

8. *Краснов К.С., Тимошин Н.С. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. – Л.: Химия, 1971. – 314 с.*

INFRA-RED METHOD OF DEFINITION TECHNICAL FLUORINE STRUCTURE

N.P. Kurin, V.A. Krasilnikov, T.I. Guzeeva

Tomsk polytechnic university

The technique of infra-red definition of substitution structure fluorine-containing of components in « anodi gas » is given. The equipment, for the continuous analysis of a gas phase formed at electrolyses sour KF and at fluorination of various compound is developed. The method allows to study material quantitative composition of a gas sample. The relative inaccuracy of quantitative definitions of components of a gas mixture at exact calibration of the device does not exceed 5 %.

УДК 661.48.546.16

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА С ФТОРИСТЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТА

Н.П. Курин, В.А. Красильников, Т.И. Гузеева

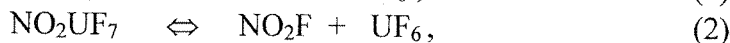
Томский политехнический университет

При фторировании примесей аммонийного и нитратного азота в оксидах урана элементарным фтором образуются одновременно трифторид азота и нитрозилфторид азота, при этом не исключено образование нитрилфторида в газовой фазе, содержащей кислород. Если трифторид азота не реагирует с гексафторидом урана, то нитрозилфторид и нитрилфторид образуют с гексафторидом урана комплексное соединение, летучесть которых значительно ниже упругости пара гексафторида урана. В настоящей работе исследуется термодинамика взаимодействия гексафторида урана с оксифторидами азота. При веден расчет степени конденсации NOF в температурном интервале 60 – 90 °С, который показал, что конденсация нитрозилфторида в виде комплекса происходит лишь при температурах ниже 80 °С

Как было указано выше, трифторид азота не взаимодействует с гексафторидом урана и из-за низкой температуры кипения минус 129 °С не конденсируется совместно с ним в конденсаторах.

Нитрозилфторид и нитрилфторид в этих условиях образуют комплексные соединения состава NOUF₇ и NO₂UF₇ и не реагирует с другими компонентами газовой фазы (фтором и кислородом). В настоящем сообщении мы не учитываем возможную реакцию этих соединений с фтористым водородом в виду малого содержания последнего в газовой фазе.

Вышеуказанные соединения с гексафторидом урана существуют только в твердой фазе [3] и давление пара над ним определяется по реакциям разложения



и может быть рассчитано по следующим уравнениям, соответственно:

$$\lg P_{\text{к}} = 11,795 - \frac{3633}{T}, \quad (3)$$

$$\lg P_{\kappa} = 11,194 - \frac{3018}{T} . \quad (4)$$

В таблице 1 приведены зависимости упругости пара гексафторида урана и общего давления пара над комплексными соединениями и константы равновесия реакций образования комплексов от температуры.

Таблица 1

Зависимость упругости пара гексафторида урана над NOUF₇ и NO₂UF₇

Температура, °С	Упругость пара UF ₆ , мм.рт.ст.	NOUF ₇		NO ₂ UF ₇	
		Общее давление пара, мм.рт.ст.	K _p	Общее давление пара, мм.рт.ст.	K _p
0	17,5	3,13·10 ⁻²	4,09·10 ³	1,38	2,105
10	38,2	9,45·10 ⁻²	4,47·10 ²	3,39	0,348
20	72,5	0,249	64,5	7,83	6,51·10 ⁻²
30	-	-	-	17,15	1,375·10 ⁻²
60	914,0	7,85	6,42	135,3	2,185·10 ⁻⁴
70	1360,0	16,4	1,48·10 ⁻²	248,0	6,51·10 ⁻⁵
80	1834,0	33,5	3,58·10 ⁻³	441,0	2,05·10 ⁻⁵
90	2455,0	62,5	1,02·10 ⁻³	760,0	6,93·10 ⁻⁶
100	2820,0	113,7	3,1·10 ⁻⁴	1268,0	2,46·10 ⁻⁶

