

лита (рис. 2); положение максимума зависит и от других измеряемых переменных процесса.

На данном этапе разработан обобщенный функционал эффективности, который может применяться для определения оптимальных значений температуры и концентрации с точки зрения тех-

нологии, рационального использования ресурсов и качества продукции для технологического процесса получения технического фтора. Проведенные исследования позволят перейти к динамической оптимизации, т. е. автоматическому поддержанию процесса в оптимальном режиме.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. — М.: Атомиздат, 1968. — 188 с.
2. Беляев В.М. Механизм и кинетика электродных процессов при электролизе расплава KF-NHF // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. статей отраслевой научно-техн. конф. — Северск: СГТИ, 20–23 мая 2003. — С. 37–41.
3. Groult H. Electrochimie en milieu extreme. Electrochimie preparative du fluor. [Электронный ресурс]: Unite Mixte de Recherches. — Paris, 2003. — Р. 48–50. — Режим доступа: <http://www.li2c.upmc.fr>, свободный.
4. Tressaud A. L'importance des produits fluores dans notre vie quotidienne, cent ans apres le prix Nobel de chimie attribue a Henri Moissan // L'actualite chimique. — 2006. — № 301. — Р. 4–7.
5. Ливенцов С.Н., Ливенцова Н.В. Косвенное определение концентрации HF в электролите аппарата СТЭ // Технология и ав-

- томатизация атомной энергетики: Сб. статей отраслевой научно-техн. конф. — Северск: СГТИ, 20–23 мая 2003. — С. 58–61.
6. Прикладная электрохимия / Под ред. д.т.н. проф. А.П. Томилова. — 3-е изд., перераб. — М.: Химия, 1984. — 520 с., ил.
7. Курин Н.П., Шашкин Б.Ф. Концентрация ионных форм в расплавленной системе KF-HF // VII Всес. симп. по химии неорганических фторидов: Тез. докл. — М.: Наука, 1987. — С. 222.
8. Курицкий Б.Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0. — СПб.: БНВ — Санкт-Петербург, 1997. — 384 с., ил.
9. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизация в химической технологии. — М.: Химия, 1969. — 556 с.

Поступила 07.12.2006 г.

УДК 544.344

### ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ПАР В ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $UF_6$ - $IF_5$ - $BrF_3$ ПРИ ПОЛНОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ

И.И. Жерин, В.Ф. Усов, Р.В. Оствальд, В.В. Шагалов, И.В. Гайдай, З.М. Тюлюбаев

Томский политехнический университет  
Email: ostvald@phtd.tpu.edu.ru

*Представлены результаты исследования фазового равновесия жидкость – пар при 353,15 К в системе гексафторид урана, пентафторид йода, трифторид брома. Приведены зависимости давления насыщенного пара от состава конденсированной фазы, результаты анализа отклонения изучаемой системы от идеального поведения, данные о равновесной паровой фазе.*

Применение галогенфторидов в переработке материалов ядерной энергетики имеет важное значение. Весьма актуальным является использование смеси галогенфторидов для фторирования урансодержащих соединений. Применение газообразной смеси  $BrF_3$ - $IF_5$  для этих целей позволяет осуществлять процесс фторирования соединений урана при низких температурах и давлениях в отличие от элементного фтора [1]. При этом образуются многокомпонентные системы, содержащие гексафторид урана и галогенфториды, которые необходимо разделять с целью выделения чистого  $UF_6$  и регенерации фторирующих агентов. Кроме этого, использование галогенфторидов и их смесей при переработке ядерного топлива, значительно улучшает технологические параметры и даёт сокращение технологической цепочки и существенное уменьшение объёмов отходов.

Нами исследована термодинамика фазового равновесия жидкость – пар трёхкомпонентной системы  $UF_6$ - $IF_5$ - $BrF_3$  при температуре 353,15 К. Поскольку данная система при указанной температуре имеет неограниченную взаимную растворимость компонентов [2, 3], изучалось гетерогенное равновесие между жидкостью и паром.

