

УСТАНОВКА И МЕТОДИКА СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ ОЛОВА В ДИЭТИЛЦИНКЕ, ОБЕДНЕННОМ ПО ИЗОТОПУ ^{64}Zn , ДО СООТВЕТСТВИЯ ЕГО МЕЖДУНАРОДНЫМ СТАНДАРТАМ КАЧЕСТВА

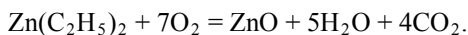
Е. Ю. Давыдов, П. Н. Кавитов, В. М. Шалин, А. И. Мудрилов, Д. А. Любимцев

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

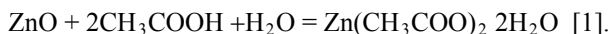
Промышленное производство оксида цинка заданной изотопной концентрации является задачей решенной, однако, на использование цинка обедненного по ^{64}Zn , применяющегося на АЭС с BWR и PWR по всему миру, накладываются также требования по химической чистоте, которые год от года только ужесточаются. Обеспечение заданных параметров при производстве изотопов является первоочередной задачей, которая решалась и решается на производстве стабильных изотопов в РФЯЦ-ВНИИЭФ, что позволяет нашей продукции соответствовать самым жестким требованиям.

Диэтилцинк $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ служит сырьем при газоцентрифужном разделении и последующем получении либо оксида цинка, либо ацетата цинка, в зависимости от требований заказчика. Производственная схема переработки диэтилцинка (ДЭЦ) показана на рис. 1.

Оксид цинка получают сжиганием ДЭЦ в чистом кислороде (конверсия ДЭЦ в оксид):



Из порошка оксида цинка изготавливают дигидрат ацетата цинка, для чего оксид цинка обрабатывают уксусной кислотой (конверсия оксида в ацетат):



В процессе разделения природной смеси изотопов в рабочем веществе диэтилцинке (ДЭЦ) накапливаются различного рода примеси. Основными примесями, отличающимися в худшую сторону продукт, производимый нами, от зарубежного, (производитель URENCO) являются соединения олова Sn [2,3,4].

Согласно спецификации представляемой производителем (Akzo Nobel) олово в ДЭЦ не содержится. При этом анализы, проведенные в НИИХ ННГУ и ИХВВ РАН, показали наличие олова в сырье на уровне ≈ 5 ppm.

Основными источниками олова в ДЭЦ молекулярная масса которого 123,5 а.е.м. являются тетраметилолово (ТМО) $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ и тетраэтилолово (ТЭО) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, средние молекулярные массы которых 170,754 а.е.м. и 214,798 а.е.м. соответственно. Сле-

