

На правах рукописи



Масич Дмитрий Васильевич

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ**

Специальность 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новоуральск – 2012

Работа выполнена в Центральной заводской лаборатории Открытого акционерного общества «Уральский электрохимический комбинат»

Научный руководитель: Елистратов Олег Владимирович,
кандидат технических наук,
заместитель технического директора по
качеству и инновациям ОАО «УЭХК»

Официальные оппоненты: Токманцев Валерий Иванович,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой технической физики
Физико-технологического института ФГАОУ
ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина»
Гапонцев Виталий Леонидович,
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры общей физики
ФГАОУ ВПО «Российский государственный
профессионально-педагогический университет»

Ведущая организация: Открытое акционерное общество «Научно-
исследовательский институт технической
физики и автоматизации», г. Москва

Защита диссертации состоится « 30 » марта 2012 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.07 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (УрФУ) по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 5 (8-ой учебный корпус УрФУ), аудитория Т-703.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УрФУ.

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», ученому секретарю университета.

Тел.: (343) 375-45-74, факс: (343) 375-94-62, e-mail: d21228507@gmail.com, dmasich@bk.ru.

Автореферат разослан « ____ » февраля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



К.Э. Аронсон

Введение

Многие современные технологии получения и применения чистых и особо чистых веществ требуют контроля качества продукции, важной составляющей которого является анализ содержания примесей с целью ограничения их количеств. Одной из таких технологий является производство гексафторида урана (ГФУ), обогащенного изотопом уран-235, для нужд атомной энергетики.

Актуальность исследований.

Требования к качеству сырьевого и обогащенного ГФУ определены отечественными техническими условиями и международными спецификациями¹, согласно которым примеси, присутствующие в гексафториде урана, можно разделить на элементы, образующие летучие² и нелетучие фториды, органические вещества и радионуклиды. Для определения содержания этих разнообразных по своим физико-химическим свойствам веществ применяют различные методы анализа, например, радиометрический, атомно-эмиссионный, спектрофотометрический, ИК-спектрометрический и масс-спектрометрический.

На разделительных заводах ОАО «УЭХК» действует оперативная система аналитического контроля изотопного состава урана и содержания летучих примесей в ГФУ непосредственно во время наработки обогащенного урана. Своевременная информация о составе и уровнях содержания примесей в потоках гексафторида урана позволяет определить источники поступления примесей, оптимально вести процессы производства, обеспечивая при этом необходимое качество товарной продукции. Основу технологического контроля составляют масс-спектрометрические измерительные комплексы, ключевым узлом которых являются системы концентрирования примесей (СКП), позволяющие достичь необходимой чувствительности масс-спектрометрической аппаратуры для обеспечения параметров контроля качества гексафторида урана.

Актуальной в настоящее время является задача по полной автоматизации процессов определения примесей в технологических потоках ГФУ, тем более что используемые в настоящее время устройства концентрирования трудоемки в обслуживании и требуют постоянного присутствия персонала. Решение данной задачи невозможно без изучения процессов концентрирования. Информация о поведении примесей при их концен-

¹ ASTM C787, ASTM C996.

² Вещества, имеющие давление газа более 101,3 кПа при 300 °C: WF₆, MoF₆, CrO₂F₂, SiF₄, BF₃, PF₅, POF₃, ReF₆.

трировании позволит расширить теоретические представления о термодинамических явлениях, происходящих во время концентрирования, что в свою очередь будет способствовать созданию более корректных математических моделей и инженерных методик для расчета рабочего процесса в СКП, и в итоге приведет к улучшению качества проектирования и повышению технико-экономических показателей данных систем в целом.

Немаловажным является и то, что присутствие примесей с различными свойствами превращает гексафторид урана в удобную модельную систему для исследования закономерностей поведения веществ в смесях.

Целью настоящей работы является проведение экспериментальных и теоретических исследований термодинамики процессов, протекающих при концентрировании примесей в газовых смесях на основе гексафторида урана.

Для решения этой задачи было необходимо:

- провести анализ термодинамических свойств веществ, присутствующих в гексафториде урана в качестве примесей;
- исследовать возможные методы концентрирования примесей в газовых смесях;
- разработать теоретические модели, описывающие процессы концентрирования примесей в газовых смесях;
- разработать экспериментальные стенды для исследования закономерностей поведения примесей при их концентрировании;
- исследовать процессы, приводящие к эффекту фракционирования веществ при течении газовой смеси через трассу масс-спектрометра.

Объект исследований. Бинарные смеси гексафторида урана с летучими неорганическими примесями.

Предметом исследований являются термодинамические процессы, протекающие при концентрировании примесей в газовых смесях на основе гексафторида урана.

Научная новизна:

1. Впервые выполнен анализ возможности концентрирования веществ различными способами с использованием теории термодинамического подобия.
2. Разработана теоретическая модель расчета низкотемпературного метода концентрирования примесей, основанного на десублимации потока гексафторида урана в трубопроводе с целью повышения содержания примесей в газовой фазе. Показано, что пригодными для концентрирования являются те примеси, у которых теплота адсорбции на

твердом гексафториде урана меньше, чем теплота сублимации гексафторида урана. Найдено теоретическое распределение температуры трубопровода, приводящее к уменьшению потерь примесей.

3. Разработана теоретическая модель процесса сжатия бинарной газовой смеси с целью повышения содержания примеси. Показано, что отличие коэффициентов концентрирования различных соединений, объясняется их индивидуальной растворимостью в твердой фазе гексафторида урана.

4. Разработана теоретическая модель для расчета эффекта фракционирования веществ в трассе масс-спектрометра. Экспериментально определены характеристики эффекта фракционирования веществ.

Практическая ценность работы:

1. Теоретические и экспериментальные исследования термодинамических процессов в трубопроводе низкотемпературной системы концентрирования позволили заменить применяемый в настоящее время для охлаждения трубопровода газообразный хладагент (пары жидкого азота) на жидкий хладагент. Такая замена позволила упростить конструкцию концентратора, увеличить надежность работы и время автономной работы. Предложенная система концентрирования защищена патентом РФ на изобретение.

2. Предложен новый метод концентрирования примесей, основанный на сжатии газа. Экспериментальные данные по коэффициентам концентрирования примесей использованы для разработки устройства концентрирования примесей путем сжатия газа, защищенного патентом РФ на изобретение.

3. Предложена масс-спектрометрическая методика определения химического состава газовых смесей, основанная на учете эффектов фракционирования веществ. Разработанная методика превосходит по точности абсолютный метод измерения, использующий коэффициенты чувствительности и сравнима по точности с относительным методом, использующим в цикле измерений аттестованные смеси, и может быть использована в системе масс-спектрометрического технологического контроля.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Результаты термодинамического анализа процессов концентрирования примесей в смесях на основе гексафторида урана низкотемпературным и путем сжатия газа методами.

2. Методика определения характеристик эффекта фракционирования веществ в трассе масс-спектрометра.

3. Методика масс-спектрометрического анализа химического состава газовых проб, учитывающая эффект фракционирования веществ.

Личный вклад автора заключается в постановке задач исследований, проведении теоретических и экспериментальных работ. Автор принимал непосредственное участие в разработке экспериментальных стендов и методик проведения исследований, получении экспериментальных данных, анализе результатов исследований, подготовке и оформлении научно-исследовательских отчетов, инструкций, докладов, публикаций и материалов заявок для получения патентов РФ на изобретение.

