выдержки при 1200°C. Процесс твердофазной конверсии ОТФУ с активированным кварцем ($\tau_{\text{МА}} = 60$ мин) на этом участке хорошо описывается уравнениями Таммана ($R^2 = 0,98$), Яндера ($R^2 = 0,98$) и сжимающейся сферы ($R^2 = 0,99$) (рис. 3.40, 3.41). К сожалению, высокое значение степени превращения вкупе с погрешностью полученных экспериментальных данных ($\pm 2\%$) не позволяют сделать однозначное заключение о применимости кинетических уравнений, поэтому дальнейшие расчеты проводили только с использованием уравнения Таммана.

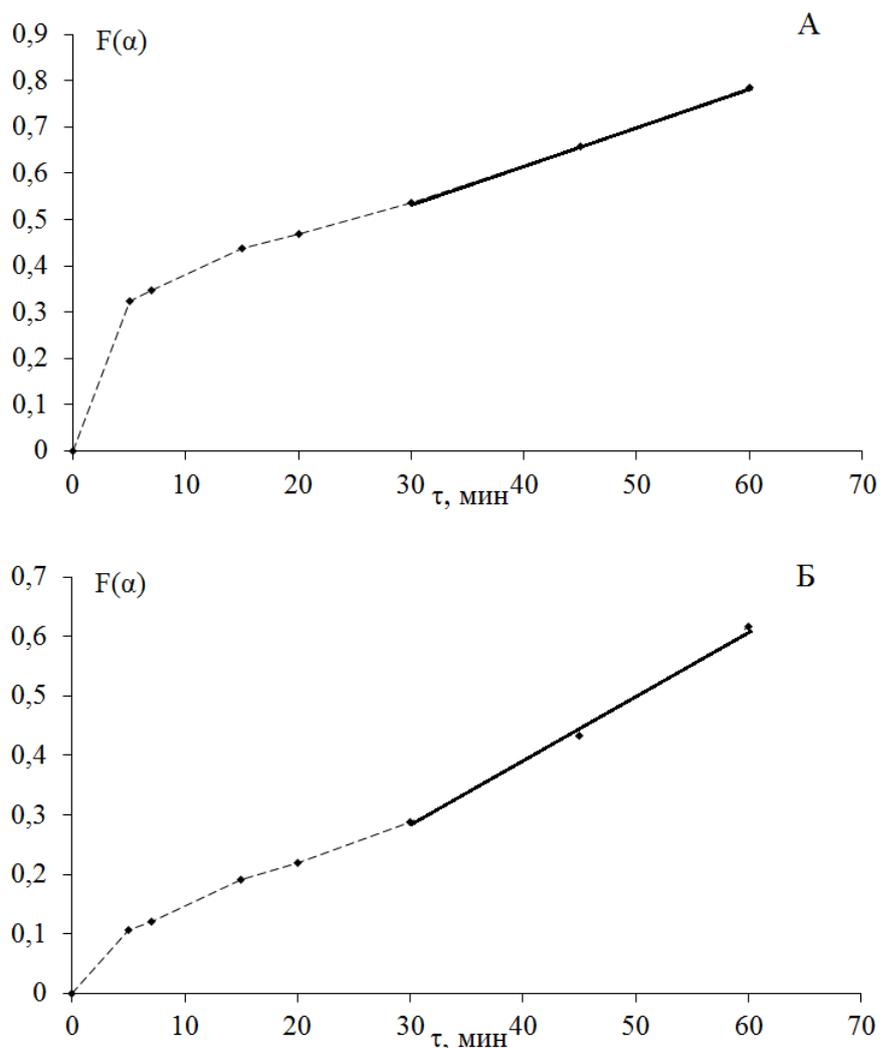


Рисунок 3.41 – Проверка применимости уравнения сжимающейся сферы (а) и уравнения Яндера (б) для описания кинетики реакции твердофазного взаимодействия ОТФУ с механоактивированным кварцем при $\alpha \geq 0,9$ (700°C)

Таким образом, конверсия ОТФУ с помощью механоактивированного кварца представляет собой процесс, на первой стадии которого происходит образование фторида уранила, который при достижении $\alpha \approx 0,5$ начинает взаимодействовать сначала с аморфизованной частью кварца, а затем – с частью зерна, сохранившей не нарушенную структуру кварца.

Так как все кинетические уравнения, хорошо аппроксимирующие зависимость $\alpha(T)$ в системе ОТФУ – МА SiO_2 , основаны на модели Яндера, а также с учетом размера частиц реагентов, можно утверждать, что основное направление массопереноса в процессе конверсии – от кварца к ОТФУ.

Результаты обработки с помощью уравнения Таммана данных по конверсии ОТФУ с помощью кварца, активированного в течение 30 и 60 мин, в интервале температур 400-700°C ($\tau_{\text{ив}} = 1$ ч) представлены на рис. 3.42.

В связи с тем, что при взаимодействии ОТФУ с исходным кварцем степень полупревращения не достигается даже при 700°C, определена энергия активации только первой стадии процесса (образование фторида уранила по реакции 3.2), которая составила 225 кДж/моль.

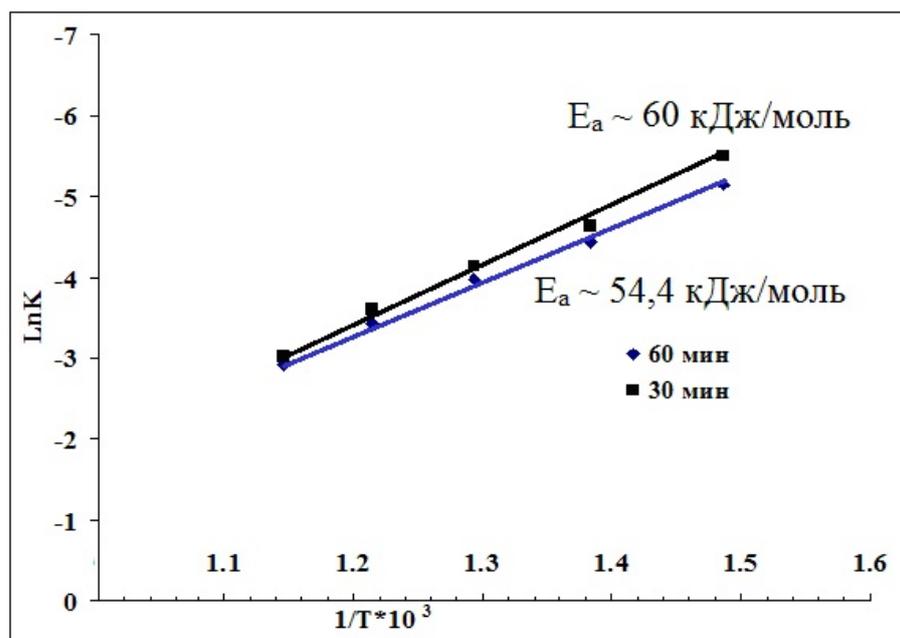


Рисунок 3.42 – Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры для системы ОТФУ1 – SiO₂ после МА

Механоактивация кварца позволяет снизить энергию активации реакции 3.2 с 225 кДж/моль до 60 и 54,4 кДж/моль ($\tau_{\text{МА}} = 30$ и 60 мин, соответственно).

Для кварца, активированного 30 мин, энергия активации реакции 3.3 (взаимодействие промежуточного продукта – фторида уранила с SiO₂) для $0,5 < \alpha < 0,9$ равна ~80 кДж/моль. Энергия активации взаимодействия фторида уранила с неаморфизованной частью зерен кварца ($\alpha \geq 0,9$) равна ~100 кДж/моль.

Таким образом, механоактивация кварца в течение 30 мин позволяет снизить энергию активации первой стадии процесса (уравнение 3.2) с 225 до 60 кДж/моль. Увеличение длительности механической активации до 60 мин снижает энергию активации дополнительно лишь на ~10% (до 54,4 кДж/моль).

Однако, увеличение длительности механической активации свыше 30 мин способствует значительному снижению энергии активации второй стадии процесса: для активированного в течение 30 мин кварца энергия активации второй стадии равна 80 кДж/моль, а рассчитанная теоретически для кварца, активированного в течение 60 мин – ~50 кДж/моль.

3.4 Твердофазная конверсия UF_4 с помощью кварца, механоактивированного в присутствии соединений щелочных элементов

В связи с интенсифицирующим действием на твердофазную конверсию ОТФУ в оксиды урана кварца, механоактивированного в присутствии фторида натрия, представляло интерес изучить влияние не только фторида элемента первой группы, но и фторидов элементов 2-й и 3-й, в частности: CaF_2 и AlF_3 .

Измерение некоторых характеристик образцов кварца, механоактивированного в присутствии CaF_2 и AlF_3 показали, что механоактивация кварца в присутствии добавки 0,5-2% масс. этих фторидов приводит к незначительному изменению плотности, степени кристалличности и размеров кристаллитов кварца. Результаты отжига активированных образцов, содержащих 2%-ую добавку NaF , CaF_2 и AlF_3 при 1200°C в течение 2 ч – в условиях, когда кварц, активированный в присутствии NaF практически полностью превращается в кристобалит, показали, что содержание фазы α -кристобалита в образце с добавкой CaF_2 почти в 3 раза ниже чем в образце с NaF , а в образце с добавкой AlF_3 такое же, как образце после отжига исходного кварца.

На рис. 3.43 представлены зависимости степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 при 575°C от концентрации добавок фторидов к кварцу перед его механической активацией.

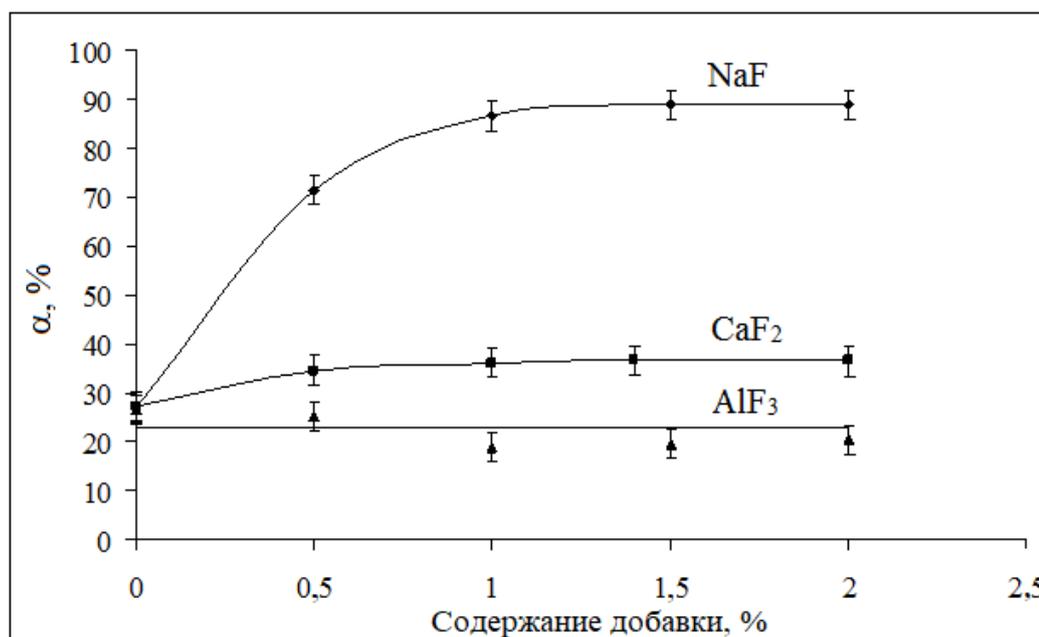


Рисунок 3.43 – Зависимость степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 при $575^\circ C$ от концентрации добавки фторида к кварцу перед его механической активацией

Можно видеть, что использование вместо NaF фторидов кальция и алюминия приводит к значительному снижению степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 с повышением заряда катиона.

Установленные закономерности коррелируют со способностью добавки к взаимодействию с UF_4 с образованием комплексных соединений U(IV) – фтороуранатов: фторид натрия образует большое число фтороуранатов, фторид кальция – лишь фтороуранат состава $CaUF_6$, фторид алюминия вообще не образует фтороуранатов [22].

В связи с этим в дальнейших экспериментах использовали только соединения щелочных элементов (СЩЭ) – LiF, NaF, RbF, CsF. Результаты по влиянию концентрации ряда фторидов на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 при $575^\circ C$ в течение 30 мин представлены на рис. 3.44 (длительность механоактивации кварца в присутствии добавки СЩЭ составляла 30 мин).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование кварца, активированного в присутствии добавок фторидов других щелочных элементов, так же, как и NaF, значительно повышает степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 . Наиболее значительно влияние добавки проявляется при ее минимальной

величине (до 0,5%). В интервале 0,5-1,5% степень конверсии во всех системах достигает максимума и в дальнейшем изменяется лишь в пределах погрешности. Можно видеть, что наибольшее интенсифицирующее действие на конверсию ОТФУ в U_3O_8 оказывает добавка фторида лития – щелочного элемента с наименьшим ионным радиусом катиона, а наименьшее – добавка фторида элемента с наибольшим радиусом катиона (CsF).

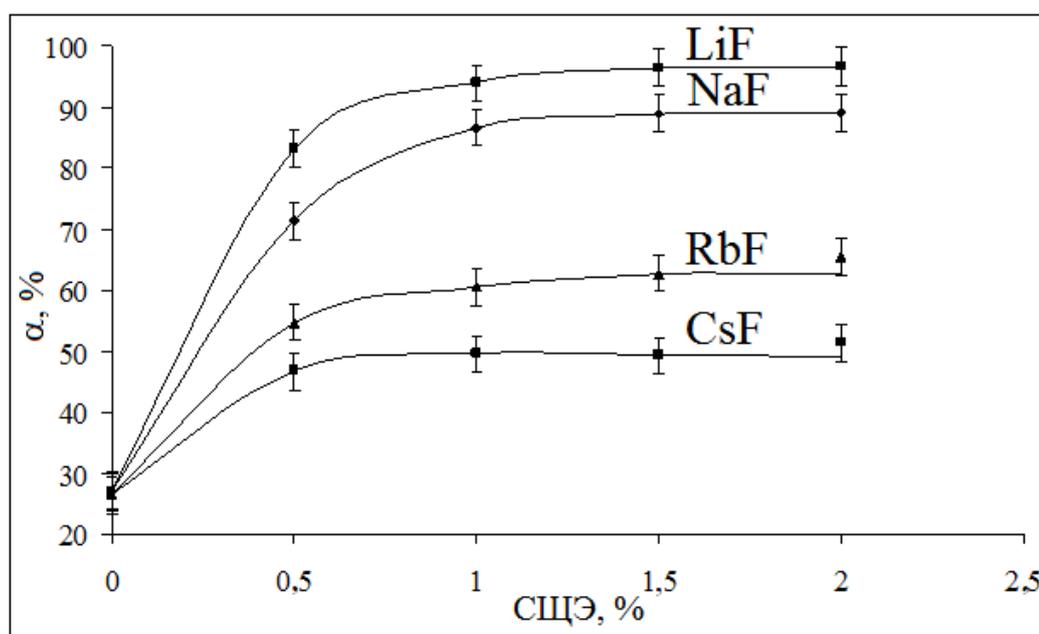


Рисунок 3.44 – Зависимость степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 (575°C) от концентрации добавки фторида щелочного элемента к кварцу перед его механической активацией

С целью получения дополнительной информации об интенсифицирующем действии добавок мы расширили круг СЩЭ за счет включения в него не только фторидов, но и других соединений, которые часто используются в роли минерализаторов: LiCl, NaCl, KCl, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 .

Эти соединения добавляли к кварцу, как и предыдущие добавки, и механически активировали в оптимальных условиях в течение 30 мин. Полученные результаты представлены на рис. 3.45 (для сравнения эффективности действия хлоридов приведена зависимость для LiF).

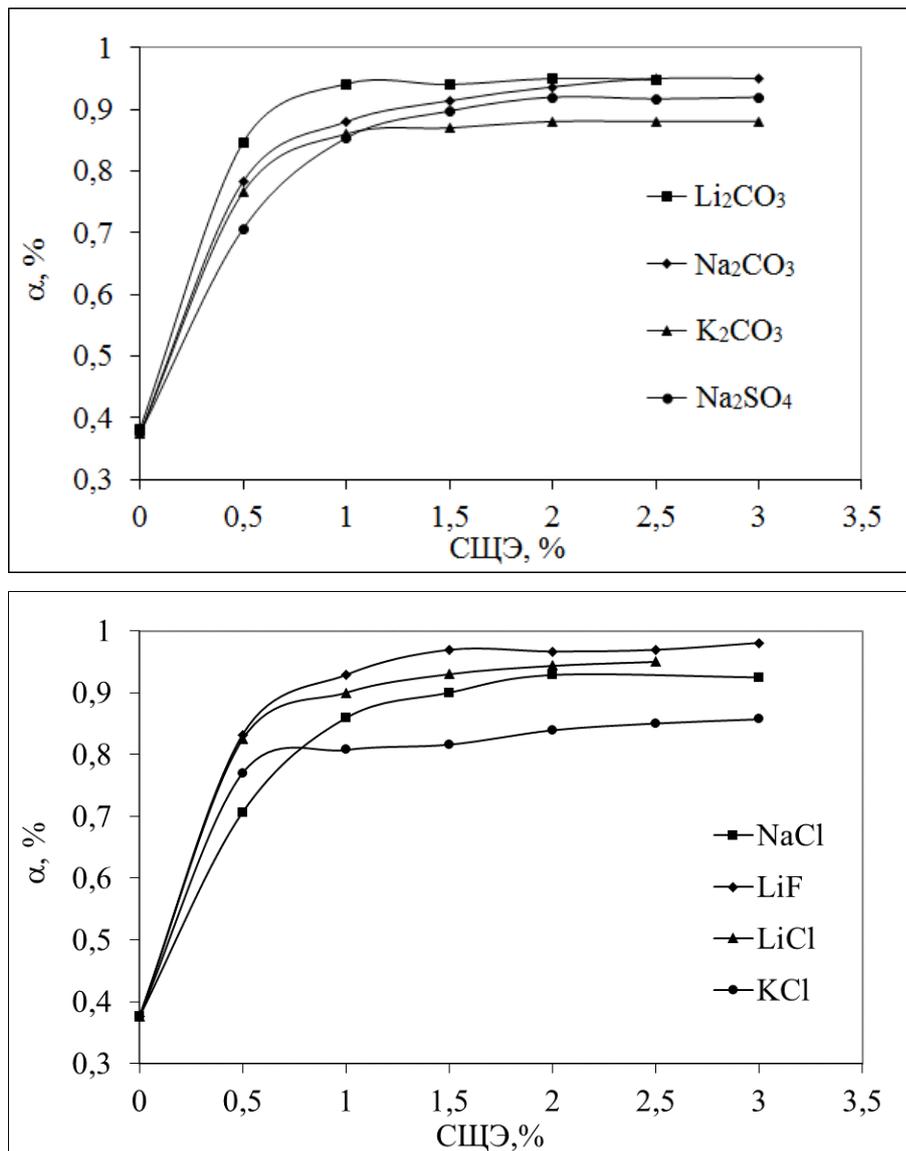


Рисунок 3.45 – Зависимость степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 (575°C) от содержания добавки соединения щелочного элемента к кварцу перед механической активацией

Добавка всех использованных СЩЭ, так же, как и NaF , к кварцу перед его механической активацией увеличивает степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 с участием этих образцов в условиях эксперимента, особенно при ее минимальном содержании (0,5%).

Карбонаты натрия и калия, а также сульфат натрия близки по эффективности, карбонат лития в интервале концентраций 0,5-1% оказывает немного больший эффект по сравнению с карбонатами других элементов. Следует отметить, зависимости α от содержания для галогенидов натрия и лития

(хлоридов и фторидов) различаются лишь в пределах погрешности во всем интервале добавок. Хлорид калия оказывает меньший эффект, чем хлориды натрия и лития.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что все соединения щелочных элементов, способные взаимодействовать с тетрафторидом урана с образованием фтороуранатов повышают степень конверсии ОТФУ в оксиды урана. При этом эффективность действия добавки убывает с увеличением размера катиона щелочного элемента: $\text{Li}^+ \geq \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Влияние аниона незначительно влияет на степень превращения (не более, чем на 10%).

3.5 Структурные изменения в кварце при его механической активации с добавкой соединений щелочных элементов

Механическая активация кварца в присутствии фторида натрия. В связи с выводом авторов [39] о повышении реакционной способности кварца, механоактивированного в присутствии фторида натрия, за счет увеличения содержания в нем фазы метастабильного β -квартцита, что подтверждено нашими исследованиями, представляло интерес более детально изучить изменение структуры образцов кварца, активированного в присутствии NaF и добавок соединений других щелочных элементов.

Сопоставление дифрактограмм образцов кварца, активированного в одинаковых условиях в присутствии NaF (1% масс.) и без него (рис. 3.46 и 3.18, соответственно), показало, что в обеих сериях с увеличением длительности механообработки снижение интенсивности и уширение рефлексов кварца происходит практически одинаково.

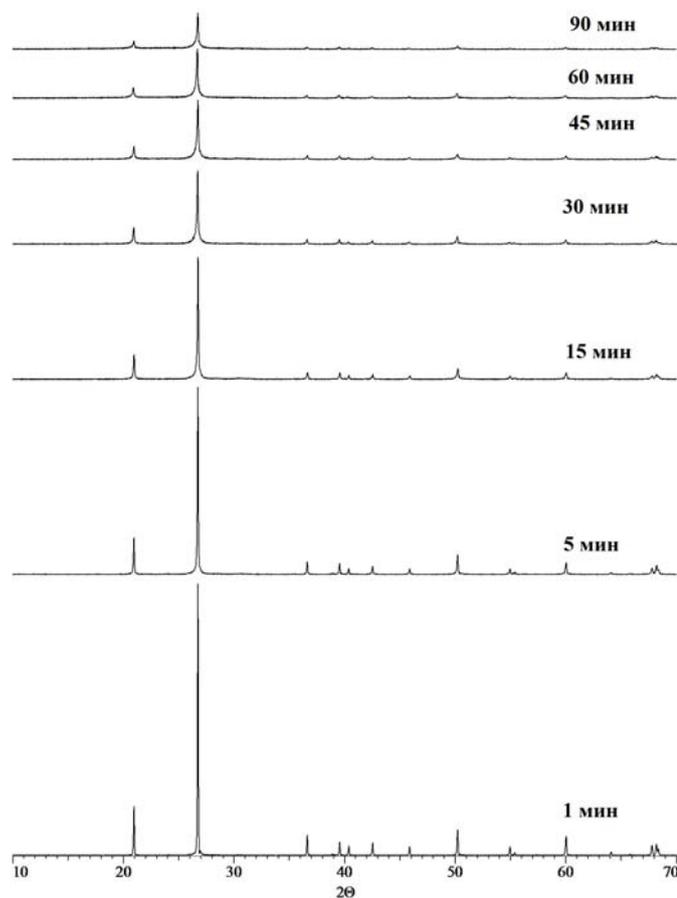


Рисунок 3.46 – Дифрактограммы кварца, механоактивированного в присутствии добавки NaF 1% масс.