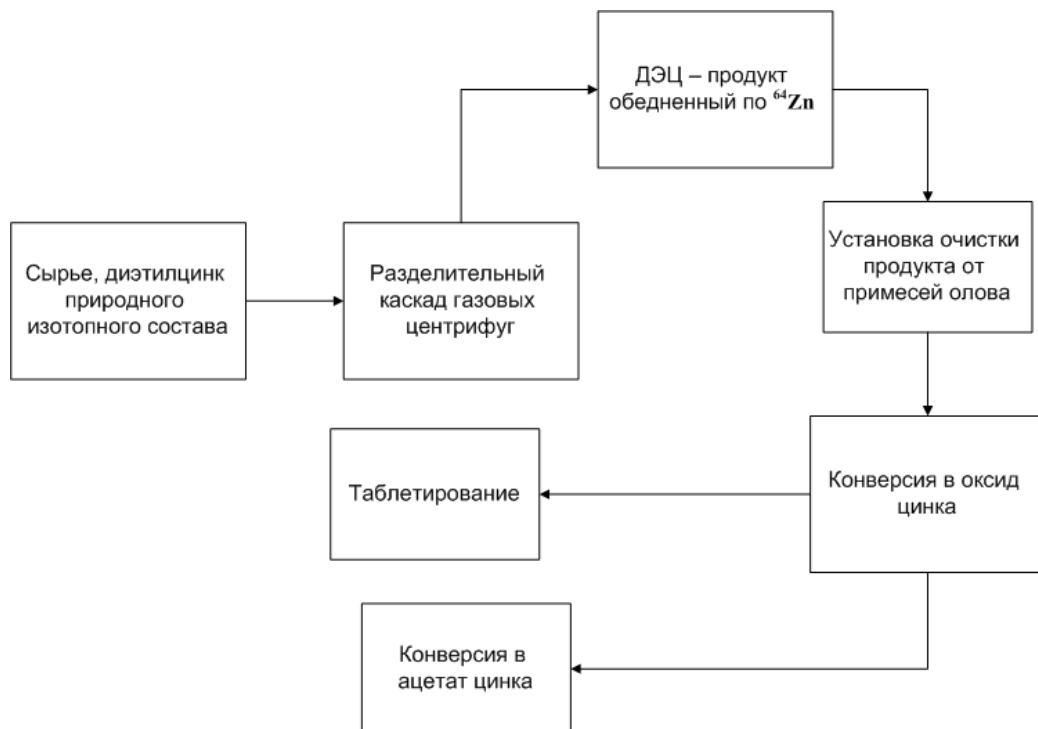


Рис. 1. Технологическая цепочка переработки диэтилцинка

довательно, накопление примесей будет происходить в потоке тяжелой фракции разделительного каскада. Принимая во внимание, факт существенного превышения молекулярных масс ТМО и ТЭО над ДЭЦ, следует ожидать, что уровень загрязнения оловом не превысит содержания его в сырье в силу конструктивных особенностей ГЦ, из которых состоит каскад. Проведенные анализы ДЭЦ обедненного по ^{64}Zn до уровня менее 1% показали наличие олова 20–30 ppm в некоторых партиях на уровне 50–130 ppm. Количество примесей олова в наблюдаемых количествах не может быть обусловлено только наличием его в исходном сырье. Анализ конструкционных материалов стенда, машин и конденсационно-испарительных установок (КИУ) выявил, что в отличие от центрифуг, использующихся на разделительных заводах компании URENCO, для крепления в некоторых деталях газовых центрифуг (ГЦ) отечественного производства используется припой, в состав которого входят свинец, олово, кадмий. Таким образом, возможно предположение, что ДЭЦ загрязняется оловом именно после прохождения стенда.

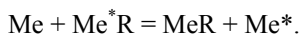
Содержание олова в продукте должно удовлетворять следующим значениям:

- ацетат цинка < 10 ppm,
- оксид цинка < 10 ppm [2,3,4].

При переводе оксида цинка в дигидрат ацетата цинка в силу особенностей технологии соединения олова в конечный продукт переходят в очень малых количествах, попадающих в диапазон заявленной химической чистоты. (При содержании Sn в оксиде $\approx 20\text{--}30$ ppm.)

Следует отметить, что олово в продукте разделения присутствует не в чистом виде, а в форме летучих соединений, и тут самое время обратиться к теории химии органических соединений.

Одним из методов получения алкилов металлов является реакция замещения, в которой металл, связанный с органической группой замещается другим, образуя новое металлоорганическое соединение. Общее уравнение реакции:



Обычно, если М более электроположительный, чем Me^* то реакция сдвинута вправо. Т. е. реакция предпочтительно протекает в сторону образования более реакционноспособного соединения. Так как реакция обратима, то направление может быть сдвинуто в зависимости от таких факторов, как образование продуктов с различными физическими и химическими свойствами (летучесть, растворимость, склонность к образованию комплексов), конкретные условия протекания реакции (температура, давление, соотношение реагентов).

Подобные реакции используются для синтеза, в том числе и алкильных соединений цинка, олова и свинца. Источником органических групп может быть алкил любого из этих металлов.

Низшие алкилы олова являются значительно менее реакционноспособными, что согласуется с

большей электроотрицательностью олова в сравнении с цинком (1,6 для цинка, 1,8 для олова, 1,8 для свинца по Полингу). Т. е. направление реакции смещено в сторону образования металлоорганического соединения цинка из смеси металлического цинка и алкила олова. В рассматриваемом случае реакция образования алкила олова из смеси металлического олова припоя и алкила цинка сдвинута влево и образование алкила олова регулируется условиями протекания реакции и различиями в свойствах алкилов олова и цинка [1].

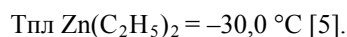
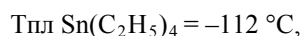
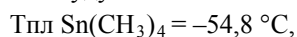
В условиях, имеющих место внутри стенда (разрежение, сверхзвуковой поток диэтилцинка в парогазовой фазе над металлическим оловом припоя, различие в температурах кипения), протекание реакции между диэтилцинком и металлическим оловом, входящим в состав припоя может быть смещено в сторону образования оловоорганического соединения, что может привести к загрязнению диэтилцинка.

В состав припоя также входит свинец. Для получения свинецорганических соединений также можно использовать алкил цинка в качестве источника органических групп. Отсутствие свинецорганических соединений в диэтилцинке, после разделения в стенде, может быть связано с тем, что свинец, также как и олово, более электроотрицателен, чем цинк (алкилы свинца менее реакционноспособны), а также с тем, что поверхность свинца из-за высокой активности покрыта оксидной пленкой в отличие от олова, что препятствует образованию органических соединений свинца.

Из вышесказанного следует, что стандартная пассивация стенда для разделения ДЭЦ оказалась недостаточно эффективной. Возникла потребность в разработке установки по очистке товарного продукта от примесей олова.