Расчет константы равновесия для реакций (1) и (2) может быть произведен по уравнению (5).

$$K_{\text{p}} = \frac{1}{P_{\text{UF}_6} \cdot P_{\text{NOF}}} . \quad (5)$$

С учетом того, что при разложении комплексов в газовой фазе образуются равные доли двух компонентов, можно записать:

$$P_{\kappa} = P_{\text{UF}_6} + P_{\text{NOF}} = \frac{P_{\kappa}}{2} + \frac{P_{\kappa}}{2} . \quad (6)$$

Тогда

$$K_{\text{p}} = \frac{4}{P_{\kappa}^2} , \quad (7)$$

где P_{κ} – общее давление над комплексом, вычисляемое по уравнениям (3) и (4).

Из таблицы 1 видно, что комплексное соединение гексафторида урана с нитрозилфторидом является термически более устойчивым, чем его соединение с нитрилфторидом, т.е. при всех температурах общее давление над комплексом NOUF₇ значительно ниже, чем над NO₂UF₇.

При охлаждении газовой фазы до температур выше температуры насыщения пара гексафторида урана и в предположении, что вышеуказанные комплексы конденсируются без образования твердых растворов с гексафторидом урана, равновесное давление нитрозилфторида и нитрилфторида в газовой фазе после конденсации комплексов может быть определено по следующему соотношению:

$$\left. \begin{aligned} P'_{\text{комп}} &= \frac{1}{K_{\text{p}} \cdot P'_{\text{UF}_6}} \\ P'_{\text{UF}_6} &= P_{\text{UF}_6}^{\text{нач}} - P'_{\text{комп}} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где $P'_{\text{комп}}$ – равновесное давление нитрозилфторида или нитрилфторида после конденсации; $P_{\text{UF}_6}^{\text{нач}}$ – парциальное давление пара гексафторида урана в газовой фазе до конденсации комплексов.

В этом случае степень конденсации фторидов азота определяется как:

$$\alpha = \frac{P_{\text{комп}} - P'_{\text{комп}}}{P_{\text{комп}}} \quad (9)$$

где $P_{\text{комп}}$ – парциальное давление пара фторида азота в газовой фазе до конденсации комплекса.

Используя соотношения (8) – (9), нами были рассчитаны степени конденсации фторидов азота из газовой фазы, содержащей 30-40 % об. гексафторида урана и 0,05 – 1,0 % об. оксифторидов азота при общем давлении пара 760 мм рт.ст. для области температур 60-90 °С. Для упрощения расчетов из-за большого различия в парциальных давлениях паров гексафторида урана и фторидов азота можно принять, что $P'_{\text{UF}_6} \approx P_{\text{UF}_6}^{\text{нач}}$.

В этих условиях для нитрилфторида расчеты показывают, что в области температур 60 – 90 °С равновесное давление нитрилфторида над комплексом будет выше его парциального давления в газовой фазе. Таким образом, конденсация нитрилфторида при охлаждении газовой фазы, образующейся при фторировании оксидов урана, до вышеуказанных температур не происходит.

Результаты расчетов по конденсации нитрозилфторида приведены в таблице 2 и рисунке 1.

При температуре 100 °С и выше в указанных пределах концентраций конденсации нитрозилфторида не происходит.

Как видно из таблицы 2 и рисунка 1, степень конденсации нитрозилфторида увеличивается с повышением концентрации его в газовой фазе при постоянной температуре. Так при температуре 70 °С и содержании UF_6 в газовой фазе 40 % об. степень конденсации нитрозилфторида увеличивается от 42,2 до 97,1 при увеличении его концентрации от 0,05 до 1,0 % об.

С уменьшением концентрации гексафторида урана при постоянной температуре степень конденсации NOF падает, т.к. при этом увеличивается равновесное давление нитрозилфторида над комплексом.