Для исследования фазовых равновесий в тройных системах важную роль играет выбор способа изменения состава тройной смеси [4, 5]. Нами был выбран способ изменения состава по секущим плоскостям, проходящим через вершину, отвечающую гексафториду урана. На рис. 1 представлен треугольник составов Гиббса-Розебума трехкомпонентной системы  $UF_6$ - $IF_5$ - $BrF_3$  с указанием секущих, по которым осуществлялось изменение составов конденсированной системы.

Изменение состава проводили добавлением гексафторида урана к смеси пентафторида йода и трифторида брома, содержание которых в смеси уменьшается по мере добавления гексафторида. Однако соотношение концентраций  $x_{\text{IF}_5}$  к  $x_{\text{BrF}_3}$  остаётся постоянным по всей секущей и выражается коэффициентом  $a_i$ :

$$a_i = \frac{x_{\text{IF}_5}}{x_{\text{BrF}_3}} = \text{const},$$

где  $i$  – номер секущей плоскости.

Таким образом, каждую секущую можно представить в виде псевдобинарной системы, в которой одним из компонентов является гексафторид урана, а другим – смесь пентафторида йода и трифторида брома с постоянным соотношением компонентов.

По экспериментальным данным зависимости давления насыщенного пара от состава раствора при постоянной температуре проводили расчёт зависимости давления насыщенного пара от состава жидкой и паровой фаз, основанный на уравнении Вильсона [6]. На рис. 2 представлены зависимости давления насыщенного пара от состава жидкой фазы для системы  $\text{UF}_6$ - $\text{IF}_5$ - $\text{BrF}_3$ , по секущим, с соответствующими значениями коэффициента  $a_i$ .

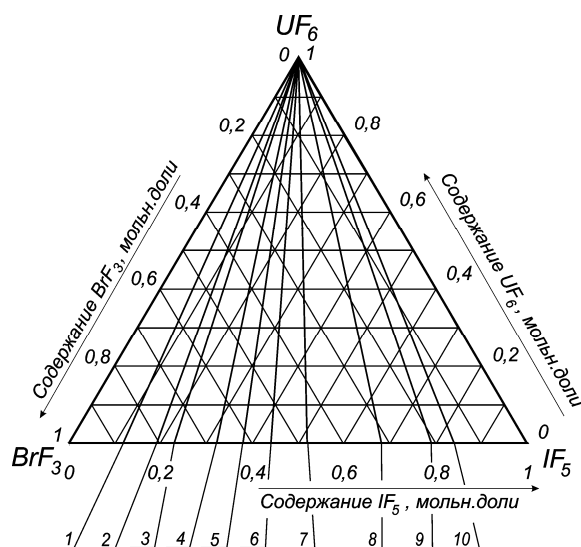


Рис. 1. Секущие на треугольнике составов системы  $\text{UF}_6$ - $\text{IF}_5$ - $\text{BrF}_3$  при  $a$ : 1) 0,13; 2) 0,23; 3) 0,29; 4) 0,47; 5) 0,61; 6) 0,78; 7) 1,08; 8) 2,12; 9) 3,76; 10) 5,25

Одной из особенностей системы  $\text{UF}_6$ - $\text{IF}_5$ - $\text{BrF}_3$  является различный характер отклонений от закона Рауля в составляющих бинарных системах. Для трёхкомпонентных систем следует учитывать, что факторы, влияющие на характер отклонений от идеального поведения, действуют в растворе одновременно, поэтому отклонения, наблюдаемые в трёхкомпонентных системах, являются результатом наложения противоположных по знаку отклонений, которые вносятся каждым компонентом. Как указывалось в работе [5], очень часто одновременное действие противоположных факторов и ха-

рактер отклонения определяется главным образом составом конденсированной системы.

