

5. Радущевич Л.В. К вопросу о теории уравнения изотермы сорбции паров на пористых сорбентах так называемого первого структурного типа. // Сб. докл." Цеолиты, их синтез, свойства и применение": Материалы II Всес. совещ. по цеолитам. – М.-Л.: 1965. С. 25-30.

## INTERACTIONS IN BROMINE - ZEOLITE NaX SYSTEM

G.N. Amelina, V.V. Gordienko, I.I. Zherin, V.F. Usov,  
A.Yu. Vodyankin, A.A. Zhiganova\*, A.I. Rudnikov\*, Yu.B. Torgunakov\*

*Tomsk Polytechnic University,  
\*FUSE "Siberian Group of Chemical Enterprises"*

The isotherms of bromine sorption on zeolite NaX are studied. The calculated heat of adsorption points to activated character of this interaction. The equation of relationship between bromine vapor pressure and temperature from  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $+50^{\circ}\text{C}$  is derived. The kinetics of interaction in the system  $\text{Br}_2 - \text{NaX}$  is studied revealing that diffusion adsorption in zeolite pores contributes primarily to the interaction.

УДК 546. 79:66.092.402

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ ГАЛОГЕНОВ

Н.П. Курин, П.В. Лапин\*, А.П. Баландин\*, П.Н. Востриков\*, П.П. Тушин,  
В.Ф. Усов, И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Ю. Водянкин, В.В. Лазарчук\*,  
А.Н. Савицкий\*, Б.Н. Трофимов\*

*Томский политехнический университет,  
\*ФГУП «Сибирский химический комбинат»*

В работе представлены экспериментальные данные по синтезу галогенфторидов из элементарных фтора, хлора, брома и йода. На основании термодинамических и кинетических исследований синтеза галогенфторидов определены технологические параметры для проектирования промышленных аппаратов. Изучена кинетика фторирования таблетированных  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{UO}_2$  газообразным трифторидом хлора и растворами  $\text{ClF}_3 - \text{HF}$  и  $\text{BrF}_3 - \text{HF}$ . Показано, что фторирование ядерного топлива галогенфторидами протекает при значительно меньших температурах, чем при использовании элементарного фтора. Представлена термодинамика фазовых равновесий в двойных и тройных системах, содержащих  $\text{UF}_6$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{ClF}_3$  и  $\text{HF}$ .

Фториды галогенов характеризуются комплексом специфических свойств: обладают высокой химической и окислительной способностью, являются сильными фторирующими и галогенирующими реагентами, неводными ионизирующими растворителями и комплексообразователями. Все перечисленные свойства различны для каждого интергалоида, что позволяет сделать выбор реагента или составить их смесь с заданными свойствами. В соответствии со своими физическими свойствами фториды галогенов могут использоваться в конденсированном или в газообразном состояниях как при повышенных, так и при пониженных давлениях и температурах.

В данной статье приведены обобщающие результаты изучения процессов синтеза  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{JF}_5$ ,  $\text{JF}_7$  из элементов, кинетические исследования фторирования этими галогенфторидами урансодержащих соединений, термодинамические исследования фазовых равновесий систем, образующихся на их основе.

## 1. Синтез галогенфторидов [1]

Процессы синтеза фторидов галогенов весьма сложны и зависят от совокупности различных факторов: температуры, скорости газового потока, соотношения реагирующих компонентов, содержания инертных газов, диаметра и поверхности реактора, определяются присутствием насадок различной природы в качестве катализаторов.

Термодинамические расчеты химических равновесий в многокомпонентных системах  $\text{Cl}_2\text{-F}_2\text{-ClF-ClF}_3\text{-N}_2$ ;  $\text{Br}_2\text{-F}_2\text{-BrF-BrF}_3\text{-BrF}_5\text{-N}_2$ ;  $\text{J}_2\text{-F}_2\text{-JF-JF}_3\text{-JF}_5\text{-JF}_7\text{-N}_2$  позволили определить равновесные составы и выходы целевых продуктов реакций при различных температурах и мольных соотношениях  $\text{X}_2 : \text{F}_2$  (где X - Cl, Br, J). Изучение кинетики процессов взаимодействия фтора с другими галогенами проводилось динамическим методом (в проточном цилиндрическом реакторе).

При изучении зависимости выходов целевых продуктов от температуры установлено, что с увеличением температуры степень превращения исходных реагентов (взятых в стехиометрических соотношениях) в конечные продукты проходит через максимум для  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{JF}_7$ , которому отвечают минимумы степени выхода побочных продуктов соответственно  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{JF}_5$ .

Характер зависимостей выходов продуктов синтеза от объемной скорости компонентов реакционных смесей аналогичен температурным. При синтезе  $\text{BrF}_3$  с увеличением объемной скорости компонентов реакции увеличивается выход основного продукта и значительно уменьшается выход примеси ( $\text{BrF}_5$ ). При синтезе  $\text{JF}_7$  с увеличением объемной скорости реагентов уменьшается выход его, при этом возрастает выход побочного продукта ( $\text{JF}_5$ ).

Влияние газообразных примесей на скорость реакций синтеза изучаемых галогенфторидов проводили разбавлением исходных компонентов осушенным азотом, который химически инертен по отношению к галогенам. Установлено, что разбавление смесей галогенов стехиометрических соотношений практически для всех галогенфторидов уменьшает их выходы, при этом при содержании азота 60% об. смеси реагентов при синтезе  $\text{JF}_5$  выход последнего не наблюдается. Такое поведение процессов реагирования объясняется уменьшением времени пребывания смеси исходных компонентов в реакционном объеме.