Достоверность и обоснованность результатов работы подтверждается корректным применением математического аппарата; адекватностью моделей, рассмотренным физическим процессам; применяемыми в аналитической практике ОАО «УЭХК» аттестованными методиками анализа примесей в гексафториде урана; результатами сравнения определений, полученных независимыми методами анализа, с результатами приготовления калибровочных смесей; методами представительного отбора проб, а также многочисленными научно-исследовательскими работами, проведенными на УЭХК.

Апробация диссертационной работы

Результаты, приведенные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. XIII ежегодный семинар «Спектрометрический анализ. Аппаратура и обработка данных на ПВЭМ», 20-24 ноября 2006, г. Обнинск;
2. III Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», 18-21 мая 2009, г. Москва;
3. IV Всероссийская конференция-школа «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения», 10-14 октября 2010, г. Звенигород.

Публикации

Основные результаты проведенных исследований изложены в восьми публикациях, в том числе в трех рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК, и двух патентах РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка. Работа изложена на 162 страницах текста, содержит 49 рисунков, 7 таблиц и одно приложение. Библиография включает 82 наименования.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы и ее цель, определены основные задачи исследований, отражены научная новизна и практическая значимость результатов исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведены требования, предъявляемые спецификациями ASTM к качеству сырьевого и обогащенного ГФУ, рассмотрен современный уровень методов анализа гексафторида урана на содержание примесей (рис. 1). Обоснована достаточность применения для контроля качества только масс-спектрометрических методов анализа при условии использования природного сырья и отсутствия необходимости определения содержания нелетучих примесей. При этом метод газовой масс-спектрометрии позволяет определять содержание примесей непосредственно в технологических потоках разделительного завода без какой-либо пробоподготовки в отличие от большинства представленных на рисунке 1 методов, использующих в качестве объекта анализа раствор уранил-фторида. Однако, предел обнаружения примесей при анализе прямым масс-спектрометрическим методом составляет около 0,01 % мол., что недостаточно для проведения анализа ГФУ на соответствие спецификациям, например, содержание молибдена в ГФУ для обогащения по ASTM C787 не должно превышать $1,4 \cdot 10^{-4}$ % масс. или $3,5 \cdot 10^{-4}$ % мол. для MoF_6 .



Рис. 1. Методы анализа гексафторида урана на содержание примесей

Одним из способов повышения чувствительности масс-спектрометрического метода анализа является использование различных систем концентрирования примесей, которые обычно располагают непосредственно в системе ввода пробы газового масс-спектрометра. Главный принцип действия любой СКП заключается в частичном или

полном удалении из пробы основного компонента каким-либо способом, базирующемся на различии физических и (или) химических свойств основного компонента и примесей.

В главе приведены физико-химические свойства веществ, анализ которых показал возможные способы их концентрирования. Наиболее предпочтительными являются способы удаления ГФУ из анализируемой пробы путем его десублимации или хемосорбции.

Обзор существующих методов и устройств концентрирования показал, что низкотемпературный метод является наиболее подходящим для организации технологического контроля разделительного производства. При этом используемая в настоящее время система низкотемпературного концентрирования, работающая на парах жидкого азота³, имеет ряд существенных недостатков, главным из которых является возможность образования в концентраторе локальных участков переохлаждения вследствие величины температуры паров азота значительно ниже требуемой для десублимации ГФУ и, как следствие, возникновение потерь более гигроскопичных⁴, чем UF_6 , примесей. Таким образом, сделан вывод о необходимости разработки или усовершенствованной системы низкотемпературного концентрирования или нового способа концентрирования, свободного от существующих недостатков.

Вторая глава посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию процессов, протекающих при низкотемпературном концентрировании примесей. Рассмотрены физические механизмы, определяющие функциональные возможности систем низкотемпературного концентрирования, предназначенных для десублимации потока гексафторида урана на поверхности охлаждаемого трубопровода с целью повышения содержания примесей.

Принципиальная схема такой СКП представлена на рисунке 2, а расчет её может быть выполнен при рассмотрении следующей системы уравнений:

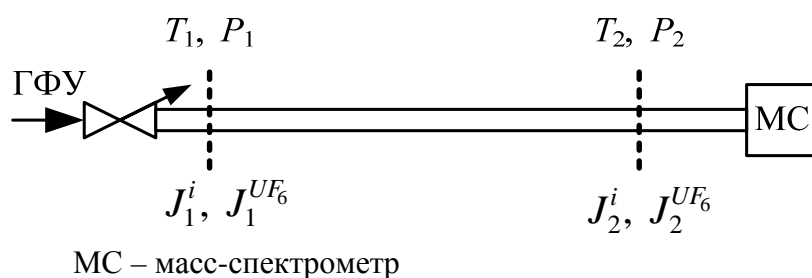


Рис. 2. Принципиальная схема системы низкотемпературного концентрирования примесей

³ Пат. 2187799 РФ; заявл. 29.09.2000.

⁴ BF_3 , VOF_3 , CrO_2F_2 , PF_5

$$\varepsilon_i = \frac{C_2^i}{C_1^i} = \left(\frac{J_2^i}{J_2^{\text{UF}_6}} \right) / \left(\frac{J_1^i}{J_1^{\text{UF}_6}} \right) \approx \frac{J_1^{\text{UF}_6}}{J_2^{\text{UF}_6}} = \frac{n_1 u_1}{n_2 u_2}, \quad (1)$$

$$P_s = f(T), \quad (2)$$

$$J_2^{\text{UF}_6} = \frac{1}{4} n_2 v_{t2} S W = \frac{1}{4} \frac{P_2}{k T_2} \sqrt{\frac{8 k T_2}{\pi m_{\text{UF}_6}}} \pi R^2 \frac{8 R}{3 L}, \quad (3)$$

$$Q_{\text{UF}_6} = J_1^{\text{UF}_6} \Delta H_{\text{UF}_6}(T), \quad (4)$$

$$\tau_{ai} = \tau_{0i} e^{Q_{ai}/kT} \ll \tau_{\text{UF}_6} = \sigma_{\text{UF}_6} / J_s^{\text{UF}_6}, \quad (5)$$

где ε_i – коэффициент концентрирования i -ой примеси; C_1^i и C_2^i – молярные доли i -ой примеси на входе и выходе СКП; J_1^i , $J_1^{\text{UF}_6}$ и J_2^i , $J_2^{\text{UF}_6}$ – потоки i -ой примеси и ГФУ на входе и выходе СКП; n_1 , n_2 – числовые плотности ГФУ на входе и выходе СКП; u_1 , u_2 – скорости потока на входе и выходе СКП; P_s – давление пара твердого ГФУ; v_{t2} – средняя скорость теплового движения молекул на выходе СКП; S – площадь поперечного сечения трубопровода СКП; W – вероятность прохождения молекулой трубопровода; L и R – длина и радиус трубопровода; m_{UF_6} – масса молекулы ГФУ; $\Delta H_{\text{UF}_6}(T)$ – теплота возгонки твердого ГФУ; Q_{UF_6} – поток теплоты, выделяющейся при десублимации ГФУ; τ_{ai} – время адсорбции i -ой примеси на поверхности твердого ГФУ; Q_{ai} – теплота адсорбции i -ой примеси на поверхности твердого ГФУ; τ_{UF_6} – время заполнения мономолекулярного слоя молекулами ГФУ; σ_{UF_6} – количество молекул ГФУ в мономолекулярном слое; $J_s^{\text{UF}_6}$ – поток молекул ГФУ на поверхность десублимации; k – постоянная Больцмана.