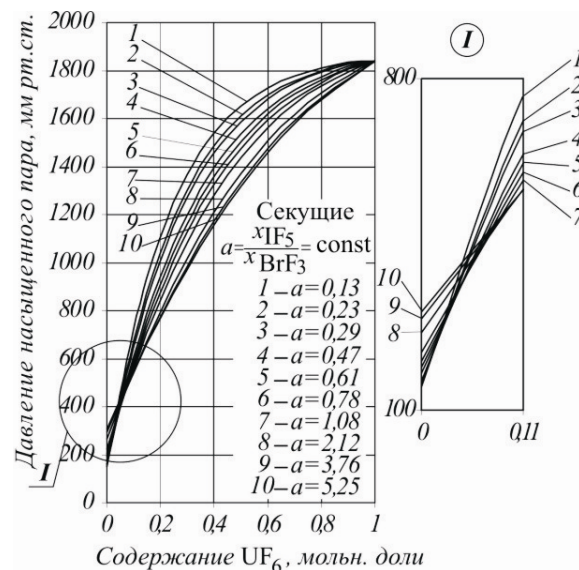


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара от состава жидкости в тройной системе  $\text{UF}_6$ - $\text{IF}_5$ - $\text{BrF}_3$  по секущим

Оценку общего отклонения от закона Рауля в системе  $\text{UF}_6$ - $\text{IF}_5$ - $\text{BrF}_3$  проводили следующим образом. Отклонения от идеального поведения, наблюдаемые в любых реальных системах при изучении фазовых равновесий в изотермических условиях, можно выразить как отношение давления насыщенного пара, наблюдаемого в изучаемой системе, к давлению идеального насыщенного пара, рассчитанному по закону Рауля и аддитивному закону Дальтона [5, 7]. Таким образом, обозначив отклонение системы в целом от идеального поведения коэффициентом  $\eta$ , его можно выразить уравнением:

$$\eta = \frac{P}{P'},$$

где  $P$  – давление насыщенного пара, наблюдаемое в реальной системе;  $P'$  – давление насыщенного пара в идеальной системе, рассчитываемое по закону Рауля. При этом очевидно, что если коэффициент отклонения больше единицы ( $\eta > 1$ ), тогда реальное давление в системе превышает идеальное и отклонение в системе положительное, при  $\eta < 1$  отклонение в системе от идеального поведения будет отрицательным.

Расчёт коэффициента отклонения  $\eta$  для системы  $\text{UF}_6$ - $\text{IF}_5$ - $\text{BrF}_3$  проводили по уравнению:

$$\eta = \frac{P_{\text{UF}_6}^0 \cdot x_{\text{UF}_6} \cdot \gamma_{\text{UF}_6} + P_{\text{IF}_5}^0 \cdot x_{\text{IF}_5} \cdot \gamma_{\text{IF}_5} + P_{\text{BrF}_3}^0 \cdot x_{\text{BrF}_3} \cdot \gamma_{\text{BrF}_3}}{P_{\text{UF}_6}^0 \cdot x_{\text{UF}_6} + P_{\text{IF}_5}^0 \cdot x_{\text{IF}_5} + P_{\text{BrF}_3}^0 \cdot x_{\text{BrF}_3}}, (*)$$

где соответственно  $P_{\text{UF}_6}^0$ ,  $P_{\text{IF}_5}^0$ ,  $P_{\text{BrF}_3}^0$  – упругости паров чистых  $\text{UF}_6$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{BrF}_3$ ;  $x_{\text{UF}_6}$ ,  $x_{\text{IF}_5}$ ,  $x_{\text{BrF}_3}$  – содержание  $\text{UF}_6$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{BrF}_3$  в жидкой фазе, мольн. доли;  $\gamma_{\text{UF}_6}$ ,  $\gamma_{\text{IF}_5}$ ,  $\gamma_{\text{BrF}_3}$  – коэффициенты активности  $\text{UF}_6$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{BrF}_3$ .