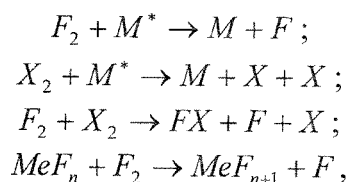
При изучении зависимости выхода целевого продукта от мольного соотношения исходных реагентов при постоянных параметрах (температуре, давлении, объемной скорости) определено, что максимальный выход наблюдается при стехиометрических соотношениях реагентов при синтезе  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{JF}_5$ . При увеличении избытка фтора против стехиометрии при синтезе  $\text{JF}_7$  практически исчезает примесь  $\text{JF}_5$ . Соответственно при синтезе  $\text{JF}_5$  увеличение соотношения  $\text{J}_2 : \text{F}_2$  против стехиометрии уменьшает выход пентафторида йода и резко возрастает концентрация примеси -  $\text{JF}_7$ . При синтезе трифторида хлора было установлено, что максимум выхода  $\text{ClF}_3$  при повышении температуры смещается в сторону больших значений отношения  $\text{F}_2 : \text{Cl}_2$  против стехиометрии (3:1).

Изучение влияния диаметров реакторов (т.е. внутренней поверхности) при одинаковом объеме их на процесс синтеза фторидов галогенов показало, что выход галогенфторидов с увеличением диаметра проходит через максимум. При этом при синтезе  $\text{BrF}_3$ , и  $\text{BrF}_5$  наблюдается минимум выхода побочных продуктов  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{BrF}_3$  соответственно. С повышением температуры максимум выхода  $\text{ClF}_3$  и  $\text{BrF}_3$  смещается в сторону больших, а для  $\text{BrF}_5$  – меньших диаметров. При синтезе  $\text{JF}_7$  увеличение диаметра снижает его выход, при этом повышается выход побочного продукта  $\text{JF}_5$ .

Влияние насадок в виде фторидов металлов изучалось для процессов синтеза  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ . Установлено, что при синтезе  $\text{ClF}_3$  насадки из  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$  при всех температурах понижают его выход, присутствие  $\text{CuF}$  не влияет на выход. При введении насадки фторида никеля почти 100 %-й выход  $\text{ClF}_3$  наблюдался при температурах  $160 \div 220$  °С, в то время как в пустотелом реакторе такой же выход трифторида хлора был только при 300 °С. Положительное воздействие на выход  $\text{BrF}_5$  оказывают фториды меди, кобальта, никеля при пониженных температурах, уменьшая при этом выход побочного продукта  $\text{BrF}_3$ . При синтезе  $\text{BrF}_5$  используемые насадки (фториды металлов) резко уменьшают его выход, увеличивая при этом выход побочного продукта -  $\text{BrF}_3$ .

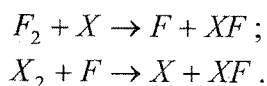
Полученные экспериментальные данные по термодинамике и кинетике синтеза названных фторидов галогенов позволили установить, что эти процессы являются сложными гомогенно-гетерогенными цепными реакциями [1]. Механизм реагирования можно представить по схеме:

а) Инициирование цепей:

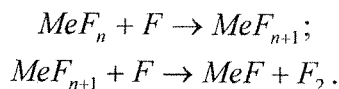


здесь  $M$  – стенка (насадка) реактора, любая другая молекула, которые отдают свою избыточную энергию для диссоциации галогена на атомы;  $MeF_n$  – материал насадки или пассивирующая плёнка стенок реактора.

б) Развитие цепей:



с) Обрыв цепей:



Проведённые термодинамические и кинетические исследования синтеза галогенфторидов позволили определить технологические параметры для проектирования промышленных аппаратов, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Технологические параметры синтеза фторидов галогенов

Параметр	Синтезируемое соединение					
	$\text{ClF}_3$	$\text{BrF}_3$	$\text{BrF}_5$	$\text{IF}_5$	$\text{IF}_7$	
Температура, °С	160-200	300-320	120	250-300	200	300
Объёмная скорость смеси, час <sup>-1</sup>	70-90	70-90	320	260	54	55
Отношение $X_2:F_2$	$\leq 1:3$	1:3	1:3	1:5	1:5	$\geq 1:7$
диаметр элемента реактора, мм	30	30	15-20	20-25	20	10-25
материал насадки	$\text{NiF}_2$	-	-	$\text{CuF}$	-	-
Разбавление	минимальное – примеси во фторе					

На основании представленных исследований разработаны промышленные и полупромышленные установки. Установка синтеза  $\text{ClF}_3$  работает на Сублиматном заводе СХК более 40 лет.

## 2. Фторирование таблетированных $\text{U}_3\text{O}_8$ и $\text{UO}_2$ газообразным $\text{ClF}_3$ [1-6]

В технологии переработки уранового сырья и регенерации отработанного ядерного топлива наиболее распространённым фторирующим реагентом является

газообразный фтор, фактически единственный используемый в промышленном получении гексафторида урана, соединений плутония и нептуния. Эти процессы проводятся при весьма высоких температурах, что требует коррозионно-стойкой аппаратуры [4,5]. Сравнимым с  $F_2$  фторирующими агентами являются фториды галогенов, ( $ClF_3$ ,  $ClF$ ,  $BrF_3$ ,  $BrF_5$  и др), при этом процессы фторирования можно проводить как в газообразной, так и в жидкой фазе при низких температурах, что обеспечивает хорошую теплопередачу и высокую скорость растворения топлива, которая легко регулируется изменением температурного режима и применением растворителей, инертных к реагентам.