Уравнение (1) определяет коэффициент концентрирования примесей. Уравнение (2) – температурная зависимость давления пара твердого ГФУ. Уравнение (3) – поток ГФУ через трубопровод СКП. Уравнение (4) – количество теплоты, выделяющееся при десублимации ГФУ на поверхности трубопровода. Уравнение (5) накладывает ограничение на определяемые соединения, время адсорбции которых должно быть много меньше времени десублимации ГФУ.

Накладывание ограничений на поток ГФУ в ионизационную камеру масс-спектрометра и на коэффициент концентрирования примесей позволяет выбрать необходимый температурный режим и геометрические размеры трубопровода СКП. Например, при потоке ГФУ в ионизационную камеру 0,5 мг/час и коэффициенте концентрирования примесей 1000 температура на входе и выходе трубопровода СКП должна быть равна минус 57 и минус 86 °С, соответственно.

Найдено теоретическое распределение температуры, обеспечивающие равномерную десублимацию ГФУ вдоль трубопровода СКП и приводящее к уменьшению потерь примесей обусловленных процессом окклюзии молекул примесей на поверхности твердого ГФУ (рис. 3).

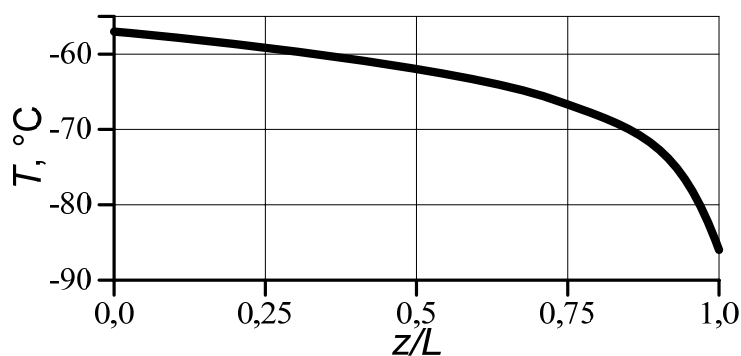
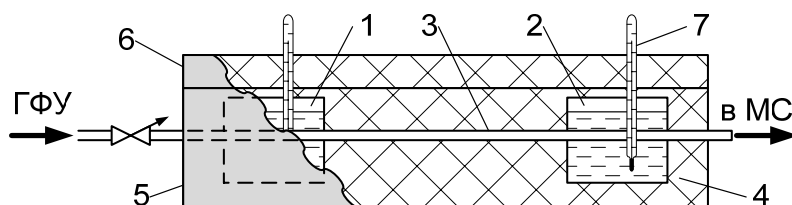


Рис. 3. Распределение температуры трубопровода для выполнения равномерной десублимации ГФУ

Одной из СКП, разработанной и применяемой более 20 лет на УЭХК, является низкотемпературная система концентрирования примесей, работающая на газообразном хладагенте (СКП-ГХ) – парах жидкого азота. Главный принцип работы СКП-ГХ заключается в одновременном использовании интенсивных источников тепла и холода. В рамках выполнения диссертационной работы был предложен принципиально иной подход, заключающийся в охлаждении трубопровода десублимации ГФУ только до заданной температуры без использования нагревателей. При этом в качестве хладагента было использовано не газообразное вещество, а жидкость, обладающая существенно большей теплопроводностью.

Для определения работоспособности предложенной системы концентрирования примесей на жидком хладагенте, был разработан экспериментальный стенд (рис. 4), представляющий собой медный



1, 2 – камеры с жидким хладагентом; 3 – трубопровод; 4 – кожух; 5 – короб; 6 – крышка; 7 – термометр

Рис. 4. Принципиальная схема экспериментального стенда

теплоизолированный трубопровод, проходящий через две камеры, наполненные жидким хладагентом, температура которых поддерживаются с помощью «сухого льда».

С применением аттестованных смесей на основе ГФУ были исследованы зависимости коэффициентов концентрирования примесей от различных условий работы СКП: величины температурного градиента, расхода ГФУ, материала трубопровода. Показано, что десублимация ГФУ на фторопластовой поверхности является более предпочтительной, т.к. существенно уменьшаются потери более гигроскопичных соединений, например, BF_3 (рис. 5). Для термодинамически подобных UF_6 примесей, таких как WF_6 и MoF_6 установлено влияние температуры трубопровода на величину их концентрирования (рис. 6), обусловленное процессом окклюзии молекул данных соединений на поверхности

твёрдого ГФУ. При этом оптимальный градиент с точки зрения прохождения MoF_6 и WF_6 равен 0,4 - 0,8 К/см.

Третья глава посвящена исследованию процесса концентрирования примесей путем сжатия газа.

Опыт работы с двухфазными системами твёрдое тело-газ на основе ГФУ показывает, что в газовой фазе происходит концентрирование более низкокипящих примесных соединений.

Это позволило предложить оригинальный способ концентрирования примесей путем сжатия газообразного ГФУ.

Были созданы и проанализированы теоретические модели процесса сжатия бинарной газовой смеси, при котором основной компонент частично переходит в твёрдую фазу, а примеси концентрируются в газовой фазе, а также процесса последующего отвода газовой фазы, например, в масс-спектрометр для проведения анализа.

Пусть система состоит из сосуда, в который напускается бинарная смесь на основе ГФУ, и поршня, плотно вставленного в сосуд. При перемещении поршня происходит сжатие и десублимация гексафторида урана, а определяемая примесь остается в газовой фазе, частично растворяясь в твёрдом UF_6 . Считая, что равновесное распределение молекул примеси между фазами подчиняется закону Генри, т.е. молярная доля молекул примеси в газовой фазе прямо пропорциональна молярной доле молекул примеси в твёрдой фазе, было получено следующее выражение для коэффициента концентрирования примеси:

$$\varepsilon = \frac{C'_2}{C_2} = \left(\frac{P'_1 V_1 T_0}{P_0 V_0 T_1} - \frac{P'_1 m_1}{\rho'' k T_1} + \frac{1}{\gamma} \right)^{-1}, \quad (6)$$

где ε – коэффициент концентрирования примеси; C_2, C'_2 – молярные доли примеси в газовой фазе до и после сжатия; P_0 – давление газа до сжатия; P'_1 – парциальное давление ГФУ в газовой фазе после сжатия; T_0, T_1 – температуры газа до и после сжатия; k –

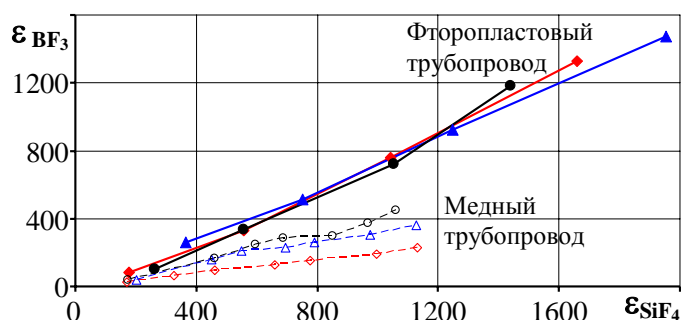


Рис. 5. Коэффициент концентрирования BF_3 на медном и фторопластовом трубопроводах

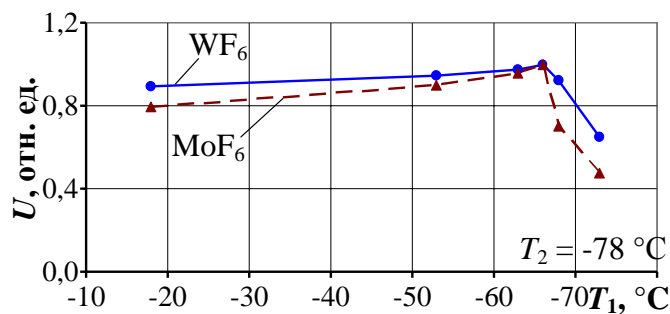


Рис. 6. Зависимости выходных сигналов MoF_6 и WF_6 от температуры хладагента в камере 1

постоянная Больцмана; V_0, V_1 – вместимости системы до и после сжатия; ρ'' – плотность твердой фазы; m_1 – масса молекулы ГФУ; γ – коэффициент растворимости примеси в твердом ГФУ ($C'_2 = \gamma C''_2$, C''_2 – молярная доля примеси в твердой фазе после сжатия).