Необходимо иметь в виду, что коэффициент отклонения  $\eta$  – это характеристика одной из множества точек в поле составов системы  $\text{UF}_6$ - $\text{IF}_5$ - $\text{BrF}_3$ . Поэтому для ур. (\*) необходимо выполнение условия:

$$x_{\text{UF}_6} + x_{\text{IF}_5} + x_{\text{BrF}_3} = 1.$$

На рис. 3 представлена зависимость логарифмов коэффициентов отклонения  $\eta$  от состава трёхкомпонентной смеси при 353,15 К для всех десяти секущих. Из рис. 3 видно область существования отрицательного отклонения в системе  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$ , рис. 3 (I), и область существования положительного отклонения от закона Рауля. При этом в случае преобладания гексафторида урана в конденсированной фазе в системе  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$  наблюдается положительное отклонение. Переход от положительного отклонения к отрицательному обусловлен преобладанием галогенфторидов в системе  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$ , поэтому свойства трёхкомпонентной системы в этой области близки к свойствам системы  $\text{IF}_5\text{-BrF}_3$ .

Из рис. 3 хорошо видна закономерность: при изменении состава системы  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$  от бинарной системы  $\text{UF}_6\text{-BrF}_3$  к системе  $\text{UF}_6\text{-IF}_5$  (увеличении  $a$ ), коэффициент отклонения  $\eta$  уменьшается. При этом пик, характерный для системы  $\text{UF}_6\text{-BrF}_3$  ( $x(\text{UF}_6)=0,11$  мольн. доли, рис. 3) по мере добавления пентафторида йода к системе  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$  смещается до пика в системе  $\text{UF}_6\text{-IF}_5$  ( $x(\text{UF}_6)=0,32$  мольн. доли, рис. 3). Это явление можно объяснить следующим образом. Молекулы трифторида брома и пентафторида йода по-разному взаимодействуют с молекулами гексафторида урана. Так при увеличении содержания пентафторида йода в жидкой фазе системы  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$  силы межмолекулярных взаимодействий в растворе возрастают, что приводит к уменьшению положительного отклонения системы от идеального поведения.

Как указывалось выше, факторы, влияющие на характер отклонений от идеального поведения, действуют в растворе одновременно, поэтому отклонения, наблюдаемые в реальных системах, являются результатом наложения противоположных по знаку отклонений, которые вносятся каждым компонентом.

Числитель ур. (\*), которое описывает общее отклонение системы  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$  от идеального поведения, состоит из трёх членов. Каждый из них включает в себя упругость пара чистого компонента — постоянную величину, концентрацию компонента в растворе и коэффициент активности этого же компонента. Последние зависят от состава раствора и их изменения приведены на рис. 4.

Из рис. 4, а, видно, что значения логарифмов коэффициентов активности гексафторида урана больше нуля во всей области составов трёхкомпонентной системы  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$ .

Для пентафторида йода (рис. 4, б) существует ряд концентраций в системе  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$ , при которых логарифм его коэффициентов активности имеет отрицательные значения, причём отрицательные значения в наибольшей степени проявляются по мере увеличения концентрации трифторида брома, т. е. при смещении концентрации в системе  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$  в направлении бинарной системы  $\text{UF}_6\text{-BrF}_3$ .

Для трифторида брома (рис. 4, в) так же существует диапазон концентраций в системе  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$ , при которых логарифм коэффициента активности этого компонента имеет небольшие отрицательные значения, при этом область отрицательных значений  $\lg \gamma_{\text{BrF}_3}$  располагается вблизи системы  $\text{UF}_6\text{-IF}_5$ .

