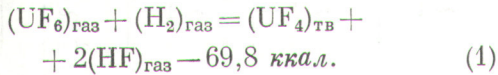


## О механизме восстановления гексафторида урана водородом

Ю. Н. ТУМАНОВ, Н. П. ГАЛКИН

УДК 546.6:541.124

Восстановление гексафторида урана водородом обычно описывается [1—5] уравнением экзотермической реакции

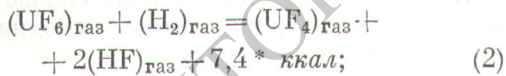


Хотя термодинамические характеристики этой реакции указывают на то, что термодинамика не лимитирует восстановления гексафторида урана водородом [6], на практике этот процесс начинается только при 498—523° К, идет медленно и неполно даже при 873° К [7].

Трудности восстановления  $UF_6$  водородом объясняются обычно [1—7] высокой энергией активации, для снижения которой применяется атомарный водород, генерируемый или газопламенной реакцией водорода с фтором, или электрическим разрядом [8], или диссоциацией аммиака [1].

Экспериментальная энергия активации реакции (1) составляет 8,15 ккал/моль. [5]. Поскольку энергия активации элементарных стадий может сильно отличаться от энергии активации суммарной реакции, сравнительно небольшая энергия активации реакции (1) указывает на сложный и ступенчатый механизм восстановительного процесса, а также на наличие лимитирующей стадии. Этим вопросам и посвящена настоящая работа.

Реакцию (1) в первом приближении можно представить состоящей из двух стадий:



Хотя первая стадия (2) эндотермическая, она не лимитируется термодинамикой (табл. 1).

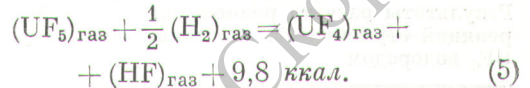
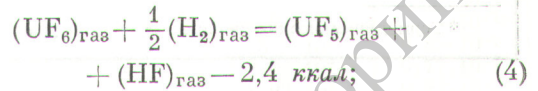
Большой экзотермический эффект процесса конденсации  $UF_4$  обеспечивает суммарный экзотермический эффект реакции (1).

Тот факт, что при восстановлении  $UF_6$  водородом в не очень жестких условиях наряду

\* Приняты следующие значения теплот образования газообразных фторидов при  $T = 298^\circ \text{K}$  и  $p = 1 \text{ атм}$ :  $\Delta H^\circ_{UF_6} = -510, 77 \pm 0,45 \text{ ккал/моль}$  [9],  $\Delta H^\circ_{UF_5} = -449 \pm 5 \text{ ккал/моль}$  [7, 10],  $\Delta H^\circ_{UF_4} = -374,9 \pm 5 \text{ ккал/моль}$  [11, 12],  $\Delta H_{HF} = -64,2 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$  [13].

\*\* Теплота сублимации  $UF_4$  оценена по данным работы [12].

с тетрафторидом присутствует и пентафторид, может служить некоторым указанием\* на ступенчатый механизм восстановления  $UF_6$ , в соответствии с которым реакция (2) протекает в две стадии:



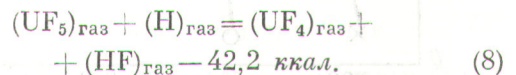
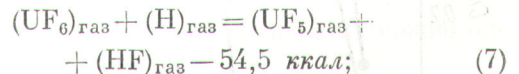
Восстановление  $UF_6$  до пентафторида не лимитируется термодинамикой, но восстановление последнего до тетрафторида, если не учитывать конденсации  $UF_4$ , протекает количественно только выше 1000° К (табл. 2). Поэтому, если конденсация  $UF_4$  в зоне реакции каким-то образом замедлена, нельзя утверждать, что равновесие реакции восстановления  $UF_6$  водородом до  $UF_4$  целиком сдвинуто вправо.

Хотя предположения о ступенчатом восстановлении  $UF_6$  качественно согласуются с экспериментальными данными, уравнения (4), (5) недостаточно раскрывают механизм реакции (1). Кроме того, экспериментальная зависимость степени восстановления  $UF_6$  до  $UF_4$  от температуры [6] находится значительно ниже расчетных данных (рис. 1), что вряд ли возможно в условиях непрерывного смещения равновесия процессом конденсации  $UF_4$ .

