

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-

ных реакций, протекающих при фторировании оксидов урана, содержащих серу, элементным фтором показал, что в газовой фазе, помимо продуктов фторирования оксидов урана (UF_6), будут содержаться остатки фтора, кислорода, фтористый сульфур и гексафторид серы.

Полученные результаты и их обсуждение

Исследование поведения примеси серы при фторировании октаоксида триурана фтором проводилось на установке, состоящей из следующих узлов:

- узел подачи и очистки фтора, состоящий из среднетемпературного электролизера, блока питания, системы газовых коммуникаций и низкотемпературного конденсатора;
- узел подготовки и дозирования твердой исходной соли (U_3O_8) с известным содержанием серы;
- узел фторирования и конденсации образовавшихся продуктов реакции, состоящий из вертикального аппарата фторирования с регулируемым электрическим обогревом;
- системы отбора проб на масс-, ИК-спектрометрический анализ.

Фтор перед подачей в реактор очищали от примесей сорбционными, термическими способами и низкотемпературной конденсацией при ($-170\text{ }^\circ\text{C}$, 103 К). После очистки фтор имел следующий состав: F_2 - от 98,5 до 99,0 % об., HF - от 0,2 до 0,4 % об., O_2 - от 0,2 до 0,22 % об., N_2 - от 0,2 до 0,31 % об., и $\sum C_n F_m$ - от 0,02 до 0,05 % об.

Образцы октаоксида триурана, используемые для фторирования с известным содержанием серы, готовились добавлением в уранилнитрат сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ с последующей прокалкой при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух часов. В этих условиях, вследствие высокой термической устойчивости, сульфат уранила остается без изменения.

Содержание серы, таким образом, довели 0,01; 0,1; 0,3; 0,6; 1,0 % масс. Анализ исходных оксидов урана на содержание серы производили химическим методом. Образцы октаоксида триурана с известным содержанием серы фторировали при определенной температуре в течение времени, достаточном для проведения от 8 до 10 параллельных определений состава газовой фазы, методами ИК и масс-спектрометрии.

Масс-спектрометрический анализ газовой фазы производили на масс-спектрометрах МХ1302 и МХ7304 в диапазоне массовых чисел 14-200 m/e через каждые 15-20 минут. ИК-спектральные анализы проводили на двухлучевых ИК-спектрометрах ИКС-14 и ИКС-22 с применением вакуумных или проточных газовых кювет в диапазоне частот от 340 до 3600 см^{-1} . Длина газовых кювет – 12,5 см. Полученные данные масс- и ИК-спектрометрических измерений состава газовой фазы обрабатывались по методике, приведенной в [4, 5]. Идентификацию и количественную оценку содержания фторидов серы в реакционном газе проводили по массам: SO_2F_2 ($m/e=83$); SF_6 ($m/e=127$).

Фторирование образцов октаоксида триурана, содержащих известное количество серы, сопровождается выделением в газовую фазу фтористого сульфурила (SO_2F_2), содержание которого в газе прямо пропорционально зависит от исходной концентрации серы в оксидах и температуры фторирования.

Результаты количественных расчетов концентрации SO_2F_2 в газовой фазе по данным масс-спектрометрии приведены в табл. 1 и на рис. 1. В соответствии с последними, с повышением температуры концентрация фтористого сульфурила в газе уменьшается, что связано с реакцией фторирования SO_2F_2 элементарным фтором до гексафторида серы.

Расчет выходов фтористого сульфурила, результаты которого представлены в табл. 2 и на рис. 2, производился, исходя из уравнений (1) и (2) материального баланса реакций:



Таблица 1

Зависимость содержания SO_2F_2 в газовой фазе от температуры фторирования и исходного содержания серы в оксидах

Температура фторирования, °С	Содержание SO_2F_2 в газовой фазе, % об.				
	Содержание серы в оксидах, % масс.				
	0,01	0,1	0,3	0,6	1,0
400	0,01	0,30	0,96	1,76	3,04
450	0,029	0,26	0,78	1,60	3,01
500	0,025	0,24	0,76	1,53	2,92
550	0,019	0,20	0,72	1,45	2,83
600	0,016	0,18	0,70	1,42	2,83



с учетом 10%ного избытка фтора. Концентрацию SO_2F_2 по материальному балансу в расчете на 100 кг оксидов C_m в % можно вычислить по уравнению:

$$C_m = \frac{3,13C_s}{1,063 + 0,042 \cdot C_s} \quad (3)$$

где C_s - концентрация серы в оксидах, % масс.

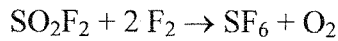
Выход фтористого сульфурила зависит от исходного содержания серы в оксидах, где он достигает 100 % при 1,0 % масс. концентрации серы. С повышением температуры выход SO_2F_2 уменьшается при постоянной концентрации серы в оксидах. Последнее обстоятельство связано с более глубоким фторированием фтористого

Таблица 2

Выход SO_2F_2 в газовую фазу в зависимости от температуры фторирования и исходного содержания серы в оксидах урана

Температура фторирования, °С	Выход SO_2F_2 в газовую фазу, % об.				
	Содержание серы в оксидах, % масс.				
	0,01	0,1	0,3	0,6	1,0
400	95,4	100	100	100	100
450	84,3	93	93,5	97	100
500	75,7	86	91	93,5	100
550	63,1	71,5	86	88	98,5
600	53,0	68	84	86	98,5

сульфурила до гексафторида серы по реакции (4):



(4)