По данным лазерной гранулометрии средний размер агрегатов в образцах кварца, активированного в присутствии NaF и без него в течение 1-60 мин, практически совпадает (таблица 3.6).

Таблица 3.6 Средний размер агрегатов кварца, механоактивированного в присутствии и без NaF

$\tau_{МА}$, МИН	без NaF		с NaF (1%)	
	d_{50} , МКМ ± 1	$d_{50}^{УЗ}$, МКМ $\pm 0,5$	d_{50} , МКМ ± 1	$d_{50}^{УЗ}$, МКМ $\pm 0,5$
1	18,8	18,5	21,8	22,1
5	7,5	3,3	8,1	2,8
15	20,8	3,6	18,7	2,8
30	24,9	5,1	24,9	4,8
45	24,9	7,4	24,0	7,2
60	25,2	7,5	24,1	7,8

Размеры кристаллитов в кварце, механоактивированном без NaF и в присутствии добавки (1% масс.) фторида натрия (рис. 3.47), совпадают. В то же время степень кристалличности кварца (рис. 3.48) образцов близка лишь на начальном этапе механообработки (до $\tau_{МА} = 15$ мин).

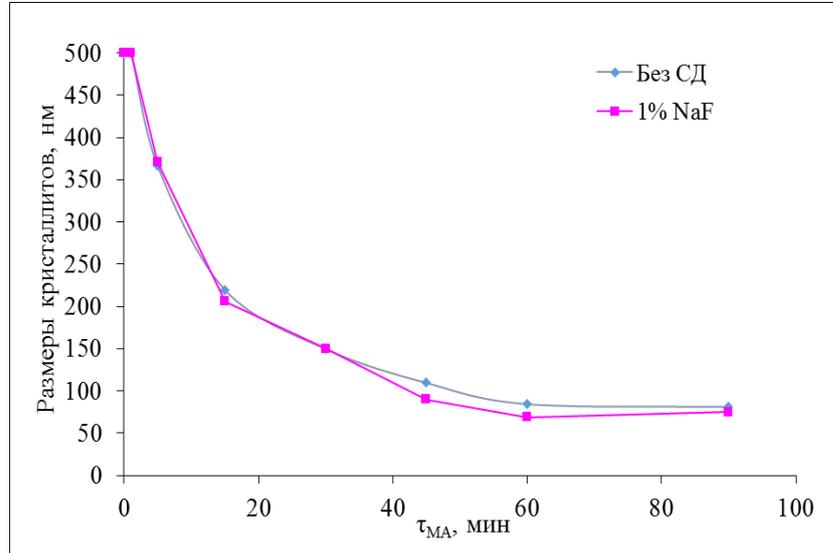


Рисунок 3.47 – Размеры кристаллитов в механоактивированном разное время кварце в присутствии и без NaF

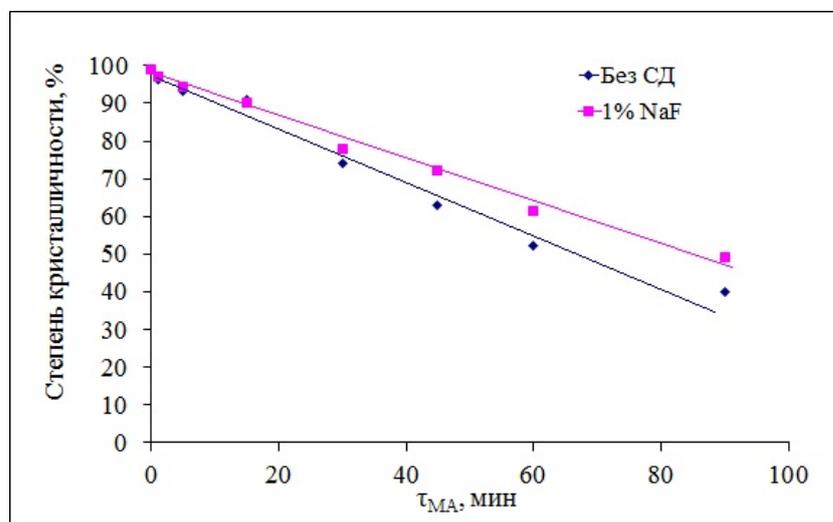


Рисунок 3.48 – Степень кристалличности кварца, активированного разное время в присутствии и без NaF

Увеличение длительности механообработки кварца приводит к практически линейному снижению степени кристалличности, при этом для кварца,

активированного без NaF, наклон зависимости более крутой, чем зависимости с добавкой NaF.

Совокупность полученных результатов позволяет предположить, что при совместной активации кварца и NaF последний не препятствует измельчению кварца (уменьшению размеров кристаллитов), однако замедляет накопление дефектов в кристаллической структуре кварца и сам подвергается механической активации. Аналогичный эффект наблюдался в [102-105]: добавка соединения с более высокой твердостью способствовала измельчению целевого вещества. Так как размеры кристаллитов значительно больше всего уменьшаются в первые 30 мин механообработки, все последующие эксперименты по механической активации кварца в присутствии добавок соединений щелочных элементов проводили в течение не менее 30 мин.

На рис. 3.49-3.50 представлены результаты электронной микроскопии образцов кварца, активированных в присутствии NaF (1% масс.) и без него.

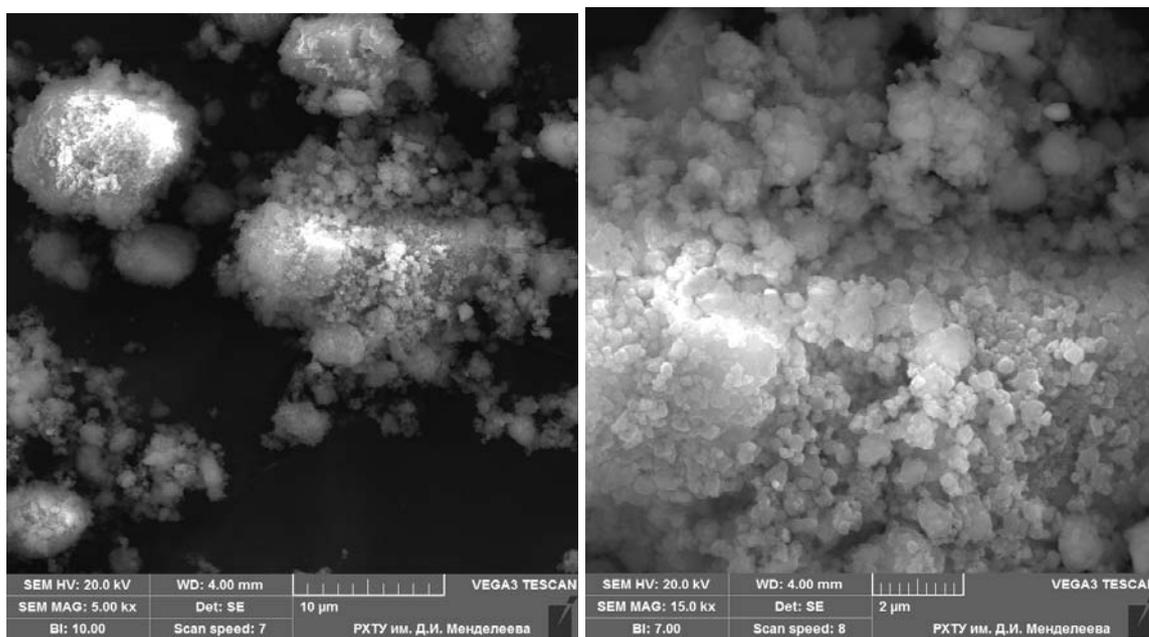


Рисунок 3.49 – Микрофотографии образцов кварца, механоактивированного в течение 30 мин без NaF

Сопоставление микрофотографий показывает, что в обоих случаях порошки сильно агрегированы: агрегаты размером до 10 мкм состоят из мелких (~100 нм) частиц, но присутствуют и крупные (до 1 мкм) фрагменты.

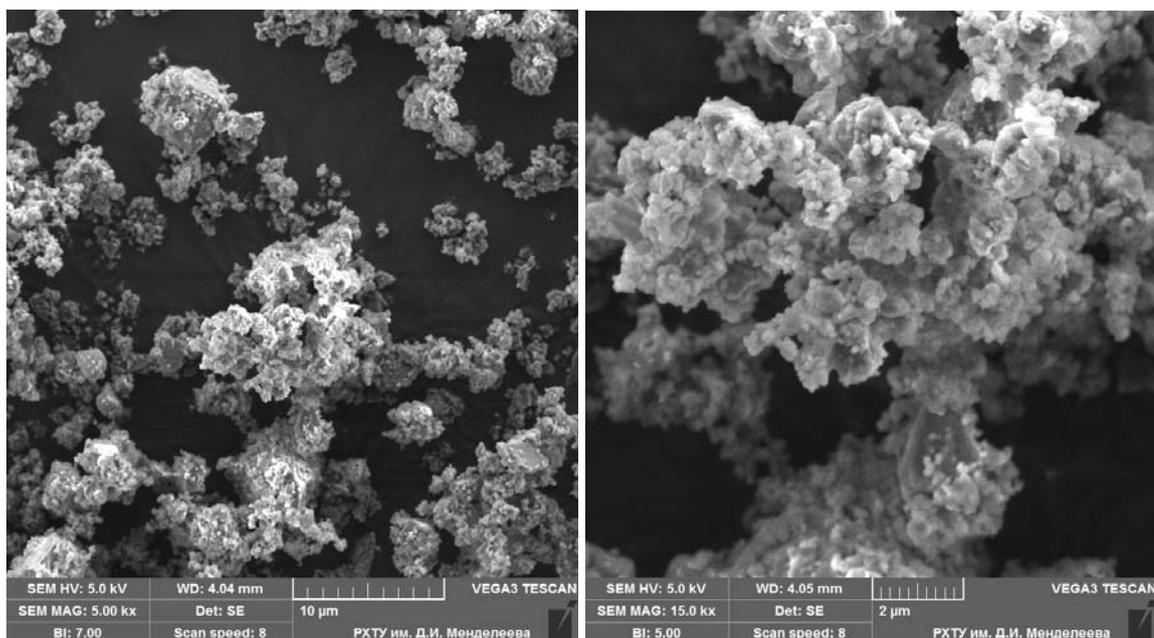


Рисунок 3.50 – Микрофотографии образцов кварца, механоактивированного в течение 30 мин в присутствии NaF (1% масс.)

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопия (ЭДРС) фторид натрия в образце кварца распределен практически равномерно, за исключением отдельных областей, где его концентрация повышена (рис. 3.51).

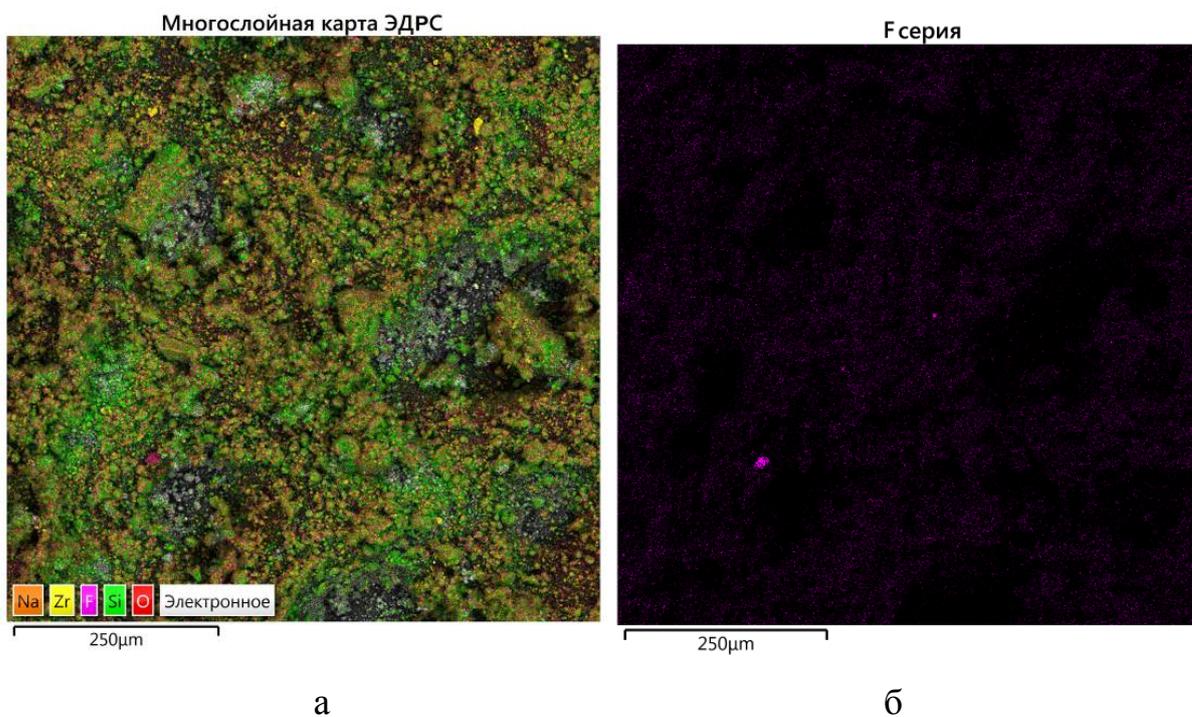


Рисунок 3.51 – Многослойная карта ЭДРС (а) и слой с распределением фтора (б) в образце кварца, активированного в течение 30 мин с добавкой NaF (1% масс.)

На многослойной карте ЭДРС в правом верхнем углу можно видеть также осколок материала размольной гарнитуры желтого цвета размером ~15 мкм.

Механическая активация кварца в присутствии добавок других соединений щелочных элементов. Для получения дополнительной информации о влиянии природы добавки к кварцу на структурные изменения в нем под действием механической активации было изучено влияние СЩЭ, оказывающих интенсифицирующее действие на конверсию ОТФУ в оксиды урана (см. раздел 3.6). В таблице 3.7 представлены результаты лазерной гранулометрии (средний размер агрегатов в образцах до и после ультразвуковой обработки).

Анализ данных, представленных в таблице 3.7, свидетельствует о том, что с увеличением содержания добавки СЩЭ средний размер агрегатов в образцах уменьшается. При том, что различия для систем с разными добавками незначительны, наименьший средний размер агрегатов наблюдается в образцах кварца, содержащих фторид лития (3% масс.) – 2,6 мкм.

Обработка дифрактограмм образцов кварца, активированного в течение 30 мин в присутствии добавок СЩЭ (рис. 3.52), показала, что степень кристалличности кварца увеличивается с повышением содержания добавки соединения в образце. Как отмечалось выше, этот эффект может быть связан с различием в твердости активируемых веществ: присутствие добавки СЩЭ не препятствует измельчению кварца (уменьшению размеров кристаллитов), но замедляет накопление дефектов в его кристаллической структуре.

Анализ дифрактограмм кварца, механоактивированного в присутствии добавок СЩЭ, показал, что полуширина на полувысоте основного пика кварца ($2\theta = 26,7^\circ$) с увеличением содержания добавки до ~1,5% уменьшается, после – наблюдается некоторый рост. Это свидетельствует об аморфизации кварца.

Таблица 3.7 Влияние природы и содержания СД при механической активации кварца в течение 30 мин на средний размер агрегатов, мкм

% СД	LiF		NaF		CsF		LiCl		NaCl		KCl		Na ₂ CO ₃		K ₂ CO ₃		Na ₂ SO ₄	
	d ₅₀	d ₅₀ ^{у3}	d ₅₀	d ₅₀ ^{у3}	d ₅₀	d ₅₀ ^{у3}	d ₅₀	d ₅₀ ^{у3}										
0	24,9	5,1	24,9	5,1	24,9	5,1	24,9	5,1	24,9	5,1	24,9	5,1	24,9	5,1	24,9	5,1	24,9	5,1
0,5	42,1	3,7	24,9	5,1	25,0	5,0	37,3	4,1	24,9	5,1	24,9	5,1	32,2	5,0	35,6	5,0	30,2	5,1
1,0	20,8	3,7	27,6	4,8	25,6	4,6	25,9	3,8	27,6	4,8	29,1	4,7	34,9	3,6	27,2	4,4	32,7	4,3
1,5	19,5	4,6	27,9	5,1	26,9	4,8	20,3	3,9	27,9	5,1	21,7	3,9	31,3	5,0	19,3	3,5	29,2	4,8
2,0	17,5	3,0	22,2	4,3	21,2	4,0	18,7	3,5	22,2	4,3	20,0	3,4	21,5	3,1	18,2	3,1	22,0	3,7
2,5	14,8	2,5	18,2	3,8	-	-	16,2	3,1	18,2	3,8	19,9	3,2	15,0	3,7	18,5	2,9	-	-
3,0	11,1	2,6	17,3	3,5	-	-	13,5	2,6	17,3	3,5	18,2	3,3	15,7	3,1	16,4	2,9	-	-

Примечание: d₅₀: ±1 мкм; d₅₀^{у3} ±0,5 мкм

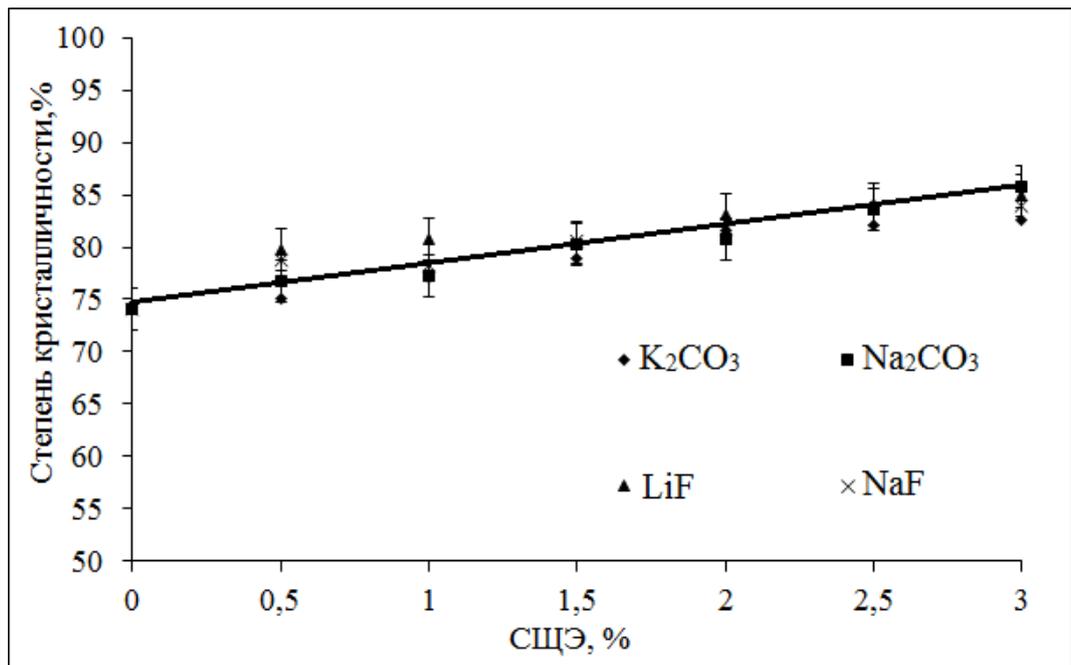


Рисунок 3.52 – Степень кристалличности кварца, активированного ($\tau_{\text{МА}} = 30$ мин) в присутствии добавки соединения щелочного элемента

Оценка размеров кристаллитов кварца, активированного в присутствии разных концентраций добавок различных СЩЭ, приведена на рис 3.53.

Можно видеть, что зависимости для образцов с LiF и NaF, Na₂CO₃ и K₂CO₃ в пределах погрешности определения размеров кристаллитов одинаковы и проходят через слабо выраженный минимум в интервале концентраций 1-2% масс. (80 нм).

В связи с незначительными различиями в размерах кристаллитов представляло интерес оценить величину и проанализировать характер изменения другой структурной характеристики механоактивированного кварца — микродеформаций (микроискажений) его решетки (рис. 3.54).

Значения микродеформаций оказались весьма существенными и близкими к величинам, полученным в работе [53] для кварца, активированного в воздушной среде в энергонапряженной вибрационной мельнице. Зависимость на рис. 3.54 так же, как и зависимость размеров кристаллитов, проходит через экстремум в интервале концентрации соединения щелочного элемента 1,5-2%.