Была проведена НИР по поиску условий очистки товарного продукта и приведение его к требованиям, заявленным потребителем. Одним из способов является отмывка уже готового оксида цинка перед прессованием его в таблетки растворителями [5]. Такой метод представляется убыточным, т. к. работа с уже готовым продуктом малоэффективна и приводит к потерям. Другим способом снижения концентрации олова является использование различий в физических свойствах веществ, а именно, в разности парциальных давлений (давление паров ТЭО, ТМО и ДЭЦ при нормальных условиях составляет 1 мм. рт. ст. и 15 мм. рт. ст. соответственно), т. е. использовать ректификацию [6,7,8]. Нами, совместно с НИИХ ННГУ было разработано и внедрено другое техническое решение – низкотемпературная дистилляция под вакуумом [6].

Суть метода заключается в том, что при работе установки очистки в соответствующем температурном режиме пары ДЭЦ будут конденсироваться, а пары ТЭО и ТМО будут оставаться в газовой фазе.



В целях выбора технологического режима, на лабораторной установке проведена отработка двух температурных режимов. В качестве рабочего вещества использовался газ из одной партии. Критерием эффективности служит глубина очистки. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что эффективность очистки ДЭЦ от примесей олова заметно снижается при тем-

пературах ниже $T_{пл} \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = -30,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Очевидно, что это связано с поступлением в очищенный продукт примесей олова в форме $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ у которого $T_{пл} = -54,8 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом более высокая температура ведет к снижению производительности установки.

Принципиальная схема установки показана на рис. 2.

Таблица 1

Режимы очистки

Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Масса, а.е.м.	Тип иона	Содержание примесей, ppm.		Кубовый остаток, ppm
			грязный	очищенный	
-33	177	$^{117}\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	10	1	26
	179	$^{119}\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	13	1	39
	234	$^{118}\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	16	-	80
	236	$^{120}\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	25	-	140
-60	177	$^{117}\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	10	7	25
	179	$^{119}\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	13	10	26
	234	$^{118}\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	16	3	65
	236	$^{120}\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	25	7	105