Изучение гетерогенных процессов фторирования таблетированных закиси-оксида урана и диоксида урана газообразными трифторидом хлора и жидкими растворами  $ClF_3$  в  $HF$  и  $BrF_3$  в  $HF$  проводили методом непрерывной гравиметрии с циркуляцией газовой фазы в случае газофазного фторирования и перемешиванием в случае жидкофазного. Установление возможного механизма реагирования проводили с использованием рентгенофазового, ИК-спектрометрического, ЭПР, масс-спектрометрического и химического анализов.

Фторирование таблетированных закиси-оксида урана и диоксида урана газообразными трифторидом хлора проводили в зависимости от времени, температуры, давления и плотности таблеток. В качестве примера на рис.1 приведены зависимости степени реагирования оксидов урана с газообразным  $ClF_3$  при давлении 26,7 кПа при различных температурах.

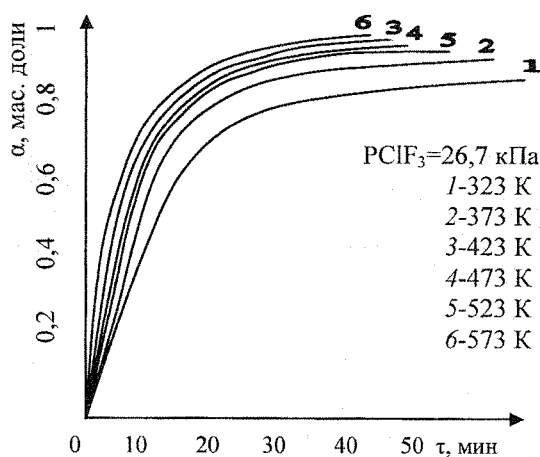


Рис.1. Зависимость степени реагирования таблетированной  $U_3O_8$  от времени и температуры

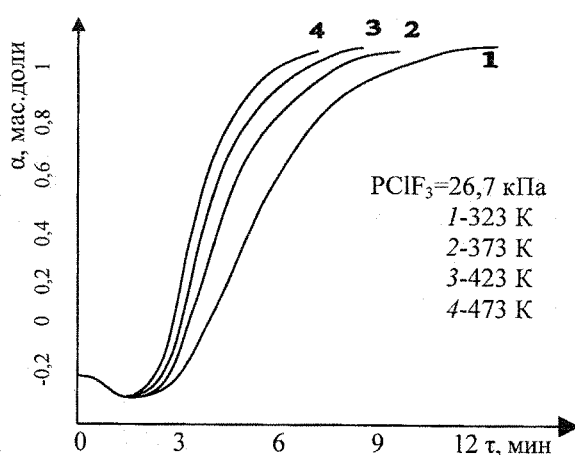


Рис.2. Зависимость степени реагирования таблетированной  $UO_2$  от времени и температуры

Степень реагирования закиси-оксида урана возрастает в интервале температур 323-573 К и давлениях  $ClF_3$  20-40 кПа, при этом наиболее энергично реакция протекает в начальный период времени (до 15 мин). при дальнейшем фторировании процесс замедляется, при этом скорость реагирования в интервале температур 323-423 К возрастает (кривые 1, 2, 3, на рис. 1) при 473-523 К падает (кривые 4,5) а при дальнейшем повышении температуры вновь возрастает, что связано с механизмом реагирования.

Экспериментальные данные гетерогенной реакции фторирования трифторидом хлора таблеток  $U_3O_8$  обработаны по уравнению Гистлинга А.М. [7]

$$(1 - \alpha)^{-2/3} - 1 = k\tau,$$

где  $\alpha$  – степень реагирования, мас. доли;  $\tau$  – время реагирования, мин.

Найденные зависимости константы скорости реакции от температуры обработаны по закону Аррениуса в виде  $\lg k = f(\frac{1}{T})$ . Установлено что константа скорости реакции зависит как от температуры реакции, так и от давления  $ClF_3$ , а энергия активации зависит от давления. Константа скорости реакции определяется уравнением:

$$\lg k = 8,48 - 3,18 \lg P - \frac{7050 - 15,5P}{4,576T},$$

где  $P$  выражено в мм рт. ст., температура  $T$  в К. Значение энергии активации реакции (интервал температур 323-423 К) изменяется от 19,77 кДж/моль при давлении  $ClF_3$  20 кПа до 10,21 кДж/моль при 40 кПа. Согласно классификации лимитирующих стадий гетерогенных процессов Зельдовича [8], рассматриваемая реакция лимитируется внешней диффузией. В интервале температур 423-573 энергия активации имеет отрицательное значение, что можно объяснить торможением реагирования за счёт протекания реакции гексафторида урана с закисью-окисью урана с образованием других твёрдых продуктов. В литературе [4,5] приводятся аналогичные данные при фторировании  $U_3O_8$  пентафторидом брома. При фторировании таблетированного диоксида урана газообразным трифторидом хлора при всех изменяемых параметрах наблюдается увеличение начальной массы таблеток (рис.2). Кривые имеют явно сигмоидный вид, характерный для автокаталитических реакций, или для реакций в которых конечный продукт образуется через промежуточные стадии [8]. Для обработки полученных экспериментальных данных выбрана модель топохимической кинетики, согласно которой химическое взаимодействие начинается с поверхностных точек – на зародышах ядер с последующей диффузией внутрь, вызывая разрыхление поверхности. Кинетическое уравнение (Проута и Томпкинса) [7], хорошо описывающее этот механизм, имеет вид:

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = k\tau + C,$$

где  $\alpha$  – степень реагирования, мас. доли;  $k$  – константа скорости;  $\tau$  – время, мин;  $C$  – постоянная интегрирования.