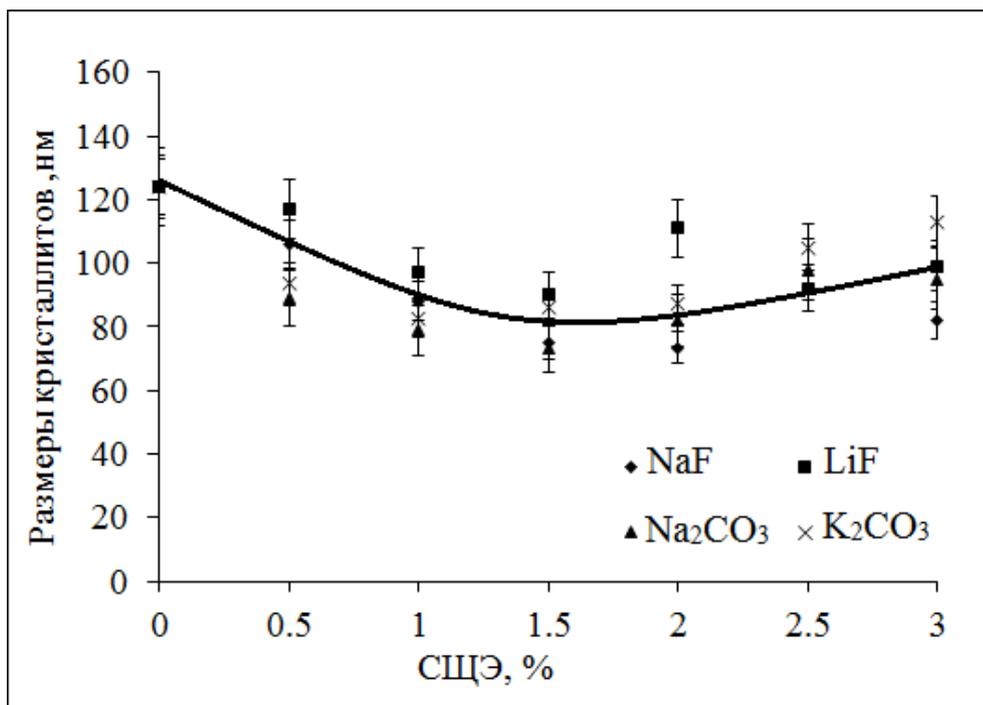


Рисунок 3.53 – Зависимость размеров кристаллитов кварца, активированного в присутствии добавки соединения щелочного элемента, от концентрации добавки

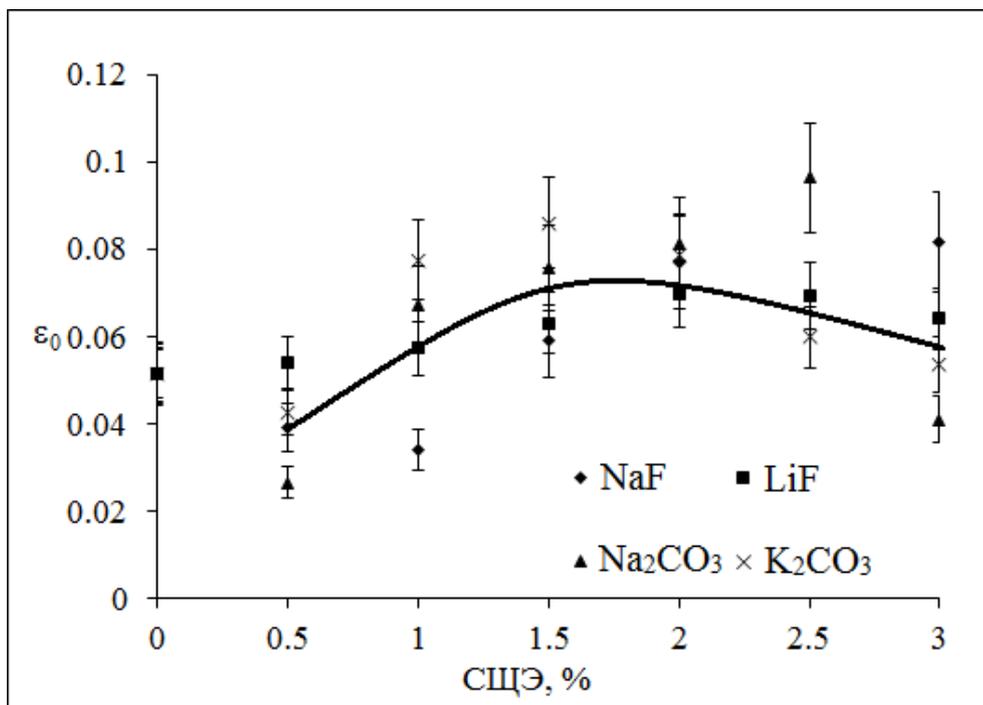


Рисунок 3.54 – Микродеформации решетки кварца, активированного в присутствии добавки соединения щелочного элемента, в зависимости от концентрации добавки

Экстремальный ход зависимостей может быть связан с тем, что при механической активации добавка не только диспергируется, но и активируется. На дифрактограммах образцов кварца, механоактивированного в присутствии добавки NaF концентрацию которой варьировали от 5% до 15% масс. проявляются рефлексы фазы NaF (рис. 3.55), что позволяет оценить размер кристаллитов и значения микронапряжений в них, с высокой погрешностью вследствие значительной аморфизации системы. Во всех образцах размер кристаллитов фторида натрия снижается примерно с >500 нм до 20 ± 5 нм, а микронапряжения возрастают до $(21 \pm 9) \cdot 10^{-4}$, что указывает на процесс механоактивации добавки соединения щелочного элемента при совместной механообработке с кварцем.

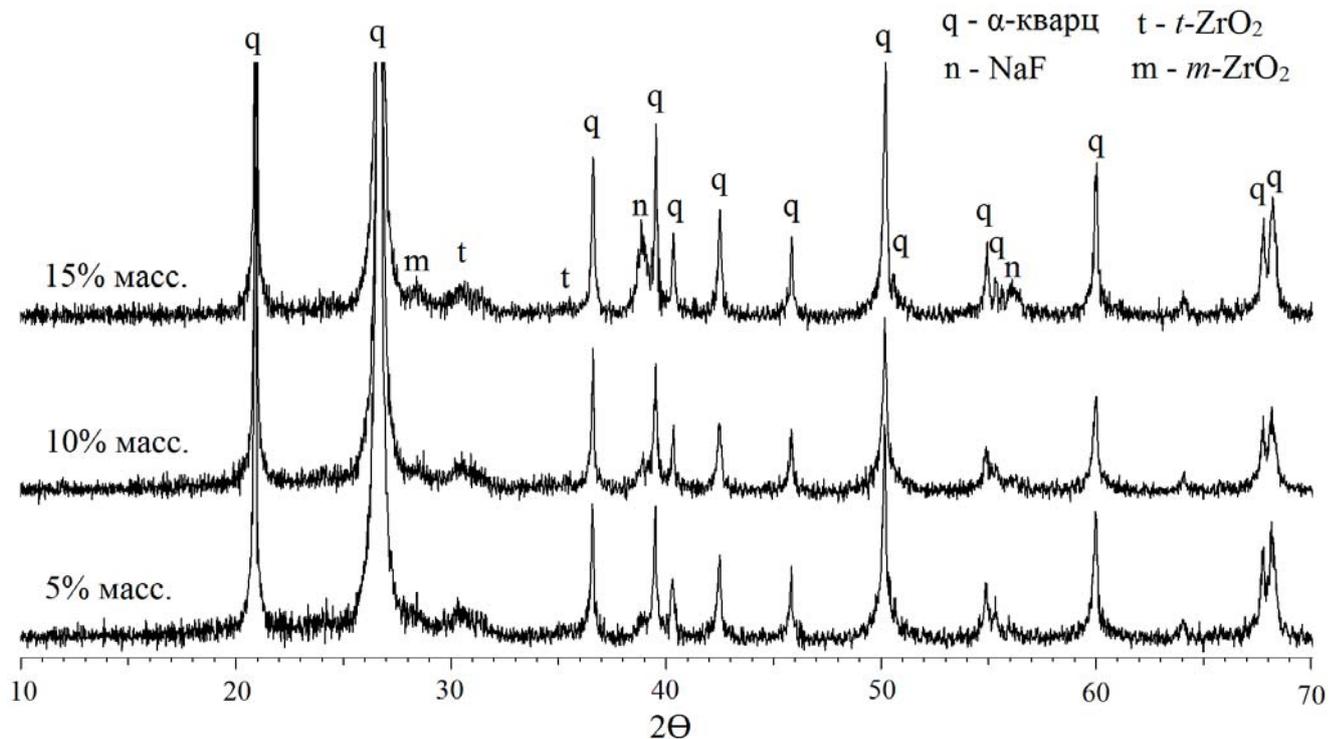
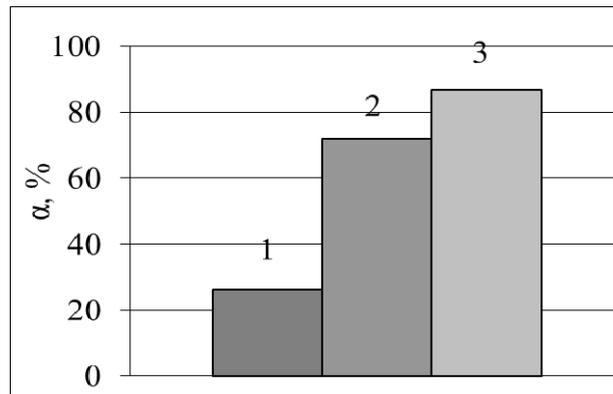


Рисунок 3.55 – Дифрактограммы кварца, активированного с добавкой 5-15% NaF

Дополнительным подтверждением вклада механоактивации добавки СЩЭ в интенсификацию процесса конверсии ОТФУ в U₃O₈ являются результаты трех серий экспериментов, проведенных при 575°C: в первой – кварц активировали в течение 30 мин без добавки; во второй – фторид натрия добавляли к образцу кварца, механоактивированного в серии 1 и подвергали кратковременной

механообработке (20 с) в вибромельнице для гомогенизации смеси; в третьей – кварц активировали в течение 30 мин в присутствии NaF (1% масс.) (рис. 3.56).



1 – кварц, активированный без NaF, 2 – гомогенизация (20 сек) смеси кварца, механоактивированного без NaF, с добавкой NaF, 3 – совместная активация кварца и NaF

Рисунок 3.56 – Влияние предварительной подготовки кварца на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 (575°C)

Как и следовало ожидать, наименьшая (27%) степень конверсии была достигнута в случае использования кварца, активированного без добавки фторида натрия (серия 1), наибольшая (87%) – в случае использования кварца, активированного в присутствии фторида натрия (серия 3). Введение добавки NaF в предварительно механоактивированный кварц (серия 2) даже при довольно интенсивной кратковременной механообработке в вибромельнице позволило увеличить степень конверсии лишь до 72%.

Результаты этих экспериментов подтверждают, что в процессе механической активации кварца происходит механическая активация присутствовавшей в нем добавки фторида натрия. Согласно [106], структура активированных частиц NaF представляет собой в основном «плоские скопления дислокаций, длина которых максимальна на начальных стадиях разрушения и уменьшается со временем обработки вплоть до хаотически расположенных одиночных дислокаций... Механическая активация NaF приводит к образованию вещества с отличными от исходного термодинамическими свойствами». При этом также отмечается, что реакционная способность активированного NaF зависит не

от времени обработки, а от «среднего» размера частиц, присутствующих в образце.

На рис. 3.57 было изучено влияние добавки СЦЭ в кварц перед его механоактивацией в течение 30 мин на содержание фазы α -кristобалита в образцах после отжига их при 1200°C в течение 2 ч.

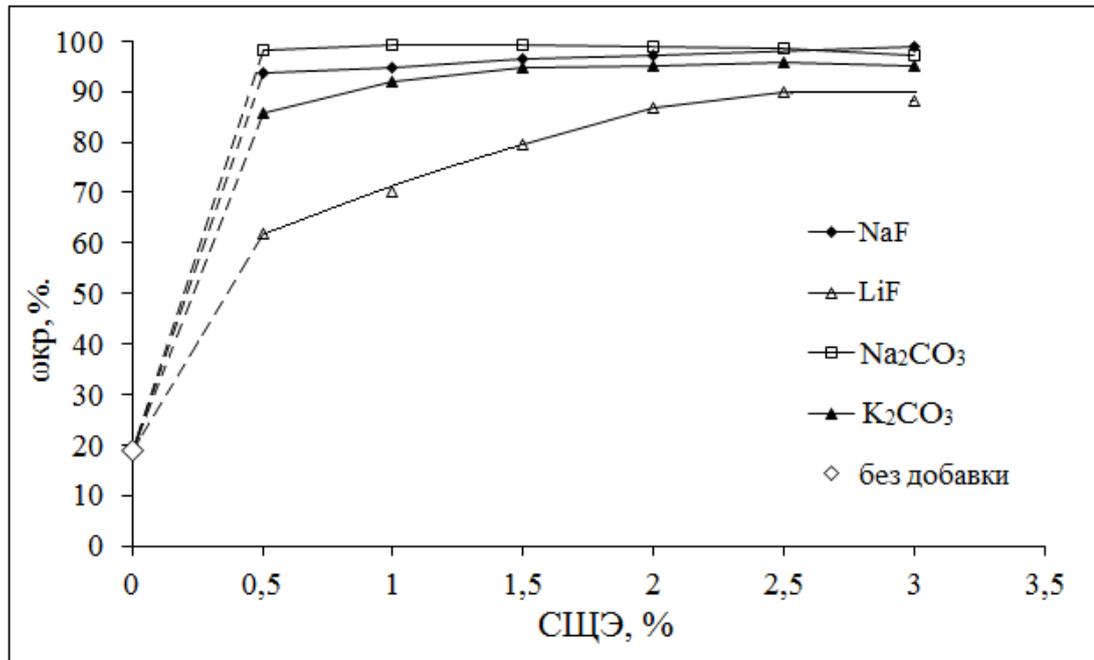


Рисунок 3.57 – Влияние добавок фторидов и карбонатов щелочных элементов на содержание фазы α -кristобалита в образцах активированного кварца (отжиг при 1200°C , 2 ч)

Все соединения за исключением LiF влияют на содержание фазы α -кristобалита только при концентрации менее 1,5%. Добавки СЦЭ образуют ряд: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \geq \text{NaF} > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{LiF}$.

На наш взгляд, полученные зависимости связаны с различиями в минерализующем действии добавок СЦЭ [66,69,70], а именно с различными температурами протекания реакций синтеза силикатов (уравнения 3.4-3.5) [65]:



и различными температурами образования расплавов: $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \sim 1200^\circ\text{C}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \sim 1088^\circ\text{C}$; $\text{K}_2\text{SiO}_3 \sim 976^\circ\text{C}$.

Таким образом, при механоактивации кварца в присутствии добавок СЦЭ наблюдаются структурные изменения как в кварце, так и в соединении щелочного элемента:

1) с увеличением содержания добавки медленнее снижается степень кристалличности кварца;

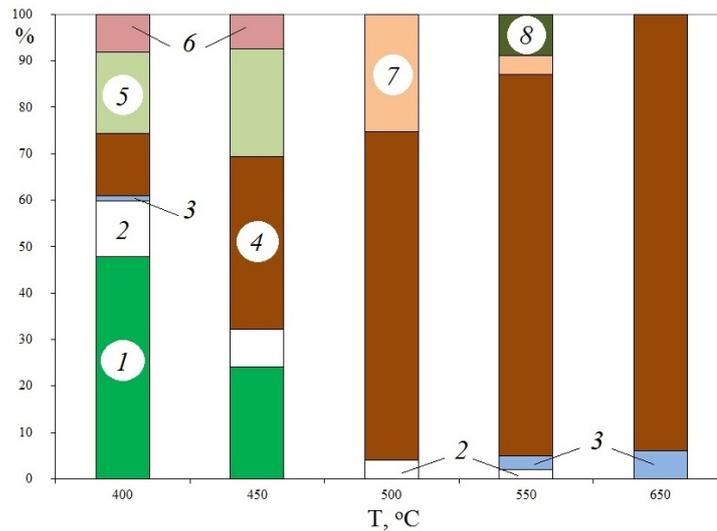
2) размер кристаллитов и микронапряжений в кварце при изменении содержания добавки СЦЭ для всех образцов различается незначительно, в интервале концентраций добавки 1-2% наблюдается экстремум;

3) значительное снижение размеров кристаллитов (до 20 ± 5 нм) и возрастание микронапряжений (до $(21 \pm 9) \cdot 10^{-4}$) в NaF после совместной механоактивации с кварцем подтверждает переход СЦЭ в активированное состояние.

3.7 Фазообразование в системе $UF_4 - SiO_2$ – добавка щелочного элемента в инертной и кислородсодержащей среде

С целью получения дополнительной информации о механизме интенсифицирующего действия соединений щелочных элементов на конверсию ОТФУ с помощью механоактивированного кварца было изучено фазообразование в системе $UF_4 - SiO_2$ – добавка СЦЭ при разной температуре в инертной и кислородсодержащей средах с образцами кварца, активированного в течение 30 мин в присутствии большого (23% масс.) количества NaF.

По данным РФА в инертной среде в системе $UF_4 - (SiO_2 + NaF)$ уже при температуре $400^\circ C$ (рис. 3.58) образуется UO_2 , а в качестве промежуточного продукта – фтороураниат натрия состава $Na_7U_6F_{31}$ ($NaUF_5$). На дифрактограммах образцов при температуре ниже $500^\circ C$ обнаружена также фаза Na_2SiF_6 , образовавшегося, предположительно, за счет сорбции газообразного продукта конверсии – SiF_4 на фториде натрия, не вступившем в реакцию с UF_4 .



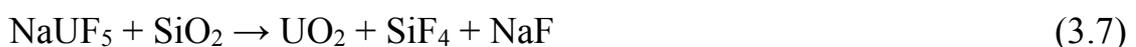
1 – UF₄; 2 – SiO₂; 3 – NaF; 4 – UO₂; 5 – NaUF₅; 6 – Na₂SiF₆; 7 – Na₂UF₆;

8 – Na₇U₂F₁₅

Рисунок 3.58 – Фазообразование в системе UF₄ – (SiO₂+NaF (23%)) в инертной среде при разных температурах

С повышением температуры процесса конверсии до 500°C на дифрактограммах исчезают рефлексы фаз NaF и Na₂SiF₆, доминирующей становится фаза UO₂. Изменение соотношения UF₄ : NaF в системе с повышением температуры приводит к превращению NaUF₅ в Na₂UF₆, затем – в Na₇U₂F₁₅ с выделением свободного NaF (550°C). Выше 550°C в системе обнаружены только фазы UO₂ и NaF.

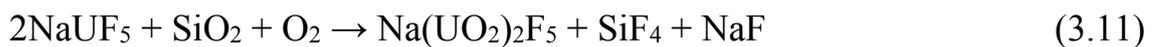
На основании анализа дифрактограмм процесс конверсии UF₄ в инертной среде с помощью кварца, механоактивированного в присутствии NaF (23%) может быть представлен в виде следующих последовательно-параллельных реакций:



В среде осушенного воздуха при 400°C, как и в инертной среде, обнаружены фазы NaF, Na₂SiF₆, а также небольшое количество продукта конверсии – U₃O₈ и

полупродуктов NaUF_5 и UO_2F_2 . В отличие от инертной среды, в кислородсодержащей среде фторид натрия выступает в качестве активного компонента твердофазного взаимодействия – с увеличением температуры наряду с превращением UF_4 в NaUF_5 наблюдается образование фазы пентафтородиуранилата натрия – $\text{Na}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$.

На основании результатов РФА продуктов конверсии при разных температурах взаимодействие компонентов в системе $\text{UF}_4 - (\text{SiO}_2 + \text{NaF} (23\%))$ в кислородсодержащей среде можно представить как совокупность следующих реакций:



Фазовый состав соединений, образовавшихся в кислородсодержащей среде, значительно более сложный: наряду с $\text{Na}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5$ и U_3O_8 обнаружены ($\alpha = 0,3 \div 0,7$) фазы, которые полностью идентифицировать не удалось. При содержании NaF в реакционной смеси, достаточном для получения на дифрактограммах хорошо разрешимых рефлексов, соотношение $\text{UF}_4 : \text{NaF}$ соответствует граничному между NaUF_5 ($\text{Na}_7\text{U}_6\text{F}_{31}$) и NaU_2F_9 , поэтому на дифрактограммах продуктов при 400°C в следовых количествах обнаружен NaU_2F_9 .

По данным ДТА смесей UF_4 с NaF реакция образования фтороуранатов натрия интенсивно протекает в температурном интервале $360-410^\circ\text{C}$ (экстремум при 390°C). Следует отметить, что в главе 3.3 установлено, что температура начала взаимодействия тетрафторида урана с кварцем, механоактивированным в присутствии NaF , $\sim 360^\circ\text{C}$.

Термодинамическая оценка возможности образования известных фтороуранатов натрия с соотношением $\text{U} : \text{Na} \geq 1$ (NaUF_5 , NaU_2F_9 и $\text{NaU}_4\text{F}_{17}$) методом Темкина и Шварцмана [43,111] (уравнение 3.13) с использованием

данных [113-115], представленная в таблице 3.8, показала, что даже при температуре начала взаимодействия наиболее вероятным является образование фтороураната натрия состава NaU_2F_9 .

$$\Delta G^0_T = \Delta fH^0_{(298,15)} - T \cdot \Delta S^0_{(298,15)} - T(\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2) \quad (3.13)$$

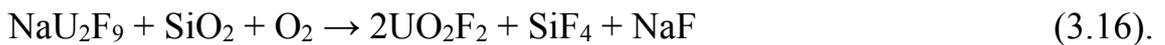
Таблица 3.8 – Оценка ΔG^0_T (кДж/моль) реакций образования фтороуранатов натрия из тетрафторида урана и фторида натрия

T, °C	NaUF_5	NaU_2F_9	$\text{NaU}_4\text{F}_{17}$
350	-146,4	-572,5	-25,6
400	-151,2	-757,2	-25,5
450	-156,0	-932,6	-25,4
500	-160,7	-1124,7	-25,3
550	-165,5	-1333,5	-25,1
600	-170,3	-1559,12	24,9

Представляется, что и при небольшом содержании добавки наиболее вероятным, в соответствии с фазовой диаграммой и термодинамическими расчетами, будет протекание реакции 3.14:



а инициировать процесс конверсии в оксиды урана будут реакции 3.15 и 3.16, в инертной и кислородсодержащей среде соответственно:



Оценка изменения ΔG^0_T для уравнений 3.15 и 3.16 (таблица 3.9) при условии, что в качестве SiO_2 выступает исходный α -кварц, показала, что даже в этом случае взаимодействие в кислородсодержащей среде может протекать самопроизвольно. В инертной среде существует энергетический барьер для реакции 3.15, однако он соизмерим с количеством выделяющейся энергии при образовании 1 моля NaU_2F_9 даже при 350°C (таблица 3.9).

Для остальных соединений щелочных элементов можно предположить протекание реакций с образованием комплексных соединений урана со

смешанными анионами или же реакций, сопровождающихся разложением, например, карбонатов с выделением CO_2 (рис. 3.59).

Таблица 3.9 – Оценка ΔG^0_T (кДж/моль) реакций по уравнениям 3.15-3.16

T, °C	Уравнение	
	3.15	3.16
350	1054,6	-151,3
400	1021,8	-159,5
450	989,0	-167,3
500	956,7	-175,5
550	924,5	-184,7

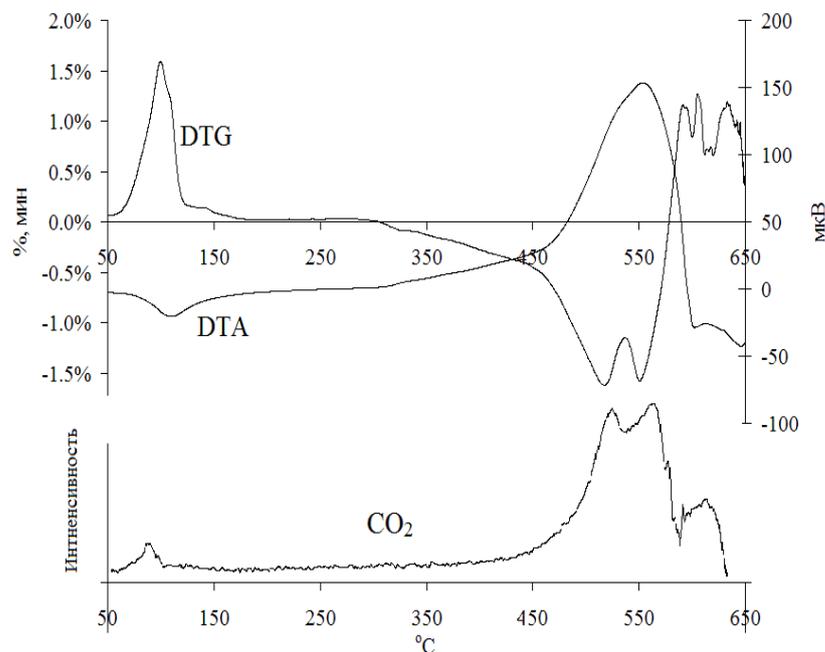


Рисунок 3.59 – Результаты ДТА/ТГ–МС смеси ОТФУ с кварцем, механоактивированным в присутствии Na_2CO_3 (20 % масс.)