Физический смысл слагаемых в знаменателе формулы (6) заключается в следующем. Первое слагаемое – коэффициент термодинамического сжатия газа. Второе слагаемое – отношение плотностей твердой и газовой фаз гексафторида урана, оно отвечает за увеличение коэффициента концентрирования за счет образования твердой фазы ГФУ при сжатии, приводящее к уменьшению объема, занимаемого газовой фазой. Наличие растворимости примеси в твердом ГФУ (третье слагаемое) уменьшает её долю в газовой фазе после сжатия.

Анализ полученных теоретических зависимостей показал, что для увеличения коэффициента концентрирования необходимо:

- делать начальное давление пробы в системе как можно ближе к давлению насыщенных паров ГФУ. В этом случае "холостой" ход поршня будет отсутствовать (рис. 7);
- увеличить соотношения объемов системы до и после сжатия (рис.8);
- уменьшить температуру системы после сжатия. В этом случае уменьшается количество ГФУ в газовой фазе (рис. 9).

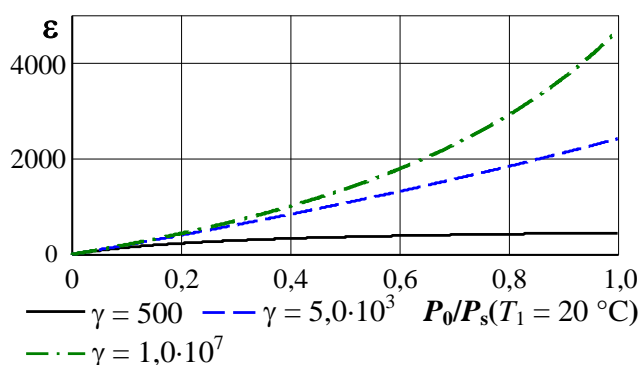


Рис. 7. Зависимость коэффициента концентрирования от давления

Полученный теоретически расчет метода концентрирования примесей путем сжатия газа позволил реализовать устройство для его осуществления – компрессор (рис. 10), представляющий собой цилиндр, к обоим концам которого крепятся фланцы. К нижнему фланцу приварен корпус дози-

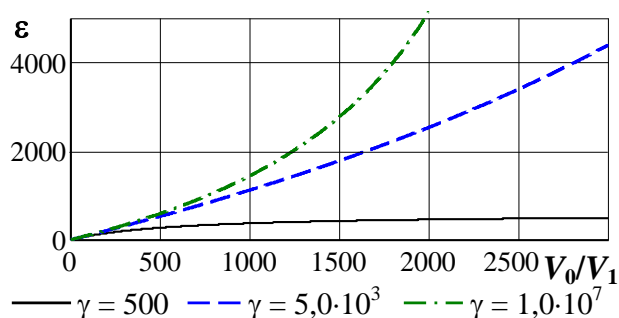


Рис. 8. Зависимость коэффициента концентрирования от соотношения объемов системы

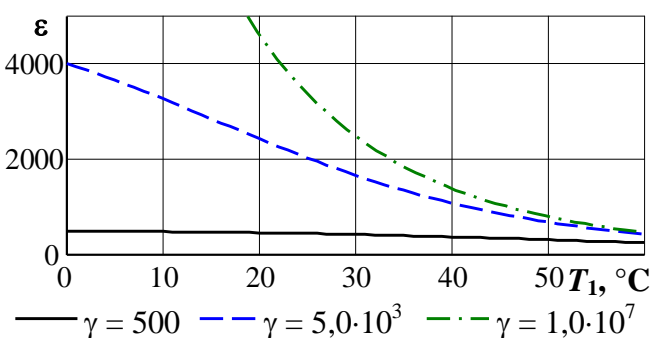


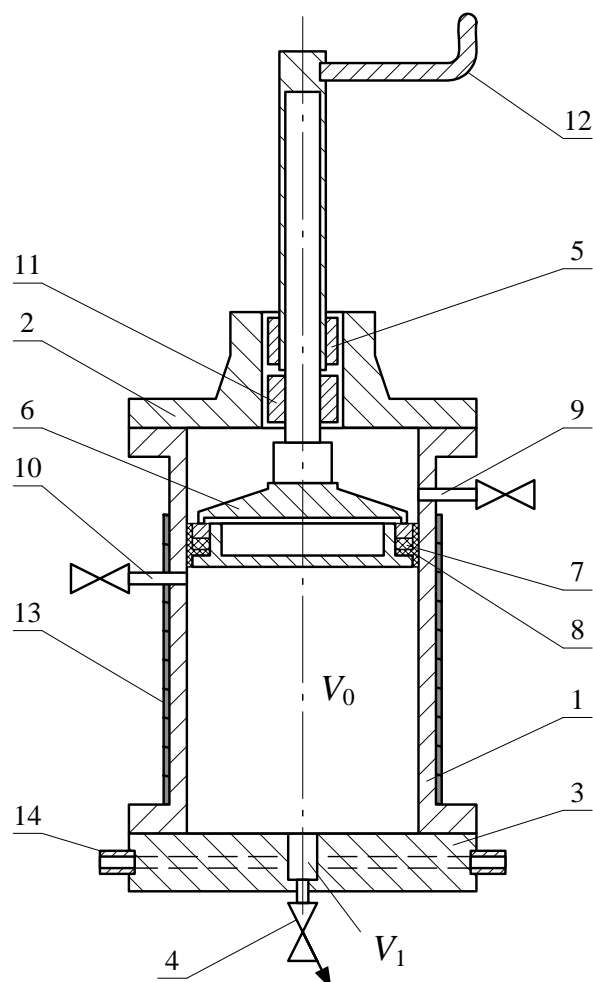
Рис. 9. Зависимость коэффициента концентрирования от температуры

рующего клапана, с помощью которого осуществляется напуск анализируемой смеси в масс-спектрометр. В верхнем фланце смонтировано сальниковое уплотнение штока, перемещающего поршень.

Перемещение поршня происходит до нижнего фланца, при этом теоретический коэффициент сжатия газа равен отношению объемов цилиндра V_0 (2,7 л) и объема отверстия в нижнем фланце V_1 (1,4 см³) и составляет около 2000.

Для исключения десублимации ГФУ на стенках цилиндра и преимущественной его десублимации на поверхности нижнего фланца цилиндр нагревают на 10÷20 °С выше, а нижний фланец охлаждают – на 5÷10 °С ниже комнатной температуры.

С использованием аттестованных смесей на основе гексафторида урана были определены коэффициенты концентрирования примесей (табл. 1). Отличие в значениях коэффициентов концентрирования, полученных для различных соединений, объясняется их индивидуальной степенью растворимости в твердой фазе ГФУ.