Определённые по этому уравнению константы скорости в зависимости от температуры обработаны по уравнению Аррениуса.

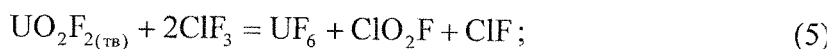
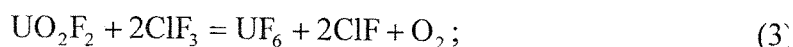
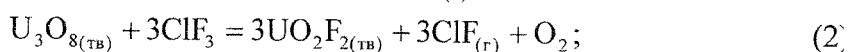
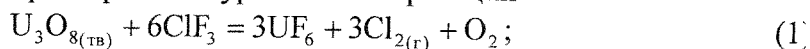
Константа скорости реакции таблетированного диоксида урана плотностью  $6,2 \pm 0,1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  с газообразным трифторидом хлора в зависимости от температуры и давления  $ClF_3$  определяется экспериментально найденным уравнением:

$$\lg k = 5,25 - 2,39 \lg P - \frac{(41,0 - 7,43P)}{T},$$

где  $P$  – давление  $ClF_3$ , кПа;  $T$  – температура, К. Скорость фторирования увеличивается с ростом температуры (348-473 К) при всех значениях давления  $ClF_3$  (6,7-26,7 кПа; 101,3 кПа). Энергия активации реакции в зависимости от давления изменяется от 37,1 кДж/моль при 6,7 кПа  $ClF_3$  до 25,3 кДж/моль при 26,7 кПа  $ClF_3$ , что указывает на первую переходную область диффузионной макрокинетики по Зельдовичу [8], т.е. наряду с внешней диффузией реагентов  $ClF_3$  и  $UF_6$  (первого к ядру реагирования, другого – от ядра), процесс переходит во внутридиффузионную область. Диффузия трифторида хлора в микропоры, микротрещины вызывает торможение

скорости процесса. Фторирование прокаленных таблеток  $UO_2$  плотностью 8,4 г/см<sup>3</sup> лимитируется внутренней диффузией (энергия активации 36,0 кДж/моль), осложняющейся образованием промежуточных оксофторидов урана [5]. Установлено, что с увеличением плотности таблеток  $UO_2$  от 5,3 до 8,2 г/см<sup>3</sup> константа скорости реакции при давлении  $ClF_3$  26,7 кПа и температуре 423 К возрастает.

Проведённые кинетические исследования газофазного фторирования таблетированных  $U_3O_8$  и  $UO_2$  трифторидом хлора, а так же масс-спектрометрический анализ газообразных и рентгенофазовый анализ твёрдых промежуточных продуктов позволяет представить механизм реагирования уравнениями реакций



Таким образом, фторирование газообразным трифторидом хлора таблетированных  $U_3O_8$  и  $UO_2$  с целью выделения гексафторида урана можно успешно проводить при температурах 140 ÷ 160 °С с 3-5 – кратным избытком  $ClF_3$  против стехиометрии.

### 3. Фторирование таблетированного диоксида урана растворами $ClF_3-HF$ и $BrF_3-HF$

Термодинамический расчёт констант равновесия реакций, возможных в системах  $UO_2-ClF_3-HF$  в интервале температур 283-323 К и  $UO_2-BrF_3-HF$  в интервале температур 293-400 К, показал необратимое смещение равновесия в сторону образования гексафторида урана.

Фторированию подвергались таблетки диоксида урана различной плотности и способов приготовления методом непрерывной гравиметрии в термостатированном медном реакторе, снабжённом перемешивающим устройством жидкой фазы для избежания разогрева таблеток за счёт экзотермичности реакции. Для фторирования использовали растворы 23; 35; 48 мас. %  $ClF_3$  с фтороводородом и растворы с массовым отношением  $ClF_3 : HF = 0,92 : 1$ , содержащие 2,5; 5; 10; 20 мас. % фторида калия. Фторид калия вводился в виде бифторида калия. Фторирование растворами  $ClF_3$  в  $HF$  таблетированного  $UO_2$  проводили при температурах 10; 20; 30 °С, а в присутствии фторида кальция – при 20 °С. Реакция фторирования в растворах протекает достаточно быстро: от 3,5 минут при  $T=30$  °С до 23 минут при 10 °С. Присутствие фторида калия в растворах снижает скорость реакции в несколько раз. Процесс растворения диоксида урана в растворах трифторида хлора с фтороводородом описывается моделью равномерно уменьшающегося зерна с одновременным вступлением в реакцию всех точек поверхности, кинетическое уравнение которой имеет вид [8]

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k\tau,$$

где  $\alpha$  – степень реагирования, мас. доли;  $k$  – константа скорости реакции, с<sup>-1</sup>;  $\tau$  – время, с.