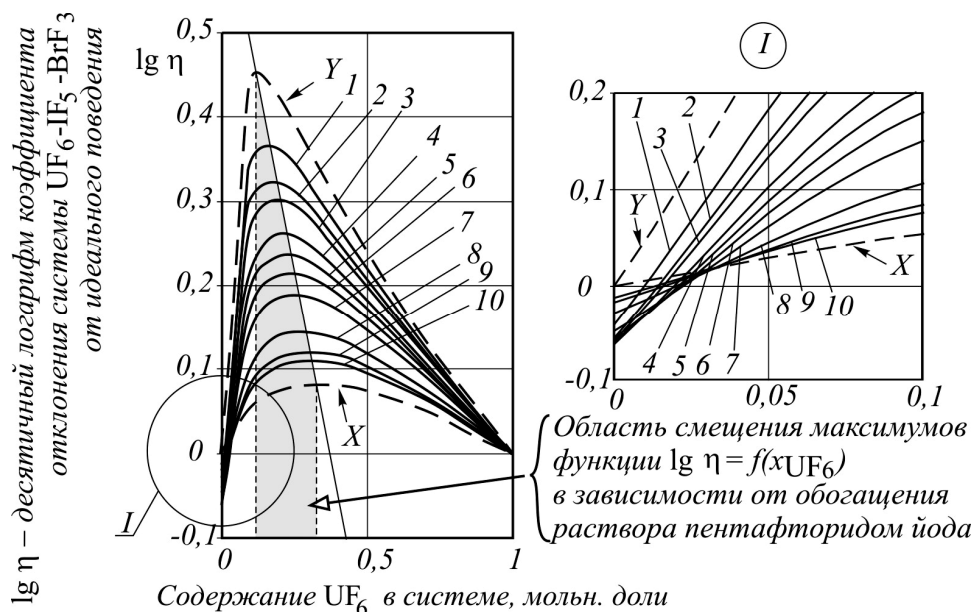


Рис. 3. Зависимость  $\lg \eta$  от содержания  $\text{UF}_6$  в конденсированной системе  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$  по секущим а: 1) 0,13; 2) 0,23; 3) 0,29; 4) 0,47; 5) 0,61; 6) 0,78; 7) 1,08; 8) 2,12; 9) 3,76; 10) 5,25. X, Y — зависимость  $\lg \eta$  от содержания  $\text{UF}_6$  в системах  $\text{UF}_6\text{-IF}_5$  и  $\text{UF}_6\text{-BrF}_3$

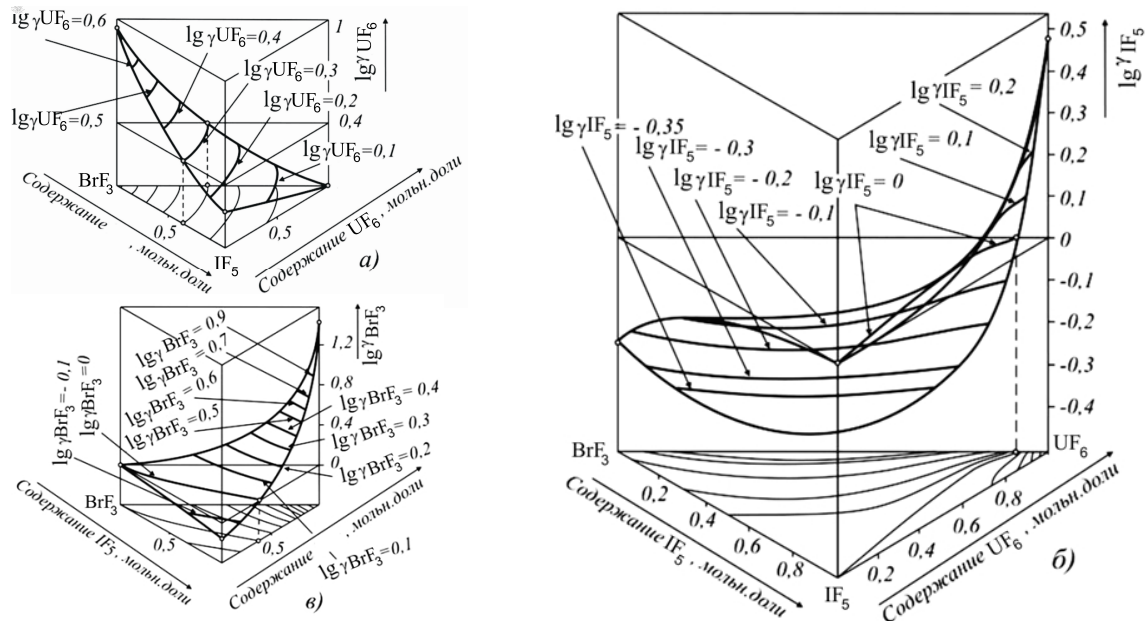


Рис. 4. Зависимости логарифмов коэффициентов активности  $UF_6$  (рис. 4, а),  $IF_5$  (рис. 4, б) и  $BrF_3$  (рис. 4, в) от состава системы  $UF_6-IF_5-BrF_3$

Из рис. 4 также видно, что в системе  $UF_6-IF_5-BrF_3$  как раз проявляется одновременное действие противоположных факторов. Отклонение, которое наблюдается в целом в системе, будет результатом наложения противоположных по знаку отклонений.