Так при температуре 80 °С и уменьшении концентрации гексафторида урана от 40 до 30 % об. равновесное давление NOF увеличивается от 0,98 до 1,23 мм рт.ст., и при исходном содержании нитрозилфторида в газовой фазе 0,3 % об. степень конденсации его уменьшается от 59,6 до 46,5 % об.

Степень конденсации нитрозилфторида уменьшается с увеличением температуры газовой фазы. При исходных концентрациях нитрозилфторида 0,6 % об. и гексафторида урана 35 % об. в газовой фазе степень конденсации NOF падает с 98,7 до 19,1 % об. при увеличении температуры от 60 до 90 °С. при содержании нитрозилфторида 0,05 % об. и той же концентрации гексафторида урана степень конденсации его уменьшается от 86,7 до 42,2 % об. при увеличении температуры от 60 до 70 °С, а при температурах выше 80 °С конденсации нитрозилфторида не происходит.

Таким образом, при охлаждении газовой фазы, образующейся при фторировании оксидов урана фтором должна происходить существенная конденсация нитрозилфторида в виде его комплекса с гексафторидом урана только при температурах ниже 80 °С. При более высоких температурах весь нитрозилфторид будет поступать в конденсаторы гексафторида урана и осаждаться совместно с ним.

Однако опыт работы холодильников газовой фазы, образующейся при фторировании оксидов урана, показывает, что и в области температур 100-120 °С происходит уменьшение концентрации нитрозилфторида в газе. Это явление, по-видимому, может быть объяснено другими причинами.

Таблица 2

Зависимость степени конденсации нитрозилфторида от температуры, концентраций гексафторида урана и нитрозилфторида в газовой фазе

Температура, °С	Концентрация NOF в исходной газовой фазе, % об	Концентрация UF ₆ в исходной газовой фазе, % об.					
		30		35		40	
		Равновесное давление пара NOF над комплексом, мм рт.ст.	Степень конденсации, α	Равновесное давление пара NOF над комплексом, мм рт.ст.	Степень конденсации, α	Равновесное давление пара NOF над комплексом, мм рт.ст.	Степень конденсации, α
60	0,5	0,068	81,7	0,058	84,2	0,051	86,7
	0,10		90,8		92,2		93,5
	0,30		96,9		97,3		97,8
	0,60		98,4		98,7		98,9
	1,00		98,8		99,0		99,4
70	0,5	0,296	22,1	0,254	33,2	0,222	42,2
	0,10		61,0		66,6		71,0
	0,30		86,9		88,8		90,4
	0,60		93,5		94,5		95,2
	1,00		96,1		96,8		97,1
80	0,5	1,23	0,00	1,05	0,00	0,920	0,00
	0,10		0,00		0,00		0,00
	0,30		46,5		54,0		59,6
	0,60		73,2		77,0		79,7
	1,00		84,0		86,3		87,9
90	0,5	4,30	0,00	3,68	0,00	3,22	0,00
	0,10		0,00		0,00		0,00
	0,30		0,00		0,00		0,00
	0,60		5,50		19,1		29,3
	1,00		43,50		51,6		57,6