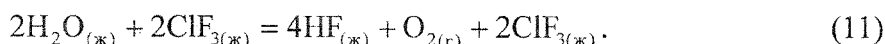
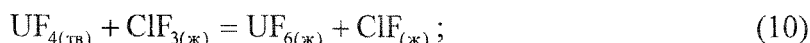
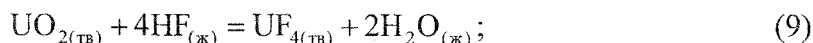
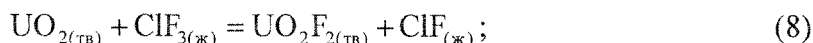
Рассчитаны по этому уравнению константы скорости реакции, а по уравнению Аррениуса ( $\ln k = f(\frac{1}{T})$ ) определена энергия активации для составов раствора 23 и 48 мас. %  $ClF_3$ , которая составила 22,4 и 27,8 кДж/моль соответственно. Полученные

значения энергии активации характеризуют переходную область гетерогенной кинетике по Зельдовичу [8]. Кажущиеся константы скорости реакций фторирования диоксида урана растворами  $\text{ClF}_3$  в  $\text{HF}$  в присутствии  $\text{KF}$  удовлетворительно описывают выведенным уравнением:

$$k = 3,92 \cdot 10^{-3} \cdot (1 + C)^{-1,2} + 8,07 \cdot 10^{-3},$$

где  $C$  – концентрация фторида калия, мас. %.

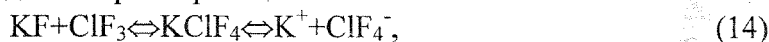
Рассматриваемый процесс можно описать следующими уравнениями реакций [5,10] при температурах 10-30 °С:



Сравнение величин энергии Гиббса реакции (7) и (10), которые равны  $-721,5$  и  $-122,8$  кДж/моль соответственно, указывает на большую термодинамическую вероятность протекания реакции (7). Известно [10], что трифторид хлора в смеси с фтороводородом обладает повышенной фторирующей активностью за счёт образования  $\text{ClF}_2^+$  - ионов по реакциям:



Понижение скорости фторирования в присутствии фторида калия объясняют взаимодействием его с фторидом хлора по реакции:

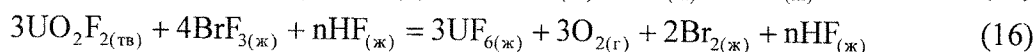
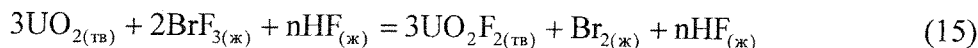


где  $\text{ClF}_4^-$  - ион, образующийся по реакции (14), смещает равновесие реакций (12), (13) влево, что приводит к уменьшению концентрации  $\text{ClF}_2^+$  - ионов.

Взаимодействие прессованных, спечённых, насыпного слоя спечённых таблеток  $\text{UO}_2$ , а так же таблеток реального тепловыделяющего элемента на основе  $\text{UO}_2$ , диспергированного в металлическом магнии, проводили жидкими смесями  $\text{BrF}_3$ – $\text{HF}$ , содержащими 20; 33; 50; 66; 80 % мас.  $\text{BrF}_3$  с 10-кратным избытком, при температурах 10; 20; 30; 40; 60; 80 °С. Фторирование пересованных таблеток  $\text{UO}_2$  плотностью  $6,2 \pm 0,1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  проводили при температурах 10; 20; 30 °С. Во всех опытах реакцию проводили до полного исчезновения твёрдой фазы, при этом максимальное время реагирования (30 мин) составило для 33 % мас. при 10 °С, а минимальное (4 мин) при 30 °С для раствора 66 % мас.  $\text{BrF}_3$ . Процесс аналогичен выше описанному (в растворах  $\text{ClF}_3$ – $\text{HF}$ ) и для обработки экспериментальных данных использовали тоже уравнение:  $1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt$ .

Энергия активации определённая по уравнению Аррениуса ( $\ln k = f(\frac{1}{T})$ ), изменяется в зависимости от содержания  $\text{BrF}_3$  в растворе от 19,4 кДж/моль для раствора с 33 % мас.  $\text{BrF}_3$  до 24,2 кДж/моль для раствора с 66 % мас.  $\text{BrF}_3$ . Полученные значения энергии активации характеризуют процесс фторирования прессованных таблеток растворами  $\text{ClF}_3$  в  $\text{HF}$ , лимитируемый первой переходной областью гетерогенной кинетики по Зельдовичу [8]. Фторирование спечённых таблеток  $\text{UO}_2$  плотностью  $9,6 \pm 0,1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  проводили растворами 20-66 % мас.  $\text{BrF}_3$  (с 10-кратным избытком) в интервале температур 20-80 °С. Скорость фторирования спечённых таблеток существенно меньше не спечённых, что вероятно связано с увеличением их плотности и