Так, по данным ДТА/ТГ–МС смеси ОТФУ с кварцем, механоактивированным в присутствии 20% Na_2CO_3 (рис. 3.59), в кислородсодержащей среде при 100°C наблюдается незначительное выделение сорбированной воды и углекислого газа, предположительно, из гидрокарбоната, присутствующего в Na_2CO_3 . Твердофазное взаимодействие начинается уже при 300°C и наиболее интенсивно протекает в интервале $500\text{--}600^\circ\text{C}$, где происходит выделение основной части углекислого газа. Наличие большого числа экстремумов на DTG и DTA зависимостях связано с протеканием окислительно-

восстановительных процессов и неравномерного (судя по кривой выделения углекислого газа) разложения карбоната натрия.

Результаты РФА продуктов конверсии в среде азота, полученных при разных температурах, позволяют утверждать, что на первом этапе в системе $\text{UF}_4 - (\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 (20\%))$ происходит взаимодействие карбоната натрия с тетрафторидом урана (уравнение 3.17): уже при 400°C в продуктах полностью отсутствует фаза карбоната натрия, но появляется фаза NaUF_5 (уравнение 3.6):



Следует отметить, что при изучении конверсии ОТФУ с помощью кварца, механоактивированного в присутствии высокого содержания соединений щелочных элементов, установлено, что при концентрации последнего свыше 25% продукт конверсии представляет собой не порошок, как исходные реагенты, а легко разрушаемую таблетку с гладкой оплавленной поверхностью (рис. 3.60), при этом конверсия протекает не полностью (~90%). Вероятной причиной является образование расплава фтороураната, что блокирует поверхность, препятствуя отводу SiF_4 . На это указывает то, что при шлифовке поверхности такой таблетки открылась внутренняя полость, запечатанная в ходе оплавления.

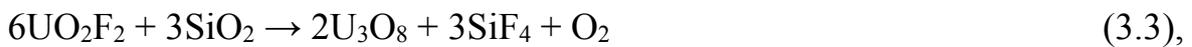


Рисунок 3.60 – Внешний вид продукта взаимодействия (575°C) в воздушной среде (после шлифовки поверхности) ОТФУ с кварцем, активированным в присутствии NaF (30% масс.)

3.8 Предполагаемый механизм конверсии UF₄ в оксиды урана с участием кварца, активированного в отсутствие и в присутствии добавок соединений щелочных элементов

Изучение твердофазной конверсии ОТФУ различной природы в оксиды с помощью механоактивированного кварца показало, что процесс определяется, главным образом, структурными нарушениями последнего и средой проведения. Природа ОТФУ сказывается лишь на морфологии твердого продукта реакции. Октаоксид триурана полностью наследует морфологические особенности исходного ОТФУ, а диоксид урана – частично, предположительно, в связи с различием в плотностях прекурсора и полученных оксидов.

Конверсия в системе ОТФУ – механоактивированный кварц в кислородсодержащей среде представляет собой двухступенчатый процесс:



на первой стадии которого происходит накопление фторида уранила, который при достижении $\alpha \approx 0,5$ начинает взаимодействовать с аморфизованной поверхностью активированного кремнезема, а затем с частью зерна, сохранившей структуру исходного кварца. Механоактивация кварца в течение 30 мин позволяет снизить энергию активации первой стадии процесса с 225 до 60 кДж/моль. Дальнейшее увеличение длительности механической обработки незначительно сказывается на снижении энергии активации первой стадии, однако приводит к значительному снижению энергии активации последующей стадии: для кварца, механоактивированного в течение 30 мин, энергия активации второй стадии ~ 80 кДж/моль, а рассчитанная теоретически для кварца, механоактивированного в течение 60 мин, – ~ 50 кДж/моль. При значении степени конверсии $\alpha \geq 0,9$ фторид уранила взаимодействует с частью зерна, сохранившей структуру исходного кварца, при этом энергия активации повышается с ~ 80 кДж/моль до ~ 100 кДж/моль.

Проведенные исследования подтвердили, что, в отличие от конверсии ОТФУ в оксиды урана с участием кварца, активированного в присутствии СЩЭ, интенсификация конверсии ОТФУ с участием кварца, активированного в отсутствие СЩЭ, достигается за счет механостимулированного перехода α -кварца в более реакционноспособное соединение – метастабильный β -кристобалит

Повышение полноты протекания и существенное ускорение процесса конверсии ОТФУ с участием кварца, механоактивированного с участием добавок СЩЭ, как показали проведенные нами исследования, достигается, вследствие, как минимум трех факторов:

- 1) повышение доли метастабильного β -кристобалита;
- 2) механическая активация добавки СЩЭ (образование дислокационной структуры);
- 3) взаимодействием соединения щелочного элемента с фторидом урана с образованием при температуре $\sim 360^\circ\text{C}$ фтороуранатов, в частности, NaU_2F_9 , которые инициируют процесс конверсии:



Кроме того, возможно протекание реакций с образованием комплексных соединений U(IV) со смешанными анионами, разложение СЩЭ (например, карбонатов) с образованием NaF, который далее взаимодействует с UF_4 по реакции 3.14, а также протекание механохимических реакций механоактивированных кварца и СЩЭ с образованием силикатов и других соединений, что также будет интенсифицировать процесс конверсии.

4. ТВЕРДОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОБЕДНЕННОГО ТЕТРАФТОРИДА УРАНА В ОКСИДЫ С ПОМОЩЬЮ ФИЛЛОСИЛИКАТОВ

4.1 Характеристики использованных филлосиликатов

Основываясь на результатах экспериментов, представленных в предыдущей главе и литературных данных [27,63], для изучения конверсии ОТФУ в оксиды с помощью филлосиликатов были выбраны представители двух подгрупп силикатов этого класса: каолинит (алюмосиликат, содержащий кварц в виде примеси) и бентониты (основная фаза – монтмориллонит) с разным содержанием кварца (1-50% масс.) и его высокотемпературной модификации – α -кристобалита (15%), происхождение которых представлено в Методической части работы. Все эксперименты представленные в этой главе проводили с ОТФУ1.

4.1.1 Характеристики каолинита

По данным электронной микроскопии каолинит сложен слоистыми агрегатами 5-25 мкм с толщиной слоев 40-50 нм и длиной – 1-2 мкм (рис. 4.1).

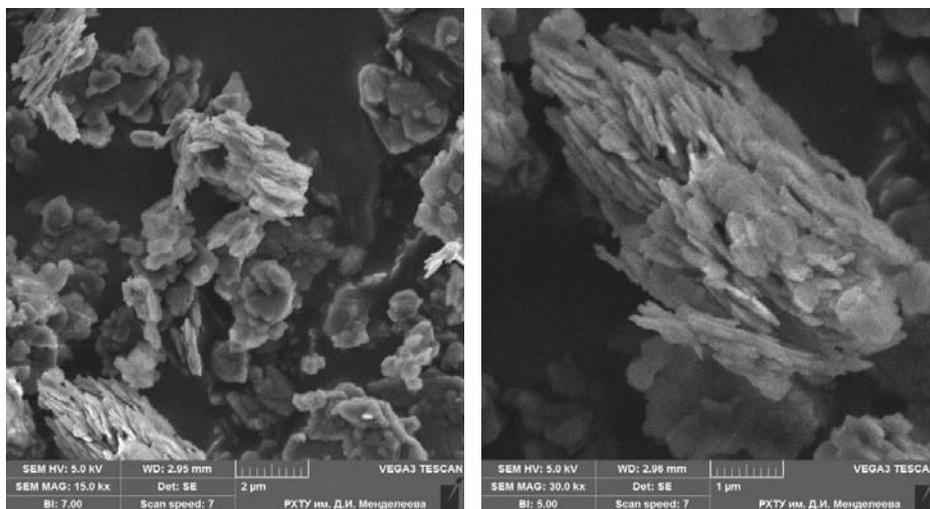


Рисунок 4.1 – Микрофотографии каолинита

По данным лазерной гранулометрии (рис. 4.2) средний размер агрегатов каолинита 7,7 мкм. Ультразвуковая обработка пробы в течение 5 мин незначительно увеличивает средний размер агрегатов, возможно, вследствие набухания каолинита во время измерения.

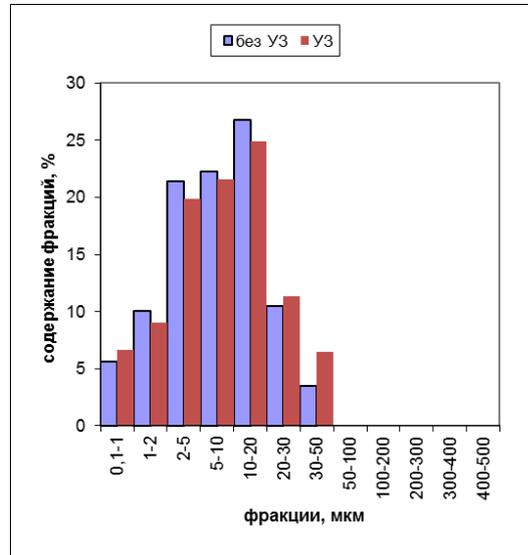


Рисунок 4.2 – Гранулометрический состав каолинита

По данным РФА (рис. 4.3) использованный в работе каолинит является практически монофазным веществом – алюмосиликатом состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS, № 03-0052), содержащим в качестве примеси менее 1% кварца (JCPDS, № 85-1054).

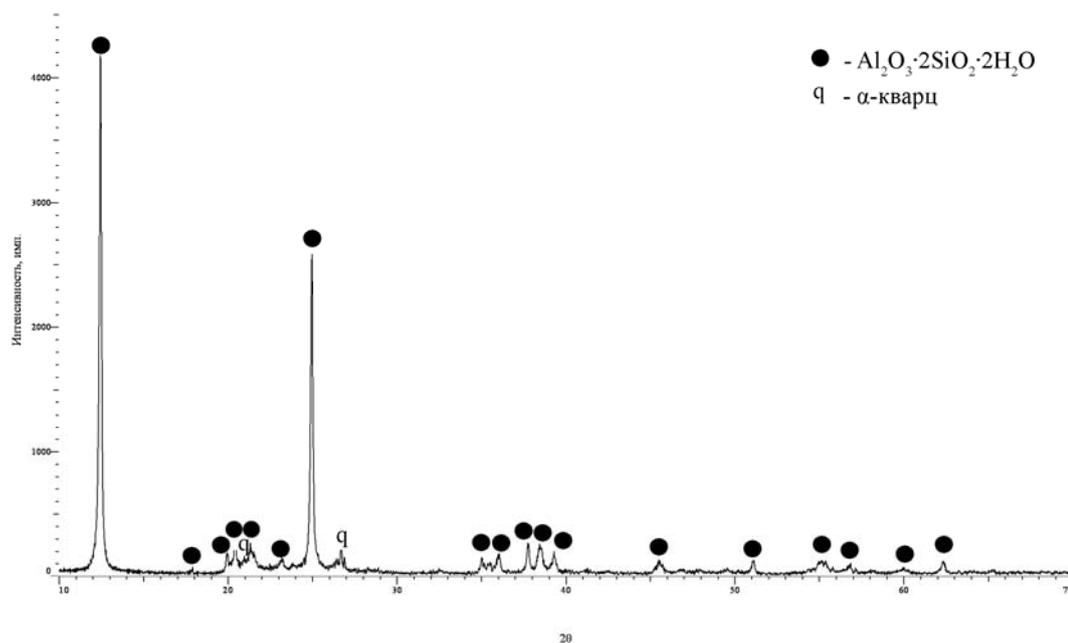


Рисунок 4.3 – Дифрактограмма каолинита

В составе каолинита присутствуют следующие элементы (% масс.): Al – 19,24; Si – 33,19; Fe – 0,69; K – 0,97; Mg – 0,04; Na – 0,03; Ca – 0,4.

Результаты измерения плотности и удельной поверхности каолинита представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Плотность и удельная поверхность каолинита

Плотность, г/см ³	насыпная	насыпная с утряской	пикнометрическая
		0,74	0,99
Удельная поверхность, м ² /г	97,2		

По данным ДТА/ТГ–МС (рис. 4.4) каолинит содержит значительное количество воды (потери при термообработке до 1000°C – 13,88%).

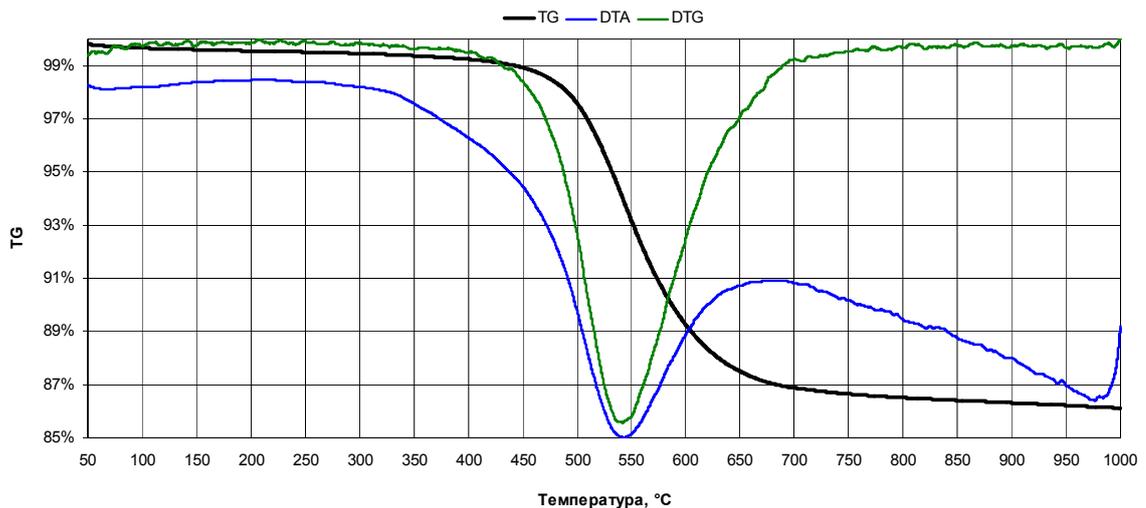


Рисунок 4.4 – Дериватограмма каолинита

На дериватограмме наблюдаются два эндотермических эффекта выделения воды: небольшой при ~ 60-100°C (сорбированная вода), интенсивный при ~ 400-650°C с максимумом при 547°C (конструкционная воды), при ~ 1000°C начинается синтез муллита [99].

4.1.2 Характеристики бентонитов

На рисунке 4.5 представлена морфология образцов использованных в работе бентонитов: Даш-Салахлинского (обозначен как Б1), Зырянского (обозначен как Б2) и Таганского (обозначен как Б3) месторождений.

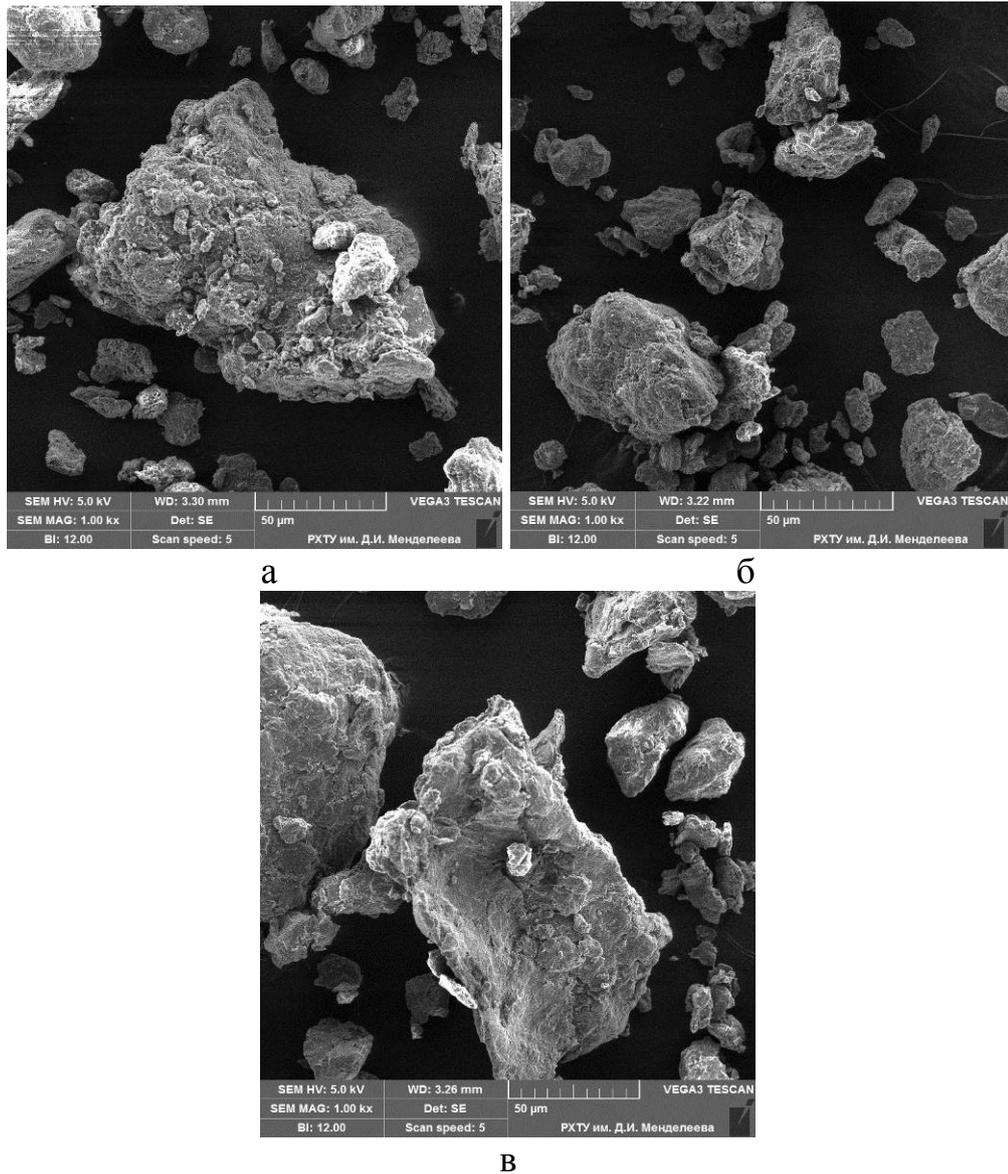
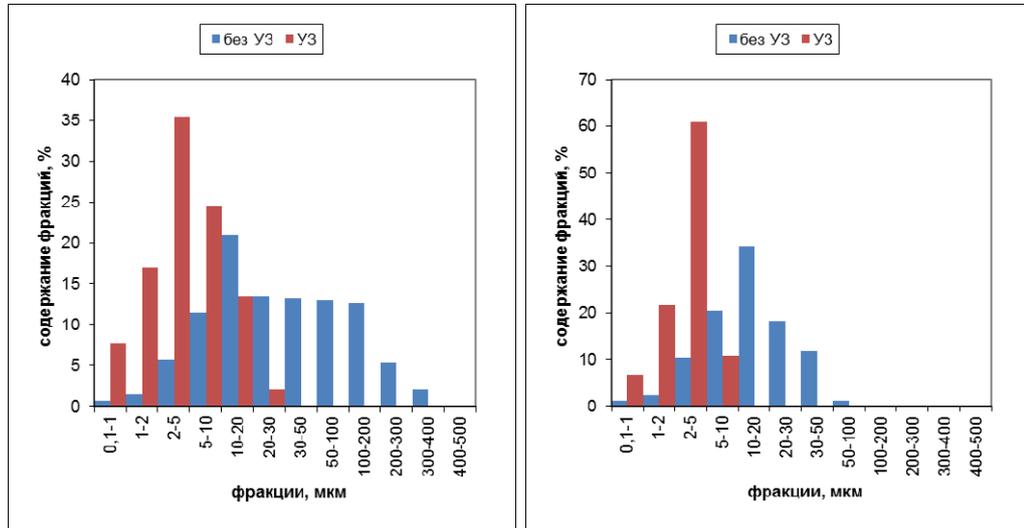


Рисунок 4.5 – Микрофотографии бентонитов: Б1(а), Б2(б) и Б3(в)

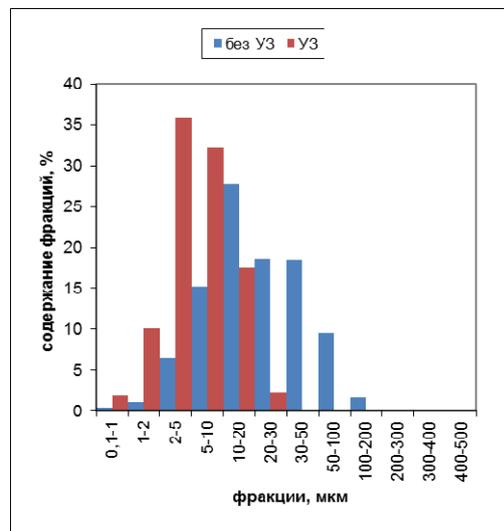
Все бентониты содержат рыхлые слоистые агломераты неправильной формы размерами 30-160 мкм (Б1), 20-100 мкм (Б2) и 50-160 мкм (Б2), тонкие слои которых имеют толщину 25-30 нм.

По данным лазерной гранулометрии (рис. 4.6) бентониты представляют собой легко разрушаемые агрегаты со средним размером 26,6 мкм, 14,0 мкм и 19,6 мкм для бентонитов Б1, Б2 и Б3 соответственно. После ультразвуковой обработки в течение 5 мин средний размер агрегатов снижается соответственно до 4,1 мкм, 3,2 мкм и 5,4 мкм.



а

б



в

Рисунок 4.6 – Гранулометрический состав бентонитов Б1(а), Б2(б) и Б3(в)

По данным РФА (рис. 4.7) практически монофазным веществом является лишь бентонит Таганского месторождения (Б3), который содержит ~99% монтмориллонита $AlSi_2O_6(OH)_2$ (JCPDS, № 02-0037) и небольшую примесь α -кварца (JCPDS, № 85-1054).

