

Исследование системы UF_4-CaF_2

Н. П. НЕКРАСОВА, Е. Н. ОБЛОМЕЕВ, В. Н. ГОЛОВАНОВА, А. В. БЕЗНОСИГОВА

УДК 661.879.36:621.039.59

Представлены результаты изучения системы UF_4-CaF_2 с применением термографического, рентгенографического и химического анализов, на основании которых построена диаграмма плавкости UF_4-CaF_2 .

Тетрафторид урана образует с фтористым кальцием твердые растворы с предельной растворимостью первого 42%. Увеличение содержания тетрафторида урана в твердом растворе связано с увеличением периода кристаллической решетки от $a = 5,45 \text{ \AA}$ до $a = 5,56 \text{ \AA}$.

Система содержит одно химическое соединение $CaUF_6$, которое имеет гексагональную кристаллическую решетку с периодами $a = 3,997 \text{ \AA}$ и $c = 7,103 \text{ \AA}$ и плавится при температуре 1008°C . Соединение $CaUF_6$ относится к дифракционному классу $D_{6h} = 6/mmm$; его элементарная ячейка с объемом $V = 98,27 \text{ \AA}^3$ содержит одну формульную единицу, рентгенографическая плотность $6,62 \text{ г/см}^3$.

Система UF_4-CaF_2 представляет интерес для исследователей и технологов, работающих в области металлургии редких и радиоактивных элементов, однако она до настоящего времени оставалась неизученной. Есть отдельные сведения о синтезировании $CaUF_6$ из водного раствора азотнокислого уранила [1] и наличии некоторой растворимости тетрафторида урана во фтористом кальции [2]. Можно предположить наличие известной аналогии между изучаемой и уже исследованной системами UF_4-BaF_2 [3].

Физико-химические свойства исходных компонентов системы UF_4-CaF_2 изучены достаточно подробно [4-9].

Настоящая работа посвящена термографическому и рентгенографическому исследованию диаграмм плавкости системы UF_4-CaF_2 .

Экспериментальная часть

Для исследования диаграммы плавкости системы UF_4-CaF_2 были использованы следующие соли:

1. Прокаленный при 1300°C фтористый кальций марки «ч» (ГОСТ 7162-54), содержащий примеси: $SO_4 \leq 0,15\%$; $Fe \leq 0,025\%$; $Pb \leq < 0,015\%$; $Cl \leq 0,02\%$; $Si \leq 0,04\%$.

2. Тетрафторид урана, полученный методом высокотемпературного гидрофторирования и содержащий 99,72% UF_4 ; 0,23% UO_2 и 0,05% UO_2F_2 . Указанное количество UO_2F_2 в тетрафториде урана не могло существенно влиять на температуру плавления соли, так как уранилфторид при нагреве разлагается на UF_4 ,

UO_2 и улетучивающийся UF_6 [10]. Влияние на температуру плавления тетрафторида урана содержащегося в нем количества UO_2 незначительно и не выходит за пределы точности опытов [5].

Систему UF_4-CaF_2 исследовали дифференциально-термическим и рентгенографическим методами. Состав сплавов контролировали химическим анализом на общее содержание урана, двуокись урана и кальций: $U_{\text{общ}}$ определяли весовым методом при растворении навески сплава в смеси азотной, соляной и борной кислот с последующим осаждением перекисью водорода и прокалкой осадка; UO_2F_2 (контролировавшийся только в исходной соли) выщелачивали из отдельной навески раствором, содержащим $NaCl$ и HF , с последующим фотометрическим определением с реагентом арсеназо-1; UO_2 определяли в остатке, образовавшемся после извлечения уранилфторида и выщелачивания тетрафторида урана 10%-ным солянокислым раствором $AlCl_3$; U^{4+} находили по разности $U_{\text{общ}}$ и U , связанного в двуокись; кальций — осаждением из раствора оксалата кальция в присутствии солянокислого гидроксиламина. Полученный осадок растворяли в разбавленной серной кислоте; освободившуюся щавелевую кислоту титровали раствором перманганата калия и пересчитывали на эквивалентное количество кальция.

По найденным данным в сплавах UF_4-CaF_2 рассчитывали процентное содержание CaF_2 , UF_4 и UO_2 . Тигли для сплавления смесей были изготовлены из графита марки АРВ. Содержание углерода в сплавленных образцах не превышало 0,03%. Кривые нагрева и охлаждения сплавов записаны на электронном самопишущем потенциометре ЭПП-09, реконструированном для одновременной записи показателей прямой и дифференциальной термопар. Точность определения температур $\pm 10^\circ \text{C}$.