тем самым уменьшением внутренней поверхности реагирования. Экспериментальные данные обработаны по тому же уравнению, а найденные величины энергии активации по уравнению Аррениуса в зависимости от состава фторирующей смеси изменяются от 26,7 кДж/моль при 20 мас. % BrF<sub>3</sub> до 25,0 кДж/моль при 66 мас. % BrF<sub>3</sub>, т.е. процесс лимитируется так же переходной областью макрокинетики. Изучение механизма процесса взаимодействия спечённых таблеток UO<sub>2</sub> с растворами BrF<sub>3</sub> – HF с помощью рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, электронно-парамагнитного резонанса показало, что промежуточным продуктом является UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>:



Исследования фторирования насыпного слоя спечённых таблеток (20 штук) в растворах с концентрацией BrF<sub>3</sub> 20; 33,50 мас. % в интервале температур 20-60 °C показало, что скорость процесса значительно меньше, чем при фторировании одиночных таблеток. Различие в скоростях процесса можно объяснить неодинаковыми гидродинамическими условиями в том числе и повышенным газовыделением O<sub>2</sub> (82,96 см<sup>3</sup> O<sub>2</sub> /г UO<sub>2</sub>). При этом, экранирование пузырьками кислорода в случае насыпного слоя преобладает над перемешивающим эффектом.

При исследовании фторирования реального реакторного материала использовали таблетки ТВЭЛ, освобождённые от оболочки, плотностью 5,32 г/см<sup>3</sup>, диаметром 6,2 мм, и массой около 1,5 г, имеющие состав: 90 % мас. UO<sub>2</sub> и 10 % мас. Mg. Концентрации BrF<sub>3</sub> в растворе составили 50; 66; 80 % мас., температуры реагирования 40; 60; 80 °C при всех составах раствора. Типичные кривые представлены на рис. 3. Установлено, что взаимодействие протекает с практически полным извлечением урана (до 99 %), при этом «скелет» матрицы практически не изменяет геометрические размеры, т.е. подвод реагента и удаление продуктов реакции осуществляется по порам, образованным растворённым UO<sub>2</sub>. По этой причине по мере протекания процесса взаимодействия UO<sub>2</sub> с BrF<sub>3</sub> возрастает диффузионное торможение процесса. Для кинетической обработки экспериментальных данных оказалось приемлемым уравнение Яндера [8]

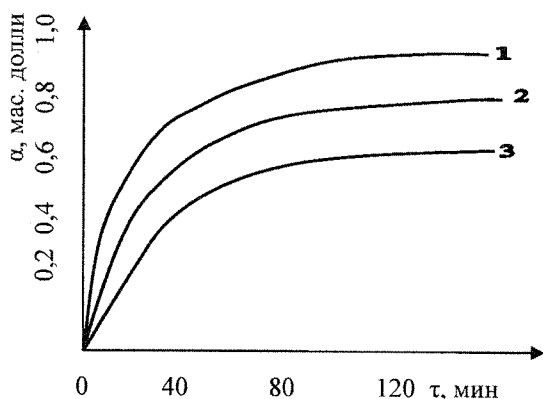


Рис. 3. Зависимость степени реагирования UO<sub>2</sub> таблеток ТВЭЛ с раствором BrF<sub>3</sub>–HF (50 % масс) при температуре

1 – (+60); 2 – (+40); 3 – (+20) °C

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = k\tau,$$

описывающее процессы, протекающие на поверхности, близкой к плоской, и справедливое в тех случаях, когда объём не прореагировавшего ядра плюс объём продукта реакции равен первоначальному объёму. Численное значение энергии активации 35,6; 37,7; 40,8 кДж/моль соответственно для растворов с концентрацией BrF<sub>3</sub> 50; 66; 80 % мас., как и в предыдущих случаях указывает на переходную область макрокинетики по Зельдовичу [8]. Исходя из полного объёма опытных данных, оптимальными условиями для процесса фторирования таблеток UO<sub>2</sub> растворами BrF<sub>3</sub>–HF являются следующие: состав раствора – (40÷60) % мас. BrF<sub>3</sub>,



– (40÷60) % мас. BrF<sub>3</sub>, температура - (20÷40) °С, избыток по BrF<sub>3</sub> - (20÷50) л от стехиометрии суммарной реакции, а для UO<sub>2</sub> диспергированном в металлическом наполнителе: состав раствора – 66÷80 % мас. по BrF<sub>3</sub>; температура: (40÷60) °С.

#### 4. Термодинамика фазовых равновесий в системах, содержащих UF<sub>6</sub>, BrF<sub>3</sub>, JF<sub>5</sub> и HF.

При проведении процессов фторирования галогенфторидами урансодержащих материалов, описанных выше, образуются системы в конденсированном состоянии, содержащие гексафторид урана, фтороводород и галогенфториды. Разделение этих систем, компоненты которых обладают значительной летучестью, с целью выделения гексафторида урана и регенерации фторирующих реагентов можно проводить дистилляционными и сорбционными методами. Для дистилляционного разделения указанных систем, необходимо изучение термодинамики фазовых равновесий.