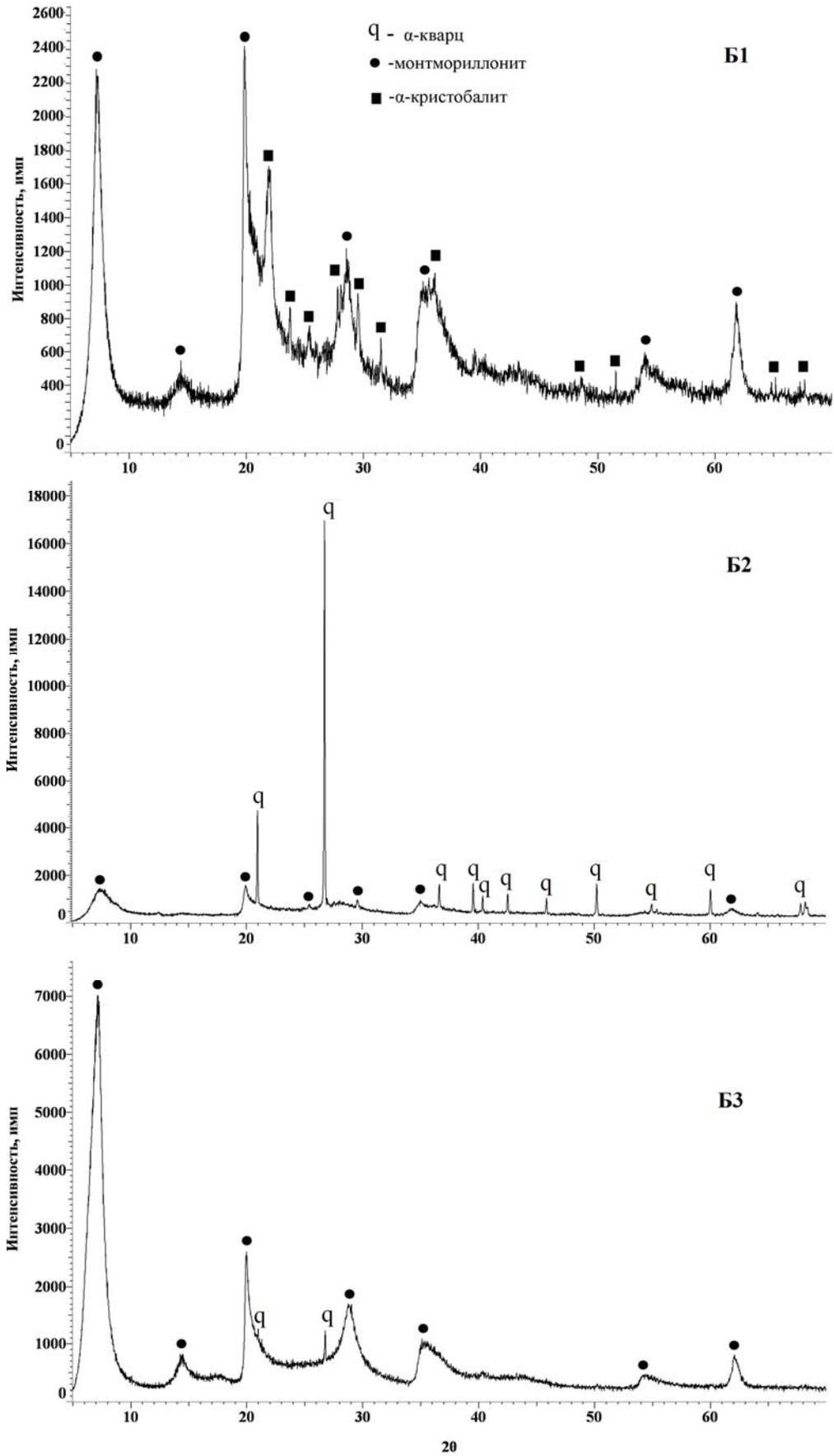


Рисунок 4.7 – Дифрактограммы бентонитов

Образец Даш-Салахлинского месторождения (Б1) помимо фазы монтмориллонита и незначительного количества кварца, содержит также (~15%) α -кристобалит (JCPDS, № 74-9378).

Образец бентонита Зырянского месторождения (Б2) содержит примерно поровну (~50%) монтмориллонита и кварца.

Результаты измерения плотности и удельной поверхности образцов бентонитов приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Плотность и удельная поверхность бентонитов

Бентонит	Плотность			$S_{уд}$, м ² /г
	насыпная, г/см ³	насыпная с утряской, г/см ³	пикнометрическая, г/см ³	
Б1	0,88	1,04	2,46	74,4
Б2	1,07	1,30	2,51	47,7
Б3	0,90	1,13	2,32	72,4

Содержание основных примесных элементов в бентонитах (в пересчете на оксиды) представлено в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Содержание основных примесных элементов в образцах бентонитов разных месторождений, % масс.

Примеси	Б1	Б2	Б3
Fe ₂ O ₃	5,05	6,91	4,54
CaO	1,37	1,81	3,93
MgO	2,08	3,01	2,92
K ₂ O	0,39	1,03	0,47
Na ₂ O	2,15	0,78	0,10

По данным ДТА/ТГ–МС (рис. 4.8) в составе бентонитов присутствует значительное количество воды, основная часть которой удаляется до 200°C, о чем свидетельствуют глубокие эндотермические эффекты при 125°C (образцы Б1 и Б2) и при 140°C (образец Б3).

На дериватограмме образца Б1 наблюдается также широкий эндотермический эффект с максимумом при 680°C, связанный с удалением конституционной воды и CO₂, а также небольшой экзотермический эффект с максимумом при 930°C (кристаллизация аморфного SiO₂ в β -кристобалит).

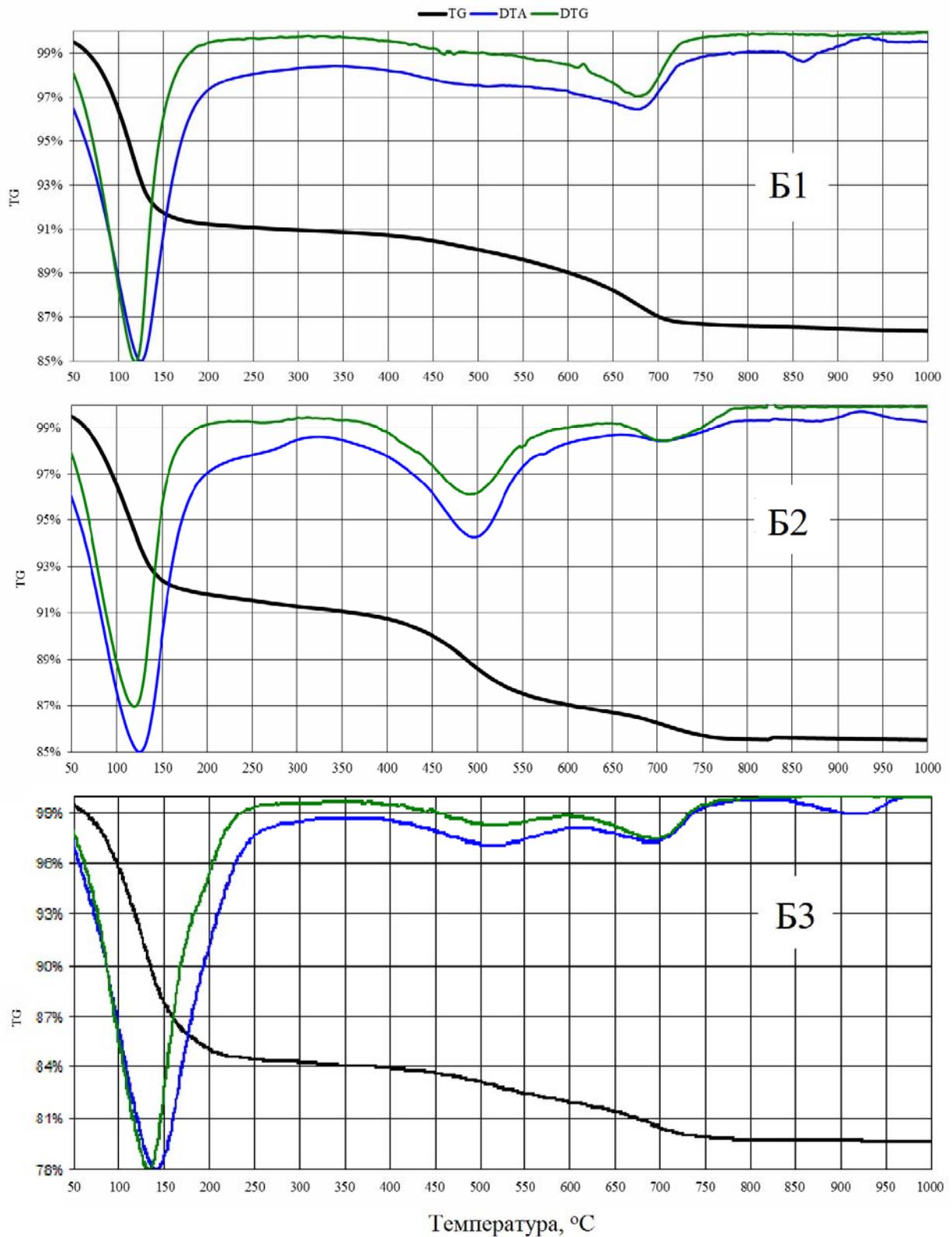


Рисунок 4.8 – Дериватограммы бентонитов различных месторождений

В образце бентонита Б2 удаление химически связанной воды происходит при меньшей, по сравнению с образцом Б1, температуре, о чем свидетельствует

эндотермический эффект при 500°C; небольшой эндотермический эффект при 720°C связан с выделением CO₂, очевидно, вследствие термолиза карбонатов. Небольшой экзотермический эффект с максимумом при 930°C в образцах Б1 и Б2, предположительно, обусловлен кристаллизацией β-кристобалита.

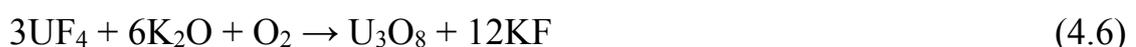
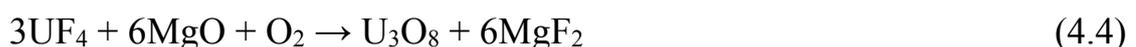
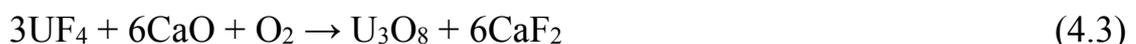
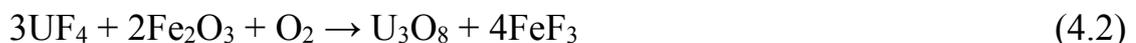
На дериватограмме образца Б3 наблюдаются два небольших эндотермических эффекта при 520°C и при 690°C, связанных с удалением химически связанной воды; выделение CO₂ отсутствует.

Потери при прокаливании образцов Б1, Б2 и Б3 составили (%): 13,6, 14,5 и 20,4, соответственно.

4.2 Влияние состава филлосиликата на конверсию обедненного тетрафторида урана в оксиды

На начальном этапе взаимодействие смесей ОТФУ с филлосиликатами изучали методом ДТА/ТГ–МС.

Смеси компонентов стехиометрического состава готовили с учетом содержания в слоистых силикатах элементов, взаимодействии с которыми может приводить к протеканию реакций, загрязняющих конечный продукт – оксид урана:



На рисунке 4.9 представлены результаты масс-спектрометрии газообразных продуктов реакций твердофазного взаимодействия ОТФУ с филлосиликатами разного состава.

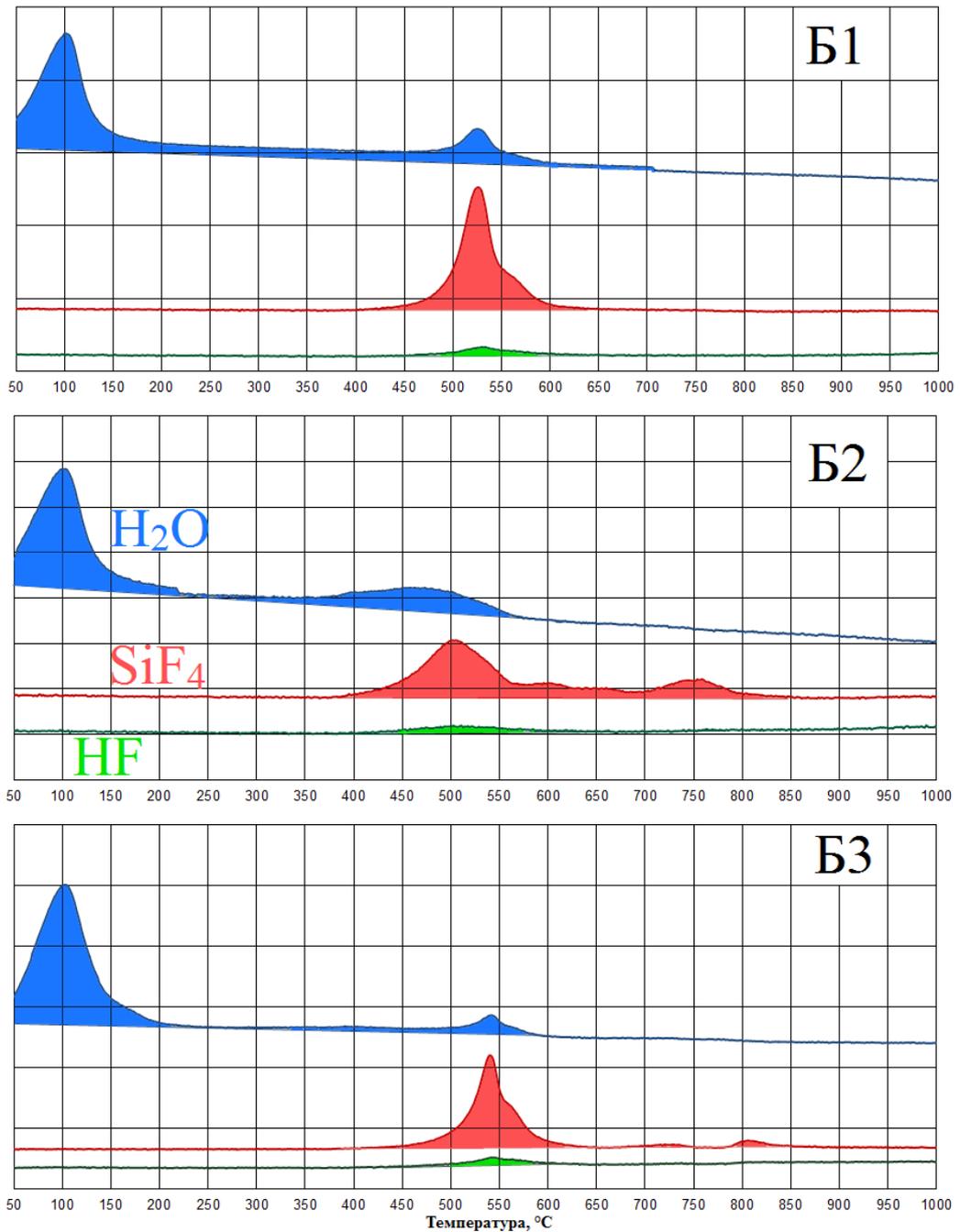


Рисунок 4.9 – Выделение газообразных продуктов в системе ОТФУ – бентонит

Как и следовало ожидать, основная часть воды удаляется до начала выделения SiF₄ (~400°C). Характер выделения SiF₄ в системах, содержащих бентониты Б1 и Б3, практически аналогичен: температурный интервал выделения SiF₄ – 450-600°C с максимумами при ~525°C и 540°C соответственно. В связи с выделением в температурной области твердофазного взаимодействия

конституционной воды из образцов бентонитов Б1 и Б3 наблюдается образование небольшого количества HF ($\text{HF}/(\Sigma\text{HF}+\text{SiF}_4)$): 3% и 7% соответственно.

Характер выделения SiF_4 в системе ОТФУ – Б2 отличается от характера выделения SiF_4 в системах с Б1 и Б3: широкий интервал выделения ($400\text{--}850^\circ\text{C}$) и наличие двух максимумов при температурах ~ 510 и 750°C связаны с присутствием в составе этого бентонита большого (50%) количества кварца. Так же наблюдается выделение HF ($\sim 6\%$).

Для сравнения, на рисунке 4.10 представлена зависимость выделения газообразных продуктов реакций в системе ОТФУ – каолинит.

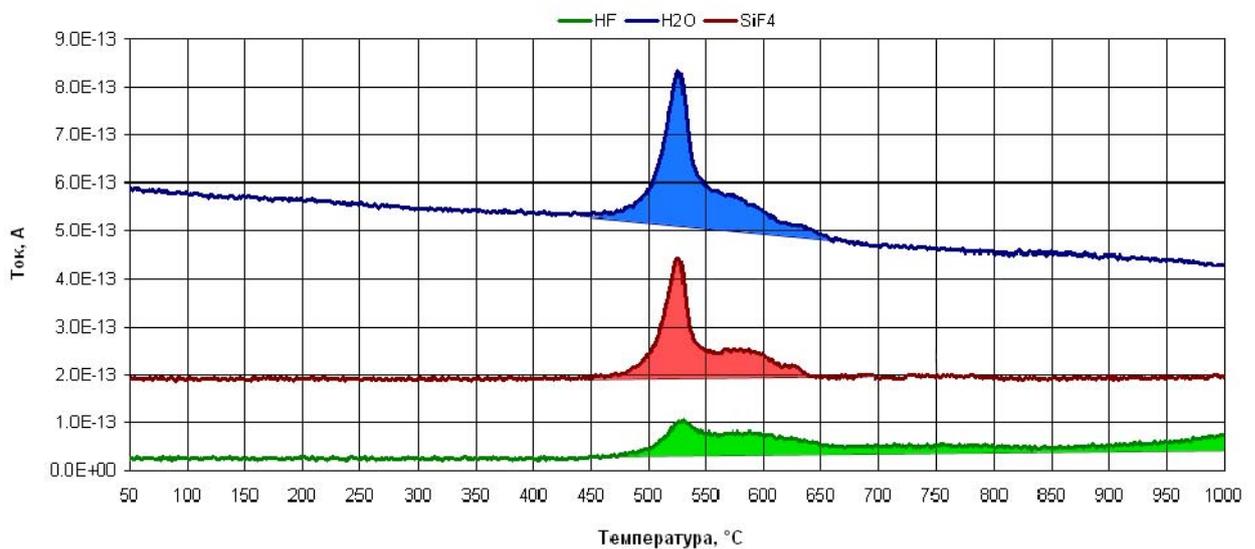


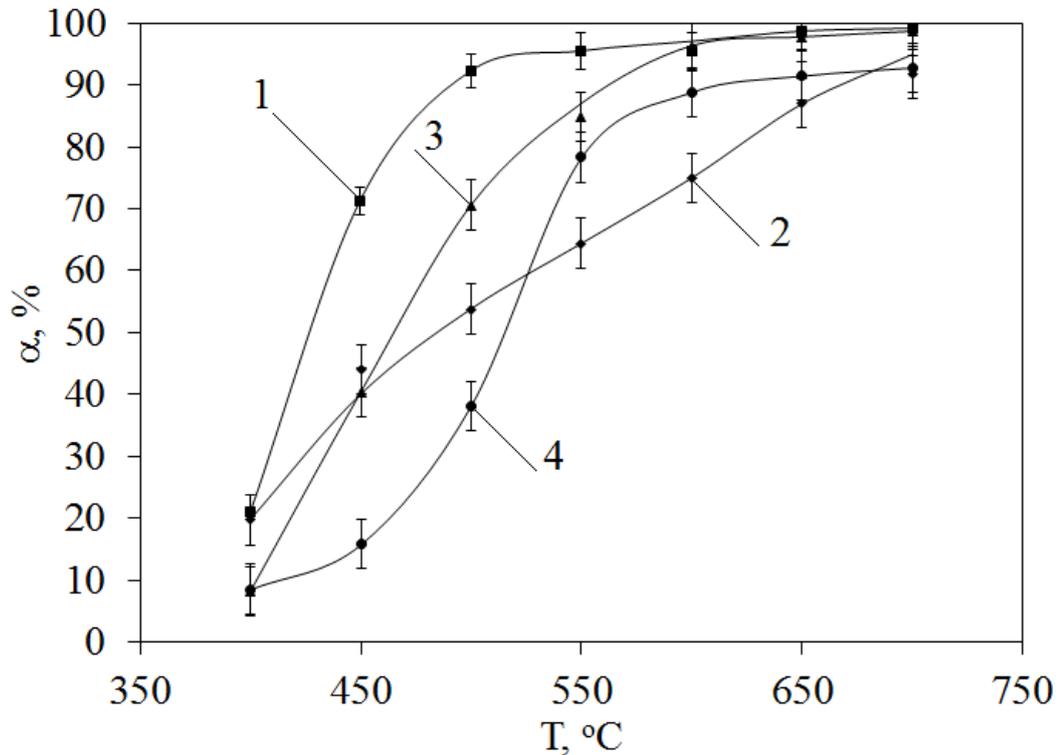
Рисунок 4.10 – Выделение газообразных продуктов в системе ОТФУ – каолинит

При взаимодействии ОТФУ и каолинита выделение SiF_4 наблюдается в интервале температур $480\text{--}650^\circ\text{C}$ (максимум при 530°C), однако, в связи с тем, что в интервале $400\text{--}650^\circ\text{C}$ из каолинита удаляется большое количество химически связанной воды, интенсивно протекает пирогидролит (уравнения 4.7-4.8) с выделением значительного количества ($\sim 40\%$) газообразного HF:



Эксперименты по конверсии ОТФУ с участием филлосиликатов, проведенные в лабораторной установке, подтвердили закономерности, установленные методом ДТА/ТГ–МС. На рисунке 4.11 представлены зависимости

степени превращения ОТФУ в U_3O_8 от температуры в системах с филлосиликатами разного состава.



1 – ОТФУ – Б1, 2 – ОТФУ – Б2, 3 – ОТФУ – Б3, 4 – ОТФУ – каолинит

Рисунок 4.11 – Влияние температуры на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 в системах с филлосиликатами разного состава

Анализ полученных зависимостей свидетельствует о том, что высокая (>95%) степень конверсии в системе ОТФУ – Б1 достигается при температуре 500°C, в системе ОТФУ – Б3 – при 600°C, тогда как в системе ОТФУ – Б2 даже при температуре 700°C степень превращения не превышает 90%, при этом на кривой наблюдается перегиб при температуре 500°C.

Меньшая реакционная способность бентонита Б2, чем Б1 и Б3, и перегиб на кривой $\alpha(T)$ связаны с значительно более высоким содержанием в нем фазы кварца (50%), а наибольшая реакционная способность бентонита Б1 обусловлена наличием в нем высокотемпературной модификации кремнезема – α -кристобалита и щелочных элементов (2,69% масс. в пересчете на оксиды). Активное взаимодействие ОТФУ с практически монофазным монтмориллонитом

(Б3), содержащем меньшее количество щелочных элементов (1,81% масс. в пересчете на оксиды) и не содержащим кристобалит, происходит при более высокой (на ~ 50°C) температуре, чем с бентонитом Б1. Конверсия ОТФУ в оксиды урана с помощью каолинита заканчивается при 600°C при этом степень конверсии не превышает 90% из-за интенсивно протекающего пирогидроллиза.