Для проведения анализа дистилляционного разделения системы необходимы данные по содержанию компонентов системы в паровой фазе. С этой целью проведена графическая интерполяция полученных экспериментальных и рассчитанных данных по фазовому равновесию жидкость — пар в системе  $UF_6-IF_5-BrF_3$ , приведенных выше.

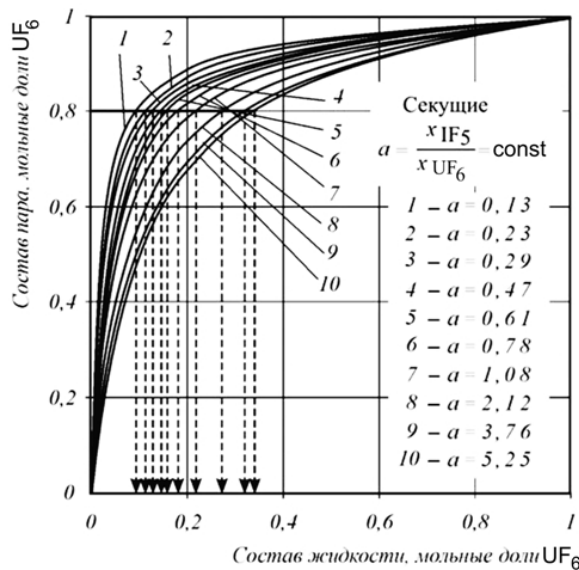


Рис. 5. Зависимость содержания  $UF_6$  в паре от его содержания в жидкости в системе  $UF_6-IF_5-BrF_3$

Методика графического интерполирования экспериментальных данных состоит в следующем.

Для построения линий постоянного содержания гексафторида урана в паровой фазе строится график зависимости содержания гексафторида урана в паре от содержания его в жидкости для всех указанных выше секущих (рис. 5).

Затем по этим значениям определяется содержание  $UF_6$  в жидкой фазе при постоянном содержании его в паровой фазе для всех секущих, и эти данные наносятся на треугольник концентраций. Через полученные точки проводятся линии постоянного содержания гексафторида урана в паровой фазе.

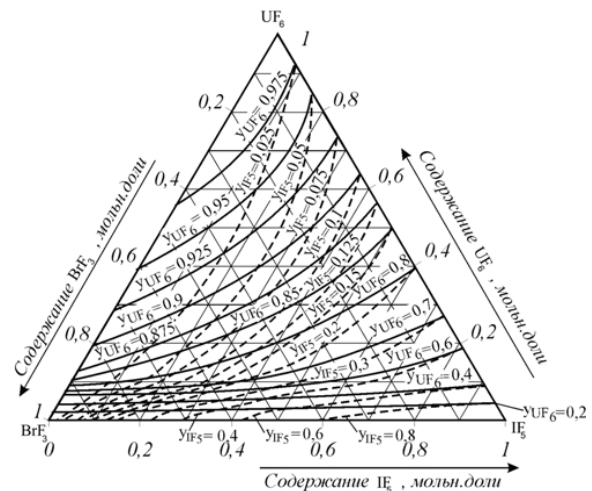


Рис. 6. Линии постоянного содержания  $UF_6$  и  $IF_5$  в паровой фазе в системе  $UF_6-IF_5-BrF_3$

На рис. 6 показаны линии постоянного состава пара для  $UF_6$  и  $IF_5$ . Содержание третьего компонента,  $BrF_3$ , можно определить из условия:

$$y_{UF_6} + y_{IF_5} + y_{BrF_3} = 1.$$

Полученная диаграмма, рис. 6, описывает изменение состава насыщенного пара в зависимости от состава жидкости. Данная диаграмма может быть использована не только для расчётов процессов разделения системы  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$  методами дистилляции, но и для расчёта других технологических процессов, где необходимы данные о составе паровой фазы, находящейся в равновесии с конденсированной системой  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$  любого состава.