Равновесие жидкость – твердое в системах UF<sub>6</sub>-HF; UF<sub>6</sub>-BrF<sub>3</sub>-JF<sub>5</sub> и бинарных UF<sub>6</sub>-JF<sub>5</sub>; BrF<sub>3</sub>-JF<sub>5</sub> изучалось методами ДТА и визуально-вольтермическим [1]. Для интерпретации экспериментальных данных по треугольнику составов был выбран способ изменения состава по секущим, проходящим через вершину гексафторида урана бинарную систему трифторид брома – фтористый водород, состав которой соответствовал заданному основанию секущей. Данные по зависимости температур фазовых переходов от содержания гексафторида урана для каждой секущей обрабатывались по выражению, полученному сочетанием уравнений Шредера-Ле-Шателье и Маргулиса:

$$\frac{1}{T} = A_0 + A_1(1 - X_{UF_6})^2 + A_2 \ln X_{UF_6},$$

где  $T$  – температура фазового перехода, К;  $A_0, A_1, A_2$  – коэффициенты,  $X_{UF_6}$  – мольная доля растворенного гексафторида урана.

Средние значения температуры тройной точки и теплоты плавления гексафторида урана, полученные из данных о растворимости в исследуемой системе, составили 327К и 20,5 кДж/моль соответственно.

Величины коэффициентов активности гексафторида урана в насыщенных растворах и закономерности их изменения при переходе от одной бинарной системы к другой по изотерме растворимости согласуются с литературными данными по двойной системе. Во всех случаях гексафторид урана проявляет значительные положительные отклонения.

При температурах -10; 0; +10; +20; +30; +40; +50; +55 °С построены изотермы растворимости гексафторида урана. Диаграмма состоит из трех полей кристаллизации, образования соединений и явлений расслаивания не найдено. Температура тройной эвтектики составляет – 86,2°С, состав ее равен 0,5 мол. % UF<sub>6</sub>; 2,5 мол.% BrF<sub>3</sub>; 97 мол.% HF.

Бинарные системы UF<sub>6</sub>-JF<sub>5</sub> и BrF<sub>3</sub>-JF<sub>5</sub> образуют простые эвтектики: первая содержит 13,5±0,5 мол. % UF<sub>6</sub>, вторая – 43,5±0,5 мол. % JF<sub>5</sub>. Система UF<sub>6</sub>-JF<sub>5</sub> проявляет положительное отклонение от идеальной, а BrF<sub>3</sub>-JF<sub>5</sub> – незначительное отрицательное. Тройная система UF<sub>6</sub>-BrF<sub>3</sub>-JF<sub>5</sub> принадлежит к простому эвтектическому типу.

Полученные данные о растворимости позволили определить интервал температур и области составов для изучения равновесия жидкость пар в рассматриваемых системах. Равновесие жидкость-пар в бинарной системе BrF<sub>3</sub>-HF и тройной системе UF<sub>6</sub>-BrF<sub>3</sub>-HF изучено статическим методом при температурах 10, 20, 30, 40, 50°С. По экспериментальным данным построены изотермы – изобары тройной системы UF<sub>6</sub>-BrF<sub>3</sub>-HF, которые позволили провести термодинамико-топологический анализ паро-

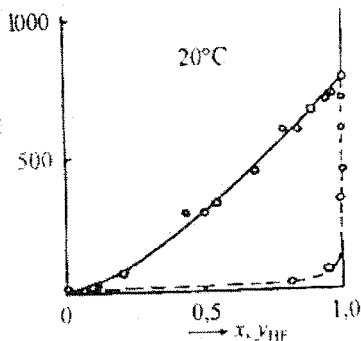


Рис. 4. Зависимость давления и состав пара от состава раствора в системе  $\text{BrF}_3\text{-HF}$  при  $20^\circ\text{C}$

$\text{BrF}_3$  выше чем  $\text{HF}$ . Таким образом, приведенный термодинамический анализ систем на основе  $\text{UF}_6$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{JF}_5$  и  $\text{HF}$  позволяет сделать вывод, что эти системы можно разделять дистилляцией на чистые компоненты.

### 5. Равновесие жидкость – пар в системе $\text{UF}_6\text{-ClF}_3\text{-HF}$

Равновесие жидкость-пар в системе  $\text{UF}_6\text{-ClF}_3\text{-HF}$  изучали циркуляционным методом при 3 и 5 атм. и статическим методом при температурах  $+20$ ,  $+10$ ,  $0$ ,  $-10$ ,  $-20$ ,  $-30^\circ\text{C}$  [1]. На рис. 5 приведена одна из диаграмм парожидкостного равновесия. На основании полученных изотерм-изобар установлено, что в тройной системе имеется два семейства дистилляционных линий, оканчивающихся в вершинах треугольника составов, соответствующих 100%-ному содержанию  $\text{UF}_6$  и  $\text{HF}$ .

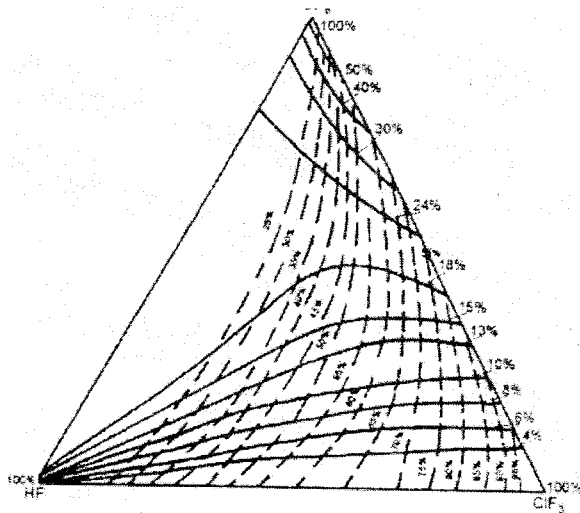


Рис. 5. Диаграмма состав жидкости – состав пара в системе  $\text{UF}_6\text{-ClF}_3\text{-HF}$  при давлении 5 атм  
 — линии постоянного содержания  $\text{UF}_6$  в паре, мол.%;  
 - - - - линии постоянного содержания  $\text{ClF}_3$  в паре, мол.%