На рисунке 4.12 представлены микрофотографии продуктов конверсии ОТФУ с участием филлосиликатов различного состава при температуре 600°C.

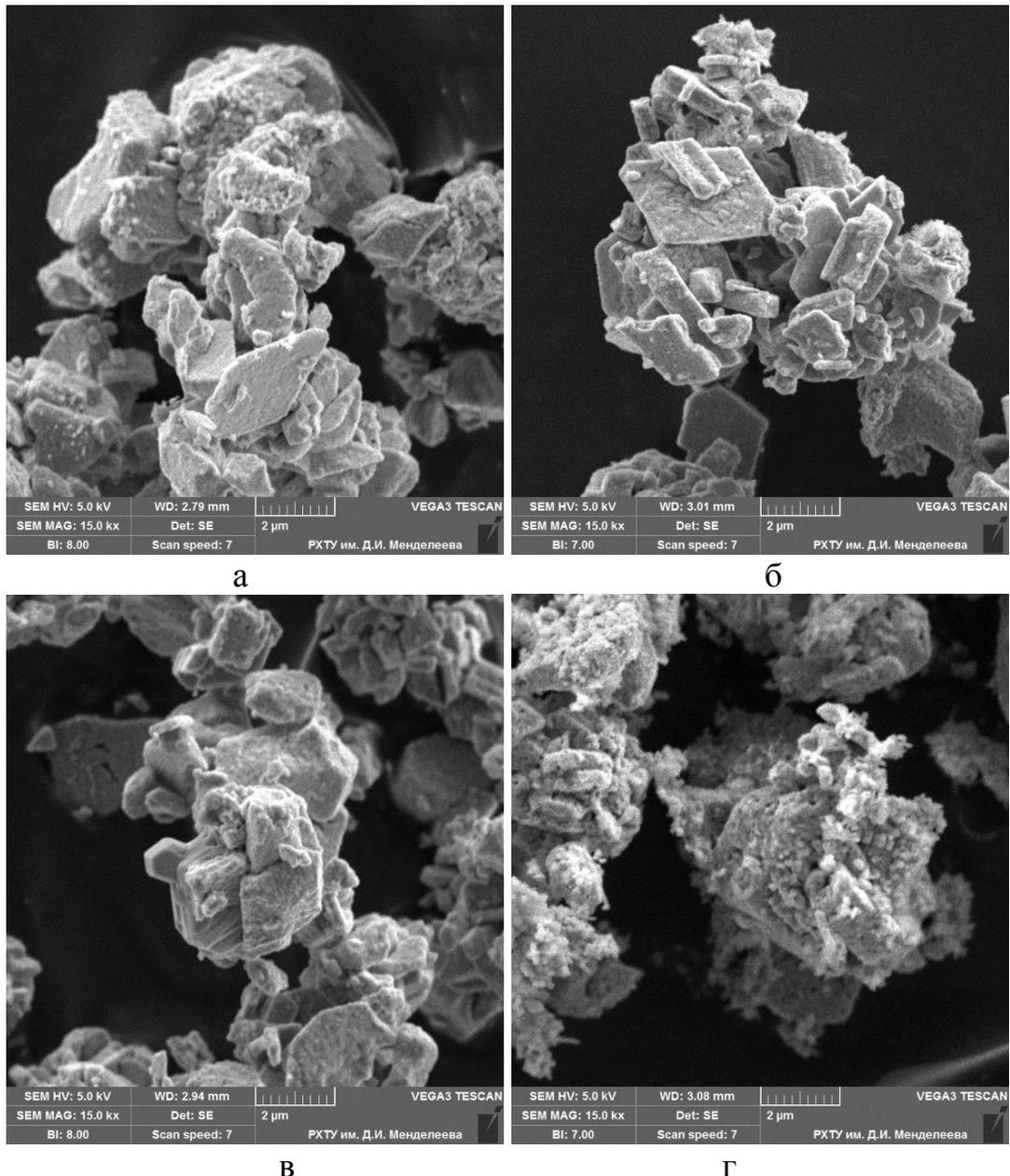


Рисунок 4.12 – Микрофотографии продуктов взаимодействия при 600°C ОТФУ с бентонитами Б1 (а), Б2 (б), Б3(в) и каолинитом (г)

Результаты электронной микроскопии свидетельствуют о том, что продукты конверсии – оксиды урана наследуют морфологические особенности ОТФУ: представлены агломератами из агрегатов пластинчатой формы размером 1-7 мкм, которые, в свою очередь, сложены наноразмерными (50-80 нм) частицами сферической формы.

На рисунке 4.13 представлены дифрактограммы продуктов взаимодействия ОТФУ с каолинитом при разных температурах.

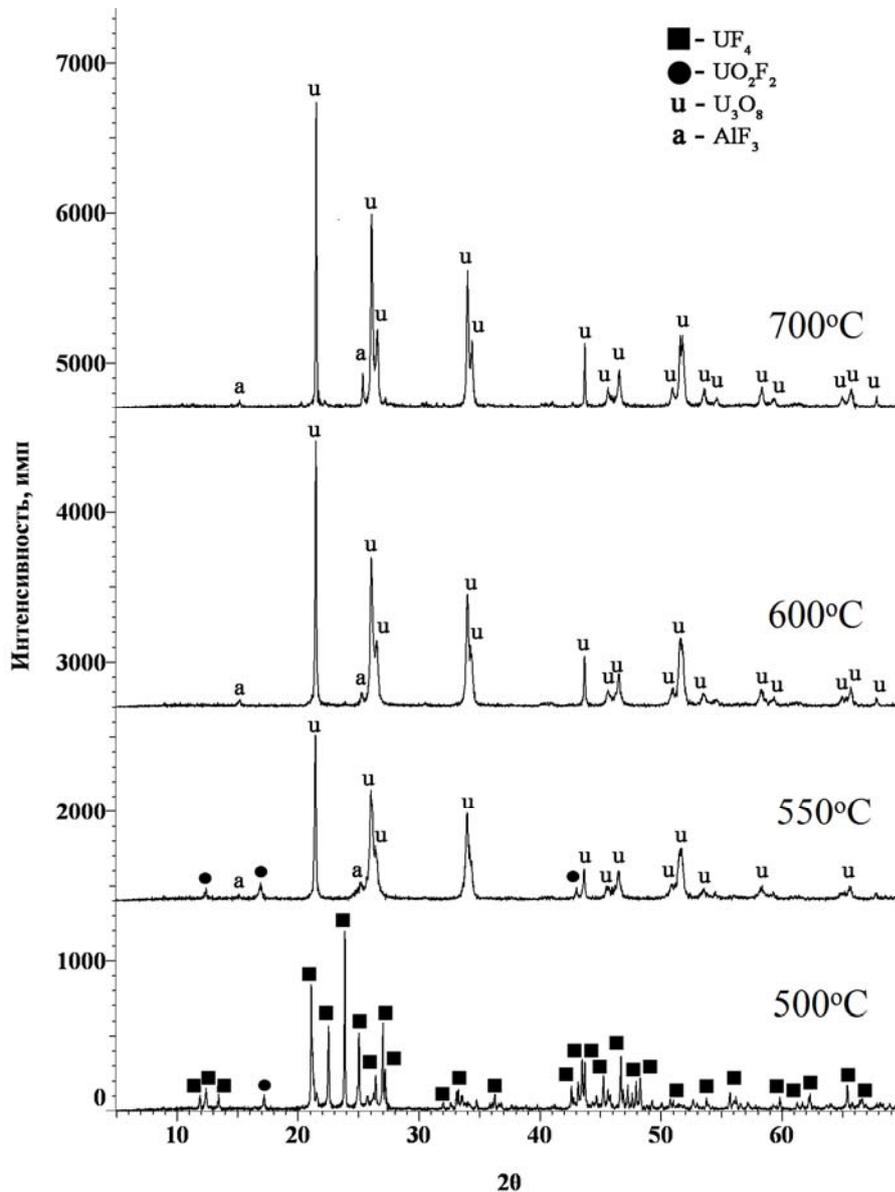


Рисунок 4.13 – Дифрактограммы продуктов взаимодействия UF_4 с каолинитом при разных температурах

Сопоставление дифрактограмм показывает, что при температуре 500°C доминирующими фазами в продукте твердофазной конверсии являются исходный UF_4 и фторид уранила UO_2F_2 , тогда как при температуре 550°C – U_3O_8 , UO_2F_2 и AlF_3 (JCPDS, № 44-0231).

Дифрактограммы продуктов взаимодействия при 600°C и 700°C практически идентичны: основными фазами являются U_3O_8 и AlF_3 (~15% от $\Sigma(AlF_3+U_3O_8)$). Рефлексы исходных реагентов (ОТФУ и каолинита) не обнаружены.

Дифрактограммы продуктов взаимодействия ОТФУ с бентонитами аналогичны дифрактограммам продуктов для системы ОТФУ – каолинит для близких степеней превращения. Главное отличие – меньшее (почти в 2 раза) содержание в продуктах конверсии фазы AlF_3 (5,6-8,6%) и наличие на дифрактограммах рефлексов фаз фторидов кальция, магния и железа.

4.3 Влияние предварительной подготовки каолинита на конверсию обедненного тетрафторида урана в оксиды

Выделение большого количества воды из каолинита при активном твердофазном взаимодействии его с ОТФУ (в интервале выделения SiF_4) обусловило необходимость изучения вариантов его предварительной подготовки, позволяющих удалить влагу из среды проведения реакции.

Одним из самых распространенных методов удаления воды из веществ является термообработка. Согласно данным ДТА/ТГ–МС (рис. 4.4), полное удаление воды происходит при температуре $\geq 700^\circ C$, в связи с чем каолинит подвергали термообработке при двух температурах – 700°C и 1000°C в течение 2 часов (продукты обозначены как KE/700 и KE/1000 соответственно).

Результаты РФА продуктов термообработки каолинита (рис. 4.14) свидетельствуют, что при таком варианте подготовки происходит разрушение кристаллической структуры минерала: рефлексы каолинита исчезают, фон растет.

После термообработки при 1000°C фаза каолинита полностью исчезает, однако начинает кристаллизоваться фаза муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (JCPDS, № 02-0415), что хорошо согласуется с результатами ДТА и литературными данными [113,115].

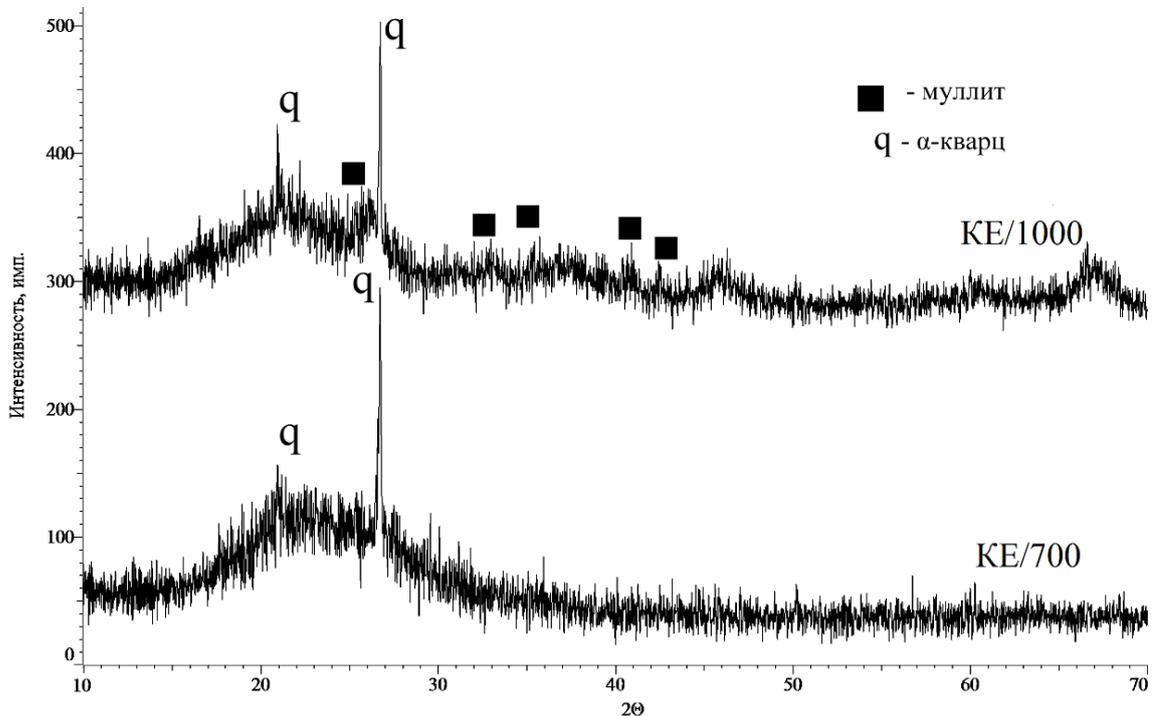


Рисунок 4.14 – Дифрактограммы образцов каолинита после их термообработки

Методом ДТА/ТГ–МС (рис. 4.15) установлено, что термообработка при температурах 700°C и 1000°C способствует снижению содержания HF в газообразных продуктах твердофазной конверсии ОТФУ до 3 и ~1% соответственно. Появление небольшого количества HF (~1%), очевидно, связано с гидролизом SiF_4 внутри масс-спектрометра.

Следует отметить, что термообработка каолинита при температуре 700°C не снижает его реакционную способность: максимум выделения SiF_4 наблюдается при той же температуре (540°C), тогда как термообработка при 1000°C приводит к смещению максимума выделения SiF_4 в более высокотемпературную область (650°C).

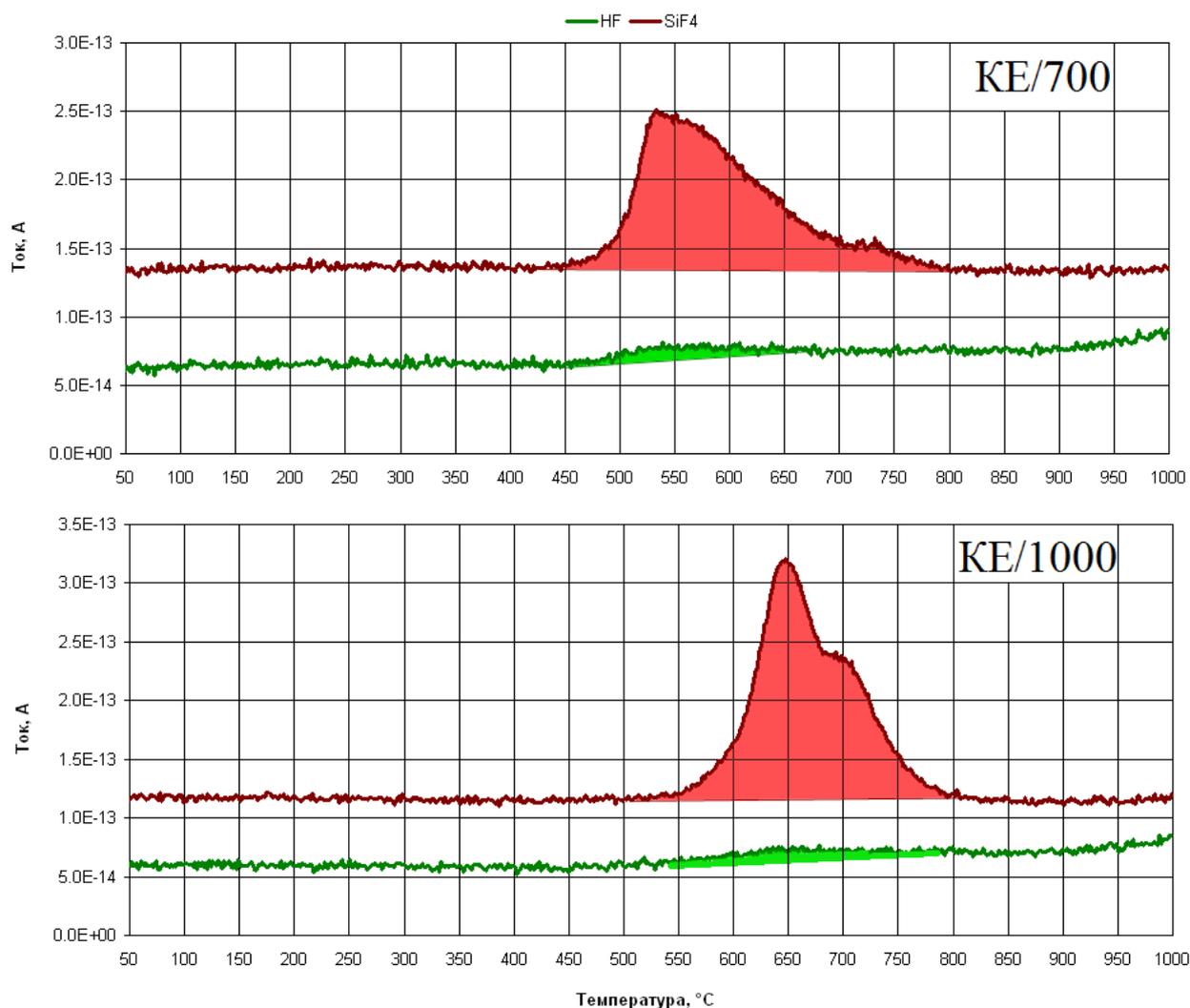


Рисунок 4.15 – Выделение газообразных продуктов в системе ОТФУ – каолинит после термообработки при разных температурах

Известно, что механическая активация каолинита способствует снижению температуры выделения из него [49,98-101]. Как отмечено в литературном обзоре, наибольшее повышение реакционной способности происходит при проведении механической активации в планетарной мельнице в воздушной среде.

Дифрактограммы каолинита, активированного в Р-5 (условия механоактивации приведены в Методической части) в воздушной среде, представлены на рисунке 4.16.

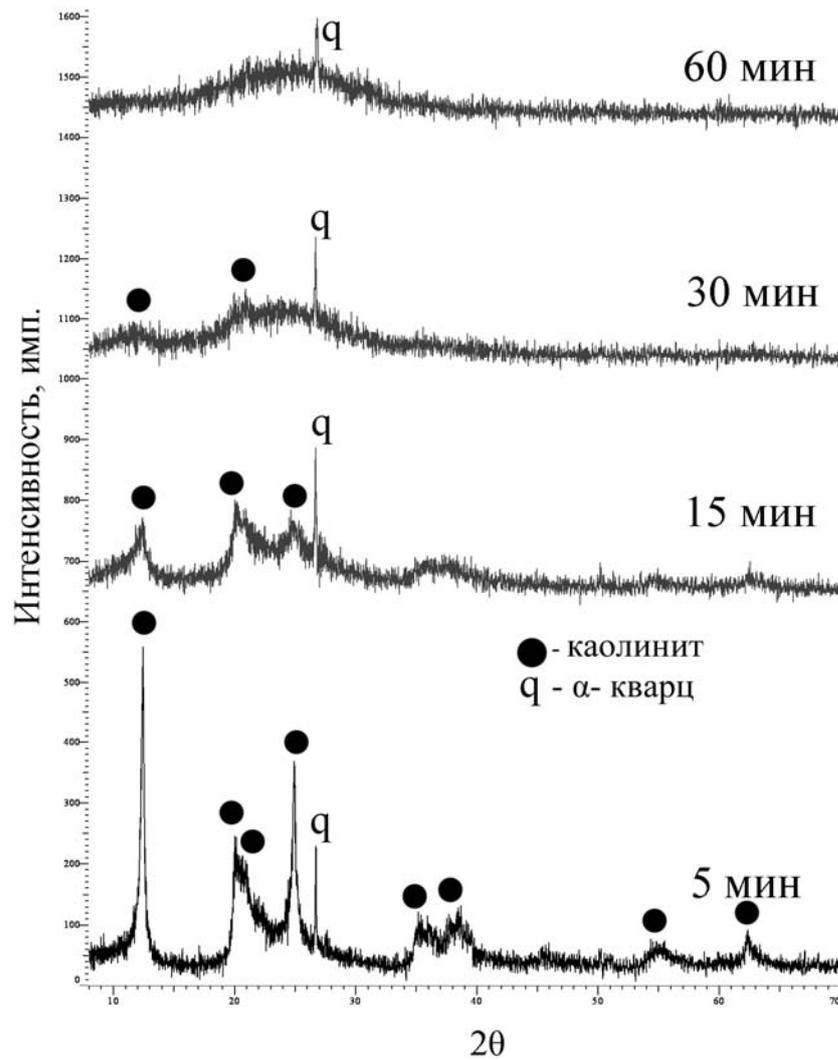


Рисунок 4.16 – Влияние длительности механической активации на структуру каолинита

Увеличение длительности механообработки приводит к аморфизации кристаллической структуры каолинита: на дифрактограммах наблюдается значительное снижение интенсивности рефлексов и их уширение. После 30 мин механообработки на дифрактограмме практически отсутствуют рефлексы каолинита, однако рефлексы кварца, присутствующего в небольшом количестве в составе образца, начинают уменьшаться лишь после механообработки в течение 60 мин. Это обусловлено различиями прочности кристаллических решеток кварца и каолинита [47].

В изученных условиях механообработки каолинита, на дифрактограммах не обнаружены мало интенсивные рефлексы, характерные для муллита и других

силикатов алюминия, наблюдавшиеся в работе [109] при длительной механоактивации в вибрационной мельнице, когда каолинит перешел в основном в аморфную фазу.

На рисунке 4.17 представлены результаты ДТА/ТГ–МС механоактивированного каолинита.