Сплавление и термографирование сплавов осуществлялось в высоковакуумной колбовой печи, приспособленной также для проведения опытов при атмосферном давлении газа.

Тщательно перемешанные навески исходных компонентов постепенно нагревали до 800°C при непрерывной откачке, причем остаточное давление в печи не превышало $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ После выдержки в течение 30 мин печь охлаж-

Результаты термографического и рентгенографического исследования системы UF₄ — CaF₂

Таблица 1

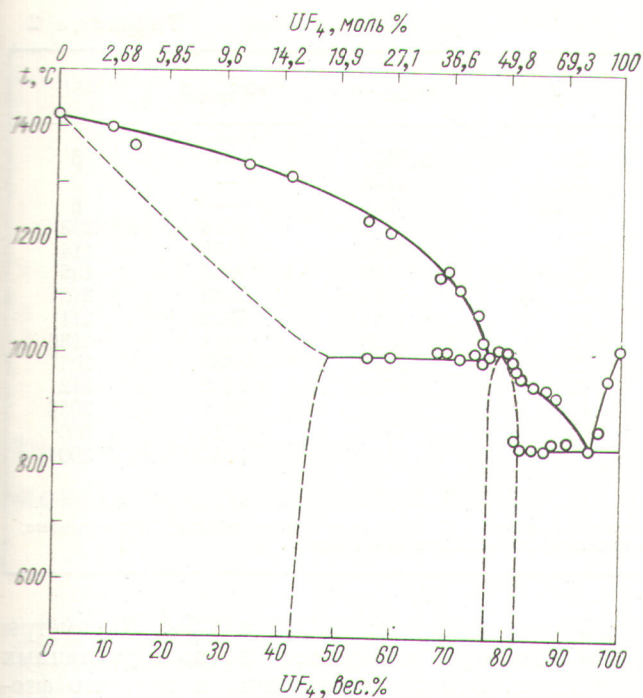
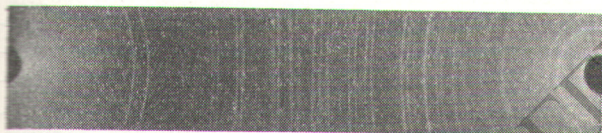
Химический анализ сплавов				Термографический анализ		Рентгенографический анализ					
вес. %			мол. % UF ₄	температура ликвидуса, °С	температура солидуса, °С	фазовый состав	тип кристаллической решетки	параметры решетки, Å			
UF ₄	CaF ₂	UO ₂									
0,00	100,00	—	0	1420	—	CaF ₂	Гранецентрированная кубическая	a = 5,45			
10,00	89,80	0,2	2,68	1396	—			a = 5,48			
14,02	85,81	0,17	3,90	1364	—			—			
34,05	65,75	0,2	11,36	1329	—			a = 5,54			
40,12	59,86	0,2	14,31	1312	—			a = 5,55			
55,12	44,78	0,1	23,40	1242	996	CaF ₂	Гранецентрированная кубическая	a = 5,56			
59,20	40,79	0,1	26,47	1220	997						
68,22	31,40	0,13	34,77	1142	1000						
69,20	30,70	0,05	35,81	1147	1000						
71,63	28,11	0,12	37,40	1117	997						
74,40	25,40	0,06	41,90	1078	1000						
75,68	24,37	0,11	43,60	1025	993				CaUF ₆	Гексагональная	
76,37	24,60	0,08	44,30	1012	—						
76,67	23,24	0,1	44,96	997	—						
				(эвтектика)							
77,50	22,30	0,05	45,60	1000	—	CaUF ₆	Гексагональная	Область гомогенности			
78,44	20,89	0,24	47,30	1007	—						
78,85	21,08	0,05	48,05	1005	—						
79,8	20,24	0,05	49,51	1008	—	CaUF ₆ (чистое химическое соединение)	Гексагональная	a = 3,997 c = 7,103			
				(максимум)							
80,67	18,60	0,06	50,90	991	—	CaUF ₆	Гексагональная	Область гомогенности			
80,99	19,03	0,11	51,40	978	—						
81,56	19,62	0,11	52,25	976	848						
84,20	15,60	0,08	57,00	965	840						
84,51	15,03	0,02	57,51	948	838						
86,48	14,41	0,08	61,25	940	837						
87,58	14,08	0,05	63,60	931	845						
90,72	10,24	0,09	70,68	845	—	CaUF ₆	Гексагональная	a = 3,99 c = 7,10			
94,48	6,01	0,34	80,70	838	—						
95,68	3,34	0,38	84,60	870	—	UF ₄	Моноклинная	—			
97,93	2,42	0,3	91,92	960	—						
98,7	1,1	0,2	95,05	980	—						
99,7	0	0,3	100,0	1005	910	UF ₄	Моноклинная	—			
					(полиморфное превращение)						