Разделяющей линией дистилляции является линия, соединяющая азеотропы двойных систем  $\text{ClF}_3\text{-HF}$  и  $\text{UF}_6\text{-HF}$ . С помощью принципов ректификационного анализа установлено, что на треугольнике равновесия жидкость-пар имеется три ректификационные области. Изучение парожидкостного равновесия бинарных систем  $\text{UF}_6$  и  $\text{HF}$  и  $\text{ClF}_3\text{-HF}$  в интервале температур  $+20\div-30^\circ\text{C}$  показало, что обе системы являются азеотропными с максимумом давления пара и имеют положительное отклонение от закона Рауля. С понижением температуры составов азеотропов смещается в область составов, обогащенных фтороводородом [12].

Результаты исследования парожидкостного равновесия в системе  $\text{UF}_6\text{-ClF}_3\text{-HF}$  и в составляющих ее бинарных системах позволяют разработать оптимальные схемы разделения смесей любого состава с максимальным выходом чистого  $\text{UF}_6$  и одновременно провести регенерацию фторирующих реагентов ( $\text{ClF}_3$  и  $\text{HF}$ ).

### Литература

1. Курин Н.П., Лапин П.В., Баландин А.П., Востриков П.Н., Жерин И.И. Сб. Химическая технология и автоматизация предприятий ядерного цикла. – Томск: ТПУ, 1999 С. 30-34, С. 39-42, С. 43-47.
2. Курин Н.П., Тушин П.П., Жерин И.И., Усов В.Ф., Лазарчук В. В. Фторирование диоксида урана трифторидом хлора в газовой фазе и растворителями  $\text{ClF}_3$  и  $\text{HF}$ . // Физика. 2000. №5. С 51-56.
3. Курин Н.П., Тушин П.П., Жерин И.И., Усов В.Ф., Лазарчук В.В. Фторирование  $\text{U}_3\text{O}_8$  газообразным трифторидом хлора. // Физика. 2000. №5. С 63-66.
4. *Переработка* облученного топлива методом летучести фторидов. – М.: Атомиздат, 1971.
5. Щербаков В.И., Зуев В.А., Парфенов А.В. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и непутия фтором и галогенфторидами. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
6. Курин Н.П., Тушин П.П., Савицкий А.Н., Жерин И.И. Сб. Химическая технология и автоматизация предприятий ядерного топливного цикла. – Томск: ТПУ, 1999. С. 35-39.
7. Гистлинг А.М., Фроткина Г.П. // ЖПХ. 1952. Т.25
8. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976.
9. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974.
10. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф. и др. Химия галоидных соединений фтора. – М.: Наука, 1965.
11. Ярым-Агаев Н.Л., Коган Е.А. // Химия и химическая технология. 1960. Т.3. В.4. С.625-6229.
12. Курин Н.П., Тушин П.П., Усов В.Ф. // Ж.ФХ. АН СССР. Т.47. 1973.

### PHYSICOCHEMICAL ABILITIES OF SYSTEMS ON THE BASIS OF HALOGEN FLUORINE

N.P. Kurin, P.V. Lapin\*, A.P. Balandin\*, P.N. Vostrikov\*, P.P. Tushin, V.F. Usov,  
I.I. Zherin, G.N. Amelina, A.Yu. Vodyankin, V.V. Lazarchuk\*,  
A.N. Savicky\*, B.N. Trofimov\*.

*Tomsk polytechnic university,  
\*FSUE "Siberian chemical combine"*

The experimental data on synthesis fluoride of halogen from element fluorine, chlorine, bromine and iodine is represented in this paper. The technological parameters for designing of industrial devices are specified on the basis of thermodynamic and kinetic researches of halogen fluorides synthesis. Fluoridation kinetics of  $\text{U}_3\text{O}_8$  and  $\text{UO}_2$  by gaseous chlorine trifluoride and solutions of  $\text{ClF}_3$  -  $\text{HF}$  and  $\text{BrF}_3$  -  $\text{HF}$  was investigated. It is shown, that fluoridation of nuclear fuel by halogen fluorides needs of considerably smaller temperatures than using element fluorine. The thermodynamics phase balances in double and threefold systems containing  $\text{UF}_6$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{ClF}_3$  and  $\text{HF}$  is represented in this paper.

УДК 546.682.81.832.54-131

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СООБРАЗОВАНИЯ ГИДРООКИСЕЙ ИНДИЯ И ОЛОВА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ In – Sn – O

Ю.П. Егоров, Т.Д. Малиновская, Е.Н. Найден, В.И. Сачков\*, Е.И. Сачкова\*

*Сибирский физико-технический институт,  
\*Томский политехнический университет*

В работе представлены результаты рентгенофазового, термогравиметрического, ИК-спектроскопического исследования процессов фазообразования в системе In – Sn – O в зависимости от условий проведения гидролитического синтеза. Показано существенное влияние природы исходных растворов, порядка приливания реагентов, температуры прокалывания продуктов гидролиза на фазовый состав и размер кристаллитов синтезируемых индийоловооксидных материалов.