

Обоснованный выбор той или иной схемы разделения (или сочетание некоторых элементов различных схем) требует технико-экономического расчета с учетом особенностей перерабатываемого топлива и возможностей автоматического регулирования.

Поступила в Редакцию 6/VIII 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В. Б. и др. IV Женевская конф., 1971, докл. № 435.
2. Патент США № 3714324 (опубл. 30/I 1973).
3. Розен А. М., Зельвенский М. Я. См. настоящий выпуск, с. 91.
4. Ortega J., Rusheed A. «Anales de Quimica», 1973, v. 69, № 1, p. 117.

УДК 541.12.035.4

Исследование равновесия жидкость — пар в системах с разбавленными растворами фторидов металлов в гексафториде урана

ПРУСАКОВ В. Н., ЕЖОВ В. К., ЕФРЕМОВ Е. А.

Исследования распределения вещества между паровой и жидкой фазами раствора показали, что поведение растворенного вещества при сильном разбавлении описывается законом Генри [1, 2]. Однако высказывались предположения [3, 4] о существовании неравновесного состояния разбавленного раствора; предложены методы расчета коэффициентов термодинамической активности.

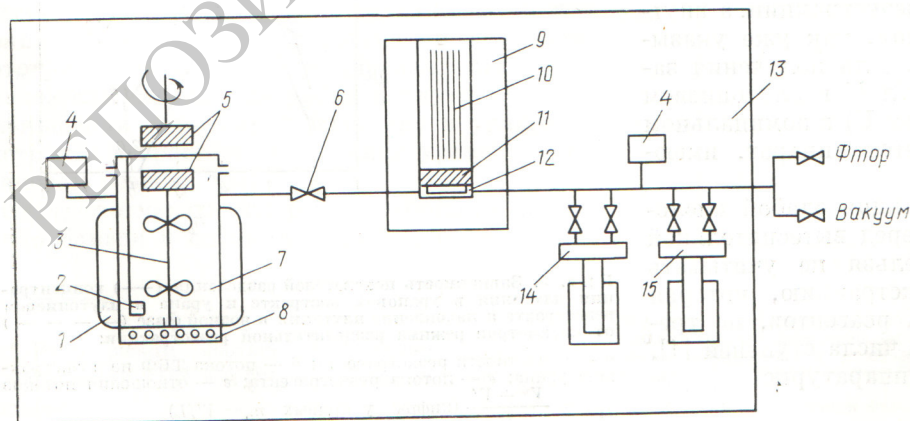
Поэтому было предпринято экспериментальное изучение равновесия жидкость — пар в системах с разбавленными растворами гексафторидов теллура, молибдена, вольфрама и пентафторидов ванадия, сурьмы и тантала в гексафториде урана. Полученные результаты сопоставлены с расчетными данными.

Гексафторид урана, применявшийся в экспериментах, подвергался ректификационной очистке. Чистота конечного продукта контро-

лировалась масс-спектрометрически. Радиоактивные фториды $^{123+125}\text{TeF}_6$, $^{99}\text{MoF}_6$, $^{124}\text{SbF}_5$, $^{185}\text{WF}_6$ и $^{182}\text{TaF}_5$ были получены фторированием соответствующих особо чистых металлов, предварительно активированных тепловыми нейтронами. Пентафторид ванадия, меченный радиоактивным изотопом ^{48}V , готовился фторированием металлического ванадия, полученного после упаривания радиоактивного азотнокислого раствора ванадия с последующей прокалкой и восстановлением водородом образовавшегося осадка.

Фтор предварительно очищался от фтористого водорода сорбцией последнего на гранулах фтористого натрия при температуре -195°C .

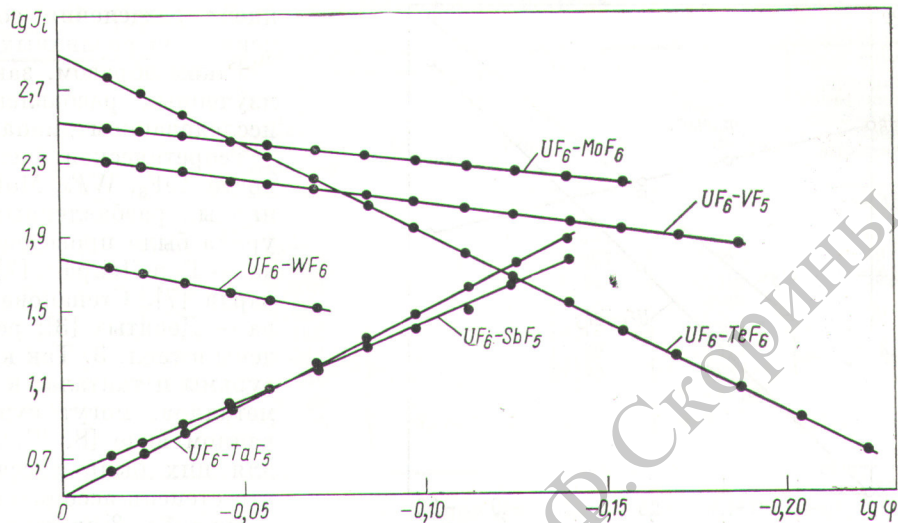
Кусочки радиоактивного металла массой 0,01—0,02 г фторировали непосредственно в кубе на лодочке (рис. 1). Вся установка, пред-