дали, заполняли очищенным аргоном до атмосферного давления и проводили сплавление и термографирование образцов. Скорость нагрева и охлаждения при снятии термограмм составляла 4,2° С/мин.

В табл. 1 приведены результаты термографических и рентгенографических исследований

сплавов различных смесей UF₄ — CaF₂, а также данные химического анализа.

Построенная диаграмма плавкости представлена на рис. 1, а на рис. 2, 3 показаны дебаеграмма и лауэграмма монокристалла полученного соединения CaUF₆. В табл. 2 дан расчет рентгенограммы.

Р и с. 1 Диаграмма плавкости системы $UF_4 - CaF_2$.Р и с. 2. Дебаеграмма $CaUF_6$ (излучение хрома).

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных данных, добавление к фтористому кальцию до 76,7% тетрафторида урана вызывает постепенное понижение температуры начала кристаллизации сплавов.

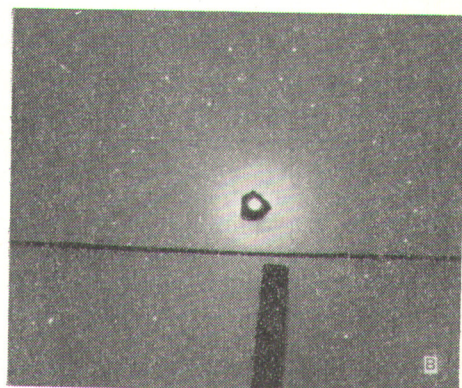
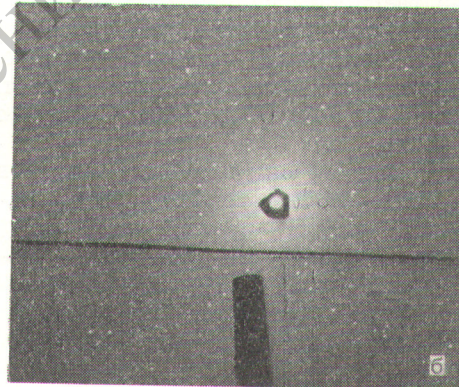
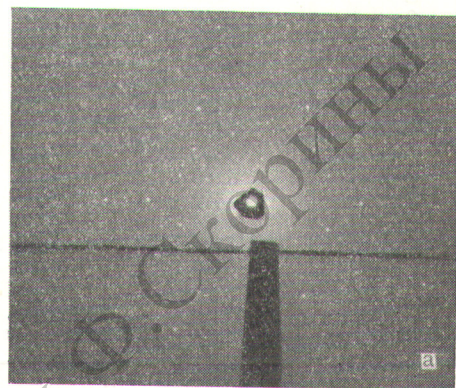
Предельная растворимость тетрафторида урана во фтористом кальции, определявшаяся экстраполяцией, составляет 42%. В этом интервале сплавы имеют структуру гранецентрированной кубической решетки CaF_2 , параметры которой по мере увеличения содержания тетрафторида урана меняются от 5,45 до 5,56 Å.

При содержании в сплавах от 42 до 76,7% тетрафторида урана термографический и рентгенографический анализы обнаруживают присутствие двух фаз.

Сплав, содержащий 76,7% UF_4 и 23,3% CaF_2 , соответствует эвтектической точке с температурой плавления $997^\circ C$. При дальнейшем обо-

гащении сплавов тетрафторидом урана линия ликвидуса повышается и достигает максимума при $1008^\circ C$, соответствующего химическому соединению $CaUF_6$ (80% $UF_4 + 20\% CaF_2$).

Сдвиг линий на рентгенограммах сплавов, содержащих 77,5—81% тетрафторида урана,

Р и с. 3. Лауэграммы $CaUF_6$ (излучение молибдена):

a — ось симметрии шестого порядка; *б*, *в* — оси симметрии второго порядка, расположенные в плоскости, перпендикулярной оси шестого порядка, под углом 30° друг к другу.