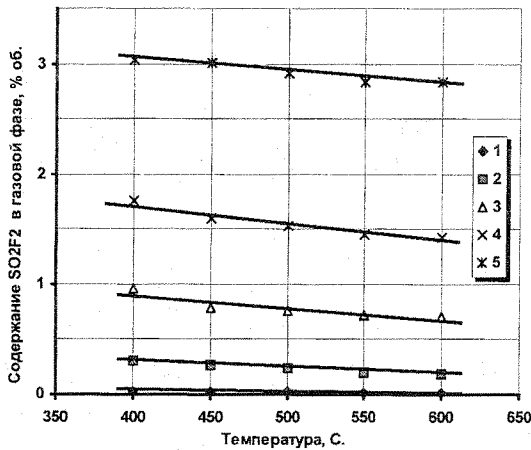


Рис. 1. Влияние температуры и исходной концентрации серы в оксидах на содержание SO_2F_2 в газовой фазе процесса фторирования

Исходные содержания серы в оксидах:
 1 – 0,01 % масс.; 2 – 0,1 % масс.; 3 – 0,3 % масс.;
 4 – 0,6 % масс.; 5 – 1,0 % масс

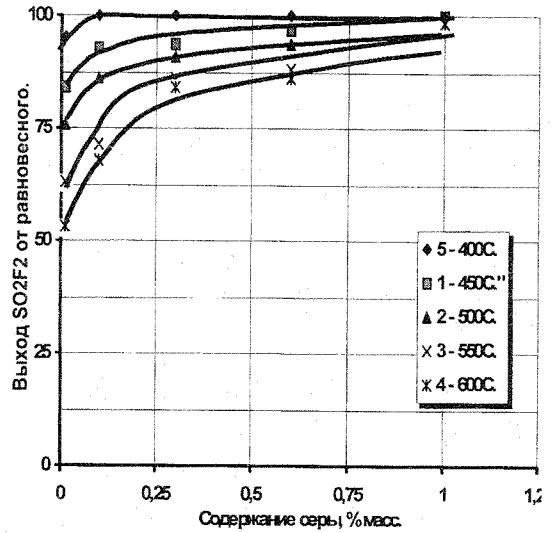


Рис. 2. Выход фтористого сульфурита от исходного содержания серы в оксидах и температуры

Количество гексафторида серы в газе возрастает при всех исходных содержаниях серы в оксидах с повышением температуры фторирования и достигает максимального значения 0,13 % при температуре 600 °С и исходном содержании серы в оксидах 1,0 % масс. Средние значения количественных определений содержания SF_6 в газе методами ИК- и масс-спектрометрии приведены в табл. 3 и на рис. 3.

Таблица 3

Влияние температуры фторирования и исходного содержания серы в оксидах на концентрацию SF_6 в реакционном газе

Температура фторирования, °С	Содержание SF_6 в газовой фазе, % об.				
	Содержание серы в оксидах, % масс.				
	0,01	0,1	0,3	0,6	1,0
400	0,002	0,008	0,01	0,03	0,07
450	0,003	0,009	0,016	0,04	0,085
500	0,005	0,010	0,020	0,05	0,11
550	0,006	0,015	0,027	0,06	0,12
600	0,007	0,021	0,030	0,07	0,13

Таким образом, фторирование серы, содержащейся в исходных оксидах урана в виде сульфат иона, элементарным фтором сопровождается образованием преимущественно фтористого сульфурита. Гексафторид серы является продуктом более глубокого фторирования SO_2F_2 , протекающего при повышенных температурах. Взаимодействия образующихся фторидов серы с соединениями урана (гексафторидом урана) и с материалами поверхности аппаратуры не наблюдается в интервале температур до 600 °С. Анализ твердых отложений, образующихся на поверхности аппаратов и трубопроводов на содержание серы дал отрицательный результат. Сера была обнаружена в гексафториде урана, который конденсировали при температуре твердого ацетона (–95 °С). При этой температуре происходила совместная конденсация фторидов серы и UF_6 . Нагрев конденсата до 0 °С и вакуумная сдвухка привели к почти полному удалению фторидов серы из гексафторида урана. Химический анализ на

содержание серы в конденсате после проведения предыдущей операции указал на следовые количества серы.

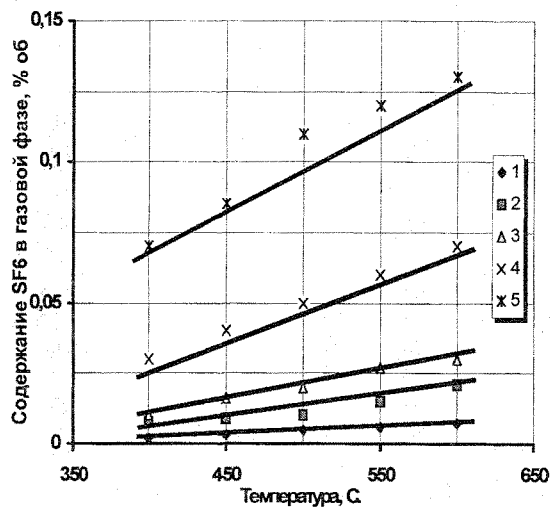


Рис. 3. Зависимость содержания SF₆ от температуры фторирования и исходной концентрации серы в оксидах
1 – 0,01 % масс; 2 – 0,1 % масс; 3 – 0,3 % масс;
4 – 0,6 % масс; 5 – 1,0 % масс

Литература

1. Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин У.Д. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. – М.: Атомиздат, 1961. 348с.
2. Гагаринский Ю.В., Хритин Л.А. Тетрафторид урана. – М.: Атомиздат, 1966. С.168.
3. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956.168с.
4. Кросс А. Введение в практическую ИК-спектроскопию. – М.: Изд-во ин. литературы, 1961. 172с.
5. Прикладная масс-спектрометрия. // Доклады на конференции по масс-спектрометрии института нефти. – Лондон: 1953. 254с.