

Кинетика фторирования Nb₂O₅

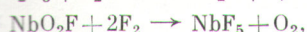
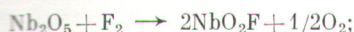
Э. Г. РАКОВ, Д. С. КОПЧИХИН, Б. Н. СУДАРИКОВ, Б. В. ГРОМОВ

УДК 66.094.402

Ниобий — один из основных материалов, используемых для изготовления твэлов [1], кроме того, он является осколочным элементом. Поэтому поведение ниобия в процессах фторирования представляет определенный практический интерес.

Кинетика взаимодействия чистых порошкообразных α -Nb₂O₅ и NbO₂F с элементарным фтором изучалась гравиметрическим методом в интервале температур 330—430° С. Эксперименты проводились с образцами Nb₂O₅, имеющими удельную поверхность 2,95 м²/г и размер частиц около 50 мкм (для NbO₂F 2,10 м²/г и 40—50 мкм соответственно), в условиях, исключивших влияние внешнедиффузионного торможения на скорость процесса.

С помощью химического и рентгенофазового методов анализа показано, что при фторировании Nb₂O₅ протекают две последовательные реакции:



где скорость первой из них значительно выше скорости второй, которая и лимитирует процесс в целом. Кинетика последней реакции описывается уравнением:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_1 e^{-E/RT} p^n \tau,$$

где α — степень реагирования ко времени τ , мин; $E = 26,2 \pm 2,2$ ккал/моль — кажущаяся энергия активации; $n = 0,97 \pm 0,08$ — порядок реакции по фтору; p — давление фтора, атм; $K_1 = 5,00 \cdot 10^7$ мин⁻¹ · атм⁻¹ — предэкспоненциальный множитель.

Выведенный из водных растворов NbO₂F ведет себя иначе по-другому. Скорость его фторирования описывается уравнением:

$$\lg [\alpha / (1 - \alpha)] = k_2 e^{-E/RT} p^n \tau,$$

где $E = 26,4 \pm 2,2$ ккал/моль; $n = 0,88 \pm 0,07$; $k_2 = 1,74 \cdot 10^6$ мин⁻¹ · атм⁻¹. Некоторое расхождение полученных данных для образцов NbO₂F, полученных

фторированием Nb₂O₅ и выделенных из водных растворов, обусловлено, по-видимому, различиями в величине удельной поверхности и структуре частиц.

Расчет с помощью теории абсолютных скоростей реакций позволил установить, что экспериментальное значение скорости фторирования Nb₂O₅ при 350° С в наибольшей степени соответствует расчетной в двух случаях: 1) в предположении, что реакция лимитируется адсорбцией фтора с образованием неподвижного слоя адсорбата; 2) в предположении, что процесс определяется мономолекулярной реакцией между окислом (оксофторидом) и фтором.

При обработке элементарным фтором смеси U₃O₈ и Nb₂O₅ картина взаимодействия усложняется по сравнению с фторированием индивидуальных окислов. Используя необходимые данные из работ [2—4], можно убедиться, что значения теппот реакций:



составляют при 298° К соответственно —31,4 и —55,4 ккал/моль, что позволяет предполагать и отрицательные значения изобарно-изотермического потенциала. Поэтому при сопоставимых исходных количествах окислов урана и ниобия в начале фторирования будет удаляться с газами преимущественно ниобий.

(№ 516/6082. Поступила в Редакцию 12/X 1970 г. Полный текст 0,45 а. л., 5 рис., 19 библиографических ссылок.)

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Reilly et al. Ind and Engng Chem. Process Design and Developm., 5, 51 (1966).
2. Б. Н. Судариков и др. «Труды МХТИ», вып. 51, 194 (1966).
3. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.
4. Э. Г. Раков и др. «Труды МХТИ», вып. 65, 46 (1970).

Эксплуатация установки для глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов

В. Ф. БАГРЕЦОВ, С. И. ЗАХАРОВ, С. В. МЕТАЛЬНИКОВ

УДК 621.039.717

Первые результаты эксплуатации опытно-промышленной установки по удалению дезактивационных жидких растворов в глубинные формации земли получены в 1967 г*. Анализ работы установки в 1967—1969 гг. показывает, что исходные растворы перед захоронением могут быть подготовлены по одной из следующих схем: фильтрование, понижение pH

до 6—7; повышение pH до 11,5, отстаивание, фильтрование, понижение pH до 6—7; добавка кальция 1,5—3,0 мг-экв/л, повышение pH до 11,5, отстаивание, фильтрование и понижение pH до 6—7; для растворов с высоким содержанием поверхностно-активных веществ (ПАВ) кроме кальция необходимо добавлять еще магний (до 1,5 мг-экв/л). Последняя схема в 1969 г. не использовалась, так как содержание ПАВ по сравнению с начальным периодом сократилось в два-три раза. Соответственно в 1969 г. по сравнению с 1966 г. уменьшились удельные расходы реагентов (кислоты с 48 до

* См. С. И. Захаров и др. In: «Disposal of radioactive wastes into the ground». Vienna, IAEA, 1967 p. 577.