1 – цилиндр; 2, 3 – фланцы; 4 – дозирующий клапан; 5 – сальниковое уплотнение штока; 6 – поршень; 7, 8 – прокладки; 9 – ниппель для создания вакуума в запоршневом объеме; 10 – ниппель для напуска и откачки газа; 11 – винтовая пара; 12 – рукоятка; 13 – обмотка нагрева; 14 – ниппели для подсоединения к водяному рециркулятору

Рис. 10. Принципиальная схема компрессора

Таблица 1

Коэффициенты концентрирования и растворимости соединений

Соединение	Коэффициент концентрирования	Коэффициент растворимости
CH ₄	450	490
BF ₃	860	1100
CF ₄	2700	6400
SiF ₄	3000	8800
CrO ₂ F ₂	2600	6300
PF ₅	4400	4,0·10 ⁴
MoF ₆	90	91
WF ₆	80	84

Для понимания характера поведения примесных соединений в образующейся твердой фазе ГФУ эти вещества были рассмотрены с точки зрения теории термодинамического подобия. Зависимость коэффициента концентрирования ε от ψ -фактора⁵ для неполярных и слабополярных соединений (PF_5 , CF_4 , SiF_4 , WF_6 , CH_4 , MoF_6) является линейной (рис. 11) и может быть описана уравнением:

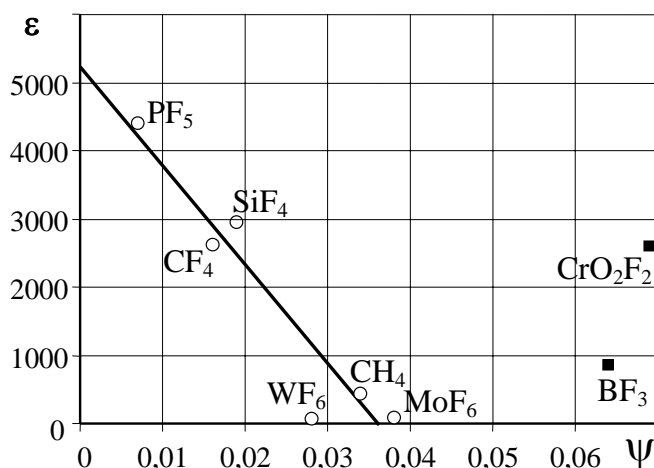


Рис. 11. Зависимость коэффициента концентрирования от ψ -фактора

$$\varepsilon = -138400\psi + 5260. \quad (7)$$

Четвертая глава посвящена разработке масс-спектрометрического метода анализа газовых проб, основанного на учете эффектов фракционирования веществ при движении пробы от системы напуска до системы регистрации ионных токов.

При проведении масс-спектрометрического анализа газовая смесь проходит через ряд узлов масс-спектрометра, условия протекания через которые могут оказаться неодинаковыми для компонентов смеси, что приводит к нарушению пропорциональной связи между парциальным давлением компонента в пробе и парциальным потоком его ионов на детектор. Заметное фракционирование в газовых масс-спектрометрах имеет место даже при определении изотопного состава вещества. Следует ожидать, что в газовом масс-спектрометре, используемом для определения химического состава веществ, эффекты фракционирования имеют еще более высокую величину вследствие большей разницы молекулярных масс определяемых веществ. Поэтому знание источников и величины эффектов фракционирования может повысить точность масс-спектрометрических методов измерений.

Были разработаны теоретические основы предложенной методики определения

⁵ Фактор сложности межмолекулярного взаимодействия (ψ -фактор) введен в работе: Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков. – СПб.: Химия, 1996. – 312 с. ψ -фактор характеризует отклонение рассматриваемого вещества от достаточно простого межмолекулярного взаимодействия, которое реализуется в неполярных сферически-симметричных молекулах, устанавливается из сопоставления нормальной температуры кипения вещества $T_{\text{кип}}$ и молярного объема жидкости в точке кипения $V_{\text{кип}}$:

$$\psi = 0,1 \ln(T_{\text{кип}}) - 0,122 \ln(V_{\text{кип}}) + 0,006$$

химического состава газовых смесей, основанной на определении численных значений эффекта фракционирования веществ в трассе масс-спектрометра.

Практическая реализация методики заключается в предварительном определении с помощью чистых веществ и аттестованных смесей характеристик истечения газов из небольшого объема (1-2 см³), расположенного непосредственно перед дозирующим клапаном системы напуска масс-спектрометра (рис. 12), и последующем использовании этих характеристик при анализе проб.

Одной из таких характеристик является коэффициент прохождения вещества через весь масс-спектрометр, для определения которого необходимо провести серию опытов по истечению вещества из объема V с варьированием давления вещества:

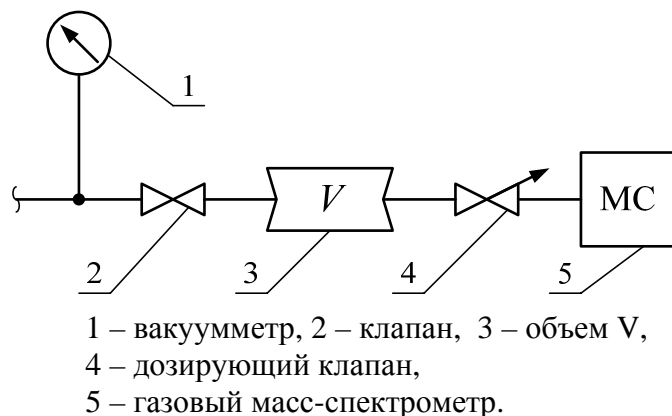


Рис. 12. Принципиальная схема установки объема в систему напуска

$$k = \frac{J}{J_0} = -\frac{k_B T}{e R V} U(P_0) \left(\frac{dU}{dt} \Big|_{t=0} \right)^{-1} \left(P_0 \frac{d\alpha}{dP} \Big|_{P=P_0} + \alpha(P_0) \right), \quad (8)$$

где k – коэффициент прохождения вещества; J – поток ионов вещества на детектор масс-спектрометра; J_0 – поток молекул вещества в первый узел трассы масс-спектрометра; k_B – постоянная Больцмана; T – температура газа; e – элементарный заряд; R – сопротивление обратной связи в усилителе ионных токов приемника ионов масс-спектрометра; V – вместимость объема, расположенного перед дозирующим клапаном; P_0 – начальное давление газа; U – выходной сигнал системы регистрации масс-спектрометра; t – время; α – коэффициент чувствительности ($\alpha = U/P_0$).

Для численной оценки эффекта фракционирования компонентов смеси в трассе масс-спектрометра вычисляют относительное изменение молярной доли примеси $\delta C_2(P_0, C_2)$ по следующей формуле:

$$\delta C_2(P_0, C_2) = \frac{C'_2(P_0, C_2) - C_2}{C_2}, \quad (9)$$

где C_2 – молярная доля примеси в смеси; $C'_2(P_0, C_2)$ – измеренное значение молярной доли примеси:

$$C'_2(P_0, C_2) = \frac{J_{02}(P_0, C_2)}{J_{01}(P_0) + J_{02}(P_0, C_2)} = \frac{U_2(P_0, C_2)}{k_2(P_0)} \left(\frac{U_1(P_0)}{k_1(P_0)} + \frac{U_2(P_0, C_2)}{k_2(P_0)} \right)^{-1}, \quad (10)$$

где J_{01} , J_{02} – потоки основного и примесного компонентов смеси на входе в первый узел масс-спектрометра; U_1 , U_2 – выходные сигналы системы регистрации масс-спектрометра основного и примесного компонентов смеси; k_1 , k_2 – коэффициенты прохождения основного и примесного компонентов смеси.