Р и с. 1. Принципиальная схема установки:

- 1 — рубашка; 2 — лодочка; 3 — мешалка; 4 — манометр; 5 — магниты; 6 — дроссельный вентиль; 7 — куб; 8 — электропечь; 9 — свинцовый домик; 10 — ФЭУ-13; 11 — кристалл; 12 — проточная кювета; 13 — воздушный термостат; 14 — ампула; 15 — ловушка

Р и с. 2. Билогарифмическая зависимость интенсивности счета импульсов от степени перегонки для систем $UF_6 - MF_6$ и $UF_6 - MF_5$



варительно пассивировалась фтором и термостатировалась при 75 °С. Лодочка нагревалась до 400 °С. После фторирования навески металла куб охлаждался жидким азотом, и в нем конденсировался гексафторид урана из ампулы. Исходный состав смеси рассчитывался по изменению массы металла и ампулы.

Дифференциальная перегонка полученного раствора фторидов проводилась при давлении 1520 ± 10 мм рт. ст. и температуре $74,0 \pm 0,4$ °С. Для этого включалась магнитная мешалка куба. Пары раствора через проточную кювету и дроссельный вентиль поступали в ловушку с температурой +5 °С. Радиоактивность паров регистрировалась фотоэлектронным умножителем с непрерывной записью сигнала на самописце КСП-4. Термостатирование раствора осуществлялось с помощью водяного термостата. Предварительно откалиброванный дроссельный вентиль обеспечивал постоянную скорость перегонки при постоянном перепаде давления.

Максимальная степень сжатия раствора в кубе составляла 30. После перегонки раствор вновь перегоняли в куб, и опыт повторялся.

Предварительно были исследованы условия равновесности перегонки раствора TeF_6 в UF_6 . Как установлено, равновесность процесса сохранялась при скоростях вращения мешалки 100—200 об/мин и скорости отбора

паровой фазы, равной 1—3 г/(см²·мин).

Экспериментальные данные по перегонке бинарных растворов были обработаны по уравнению

$$\lg I_i = (\alpha - 1) \lg \frac{G_0 - G_i}{G_0} + \lg I_0,$$

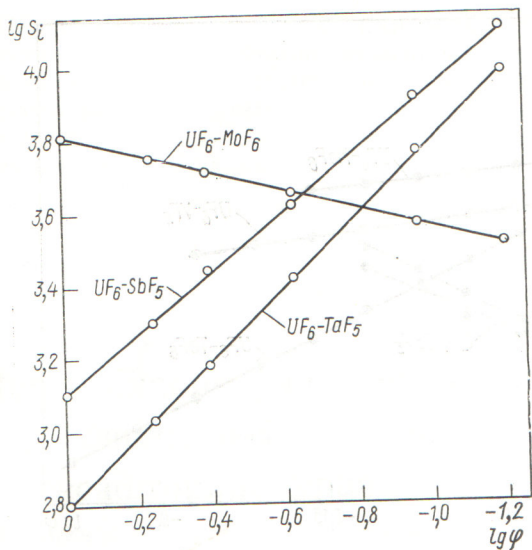
где I_0, I_i — скорость счета импульсов от радиометки в отгоняемых парах в начале и во время опыта соответственно; G_0 — начальное количество раствора, г; G_i — количество отогнанного дистиллята, г; α — коэффициент разделения.

Уравнение представляет собой модифицированное интегральное уравнение Рэля для простой перегонки [5] применительно к радиометрическому методу контроля за изменением содержания компонента в отгоняемых парах (рис. 2).