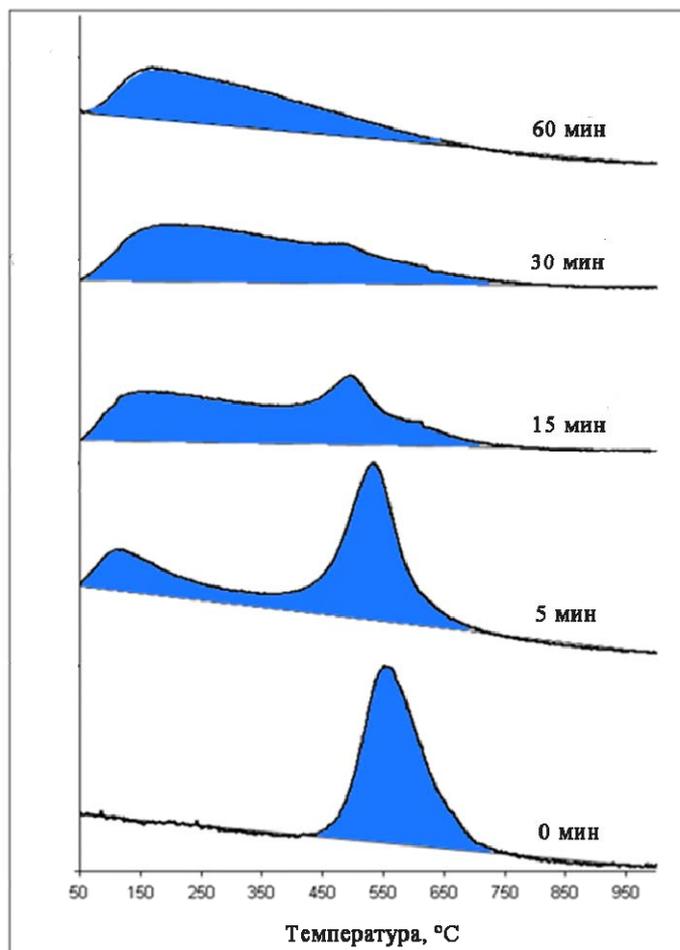


Рисунок 4.17 – Влияние длительности механической активации каолинита в Р–5 на температурный интервал выделения из него воды

Можно видеть, что с увеличением длительности механической активации до 30 мин максимум выделения воды смещается с 550°C до 150°C.

На рис. 4.18 представлена зависимость степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 с участием каолинита при 530°C от длительности механической активации последнего (температура выбрана на основании результатов ДТА/ТГ–МС).

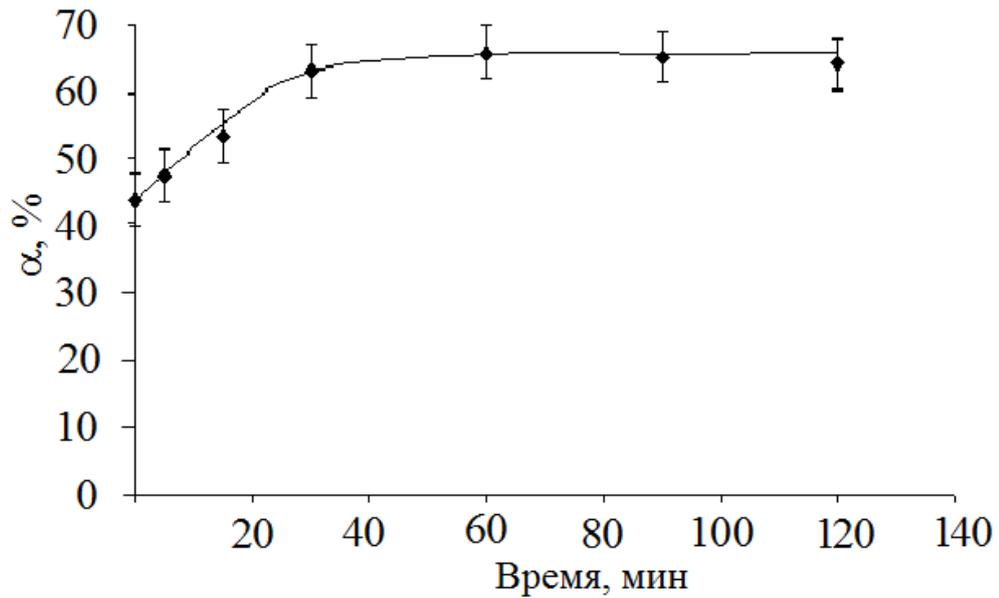


Рисунок 4.18 – Влияние длительности механической активации каолинита на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 ($530^{\circ}C$)

Механическая активация каолинита в течение 30 мин способствует повышению степени конверсии ОТФУ в U_3O_8 по сравнению с образцом, не подвергавшимся механообработке на 20% (с 42 до 62%). Дальнейшее увеличение длительности механической активации не влияет на степень конверсии, что связано с селективным преобразованием структуры каолинита [115, С. 23]: несмотря на практически полное разрушение октаэдрического слоя при механоактивации каолинита, тетраэдрический слой остается неизменным.

На основании совокупности проведенных исследований, оптимальным временем механической активации выбрано 30 мин (образцы обозначены КЕ-МА). Результаты измерения плотности такого каолинита представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Плотность механоактивированного в течение 30 мин каолинита

Плотность, г/см ³	насыпная	насыпная с утряской	пикнометрическая
	0,69	0,95	

По данным электронной микроскопии активированный в течение 30 мин каолинит (рис. 4.19) представлен агрегатами размером до 10 мкм, сложенными из частиц сферической формы размером менее 100 нм.

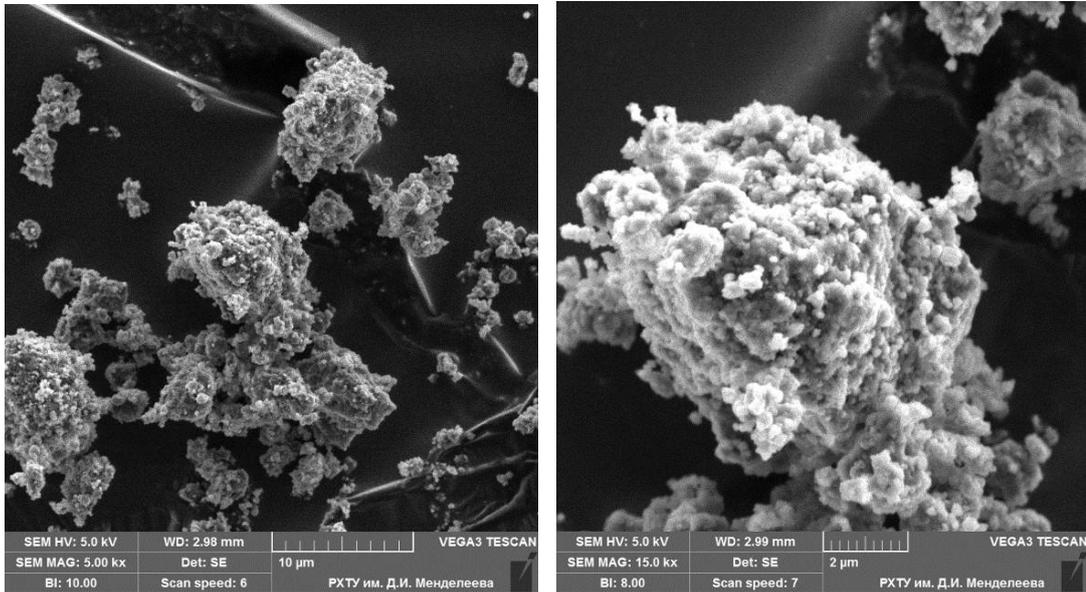


Рисунок 4.19 – Микрофотографии механоактивированного каолинита

Средний размер агрегатов в механоактивированном каолините, по данным лазерной гранулометрии (рис. 4.20), 10 мкм. Агрегаты достаточно прочные (после ультразвуковой обработки их средний размер уменьшается до 7 мкм.

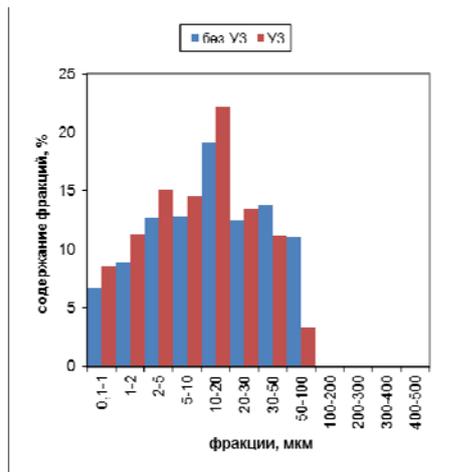


Рисунок 4.20 – Гранулометрический состав механоактивированного каолинита

Как и ожидалось, механическая активация каолинита способствует повышению его реакционной активности (рис. 4.21): интервал выделения SiF_4

смещается в более низкотемпературную область на $\sim 50^\circ\text{C}$ ($400\text{--}750^\circ\text{C}$), а максимум выделения SiF_4 – на 30°C (510°C). Однако выделение небольшого количества воды в интервале температур протекания конверсии приводит к образованию в газообразных продуктах $\sim 7\%$ HF .

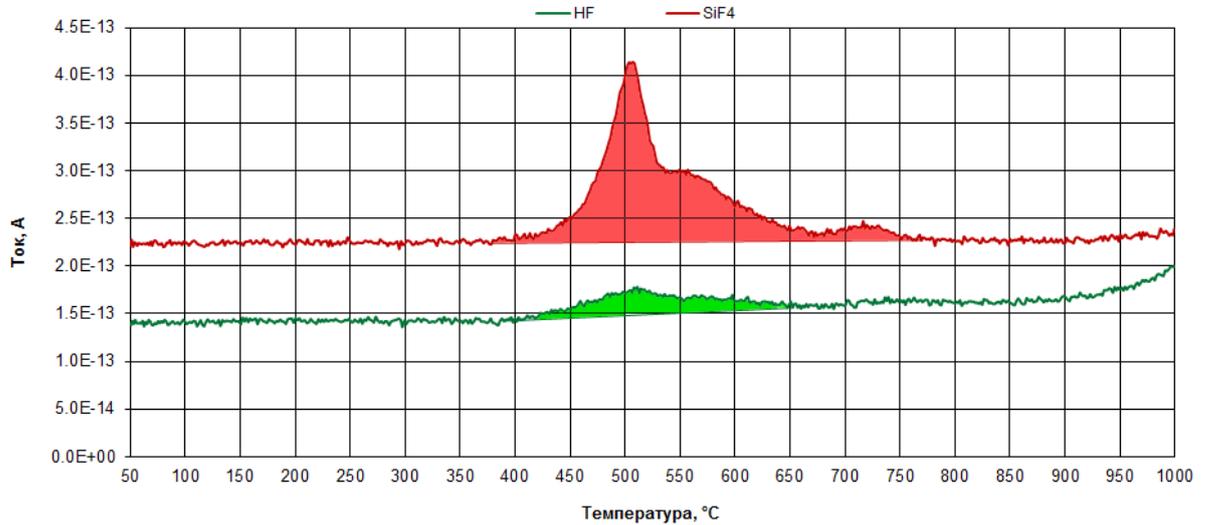
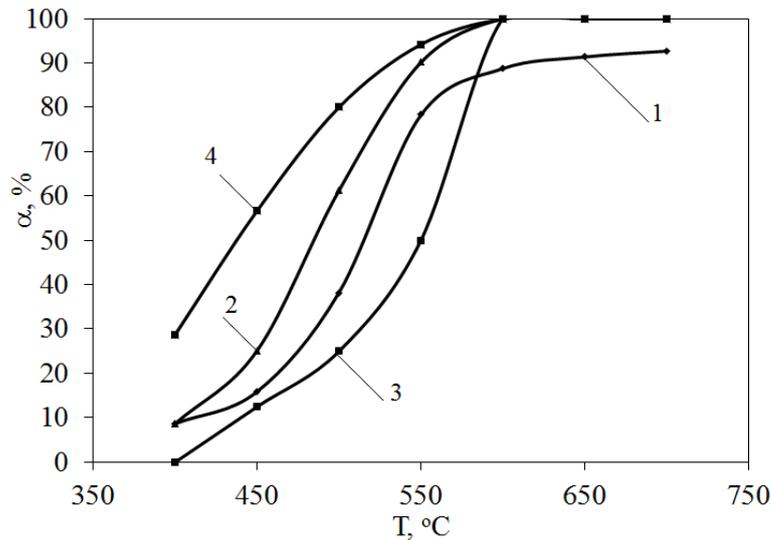


Рисунок 4.21 – Выделение газообразных продуктов в системе ОТФУ–КЕ–МА

На рис. 4.22 представлена зависимость степени превращения ОТФУ в U_3O_8 с участием исходного каолинита и каолинита после его подготовки.



1 – исходный, 2 – КЕ/700, 3 – КЕ/1000, 4 – КЕ–МА

Рисунок 4.22 – Влияние способа подготовки каолинита на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8

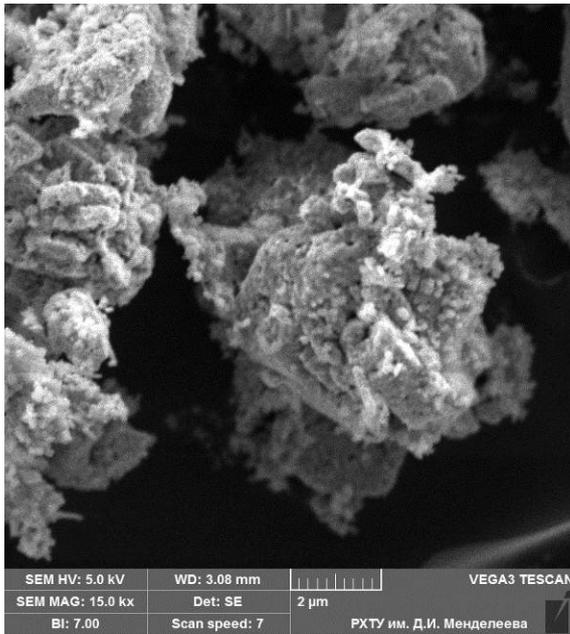
Сопоставление характера зависимостей свидетельствует о том, что предварительная подготовка оказывает значительное влияние на степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 . В отличие от исходного каолинита, с участием которого степень конверсии ОТФУ в U_3O_8 даже при 650°C не превышает 90%, все изученные варианты подготовки (термообработка при разных температурах и механическая активация) позволяют достичь полного превращения ОТФУ в U_3O_8 при температуре 600°C .

Образцы исходного каолинита и после термообработки при 700°C (КЕ/700) по химической активности близки и выше 450°C зависимости $\alpha(T)$ практически симбатны. Наибольшей реакционной способностью при температурах ниже 550°C обладает механоактивированный в течение 30 мин каолинит (КЕ-МА), однако полнота конверсии с его участием, как и для образцов после термообработки достигается при одинаковой температуре 600°C .

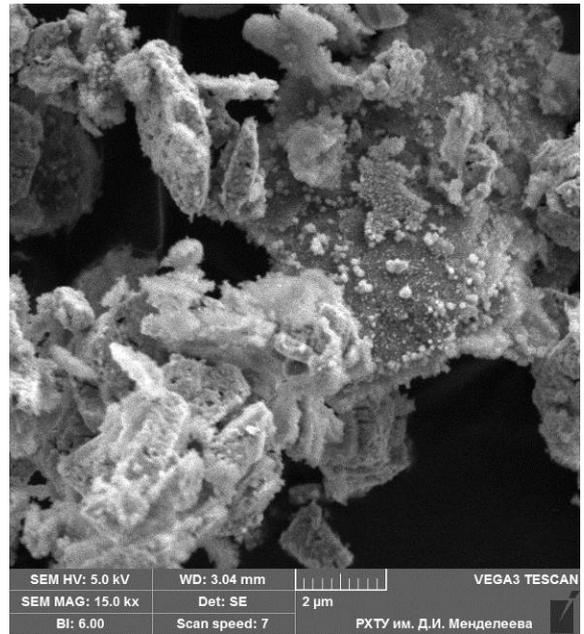
На рис. 5.23 представлены микрофотографии твердых продуктов конверсии ОТФУ при 600°C с использованием исходного каолинита и каолинита после различных вариантов его подготовки.

Можно видеть, что морфология продуктов взаимодействия ОТФУ с исходным каолинитом и образцами КЕ/700 и КЕ-МА практически не отличается: агрегаты размером 5-7 мкм состоят из агрегатов пластинчатой формы размером 1-3 мкм, сложенных наноразмерными (50-100 нм) частицами сферической формы. Как и в случае конверсии в кислородсодержащей среде с участием механоактивированного кварца, продукт конверсии (U_3O_8) с участием каолинита после его предварительной термообработки при 700°C или механической активации в течение 30 мин частично наследует морфологические особенности исходного ОТФУ.

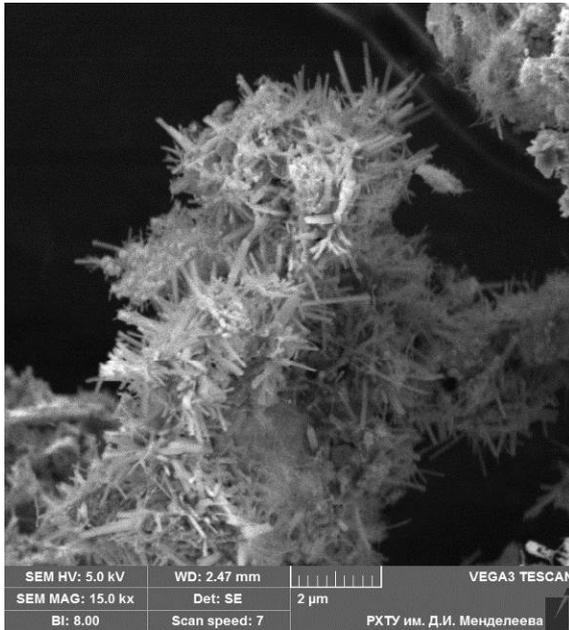
Продукт реакции ОТФУ с каолинитом после его предварительной термообработки при 1000°C не наследует морфологические особенности ОТФУ и представлен агрегатами неправильной формы, сложенными пластинчатыми частицами толщиной 100-200 нм и длиной до 2 мкм.



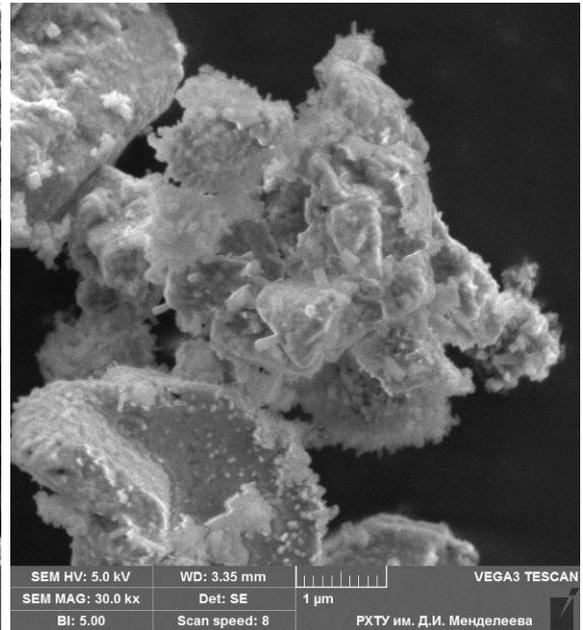
ИСХОДНЫЙ



KE/700



KE/1000



KE-MA

Рисунок 5.23 – Микрофотографии продуктов конверсии (600°C) ОТФУ с участием исходного каолинита и образцов после предварительной подготовки

4.4 Основные закономерности конверсии UF_4 в оксиды с помощью слоистых силикатов

По результатам проведенных исследований можно заключить, что филлосиликаты могут быть использованы в качестве реагента для конверсии ОТФУ в оксиды урана, поскольку процесс протекает при невысокой температуре (до $600^\circ C$), а реагенты – доступные природные соединения. Однако, алюминий и другие примеси, присутствующие в их составе, загрязняют твердый продукт (см. С. 124) – оксиды урана соответствующими фторидами, а газообразный продукт – SiF_4 может быть загрязнен фторидами фосфора и серы из-за присутствия в филлосиликатах оксидов этих элементов [63], а также HF вследствие выделения из филлосиликатов конституционной воды в температурном интервале взаимодействия с ОТФУ.

В связи с этим филлосиликаты как компонент твердофазной конверсии нуждаются в предварительной подготовке: либо термообработке при температуре $700-1000^\circ C$, либо механической активации в планетарной мельнице.

Реакционная способность филлосиликатов определяется их составом и, прежде всего, содержанием в них кремнезема (кварца или его высокотемпературной модификации – α -кристобалита), а также щелочных элементов. Изученные слоистые силикаты по реакционной способности образуют ряд: монтмориллонит + 15% α -кристобалита > монтмориллонит + ~1% кварца > монтмориллонит + 50% кварца.

На примере каолинита подтверждено, что его реакционная способность под действием механической активации в воздушной среде возрастает за счет селективного преобразования структуры: разрыва Si-O-Al связей и нарушения в октаэдрических слоях, при этом тетраэдрические остаются неизменными [115, С. 23].

Выводы

1. С применением комплекса современных физических и физико-химических методов исследований изучена твердофазная конверсия ОТФУ в оксиды урана с помощью соединений кремния различной структуры и состава – кварца, механоактивированного в присутствии добавок неорганических соединений щелочных элементов (СЩЭ), и с помощью слоистых силикатов (филлосиликатов) с разным содержанием кремнезема и примесных элементов.

Установлены основные закономерности, связанные с влиянием природы реагентов, условиями их подготовки, температурой и средой проведения процесса на степень и длительность конверсии.

Предложен механизм интенсификации процесса конверсии с участием кварца, механоактивированного в присутствии добавок неорганических СЩЭ.

2. Оптимизированы условия механической активации кварца в присутствии добавок неорганических СЩЭ в воздушной среде (степень заполнения барабанов, диаметр шаров, материал размольной гарнитуры, соотношение массы шаров и массы материала, длительность механообработки).

3. Показано, что кинетические закономерности конверсии ОТФУ в U_3O_8 с помощью механоактивированного кварца хорошо описываются уравнением Таммана, основанным на модели Яндера, т.е. лимитирующей стадией процесса является диффузия от кварца к ОТФУ.

Механическая активация кварца в оптимальных условиях в течение 30 мин способствует снижению энергии активации ~ в 4 раза (с 225 до 60 кДж/моль) для первой стадии конверсии (образование UO_2F_2 из UF_4) и на 20% (со 100 до 80 кДж/моль) – для второй стадии (образование U_3O_8 из UO_2F_2).

4. Установлено, что предварительная механическая активация кварца в присутствии добавок 0,5-1,5% масс. неорганических СЩЭ позволяет не только снизить температуру конверсии ОТФУ в оксиды урана на $\sim 150^\circ C$, но и

значительно сократить его длительность: с ~ 1 ч (кварц, активированный без добавки) до ~ 10 мин (кварц, активированный в присутствии добавки).

Способ интенсификации конверсии ОТФУ в оксиды урана с участием кварца, механоактивированного в присутствии добавок неорганических СЩЭ, защищен патентом РФ № 2614712, 28 декабря 2015 г.

5. Предложен механизм интенсифицирующего действия добавок неорганических СЩЭ на конверсию ОТФУ в оксиды урана с участием кварца, механоактивированного в присутствии добавки, как совокупность нескольких факторов: повышение доли метастабильного β -кристобалита, активация самой добавки, взаимодействие ее с UF_4 с образованием фтороуранатов типа NaU_2F_9 , образование комплексных соединений U(IV) со смешанными анионами, разложение добавки СЩЭ (например, карбонатов) с образованием NaF , способного взаимодействовать с UF_4 , а также протекание механохимических реакций механоактивированного кварца и СЩЭ с образованием силикатов и других соединений.