С использованием масс-спектрометра МИ-1201АГМ и установленным в его систему напуска калиброванным объемом ($\sim 2 \text{ см}^3$), исследованы коэффициенты прохождения для неагрессивных газов: метана, азота, кислорода, аргона, тетрафторметана, криптона и фреона-350⁶; а также газов, обладающих химической активностью: тетрафторида кремния, гексафторидов молибдена, вольфрама и урана. Исследования проведены как для чистых веществ, так и для смесей на основе фреона-350 и гексафторида урана в диапазоне давлений смесей от 0,3 до 10 кПа, и молярных долей примесей в смесях от 0,1 до 10,0 %.

В качестве дозирующего клапана в работе был использован игольчатый затвор, представляющий собой дросселирующее устройство, в котором имеется игла, перемещаемая относительно удлиненного седла.

Проведенные эксперименты показали, что коэффициенты прохождения веществ (рис. 13) не зависят от давления газа перед дозирующим клапаном, а значение относительного потока вещества обратно пропорционально квадратному корню из его молекулярной массы (рис. 14).

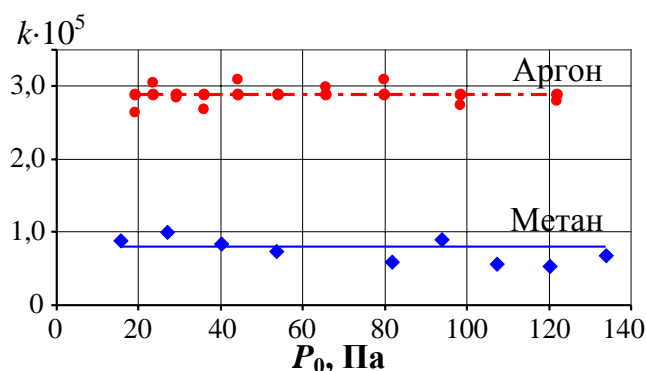


Рис. 13. Зависимость коэффициента прохождения чистых веществ от давления

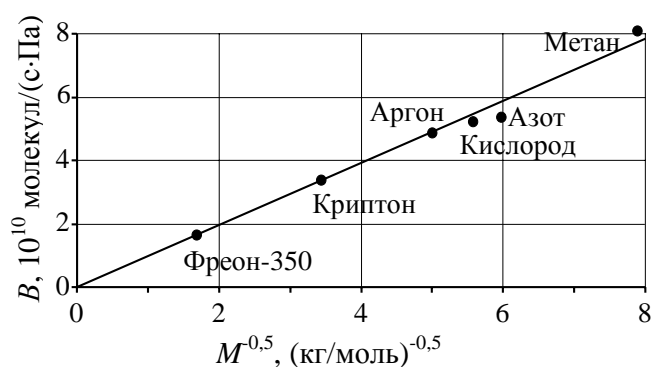


Рис. 14. Зависимость относительного потока вещества от молекулярной массы вещества

⁶ Перфторметилциклогексан, C_7F_{14} .

Установлено, что связь между коэффициентами чувствительности и коэффициентами прохождения двух веществ выражается следующим выражением:

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \frac{k_2}{k_1} \text{ или } K_2 = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} k'_2, \quad (11)$$

где M_1 и M_2 – молярные массы основного и примесного компонентов смеси; k'_2 – коэффициент относительного прохождения примеси $k'_2 = k_2/k_1$ (по аналогии с коэффициентом относительной чувствительности $K_2 = \alpha_2/\alpha_1$).

Множитель в формуле (11), равный корню квадратному из отношений молярных масс вещества 1 и вещества 2, определяет фракционирование веществ в трассе масс-спектрометра МИ-1201 АГМ за счет реализации в одном или нескольких из его узлов молекулярного режима течения газов в исследованном диапазоне давлений. Таким образом, было доказано, что дозирующий клапан масс-спектрометра МИ-1201 АГМ, являясь единственным узлом в приборе, где может реализоваться молекулярный режим течения газа, и определяет в целом эффект фракционирования веществ.

Эксперименты с использованием смесей, показали, что относительное изменение молярной доли для всех примесей имеет качественно-одинаковую убывающую нелинейную зависимость от давления смеси перед клапаном (рис. 15, 16), что можно объяснить изменением режима течения газов в дозирующем клапане со свободно-молекулярного на молекулярно-вязкостный при увеличении давления смеси перед клапаном, и описать следующим феноменологическим выражением:

$$\delta C_2(P_0) = \frac{\sqrt{M_1/M_2} - 1}{1 + AP_0}, \quad (12)$$

где A – константа, определяемая из экспериментальных данных.

С использованием смесей на основе ГФУ было установлено, что в отличие от химически неагрессивных газов кривая, представленная формулой (12), удовлетворительно описывала только участок с

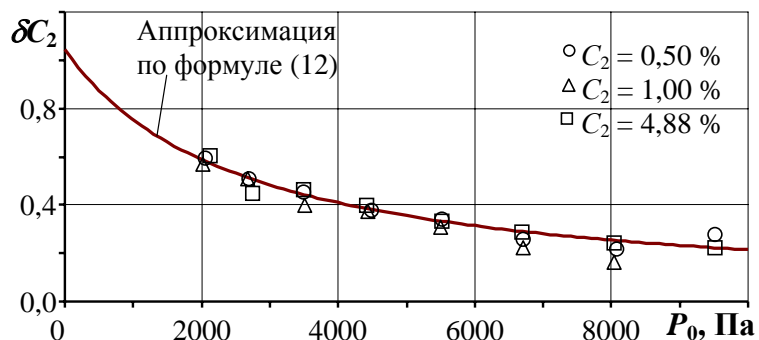


Рис. 15. Зависимость относительного изменения молярной доли криптона в смеси на основе фреона-350 от давления

давлением смеси более $5 \cdot 10^3$ Па (рис. 16). Поэтому в формулу (12) было введено дополнительное слагаемое, обратно пропорциональное квадрату давления, и учитывающее коррозионные потери ГФУ при низких давлениях:

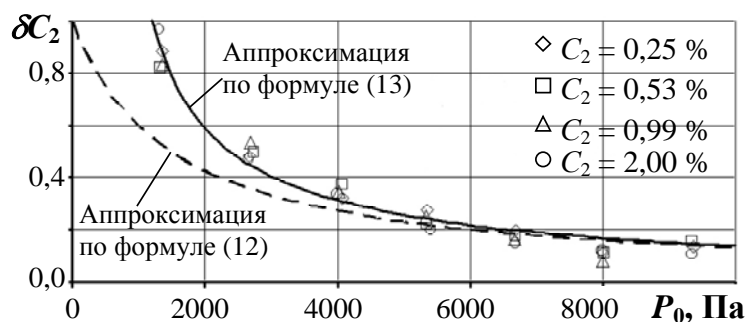


Рис. 16. Зависимость относительного изменения молярной доли SF_4 в смеси на основе ГФУ от давления

$$\delta C_2(P_0) = \frac{\sqrt{M_1/M_2} - 1}{1 + AP_0} + \frac{D}{P_0^2}, \quad (13)$$

где D – константа, определяемая из экспериментальных данных.

С помощью регрессионного анализа экспериментальных данных установлены константы A и D , значения которых оказались одинаковым для всех исследованных в качестве примесей веществ:

$A = (3,81 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}$ и $D = 0$ – для смесей на основе фреона-350;

$A = (6,50 \pm 0,23) \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}$ и $D = (1,31 \pm 0,02) \cdot 10^6 \text{ Па}^2$ – для смесей на основе ГФУ.

Пятая глава посвящена вопросам практического применения полученных теоретических и экспериментальных результатов исследований процессов концентрирования примесей в смесях на основе гексафторида урана.

В **разделе 5.1** приводятся разработка и испытание промышленного образца низкотемпературной системы концентрирования примесей.