В результате исследований фазового равновесия в системе  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$  при 353,15 К получены зависимости давления насыщенного пара от состава конденсированной и паровой фаз системы, проведён анализ характера отклонений системы от идеального поведения, построены линии постоянного содержания гексафторида урана и пентафторида йода в паровой фазе. Все полученные данные могут быть использованы для расчёта и проектирования процессов разделения системы  $\text{UF}_6\text{-IF}_5\text{-BrF}_3$  дистилляционными методами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жерин И.И., Амелина Г.Н., Рудников А.И. и др. Фазовые равновесия в системах на основе  $\text{UF}_6$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{HF}$  // Сб. научных трудов: Химическая технология и автоматизация предприятий ядерного топливного цикла / Под ред. Б.М. Кербель. – Томск: СТИ ТПУ, 1999. – С. 39–43.
2. Zherin I.I., Amelina G.N., Kalaida R.V. Descriptions of components solubility in the systems  $\text{UF}_6\text{-IF}_5$  and  $\text{IF}_5\text{-BrF}_3$  // First Intern. Siberian Workshop (ISIF-2003). – Novosibirsk, 2003. – P. 14–17.
3. Fischer J., Vogel R.C. Phase Equilibrium in the Condensed Systems Uranium hexafluoride – Bromine Trifluoride and Uranium hexafluoride – Bromine Pentafluoride // J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – № 19. – P. 4829–4832.
4. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
5. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. – М.: Химия, 1968. – 432 с.
6. Машинный расчёт парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей: Пер. с англ. / Под ред. В.М. Платонова. – М.: Химия, 1971. – 216 с.
7. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром / Под ред. А.Г. Морачевского. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 438 с.

Поступила 07.12.2006 г.

УДК 669.28:54

## ЗАЩИТА МОЛИБДЕНОВЫХ КОНТЕЙНЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ СПЕКАНИИ ДИОКСИДА УРАНА, ОТ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА И АЗОТА

Ф.В. Макаров, В.В. Гузеев, Т.И. Гузеева\*

Северская государственная технологическая академия, г. Северск

E-mail: mfedorv@rambler.ru

\*Томский политехнический университет

Приведены результаты исследования причин разрушения молибденовых контейнеров, используемых при спекании энергетических таблеток из диоксида урана. Исследовано влияние защитного покрытия из ниобия на изменение микроструктуры и свойств молибдена. Показано, что защитное покрытие предотвращает образование на границах зерен молибдена карбидных, нитридных и оксидных фаз, увеличивая тем самым долговременную прочность.

#### Введение

Молибден входит в группу тугоплавких металлов с кубической объемно-центрированной решеткой (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), являющихся одними из важнейших промышленных металлов.

Физико-химические, механические и технологические свойства молибдена в значительной степени зависят от содержания в нем примесей внедрения: кислорода, водорода, азота и углерода, а также от величины зерна, распределения и формы выделения примесных включений.

Благодаря удачному сочетанию ценных физико-химических и механических свойств молибден и сплавы на его основе получили широкое применение в химической, авиационной, ракетной и атомной промышленности [1].

При производстве таблеток энергетического диоксида урана на заключительной стадии их спекания в печах в восстановительной атмосфере используют молибденовые контейнеры. В процессе эксплуатации происходит снижение пластичности, прочности, поверхность загрязняется оксидами урана. В результате молибденовые контейнеры становятся непригодными для дальнейшей эксплуатации, выводятся из производства и складируются на предприятиях атомной промышленности.

Ввиду высокой стоимости молибдена на российском рынке необходимо решить задачу повышения долговременной прочности молибденовых контейнеров.

Основной причиной разрушения молибденовых контейнеров, является зернограничная диффузия газообразных соединений азота и углерода из атмо-