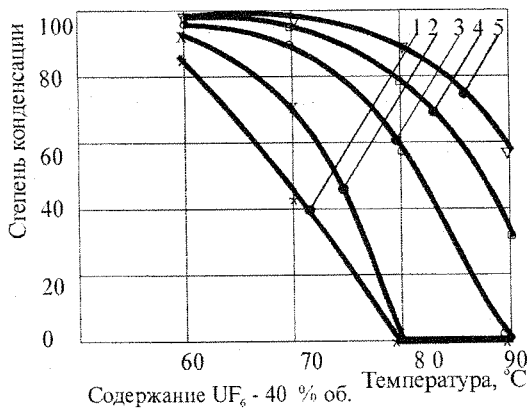
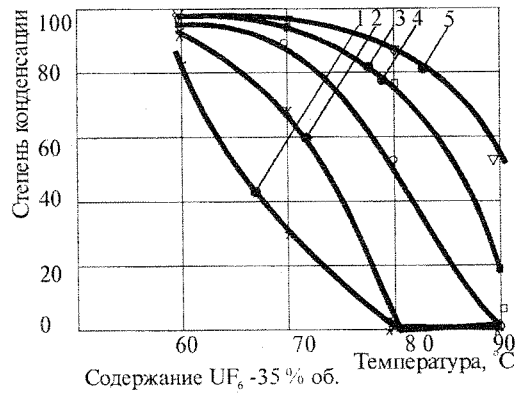
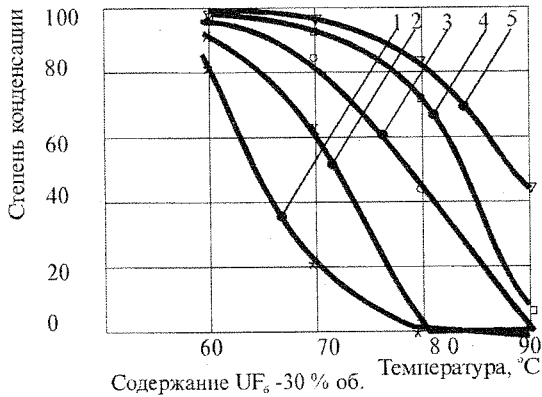
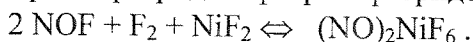


Рис.1 Зависимость степени конденсации нитрозильного комплекса гексафторида урана от температуры и содержания UF₆ и NOF в газовой смеси.
Содержание NOF, % об.: 1- 0,05; 2- 0,1; 3 - 0,30; 4 - 0,60; 5 - 1,00 .

Одной из вероятных причин снижения концентрации нитрозилфторида является возможная реакция с поверхностной пленкой фторида никеля металлокерамических фильтров.

Известна реакция нитрозилфторида и фтора с фторидом никеля



Эта реакция при температурах 200 °С и ниже сдвинута в сторону образования комплекса [4]. Однако, в настоящее время не представляется возможным количественно оценить степень конденсации нитрозилфторида по вышеуказанной реакции из-за отсутствия необходимых термодинамических данных. Возможно образование и других соединений, например, с компонентами пыли огарков, образующихся в реакторах фторирования.

Термодинамика взаимодействия гексафторида урана с оксифторидами азота в процессе конденсации гексафторида урана

При конденсации гексафторида урана равновесное давление его определяется упругостью пара гексафторида урана при температуре конденсации. В этом случае в соотношении 1.5 можно принять, что $P'_{\text{UF}_6} = P^{\circ}_{\text{UF}_6}$,

где $P^{\circ}_{\text{UF}_6}$ - упругость пара гексафторида урана при температуре конденсации. При этом также делается предположение, что гексафторид урана не образует с нитрозильным и нитрильным комплексами твердых растворов.

Результаты расчетов степеней конденсации нитрозилфторида и нитрилфторида приведены в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что в области температур 0-20 °С при конденсации гексафторида урана происходит полная конденсация нитрозилфторид за счет реакции комплексообразования его с гексафторидом урана. Остаточное давление нитрозилфторида мало и в этой области температур лежит в пределах $1,4 \cdot 10^{-5}$ - $2,14 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.

Таблица 3

Зависимость равновесного давления нитрозилфторида и нитрилфторида и степени их конденсации от температуры.

Содержание $\text{NOUF}_7 + \text{NO}_2\text{UF}_7$ в газовой фазе 0,05-1,0 % об.					
Температура, °С	Концентрация NOF и NO_2F в газовой фазе % об.	Равновесное давление, мм.рт.ст.		Степень конденсации, % об.	
		NOF	NO_2F	NOF	NO_2F
0	0,05-1,0	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,027	100	92,9-99,6
10	0,05-1,0	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,075	100	82,9-98,9
20	0,05-1,0	$2,14 \cdot 10^{-4}$	0,212	100	44,7-97,2

При образовании нитрильного комплекса равновесное давление нитрилфторид в газовой фазе будет значительно выше. В интервале температур от 0 до 20 °С оно соответственно составляет 0,027 – 0,212 мм рт.ст. Повышенное равновесное давление определяет несколько пониженные значения степеней конденсации нитрилфторида при десублимации гексафторида урана. Однако расчеты показывают, что в этом случае значительная часть нитрилфторида будет переходить в твердую фазу совместно с гексафторидом урана.