6. На примере слоистых силикатов (филлосиликатов) с разным содержанием кремнезема и примесей показана принципиальная возможность их использования как реагента для твердофазной конверсии ОТФУ в оксиды урана при невысокой температуре ($600^\circ C$). Однако, примеси Al^{3+} и Fe^{3+} , присутствующие в их составе, существенно загрязняют твердые продукты соответствующими фторидами, а высокое содержание в них конституционной воды способствует протеканию пиролиза UF_4 . Предложены варианты предварительной подготовки филлосиликатов: термообработка при температуре не выше $1000^\circ C$ или механическая активация в условиях, обеспечивающих аморфизацию их структуры.

7. Показано, что природа ОТФУ практически не влияет на степень конверсии ОТФУ в оксиды урана, но продукты – наноструктурированные оксиды наследуют морфологические особенности ОТФУ (U_3O_8 – полностью, UO_2 – частично).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ОГФУ – обедненный гексафторид урана

ОТФУ – обедненный тетрафторид урана

АЭХК – АО «Ангарский электролизный химический комбинат»

АО «ВНИИХТ» – АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

РФА – рентгенофазовый анализ

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЯГР – метод ядерного гамма-резонанса

ЧСДЦ – частично стабилизированный диоксид циркония

PDF – The Powder Diffraction File

ICDD – International Center for Diffraction Data

ДТА/ТГ–МС – дифференциальный термический и термогравиметрический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ОКР – области когерентного рассеяния

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПМЦ – парамагнитный центр

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

РСА – рентгеноструктурный анализ

P-5 – Pulverisette-5

P-7 – Pulverisette-7

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

СД – стимулирующая добавка

СЩЭ – соединение щелочного элемента

ЭДРС – энергодисперсионная спектроскопия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Management of depleted uranium. A joint report by the OECD Nuclear Energy Agency and International Atomic Energy Agency, 2001. 59 p.
2. Makhijani A., Smith B. Costs and risks of depleted uranium from proposed enrichment facility // Science for Democratic Action. 2005. V. 13. № 2. P. 1-16.
3. Gerald G.B. Depleted uranium hexafluoride (d-UF₆) Storage, Conversion, and Management in the US: Proceedings / Russian-American Workshop on Management of Depleted Uranium, Dec. 9-10, 2002, Moscow, Russia. 41 p.
4. Ильин А.С., Поддубный В.А. Модель эмиссии загрязняющих веществ в атмосферу при контакте твердого гексафторида урана с влажным воздухом // Атомная энергия. 2007. Т. 103. № 4. С. 241-247.
5. Summary of the Cost Analysis Report for the Long-term Management of Depleted Uranium Hexafluoride. Prepared for the Department of Energy by Lawrence Livermore National Laboratory. 1997. 25 p.
6. Bulko J., Schlier D. Recovery of High Value Fluorine Products from Uranium Hexafluoride Conversion: Proceedings WM'99 Conf. 28 February–4 March, 1999. Tucson, AZ. Электрон. опт. диск (CD-ROM).
7. Shatalov V.V., Seredenko V.A., Kalmazov D.Yu. et al. Depleted uranium hexafluoride – The fluorine source for production of the inorganic and organic compounds // J. of Fluorine Chemistry. 2009. V. 130. P. 122-126.
8. 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.
9. Laflin S.T. Depleted uranium Processing and Fluorine Extraction / Transactions of European Nuclear Conference 2010. P. 11-15. [Электронный ресурс] URL: <http://www.euronuclear.org/events/enc/enc2010/transactions.htm> (дата обращения: 30.06.2016).

10. But L.A., Vdovichenko V.D., Gromov O.B. et al. Synthesis of powder uranium tetrafluoride from depleted uranium hexafluoride in hydrogen fluoride flame // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 5. P. 884-889.
11. Евдокимов А.Н., Громов О.Б., Вдовиченко В.Д. и др. Изучение процесса восстановления гексафторида урана водородом на установке «Минимодуль» // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 2. С. 118-125.
12. Орехов В.Т., Рыбаков А.Г., Шаталов В.В. Использование обедненного гексафторида урана в органическом синтезе. М.: Энергоатомиздат, 2007. 112 с.
13. Абубекеров Р.А., Великолуг И.Ф., Победря К.А. Об использовании фторидных технологий в энергетике / Сб. научн. тр. СНУЯЕиП. 2010. № 3. С. 96-104.
14. Орехов В.Т., Власов А.А., Козлова Е.И. и др. Современные методы обращения с отвалами обедненного UF₆ [Электронный ресурс] // International Atomic Energy Agency. [1998]. URL: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/33/060/33060968.pdf (дата обращения: 20.03.2017).
15. Чекмарев А.М., Шаталов В.В. Будущее обедненного урана // Химия и жизнь. 2008. № 5. С. 22-26.
16. Have there been accidents involving uranium hexafluoride? // Сообщение экологического отдела Argonne National Laboratory: [сайт]. [Электронный ресурс] URL: <https://www.anl.gov/> (дата обращения: 30.06.2016).
17. Tumanov Yu.N., Trotsenko N.M., Zagnit'ko A.V. et al. Plasma-Hydrogen Reduction of Waste Uranium Hexafluoride // Atomic Energy. 2001. V. 90. № 6. P. 503-510.
18. Специалисты ЭХЗ первыми в мире применили новую технологию обесфторивания ОГФУ // Сообщение Департамента информационной политики и коммуникаций Топливной компании «ТВЭЛ» от 07.11.2016. [Электронный ресурс] URL: <http://www.tvel.ru/wps/wcm/connect/tvel/tvelsite/presscentre/news/b90c3c004ed4c95099119904833af35b> (дата обращения: 16.12.2016).
19. Пашкевич Д.С. Методы получения промышленных соединений фтора с применением обедненного гексафторида урана / Сб. тезисов V Межд. конф.-школы по химической технологии ХТ'16 сателлитной конференции ХХ

Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 3-х томах. 2016. Т. 2. С. 433-435.

20. Fluorine Extraction Process [Электронный ресурс] // Официальный сайт компании International Isotopes Inc. URL: http://www.intisoid.com/index.php?page_id=6 (дата обращения: 20.06.2016).

21. Раков Э.Г., Тесленко В.В. Пирогидролиз неорганических фторидов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 152 с.

22. Katz J.J., Seaborg G.T. Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. 4th Edition. In 6 Vol. Dordrecht: Springer. 2010. V. 1. 698 p.

23. Способ получения окислов урана из тетрафторида урана: пат. 2414428 Рос. Федерация № 2009130181/05; заявл. 05.08.2009; опубл. 20.03.2011, Бюл. № 8. 6 с.

24. Атаханова Е.Л., Орехов В.Т., Савельев Д.С. и др. Взаимодействие UF_6 и UF_4 с метанолом // Атомная энергия. 2015. Т. 119. Вып. 6. С. 328-331.

25. Bulko J., Schilier B. Production of High-Value Fluoride Gas From Uranium Tetrafluoride Using a Rotary Calciner: Proceedings WM'01 Conf. 25 February – 1 March, 2001. Tucson, AZ. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

26. Steve T.L. Depleted Uranium Processing and Fluorine Extraction: Proceedings European Nuclear Conf. 30 May – 2 June, 2010. Barcelona, Spain. P. 11-15.

27. Method for producing uranium oxide from uranium tetrafluoride and a phyllosilicate mineral: pat. 6153164 US № 09/412061; заявл. 04.10.1999; опубл. 28.11.2000. 12 p.

28. Method for producing uranium oxide from uranium oxyfluoride: pat. 6096281 US №09/280890; заявл. 29.03.1999; опубл. 1.09.2000. 10 p.

29. Method for producing uranium oxide from uranium oxyfluoride and silicon: pat. 6086836 US №09/280424; заявл. 29.03.1999; опубл. 11.07.2000. 11 p.

30. Method for producing silicon tetrafluoride from uranium oxyfluoride: pat.6033642 US №09/280378; заявл. 29.03.1999; опубл. 07.03.2000. 15 p.

31. Method for producing uranium oxide and silicon tetrafluoride from uranium tetrafluoride, silicon, and a gaseous oxide: pat. 5901338 US №09/092418; заявл. 05.06.1998; опубл. 04.05.1999. 9 p.

32. Method for producing silicon tetrafluoride from uranium tetrafluoride: pat. 5888468 US № 92829; заявл. 05.06.1998; опубл. 30.03.1999. 12 p.
33. Method for producing uranium oxide and a non-radioactive fluorine compound from uranium tetrafluoride and a solid oxide compound: pat. 5918106 US № 09/092417; заявл. 05.06.1998; опубл. 29.06.1999. 11 p.
34. Способ получения окислов урана и тетрафторида кремния из тетрафторида обедненного урана. пат. 2412908 Рос. Федерация № 2009133757/05; заявл. 08.09.2009; опубл. 27.02.2011, Бюл. № 6. 6 с.
35. Способ получения тетрафторида кремния и октаоксида триурана из тетрафторида урана. пат. 2549415 Рос. Федерация № 2012152008/05; заявл. 05.12.2012; опубл. 27.04.2015, Бюл. № 12. 10 с.
36. Способ получения тетрафторида кремния и диоксида урана из тетрафторида урана. пат. 2538700 Рос. Федерация № 2012152007/05; заявл. 05.12.2012; опубл. 10.01.2015, Бюл. №1. 7 с.
37. 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.
38. 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.
39. 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.
40. 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.
41. Мороз И.Х., Масленникова Г.Н. Термические превращения кремнезема // Стекло и керамика. 1980. № 12. С. 21-23.

42. Гагаринский Ю.В., Хрипин Л.А. Тетрафторид урана. М.: Атомиздат, 1966. 231 с.
43. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов: учеб. пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та: Наука. 2006. 400 с.
44. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Под ред. Е.Г. Авакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 343 с.
45. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203-216.
46. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука. 2006. 221 с.
47. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Наука. 1972. 307 с.
48. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
49. Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. М.: Недра. 1981. 161 с.
50. Nordswood D.O., Lewis D. Transformation of vaterite to calcite during grinding // Amer. Mineralogist. 1968. V. 53. P. 2089-2090.
51. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. М.: Изд-во литературы по строительству. 1972. 239 с.
52. Авакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. СО РАН. Институт химии твердого тела и механохимии. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2009. 155 с.
53. Кочегаров Г.Г. Деструкция механически активированных твердых тел // Изв. Сиб. отделения АН СССР, серия хим. наук. 1986. Вып. 1. № 2. С. 65-71.
54. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
55. Ермилов А.Г., Богатырева Е.В. Предварительная механоактивация. М.: Изд. Дом МИСиС. 2012. 135 с.

56. Полубояров В.А., Андрюшкова О.В., Паули И.А. и др. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2011. 604 с.
57. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978. 360 с.
58. Литвинцев В.С., Мельникова Т.Н., Ятлукова Н.Г. Механоактивация в процессах рудоподготовки // Горный журнал. 2006. № 6. С. 95-96.
59. Лаврова Л.Ю. Механоактивированные органопоорошки из вторичных зерновых ресурсов и их использование в производстве продуктов питания // Индустрия питания. 2016. С. 37-43.
60. Попов В.И. Механоактивация процесса переноса в полимерных системах // Прикладная механика и техническая физика. 2012. Т. 53. № 6. С. 88-97.
61. Бурдуков А.П., Бутаков Е.Б., Кузнецов А.В. Исследование химической активности углей микропомола / Труды IX Всеросс. конф. с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения». Новосибирск: ИТ СО РАН. 2015. [Электронный ресурс] URL: http://www.itp.nsc.ru/conferences/gt-2015/Files/D2_P3.pdf (дата обращения: 15.11.2018).
62. Свиридова Т.В. Химия твердого тела: топохимическая кинетика / Электронное учебное пособие. Минск: БГУ. 2011. 23 с. [Электронный ресурс] URL: <https://www.bsu.by/Cache/pdf/349453.pdf> (дата обращения: 17.11.2018).
63. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
64. Смирнов С.З., Литасов Ю.Д., Страховенко В.Д. и др. Структуры минералов. [Электронный ресурс] URL: <http://www.mineral.nsu.ru/educat/article/20> (дата обращения: 20.08.2017).
65. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: 1962. 1056 с.
66. Евстропьев К.С., Торопов Н.А. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: 1950. 116 с.
67. Неницеску К. Общая химия. М.: Мир. 1968. 816 с.
68. Будников П.П., Гистлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: 1965. 474 с.

69. Синельников Н.Н. О кинетике превращения кварца в тридимит // ДАН СССР. 1955. Т. 2. № 3. С. 555-558.
70. Синельников Н.Н. О превращении кварца в кристобалит в температурной области устойчивости тридимита // ДАН СССР. 1956. Т. 106. № 5. С. 870-872.
71. Novakovic R., Radic S.M., Rastic M.M. Kinetics and mechanism of quartz-tridymite transformation // *Interceram*. 1986. V. 35. № 5. P. 29-30.
72. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Васильева М.Н. и др. Термореологические свойства минерализаторов в керамических системах // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 2. [Электронный ресурс] URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=5761> (дата обращения: 16.04.2017).
73. Шубников А.В., Цинзерлинг Е.В. О фигурах удара и давления и о механических двойниках кварца // *Тр. Ломоносов. ин-та геохим., кристаллогр. и минерал. Серия кристаллогр.* 1933. Вып. 3. С. 5-23 (цит. по [53]).
74. Carter N.L., Christie J.M., Griggs D.T. Experimental deformation and recrystallisation of quartz // *J. Geol.* 1964. Vol. 72. № 7. P. 687-733 (цит. по [53]).
75. Радциг В.А., Быстриков А.В. Исследование химически активных центров на поверхности кварца методом ЭПР // *Кинетика и катализ*. 1978. Т. 19. № 3. С. 713-718.
76. Штайнике У. Механически индуцированная реакционная способность кварца и ее связь с реальной структурой // *Изв. Сиб отд-я АН СССР. Серия хим. наук*. 1985. № 8. Вып. 3. С. 40-47.
77. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Логвиненко А.Т. и др. Эффективность измельчительных аппаратов для механического активирования твердых тел // *Обогащение полезных ископаемых*. Новосибирск: Наука, 1977. С. 3-10.
78. Берестецкая И.В., Быстриков А.В., Стрелецкий А.Н. и др. Механохимия поверхности кварца. IV. Взаимодействие с кислородом // *Кинетика и катализ*. 1980. Т. 21. № 4. С. 1019-1022.
79. Быстриков А.В., Берестецкая И.В., Стрелецкий А.Н. и др. Механохимия поверхности кварца. I. Продукты реакции с водородом // *Кинетика и катализ*. 1980. Т. 21. № 3. С. 765-769.

80. Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю. Механохимия поверхности кварца. II. Роль трения // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 3. С. 770-775.
81. Радциг В.А., Быстриков А.В. Исследование химически активных центров на поверхности кварца методом ЭПР // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 3. С. 713-718.
82. Быстриков А.В., Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю. Механохимия поверхности кварца. V. Окисление окиси углерода // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 5. С. 1148-1153.
83. Колбанев И.В., Берестецкая И.В., Бутягин П.Ю. Механохимия поверхности кварца. V. Свойства перекиси $=\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}=\text{}$ // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 5. С. 1154-1158.
84. Ярым-Агаев Ю.П., Бутягин П.Ю. О короткоживущих активных центрах в гетерогенных химических реакциях // ДАН СССР. 1972. Т. 207. С. 892-896.
85. Бутягин П.Ю. Первичные активные центры в механохимических реакциях // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1973. Т. 18. С. 90-95.
86. Колбанев И.В., Бутягин П.Ю. Исследование механохимических реакций с участием кварца методом ЭПР // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 1158-1161.
87. Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Ю. Люминесценция и адсорбция кислорода на кварце // ДАН СССР. 1975. Т. 225. С. 1118-1121.
88. Аввакумов Е.Г., Чижевская С.В., Стоянов Е.С. Влияние природы компонентов механически активированной смеси оксидов циркония и кремния на твердофазный синтез циркона // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72. № 9. С. 1420-1424.
89. Гришина Т.Д., Смагунов В.Н., Черняк А.С. Полиморфные превращения механически активированного кварца // Ж. неорган. химии 1987. Т. 32. № 3. С. 793-795.
90. Косенко Н.Ф., Смирнова М.А. О степени механостимулированного фазового превращения кварц→кристобалит // Изв. высших уч. заведений. Серия химия и химическая технология. 2008. Т. 41. № 2. С. 58-60.

91. Косенко Н.Ф., Смирнова М.А. Механостимулированные полиморфные переходы кварца // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 7-8. С. 7-13.
92. Samayamutthirian Palaniandy, Khairun Azizi Mohd Azizli, Hashim Hussin et al. Mechanochemistry of silica on jet milling // J. of Materials Processing Technology. 2008. V. 205. P. 119-127.
93. Tkacova K., Stevulova N. Change in Structure and Enthalpy of Carbonates and Quartz Accompanying Grinding in Air and Aqueous Environments // Powder technology. V. 52. 1987. P. 161-166.
94. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Nosach L.V. et al. Structural, textural and adsorption characteristics of nanosilica mechanochemically activated in different media // J. of Colloid and Interface Science. 2011. V. 355. P. 300-311.
95. Чайкина М.В., Крюкова Г.Н. Структурные преобразования кварца и апатита при механической активации // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. (Приложение: Тр. X семинара Азиатско-тихоокеанской академии материалов.) С. 122-127.
96. Давидюк С.В., Душкина М.А. Механическая активация песка Туганского месторождения для низкотемпературного синтеза стеклофазы / Проблемы геологии и освоения недр. Тр. XVI Межд. Симп. студентов и молодых ученых им. акад. М.А. Усова, в 2-х т. Томск: Изд-во ТПУ, 2012. Т. 1. С. 654-656.
97. Шелаева Т.Б., Михайленко Н.Ю., Солинов В.Ф. Механохимическая активация как способ снижения температуры силикатообразования и стеклообразования в натрийкальцийсиликатной шихте традиционного состава // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. Т. 26. № 6. С. 79-82.
98. Шелаева Т.Б. Механохимическая активация стекольной шихты: дисс. канд. техн. наук. М., 2015. 133 с.
99. Аблязов К.А., Бондарева Л.Н., Горина И.Н. и др. Физико-химические свойства диоксида кремния, активированного в центробежно-планетарной мельнице // Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. № 8. С. 114-115.

100. Смирнова М.А. Физикохимия активирования оксида алюминия: дисс. канд. хим. наук. Иваново, 2007. 188 с.
101. Давидюк С.В., Душкина М.А. Сравнительный анализ ИК-спектров исходного и активированного песка / Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск. 2011. Т. 1. С. 24-26.
102. Deng H. M., Ding J., Shi Y. et al. Ultrafine zinc oxide powders prepared by precipitation/mechanical milling // J. of Materials Science. 2001. V. 36. P. 3273-3276.
103. Liming Shen, Luchun Guo, Ningzhong Bao et al. Salt-assisted Solid-state Chemical Reaction. Synthesis of ZnO Nanocrystals // Chemistry Letters. 2003. V. 32. № 9. P. 826-827.
104. Mochalin V.N., Sagar A., Gour S. et al. Manufacturing Nanosized Fenofibrate by Salt Assisted Milling // Pharmaceutical Research. 2009. V. 26. № 6. P. 1135-1370.
105. Yang J., Feng X., Lu G. et al. NaCl as a solid solvent to assist the mechanochemical synthesis and post-synthesis of hierarchical porous MOFs with high I₂ vapour uptake // Dalton Transactions. 2018. V. 47. P. 5065-5071.
106. Еремин А.Ф. Механохимическая активация фторида натрия на стадии разрушения: автореферат дисс. канд. хим. наук. Новосибирск, 1986. 16 с.
107. Аблязов К.А., Бондарева Л.Н., Кособудский И.Д. Особенности механической активации кварцевого песка в центробежно-планетарной мельнице // Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. № 8. С. 131-133.
108. Жуков А.В., Давыдов А.В., Клименко О.М. и др. Влияние условий механоактивации кремнезема на твердофазное взаимодействие с UF₄ // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. Т. 27. № 6. С. 29-33.
109. Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А. и др. Моделирование взаимодействия материала мелющих тел с обрабатываемым веществом на примере обработки кварца в мельнице со стальной гарнитурой // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 828-834.

110. Burgio N., Iasonna A., Magini M. et al. Mechanical Alloying of the Fe-Zr System. Correlation Between Input Energy and End Products // *IL Nuovo Cimento* 1991. V. 13 D. № 4. P. 459-476.
111. Huynh Xuan Khoa, Sunwoo Bae, Sangwon Bae et al. Planetary Ball Mill Process in Aspect of Milling Energy // *J. Kor. Powd. Met. Inst.* 2014. V. 21. № 2. P. 155-164.
112. Борунова А.Б., Жерновенкова Ю.В., Стрелецкий А.Н. и др. Определение энергонапряженности механоактиваторов различного типа // *Обработка дисперсных материалов и сред.* 1999. № 9. С. 158-161.
113. Лаптева Е.С., Юсупов Т.С., Бергер А.С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. Новосибирск: Наука, 1981. 87 с.
114. Папахчян Л.Р., Исаакян А.Р., Бегларян А.А. и др. Влияние механоактивации на кристаллическую решетку каолинита // *Химический журнал Армении.* Т. 66. № 2. С. 252-261.
115. Сб. научн. статей IV Рос. семинара по технологической минералогии / Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2010. С. 65-68.
116. Наумкина Н.И., Трофимова Ф.А., Власов В.В. Рентгенографический анализ изменения структурных параметров монтмориллонита при механоактивации / Труды I Российского рабочего совещания «Глины, глинистые минералы и слоистые материалы», посвященного 90-летию со дня рождения Б.Б. Звягина. М.: ООО Формула печати. 2011. С. 40-41.
117. Торопов Н.А., Лугинина И.Г., Лугинин А.Н. О химизме действия щелочных галогенидов // *Цемент.* 1969. № 6. С. 9-11.
118. Capelli E., Benes O., Konings R.J.M. Thermodynamic assessment of the LiF–NaF–BeF₂–ThF₄–UF₄ system // *J. of Nuc. Materials.* 2014. V. 449. № 1-3. P. 111-121.
119. Barton C.J., Friedman H.A., Grimes W.R. et al. Phase Equilibria in the Alkali Fluoride – Uranium Tetrafluoride Fused Salt Systems: I, The Systems LiF–UF₄ and NaF–UF₄ // *J. of Am. Ceramic Society.* 1958. V. 41. № 2. P. 63-69.

120. Thoma R.E., Insley H., Landau B.S. et al. Phase Equilibria in the Alkali Fluoride-Uranium Tetrafluoride Fused Salt Systems: II, The Systems KF-UF_4 and RbF-UF_4 // J. of Am. Ceramic Society. 1958. V. 41 № 12. P. 538-544