Расчет рентгенограммы CaUF₆

J	sin ² _{эксп} ϕ	sin ² _{теор} ϕ	hkl	J	sin ² _{эксп} ϕ	sin ² _{теор} ϕ	hkl
Сл	0,1045	0,1040	002	Сл	0,5575	—	β
Сл	1127	—	β	О.сл	6156	—	β
С	1369	1354	101	О.сл	6269	—	β
Сл	2148	2134	102	С	6726	6718	203
Сл	2756	—	β	С	7474	7474	114
Сл	2868	—	β	Ср	7590	7594	105
Ср	3303	3284	110	Сл	7679	7662	210
С	3454	3434	103	С	7936	7922	211
О.сл	3627	—	β	Сл	8298	8281	213β
О.сл	3855	—	β	Сл	8527	8538	204
О.сл	4163	4160	004	Сл	8702	8702	212
Ср	4340	4324	112	Сл	9010	9001	205β
Ср	4634	4638	201	Сл	9305	9324	006
Сл	5264	5254	104	Ср	9846	9846	300
Сл	5430	5418	202				

Примечание. J — интенсивность линий, оцененная визуально; С — сильные; Ср — средние; Сл — слабые; О.сл — очень слабые; ϕ — брэгговский угол отражения; hkl — индексы отражающих плоскостей.

подтверждает существование области гомогенности полученного химического соединения.

На диаграмме плавкости наблюдается вторая эвтектическая точка, соответствующая составу 94,5% UF₄, 5,5% CaF₂ и температуре 843°С.

Рентгенофазный анализ сплавов, содержащих 81—98% тетрафторида урана, показывает

наличие двух фаз: CaUF₆ и UF₄. Параметры последнего не изменяются во всех указанных сплавах. Это свидетельствует о том, что фтористый кальций практически не растворяется в тетрафториде урана.

В связи с большими расхождениями в результатах определения температуры плавления тетрафторида урана, полученных разными авторами [4—6], представляет интерес полная термограмма чистого тетрафторида урана (рис. 4), где на кривой нагревания фиксируется модификационное превращение при 910°С. На кривой охлаждения эффект кристаллизации сливается с эффектом полиморфного превращения из-за склонности тетрафторида урана к переохлаждению. Найденная средняя температура плавления тетрафторида урана 1005°С.

Для исследования структуры химического соединения CaUF₆ был выращен монокристалл. Его лауэграммы показали наличие одной оси симметрии шестого порядка и двух осей симметрии второго порядка. Следовательно, монокристалл CaUF₆ относится к дифракционному классу D_{6h} = 6/mmm. Он имеет гексагональную кристаллическую решетку с периодами

$$a = 3,997 \pm 0,001 \text{ \AA} \text{ и } c = 7\ 103 \pm 0,001 \text{ \AA}.$$

Плотность CaUF₆, определенная рентгеновским методом, составляет 6,62 г/см³, что хорошо согласуется с пикнометрическим определением (6,59 г/см³). Его элементарная ячейка с объемом

V = 98,27 Å³ содержит одну формульную единицу.

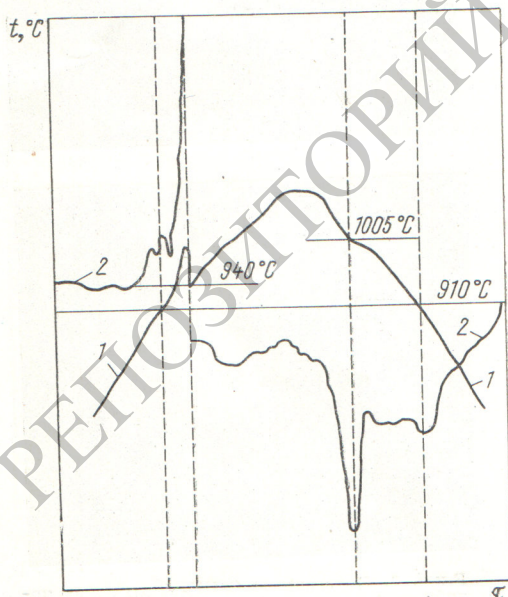


Рис. 4. Термограмма тетрафторида урана: 1 — запись прямой термопары; 2 — запись дифференциальной термопары.

В заключение авторы выражают благодарность Л. Е. Ниловой за разработку методики химического анализа применительно к исследуемым сплавам.