Сложность поддержания температуры хладагента в камере 1 (рис. 4) экспериментального стенда путем дозированной загрузки «сухого льда» и инерционность системы приводили к отклонению распределения температуры трубопровода от требуемого. Исходя из этого, было проведено упрощение конструкции данной СКП, заключающееся в увеличении длины трубопровода примерно в 2 раза и использовании только одной камеры охлаждения, устанавливаемой на выходе. По итогам работы был создан промышленный образец однокамерной системы низкотемпературного концентрирования примесей на жидком хладагенте (СКП-ЖХ) с использованием автономной холодильной установки (рис. 17).

Применение данной СКП-ЖХ позволяет увеличить чувствительность масс-спектрометрического метода измерений более чем в 10^3 раз (рис. 18).

Для трубопровода с внутренним диаметром 6 мм и расходом 0,5 г/час время непрерывной (не требующей вмешательства оператора) работы СКП составляет примерно 25 часов. При требуемой периодичности контроля примесей в технологических потоках время непрерывной работы СКП-ЖХ до проведения регенерации трубопровода (удаления скопившегося ГФУ) составляет 1-2 месяца.

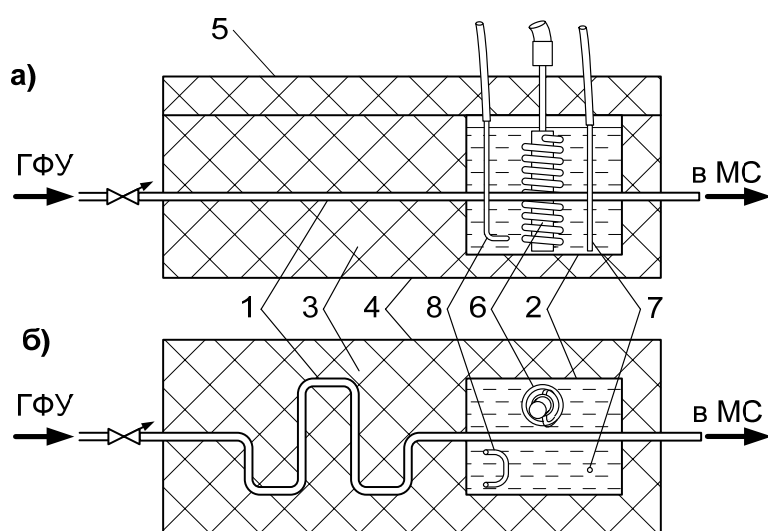
Разработанная конструкция системы концентрирования примесей в ГФУ на жидком хладагенте защищена патентом РФ⁷.

С использованием разработанной СКП-ЖХ была проведена метрологическая аттестация и выпущена отраслевая инструкция на методику масс-спектрометрического определения содержания примесей в ГФУ⁸.

В *разделе 5.2* приводятся исследования возможности практического применения метода концентрирования примесей путем сжатия газа.

Разработан масс-спектрометрический метод определения содержания примесей в ГФУ с применением компрессора (рис. 10). Разработанное устройство концентрирования примесей в гексафториде урана путем сжатия газа защищено патентом РФ⁹.

Результаты анализа проб обогащенного гексафторида урана вместе с данными, полученными при измерении аттестованных смесей, указывают на работоспособность метода с



а) вид сбоку; б) вид сверху

- 1 – трубопровод; 2 – камера с жидким хладагентом;
3 – термоизоляционный кожух; 4 – короб;
5 – крышка; 6 – змеевик холодильной установки;
7 – термоизмерительный датчик;
8 – нагревательный элемент

Рис. 17. Принципиальная схема разработанной СКП

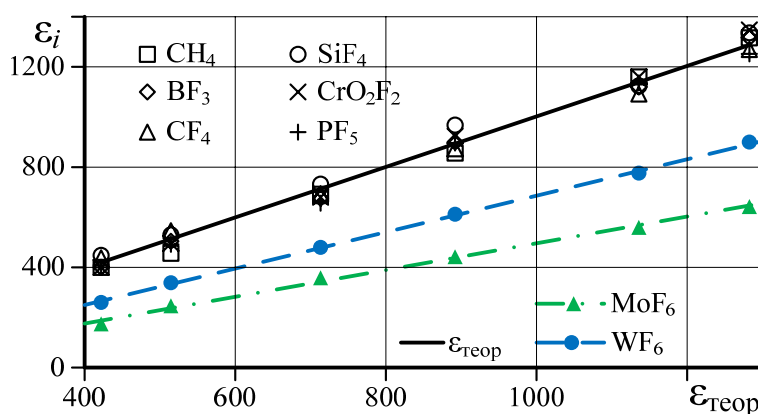


Рис. 18. Коэффициенты концентрирования примесных соединений

⁷ Пат. 2317258 РФ; заявл. 15.11.2005.

⁸ ОИ 001.465-2009.

⁹ Пат. 2305586 РФ; заявл. 23.07.2004.

использованием компрессора и возможность осуществления измерений с относительной погрешностью, не превышающей 30%.

В *разделе 5.3* приводятся результаты оценки характеристик погрешности измерений разработанной масс-спектрометрической методики, учитывающей эффекты фракционирования веществ в трассе масс-спектрометра.

С помощью аттестованных смесей на основе ГФУ с молярной долей примесей от 0,2 до 1,0 % для разрабатываемой методики была проведена оценка характеристик погрешности измерений. Установлено, что предлагаемый метод по характеристикам точности превосходит абсолютный метод измерений и сопоставим по точности с относительным методом измерений.

При изучении эффектов фракционирования веществ был испытан дозирующий клапан другого типа с целью снижения влияния этих эффектов на получаемые в ходе масс-спектрометрических анализов данные. В качестве объекта исследований был выбран дозирующий клапан пережимного типа¹⁰, регулируемым элементом которого является тонкостенная металлическая трубка, пережимаемая между упором и клином.

Установлено, что зависимость относительного изменения молярной доли примеси от давления смеси перед клапаном описывается тем же феноменологическим выражением (12). Эффект фракционирования веществ в дозирующем клапане пережимного типа оказывает меньшее влияние на результаты измерений в сравнении с игольчатым натекающим (рис. 19). Однако в области малых давлений для дозирующего клапана пережимного типа небольшое изменение давления приводит к резкому изменению значения $\delta C_2(P_0)$, что отразится в увеличении неисключенной систематической составляющей погрешности результата измерений.

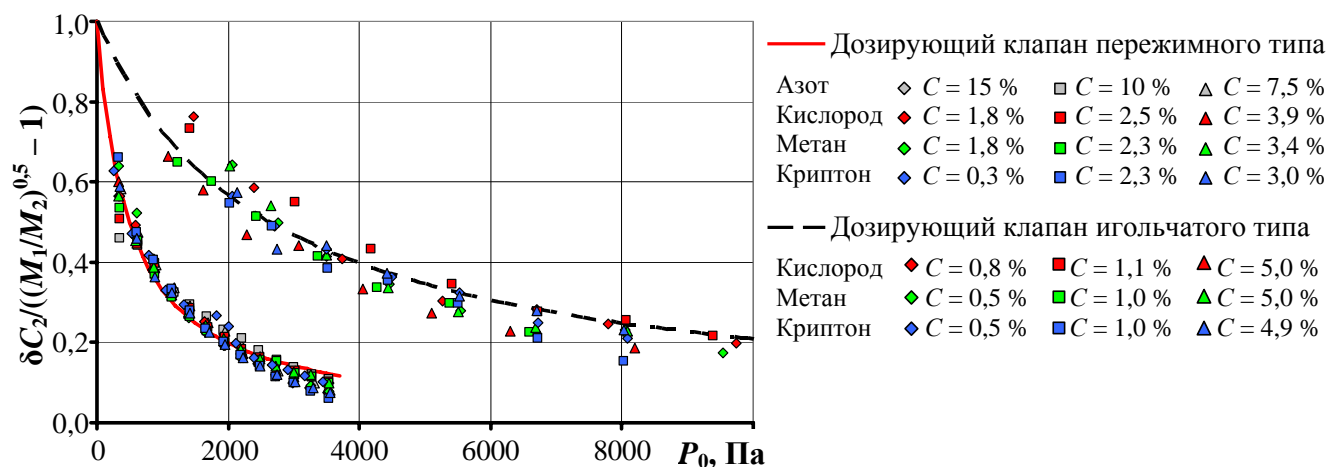


Рис. 19. Зависимость относительного изменения молярной доли примесей от давления смеси

¹⁰ А.с. 1212121 СССР; заявл. 19.03.84.