Коэффициенты разделения бинарных систем на основе UF_6 при температуре 74 °С

Таблица 1

Разбавленный раствор	Коэффициент разделения		Коэффициент активности растворенного вещества	Исследованная область концентраций, мас. %
	экспериментальный	идеальный		
TeF_6 в UF_6	$10,66 \pm 0,05$	11,73	0,91	$1 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-5}$
WF_6 в UF_6	$1,39 \pm 0,01$	2,86	0,49	$2 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-2}$
MoF_6 в UF_6	$1,22 \pm 0,01$	1,73	0,70	$1,8 \cdot 10^{-1} - 9 \cdot 10^{-2}$
VF_5 в UF_6	$1,28 \pm 0,01$	1,86	0,69	$7 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}$
SbF_5 в UF_6	$6,53 \pm 0,05$	26,5	4,06	$1,5 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-4}$
TaF_5 в UF_6	217 ± 1	661	3,04	$3,3 \cdot 10^{-2} - 9 \cdot 10^{-4}$



Р и с. 3. Билогарифмическая зависимость площади под γ-спектром от степени перегонки

Полученные значения коэффициентов разделения приведены в табл. 1. Там же даны коэффициенты активности растворенного вещества γ₂, рассчитанные из уравнений

$$\alpha = \frac{P_2^0}{P_1^0} \gamma_2 \text{ для легколетучей примеси}$$

и

$$\alpha^* = \frac{P_1^0}{P_2^0} \frac{1}{\gamma_2} \text{ для труднолетучей примеси,}$$

где P₁⁰ и P₂⁰ — давление насыщенного пара растворителя и растворенного вещества соответственно.

При перегонке многокомпонентного раствора MoF₆—SbF₅—TaF₅ в UF₆ сигнал с ФЭУ-13 подавался на анализатор импульсов АИ-256 для снятия γ-спектров отгоняемых паров. Известно [6], что при γ-спектральном методе анализа радиоизотопов суммарная интенсивность счета импульсов по всем каналам анализатора от одного изотопа ΣI_i пропорциональна суммарной площади под пиками всех энергий S_i; обработка экспериментальных данных (рис. 3) производилась по уравнению

$$\lg S_i = (\alpha - 1) \lg \frac{G_0 - G_i}{G_0} + \lg S_0.$$

Полученные значения коэффициентов разделения даны в табл. 2.

Наблюдается прямолинейная зависимость логарифма интенсивности счета от логарифма степени перегонки (см. рис. 2), т. е. коэффи-

циент разделения сохраняет постоянное значение при различных концентрациях раствора.

Таким образом, закон Генри справедлив для изученных разбавленных растворов во всем исследованном диапазоне концентраций.

Теоретическая оценка коэффициентов активности TeF₆, WF₆, MoF₆, VF₅, SbF₅ и TaF₅ в бинарных разбавленных растворах гексафторида урана была проведена по методам Гильдебранда — Ван-Лаара [7], Гильдебранда — Скетчарда [7], Степанова — Девярых [4] и Власова — Девярых [3]; результаты расчетов приведены в табл. 3. Так как пентафториды ванадия, сурьмы и тантала, в отличие от гексафторидов металлов, могут существовать в полимеризованном виде [8, 9], коэффициенты активности для них были рассчитаны в предположении, что степень ассоциации составляет 1 и 4.

Из табл. 3 следует, что только в случае раствора пентафторида ванадия в гексафториде урана экспериментальное значение коэффициента активности [4] близко к его расчетной величине (степень ассоциации 1).

В других случаях расчетные коэффициенты активности не совпадают с экспериментальными. Следует отметить, что поведение разбавленных растворов пентафторидов металлов в гексафториде урана лучше описывается при допущении существования их в виде мономерных молекул. Диссоциация соединений при большом разбавлении не является неожиданной, однако требуются дополнительные опытные данные для подтверждения того, что в разбавленных растворах преобладающей формой существования молекул пентафторидов металлов является мономер.

Разбавленный раствор пентафторида сурьмы в гексафториде урана (как и в области средних концентраций) лучше описывается теорией регулярных растворов Гильдебранда — Скетчарда [10].

Коэффициенты разделения фторидов металлов в многокомпонентной системе UF₆—MoF₆—SbF₅—TaF₅ при температуре 74° С Таблица 2

Система	Растворенное вещество	Коэффициент разделения α и α*	Исследованная область концентраций, мас. %
UF ₆ —MoF ₆	MoF ₆	1,25	10 ⁻¹ —10 ⁻²
UF ₆ —SbF ₅	SbF ₅	6,40	10 ⁻² —10 ⁻⁴
UF ₆ —TaF ₅	TaF ₅	215	10 ⁻² —10 ⁻⁴

Коэффициенты активности фторидов некоторых металлов в разбавленных растворах гексафторида урана при температуре 74°С