Поступила в Редакцию 18/VI 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Tolley. Патент США 2880059 (1959). Цит. по РЖХ, 43286 (1960).
2. Chem. Abstrs, 12, 8281 (1956).
3. R. W. M. D'ube, S. Ferguson. J. Chem. Soc., No. 11, 3401 (1959).

4. М. М. Попов, Ф. А. Костылев, Н. В. Зубова. «Ж. неорг. хим.», 4, 1708 (1959).
5. Л. А. Хрипин, Ю. В. Гагаринский, Л. Я. Лукьянова. «Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. химич. наук», № 3, 14 (1965).
6. S. Langer, F. Blankenship. J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 26 (1960).
7. W. Lachausen. Acta crystallogr., 2, 388 (1949).
8. E. Levin, C. Robbins, H. McMurdie. Phase Diagrams for Ceramists. The American Ceramic Society, Inc., 1964.
9. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ. М.—Л., Гостехтеориздат, 1950.
10. Дж. Кац, Е. Рабинович. Химия урана. М., Изд-во иностр. лит., 1954.

Разделение изотопов бора с использованием изотопного обмена между BF_3 и комплексом BF_3 с фенолом

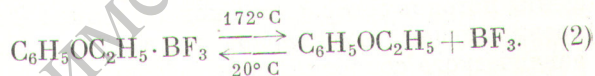
С. Г. КАТАЛЬНИКОВ, Р. М. ПАРАМОНОВ, В. С. НЕДЗВЕЦКИЙ

УДК 621.039.32:621.039.322.3:546.27

Изучена термическая диссоциация комплекса BF_3 с фенолом в области температур 172—182° С. Показано, что при концентрациях воды не более 0,01—0,02% полнота термической диссоциации достаточна для получения высококонцентрированного B^{10} . Изучено влияние на термическую диссоциацию комплекса добавок фенола, также образующего комплекс с BF_3 .

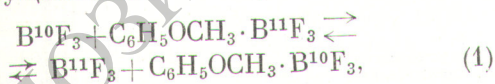
На лабораторной колонке высотой 0,94 м и диаметром 16 мм проведены опыты по разделению изотопов бора. По величине степени разделения в стационарном состоянии рассчитаны величины ВЭТТ для 15, 25 и 35° С. Результаты опытов на лабораторной колонке подтвердили данные по термической диссоциации, полученные на модельной установке.

Обращение потоков в колоннах химического изотопного обмена осуществляется относительно просто за счет термической диссоциации комплекса по реакции



Реакция обратима и позволяет многократно использовать эфир в процессе разделения, сводя основные затраты на процесс разделения к затратам тепла на диссоциацию комплекса. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению применения системы $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{BF}_3 - \text{BF}_3$ для разделения изотопов бора в колонне изотопного обмена.

Существующие промышленные методы разделения изотопов бора характеризуются сравнительно низкими величинами коэффициентов разделения α . Так, при химобменной ректификации комплекса BF_3 с диметиловым эфиром [1] $\alpha^{100} = 1,016$, а в ходе ректификации жидкого BF_3 $\alpha = 1,008$ [2]. Химический изотопный обмен, осуществляемый по реакции типа



между газообразным BF_3 и жидкими комплексами BF_3 с некоторыми эфирами [(C_2H_5)₂S, (C_2H_5)₂S, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9$ и др.] характеризуется значительно большими коэффициентами разделения. Для системы $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \cdot \text{BF}_3 - \text{BF}_3$ $\alpha^{25} = 1,035$ [3], а в случае использования комплекса BF_3 с фенолом $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{BF}_3$ $\alpha^{25} = 1,042$ [4]. Применение этих эфиров торжествует в настоящее время недостаточной изученностью химических свойств комплексов.

Термическая диссоциация комплекса $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{BF}_3$

Все установки по разделению изотопов бор-химическими методами работают с обращением потоков на обоих концах каскада (рис. 1). При обращении потоков на верхнем — бедном B^{10} — конце каскада происходит поглощение BF_3 фенолом. Оно протекает в насадочных абсорберах количественно при условии полного отвода теплоты реакции. Неполнота поглощения BF_3 скажется лишь на величине потока комплекса.

Более важным для работы колонны по разделению изотопов является обращение потоков на нижнем — богатом B^{10} — конце колонны в десорбере. Оно совершается по прямой реакции (2). Степень термической диссоциации комплекса, характеризующаяся количеством