Основные результаты и выводы

При выполнении настоящей работы получены следующие основные результаты:

1. На основе анализа физических механизмов, определяющих функциональные возможности систем низкотемпературного концентрирования примесей, предложена принципиально новая конструкция такой системы, работающей на жидком хладагенте. Создан экспериментальный стенд для исследования низкотемпературного концентрирования примесей. Результаты исследований подтвердили полученные теоретические решения и позволили разработать промышленный образец системы концентрирования, рабочая температура которой поддерживается с помощью автономной холодильной установки. Испытания промышленного образца системы концентрирования при осуществлении контроля содержания примесей в технологических потоках гексафторида урана показали, что физические условия на внутренней поверхности трубопровода разработанной системы, в сравнении с используемой в настоящее время и работающей на газообразном хладагенте, являются более благоприятными для проведения концентрирования более гигроскопичных, чем гексафторид урана, соединений – хрома, фосфора и бора. Система защищена патентом РФ на изобретение. Промышленные образцы системы концентрирования используются на ОАО «УЭХК» при осуществлении масс-спектрометрического технологического контроля содержания примесей.

2. Созданы и проанализированы теоретические модели процесса сжатия газа и последующего процесса отвода газовой фазы, с концентрированными в ней примесями, анализ которых позволил предложить новый метод концентрирования путем сжатия газа. Разработано и изготовлено устройство (компрессор) для осуществления сжатия гексафторида урана. Способ и устройство защищены патентом РФ. Испытания устройства сжатия газа с применением аттестованных смесей на основе гексафторида урана и проб обогащенного гексафторида урана показали полную работоспособность предложенного метода определения примесей с предварительным концентрированием примесей в компрессоре.

3. Разработана теоретическая модель расчета эффектов фракционирования веществ в трассе масс-спектрометра при движении газовой смеси от системы ввода пробы до системы регистрации ионных токов. На основе исследований по определению характеристик эффекта фракционирования с применением чистых веществ и газовых смесей предложена масс-спектрометрическая методика определения химического состава газо-

вых смесей, учитывающая эффект фракционирования веществ. Сравнение характеристик погрешности измерений, полученных для разрабатываемой методики, с характеристиками погрешности других масс-спектрометрических методик, применяемых в ЦЗЛ УЭХК, показало, что предлагаемый метод анализа по характеристикам точности превосходит абсолютный метод измерений, использующий коэффициенты относительной чувствительности, и сопоставим по точности с относительным методом измерений, регламентирующим обязательное использование аттестованных смесей. Отсутствие постоянной необходимости использования аттестованных смесей, делает предлагаемый метод наиболее привлекательным и менее трудоемким, в сравнении с относительным методом анализа.

Приведенные в диссертационной работе результаты исследований являются частью комплекса работ, проводимого на Уральском электрохимическом комбинате и включающего разработку высокоэффективных способов концентрирования примесей в гексафториде урана и устройств для их обеспечения с целью организации автоматического контроля технологического процесса получения обогащенного гексафторида урана газоцентрифужным методом с качеством, удовлетворяющим требованиям международных спецификаций ASTM и отечественных технических условий.

Основное содержание диссертации представлено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Сапрыгин, А.В. Определение примесей в гексафториде урана с помощью газовой масс-спектрометрии / А.В. Сапрыгин, В.А. Калашников, Б.Г. Джаваев, О.В. Елистратов, Д.В. Масич // Масс-спектрометрия. – 2006. – Т. 3. – № 1. – С. 63 – 68.

2. Сапрыгин, А.В. Исследование эффекта фракционирования газовых смесей в трассе масс-спектрометра / А.В. Сапрыгин, В.М. Голик, В.А. Калашников, О.В. Елистратов, Д.В. Масич // Масс-спектрометрия. – 2010. – Т. 7. – № 1. – С. 41-45.

3. Saprygin, A.V. Study of the Effect of the Fractionation of Gas Mixtures in the Pathway through a Mass_Spectrometer / A.V. Saprygin, V.M. Golik, V.A. Kalashnikov, O.V. Elistratov, and D.V. Masich // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 65. – No. 14. – PP. 1475 – 1480.

Патенты РФ:

4. Пат. 2305586 Российская Федерация, МПК B01D 59/44, C01G 43/06. Устройство концентрирования примесей в гексафториде урана / Сапрыгин А.В., Калашников В.А., Джаваев Б.Г., Елистратов О.В., Масич Д.В.; заявитель и патентообладатель ФГУП Уральский электрохимический комбинат. – № 2004122730/15 ; заявл. 23.07.2004; опубл. 10.09.2007, Бюл. № 25. – 7 с.: ил.

5. Пат. 2317258 Российская Федерация, МПК C01G 43/06. Устройство концентрирования примесей в гексафториде урана / Сапрыгин А.В., Калашников В.А., Елистратов О.В., Масич Д.В.; заявитель и патентообладатель ФГУП Уральский электрохимический комбинат. – № 2005135501/15; заявл. 15.11.2005; опубл. 20.02.2008, Бюл. №5. – 7 с.: ил.

Другие публикации:

6. Сапрыгин, А.В. Использование систем концентрирования при определении содержания примесей в гексафториде урана масс-спектрометрическими методами/ А.В. Сапрыгин, В.А. Калашников, Б.Г. Джаваев, О.В. Елистратов, Д.В. Масич // Спектрометрический анализ. Аппаратура и обработка данных на ПЭВМ: сборник материалов десятого ежегодного семинара 20-24 ноября 2006 г.: в 2 ч. Ч. 1./ Под общ. ред. А.Я. Карпенко. – Обнинск: ГОУ «ГЦИПК», 2006.

7. Сапрыгин, А.В. Масс-спектрометрический метод определения химического состава газовых смесей с учетом эффектов дискриминации веществ в трассе масс-спектрометра / А.В. Сапрыгин, О.В. Елистратов, Д.В. Масич // Четвертый съезд ВМСО. III Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» 18-21 мая 2009 года г. Москва/составитель М.Л. Хрущева. –М: ВМСО, 2009. С. 108. –ISBN 978-5-9901043-5-8.

8. Масич, Д.В. Концентрирование и масс-спектрометрическое определение летучих примесей в гексафториде урана / Д.В. Масич, А.В. Сапрыгин, В.А. Калашников, О.В. Елистратов // Сборник тезисов Четвертой Всероссийской Конференции – школы «Фундаментальные основы масс-спектрометрии и ее аналитические применения» (10-14 октября 2010 г., Звенигород). – М: ИНЭПХФ РАН, Принт-Квик 2010, 2010. С. 78. – ISBN 978-5-4282-0001-0.