Таблица 3

Растворенное вещество	Степень ассоциации растворенного вещества	Коэффициент активности, вычисленный в работах						Опытный коэффициент активности растворенного вещества
		[7]	[7]	[4] (ячейка — растворенное вещество)	[4] (ячейка — растворитель)	[3] (с учетом и без учета взаимного влияния растворителя и растворенного вещества)		
TeF ₆	1	1,408	1,021	1,441	0,979	3,441	0,121	0,91
WF ₆	1	1,016	1,013	0,986	0,811	1,337	0,231	0,49
MoF ₆	1	1,000	1,015	0,986	0,910	1,448	0,105	0,70
VF ₅	1	1,821	7,193	1,097	0,703	15,13	9367	
	4	1,821	291,70	0,114	0,293	15,13	9367	0,69
SbF ₅	1	1,868	4,388	1,514	1,271	11,89	11133	
	4	1,868	9,931	0,046	0,139	11,89	11133	4,06
TaF ₅	1	3,976	17,508	3,129	3,516	2195	4,47·10 ⁸	
	4	3,976	2,517	0,095	0,269	2195	4,47·10 ⁸	3,04

Совпадение экспериментальных значений коэффициентов разделения бинарных разбавленных систем UF₆ — MoF₆, UF₆ — SbF₅ и UF₆ — TaF₅ с их значениями в многокомпонентной системе UF₆ — MoF₆ — SbF₅ — TaF₅ является, по-видимому, следствием отсутствия влияния разнородных молекул примесей друг на друга (см. табл. 1 и 2). Известно, что в бинарных системах фторидов металлов химические соединения не образуются [10, 12—14].

Экспериментальные данные по равновесию жидкость — пар в системах с бинарными смесями гексафторида урана вольфрама [12] и молибдена [14] и пентафторидами ванадия [15], тантала [10] и сурьмы [10] для области средних концентраций были аппроксимированы нами в виде полинома *n*-й степени

$$\lg \gamma_i = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n,$$

где *x* — концентрация растворенного вещества в мольных долях.

Определение значений коэффициентов активности компонентов разбавленных растворов по данным для области средних концентраций,

Коэффициенты активности компонентов разбавленных растворов при температуре 74°С

Таблица 4

Разбавленный раствор	$\gamma_{расч}$	$\gamma_{эксп}$	Отклонение, %
MoF ₆ в UF ₆	0,740	0,70	5,7
WF ₆ в UF ₆	0,494	0,49	0,8
VF ₅ в UF ₆	0,757	0,69	8,8
SbF ₅ в UF ₆	5,740	4,06	41,4
TaF ₅ в UF ₆	3,120	3,04	2,6

проведенное с помощью этого уравнения, позволило получить значения коэффициентов активности растворенного вещества (табл. 4).

Для систем UF₆ — WF₆, UF₆ — MoF₆, UF₆ — UF₅ и UF₆ — TaF₅ расчетные значения коэффициента активности растворенного вещества близки к экспериментальным.

Поступила в Редакцию 16/VIII 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельвенский Я. Д. и др. «Теор. основы хим. технологии», 1967, т. 1, вып. 2, с. 229.
2. Зельвенский Я. Д., Ефремов А. А., Шалыгин В. А. «Изотопы в СССР», 1966, № 5, с. 25.
3. Девятых Г. Г., Власов С. М. «Журн. физ. химии», 1965, т. 39, с. 1171.
4. Степанов В. М. и др. «Журн. физ. химии», 1970, т. 44, с. 445.
5. Зельвенский Я. Д., Фейтек Я., Шалыгин В. А. «Журн. физ. химии», 1961, т. 35, с. 2602.
6. Вяземский В. О. и др. Сцинтилляционный метод в радиометрии М., Госатомиздат, 1961, с. 299.
7. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Т. 1, М., Изд-во иностр. лит., 1962.
8. Hoffman С. е.а. «J. Phys. Chem.», 1958, v. 62, p. 364.
9. Lesley E., Beattle J., Jones P. «J. Chem. Soc.» (Dalton Trans.), 1972, № 2, p. 210.
10. Ежов В. К. «Журн. неорг. химии», 1972, т. 17, № 7, с. 2043.
11. Каган В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л., Госхимиздат, 1961.
12. Прусаков В. Н., Ежов В. К. «Атомная энергия», 1968, т. 25, вып. 1, с. 64.
13. Прусаков В. Н., Ежов В. К. «Атомная энергия», 1970, т. 28, вып. 6, с. 496.
14. Прусаков В. Н. и др. В сб.: Труды Симп. СЭВ «Исследования в области переработки облученного топлива», Карловы Вары, 26 февр.— 2 марта 1968, с. 331.
15. Shrewsbary R., Musulin B. «Science», 1964, v. 145, p. 1452.