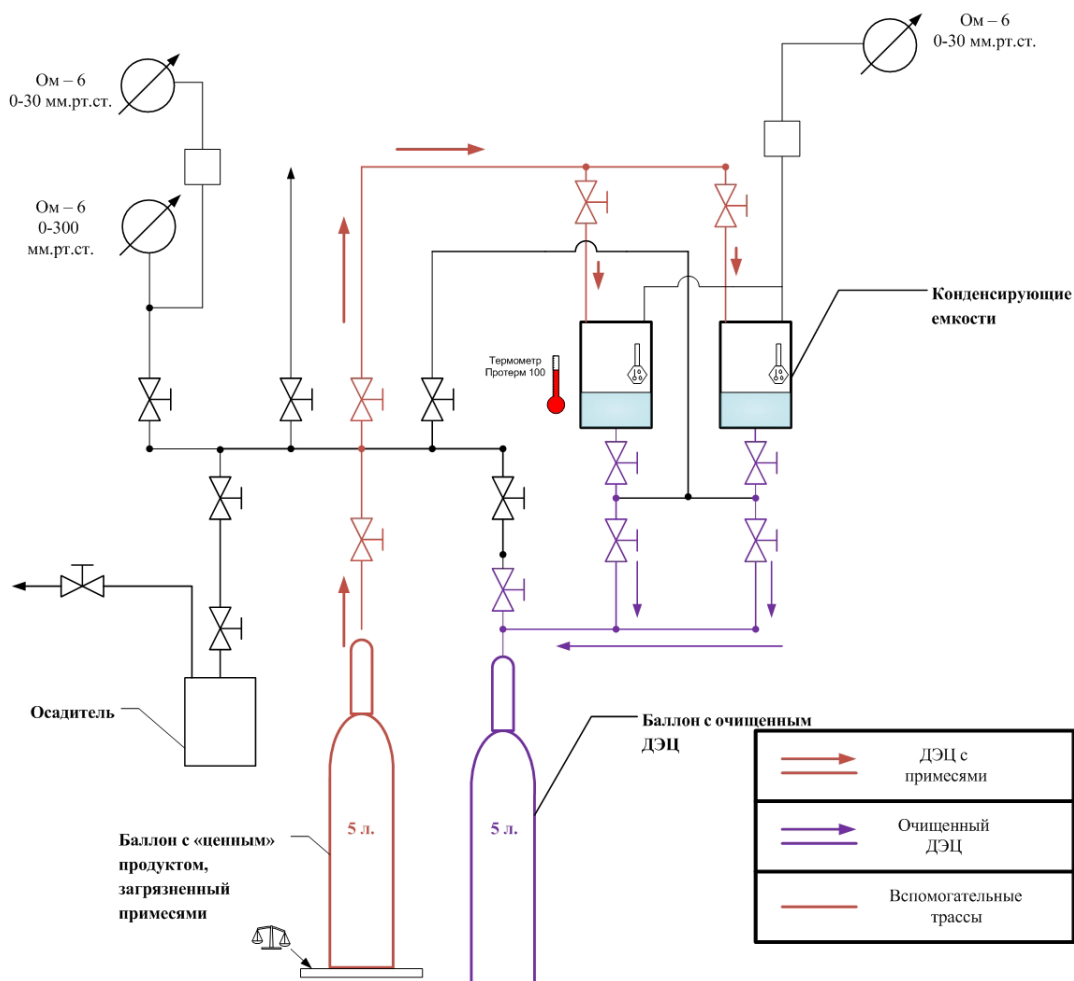


Рис. 2. Принципиальная схема установки очистки

Установка состоит из:

- двух конденсирующих емкостей;
- осадителя;
- коллектора, трубопроводов и вентиляей.

При изготовлении установки применялись алюминевые сплавы, нержавеющие стали и конструкционная сталь с антикоррозийным покрытием.

Пятилитровый баллон, поступивший на очистку после разделения в стенде, содержит $4,5 \div 4,8$ кг рабочего вещества (ДЭЦ). При заданном технологическом режиме из баллона в емкость перемораживается ~ 99 % рабочего вещества (контроль осуществляется по весам).

Давление в баллоне с ДЭЦ составляет $P \leq 15 \dots 20$ мм рт. ст. (давление насыщенных паров ДЭЦ при рабочей температуре). По трассе переморозки, на рис. 2 показана красным цветом, ДЭЦ поступает в емкость. Для технологического процесса очистки ДЭЦ необходимо поддерживать температуру в емкости от -40 до -50 °С. Температура в емкости поддерживается в заданном интервале регулированием уровня жидкого азота во внутреннем стакане емкости, контроль осуществляется по датчикам уровня жидкого азота. Температура в емкости контролируется по термометру ПРОТЕРМ 100. Время переморозки определяется потоком питания и весовым контролем остатка ДЭЦ в баллоне. В случае если переморозка идет быстрее и давление переморозки падает ниже уровня 10 мм рт. ст., поток газа поддерживается обдувом баллона теплым воздухом температурой 40 °С.

После переморозки ДЭЦ из баллона в емкость трасса переморозки и баллон перекрываются, емкость при этом продолжает морозиться, поддерживая заданную температуру. Давление конденсации в емкости контролируется непрерывно. По достижении давления $P = 1 \div 2$ мм рт. ст., что соответствует давлению насыщенных паров тетраметилолова и тетраэтилолова, осуществляется прокачка емкости через осадитель. Прокачка через осадитель исключает попадание смеси газов в насос и атмосферу. После прокачки начинается размораживание емкости.

Перелив очищенного ДЭЦ из емкости (на рис. 2 трасса перелива показана фиолетовым цветом) производится только после ее полной разморозки, т. е. когда давление в емкости будет соответствовать давлению насыщенных паров ДЭЦ при температуре в помещении ($P_{н.п.} = 15 \dots 20$ мм рт. ст.). Давление в емкости контролируется непрерывно.

Результаты работы установки представлены в табл. 2.

Среднегодовые показатели загрязненности ДЭЦ оловом

Год	Содержание олова в ДЭЦ после переработки на стенде, в среднем за год, ppm	Содержание олова в ДЭЦ после очистки, в среднем за год, ppm
2005	120	10
2006	90	5
2007	50	5
2008	15	5
2009	5	5

В ходе эксплуатации стендов наблюдается уменьшение содержания олова в «ценной» фракции, что возможно объясняется «вымыванием» олова из стенда.

С учетом возросшего интереса к цинку обедненного по изотопу ^{64}Zn со стороны отечественных проектировщиков реакторов типа ВВЭР и РБМК, работа не потеряла своей актуальности.

Литература

1. Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р. Химия металлоорганических соединений. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963.
2. <http://www.urencо.com/content/167/Depleted-Zinc-Oxide-pellets.aspx>
3. <http://www.tracesciences.com/depletedzincacetatespecs.html>
4. <http://www.tracesciences.com/depletedzincisotopes.html>
5. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: «Химия», 1979.
6. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. М.: «Химия» 1980.
7. Скорынин Г. М., Кононов Д. Б., Морозов О. А., Тимофеев Д. В. Снижение микроконцентрации олова в порошке оксида цинка, обедненного по изотопу ^{64}Zn . // Сборник докладов XII международной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Звенигород, 2008. С. 396–399.
8. Гельперин Н. И. Дистилляция и ректификация. М. – Л., 1947.