При испарении гексафторида урана из контейнеров может происходить концентрирование этих комплексов в десублимате из-за низкого равновесного давления их по сравнению с упругостью пара гексафторида урана.

Таким образом, изучение поведения примесей азота в процессах фторирования оксидов урана, охлаждения газовой фазы и десублимации гексафторида урана пока-

зывает, что нитрозильные и нитрильные соединения не могут быть с достаточной полнотой выведены из технологической цепочки при производстве гексафторида урана. В этой связи наиболее актуальной является задача очистки сырья и материалов, используемых при производстве гексафторида урана от соединений азота или путем очистки полученного гексафторида урана с помощью каких-либо сорбентов.

Заключение

Термодинамические и равновесные расчеты взаимодействия гексафторида урана с оксифторидами азота при охлаждении газовой фазы, образующаяся при фторировании оксидов урана фтором показали возможность осаждения с конденсирующимся гексафторидом урана оксифторидов азота в виде комплексных солей $\text{NO}_x\text{F} \cdot \text{UF}_6$. В температурном интервале 50-80 °С следует ожидать существенного удаления из газового потока нитрозилфторида в виде комплекса $\text{NOF} \cdot \text{UF}_6$. При более высоких температурах газовой фазы весь нитрозилфторид будет поступать в десублиматор с UF_6 и осаждаться вместе с ним.

Литература

1. *Geichman I.R., Snuth T.A., Ogle R.P.* Hexafluorides of Molybdenum, Tungsten and Uranium. LI Reactions with Nitrilfluoride and Nitrosil Chloride. // *Inorg.Chem.* 1963. № 5. P.1012-1015.
2. *Barlett N., Passmore J., Wells E.J.* // *Chem.Commun.* 1966. P. 213- 216.

УДК 661.48:546.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСИ СЕРЫ В ПРОЦЕССЕ ФТОРИРОВАНИЯ ОКТАОКСИДА ТРИУРАНА ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ

Н.П. Курин, В.А. Красильников, Г.Г. Андреев, Т.И. Гузеева

Томский политехнический университет

В работе приведены результаты изучения механизма взаимодействия примеси серы, содержащейся в октаоксиде триурана, с элементарным фтором. Фторирование соединений серы сопровождается образованием фторидов серы: SO_2F_2 , SF_6 , количество которых в газовой фазе находится в прямой зависимости от концентрации серы в октаоксиде триурана.

Сера, также как фосфор, является одной из строго лимитируемых примесей в гексафториде урана. При разделении изотопов фториды серы будут концентрироваться в легкой фракции, что потребует дополнительной очистки обогащенного продукта. Сера попадает в технологическую систему с исходным урановым сырьем (оксидами и тетрафторидами урана) и техническим фтором. Известно, например, что анодный газ или технический фтор содержит в своем составе до 0,1% об. фторидов серы, которые загрязняются при получении фтороводорода разложением флюорита серной кислотой [1, 2].

В исходном урановом сырье сера содержится в сульфатной форме. Фторирование уранового сырья с примесью серы техническим фтором приводит к появлению в газовой фазе фторидов серы: SO_2F_2 , SOF_4 , SF_6 [3]. В литературе отсутствуют количественные данные выхода соответствующих фторидов – примесей при фторировании уранового сырья, что не позволяет однозначно оценить механизм загрязнения гексафторида урана при его конденсации, и промежуточного продукта на стадии улавливания фторсодержащих компонентов из сбросных газов.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения поведения примеси серы при фторировании октаоксида триурана. Термодинамический анализ возмож-