Поскольку все практические способы восстановления  $UF_6$  водородом так или иначе связаны с появлением атомарного водорода, необходимо рассмотреть пути генерирования атомов водорода в системе  $UF_6 - H_2$ . Роль атомарного водорода обычно сводят [1—4] к выделению в зоне реакции теплоты рекомбинации по реакции



Однако не меньшую вероятность имеют сильно экзотермические реакции непосредственного восстановления  $UF_6$ :



\*  $UF_5$  может получиться по реакции  $UF_4 + H + UF_6 \rightarrow 2UF_5$ .

Результаты расчета равновесия реакции (2)\*

Таблица 1

Температура, °К	298	400	600	1000	1400	1800	2200	2600
Константа равновесия $K_p$ , <i>ата</i> . . .	$1,26 \cdot 10^4$	$2,95 \cdot 10^5$	$6,46 \cdot 10^6$	$7,17 \cdot 10^7$	$7,24 \cdot 10^7$	$7,41 \cdot 10^7$	$7,58 \cdot 10^7$	$7,76 \cdot 10^7$
Степень превращения $UF_6$ . . . . .	0,988	0,998	~ 1	~ 1	~ 1	~ 1	~ 1	~ 1

\* Термодинамические свойства фторидов урана приведены в работе [14].

Результаты расчета равновесия реакций ступенчатого восстановления  $UF_6$  водородом

Таблица 2

T, °К	Реакция (4)		Реакция (5)	
	$K_p$ , <i>ата</i> <sup>1/2</sup>	x — степень превращения $UF_6$	$K_p$ , <i>ата</i> <sup>1/2</sup>	x — степень превращения $UF_5$
298	$4,17 \cdot 10^6$	~ 1	$3,02 \cdot 10^{-3}$	0,05
400	$1,26 \cdot 10^6$	~ 1	$2,34 \cdot 10^{-1}$	0,345
500	$5,89 \cdot 10^5$	~ 1	$3,98 \cdot 10^0$	0,745
600	$3,32 \cdot 10^5$	~ 1	$1,95 \cdot 10^1$	0,895
1000	$9,12 \cdot 10^4$	~ 1	$4,58 \cdot 10^2$	0,98
1400	$6,46 \cdot 10^4$	~ 1	$1,02 \cdot 10^3$	0,99
1800	$2,89 \cdot 10^4$	~ 1	$2,63 \cdot 10^3$	0,995
2200	$2,0 \cdot 10^4$	~ 1	$3,8 \cdot 10^3$	0,999
2600	$1,55 \cdot 10^4$	~ 1	$5 \cdot 10^3$	~ 1
3000	$1,26 \cdot 10^4$	~ 1	$6,46 \cdot 10^3$	~ 1

Каким же образом могут генерироваться атомы водорода при восстановлении  $UF_6$  в реакторе с «горячей стенкой»? Можно представить три схемы генерации атомов водорода в системе  $UF_6 - H_2$ .

Схема 1 — через диссоциацию молекул  $H_2$ :

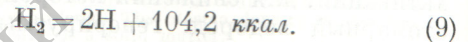


Схема 2 — через диссоциацию молекул  $UF_6$ :

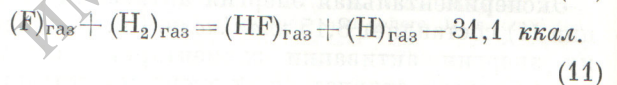
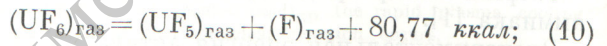
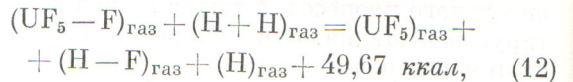


Схема 3 — через образование монорадикалов при бимолекулярном соударении насыщенных молекул по схеме Семенова [15]:



где  $UF_5$ , фтор, водород — монорадикалы.

Все схемы включают в себя сильно эндотермические стадии, но схема 3 термодинамически выгоднее схем 1 и 2 (табл. 3).

Поэтому можно представить следующий механизм восстановления  $UF_6$  водородом:

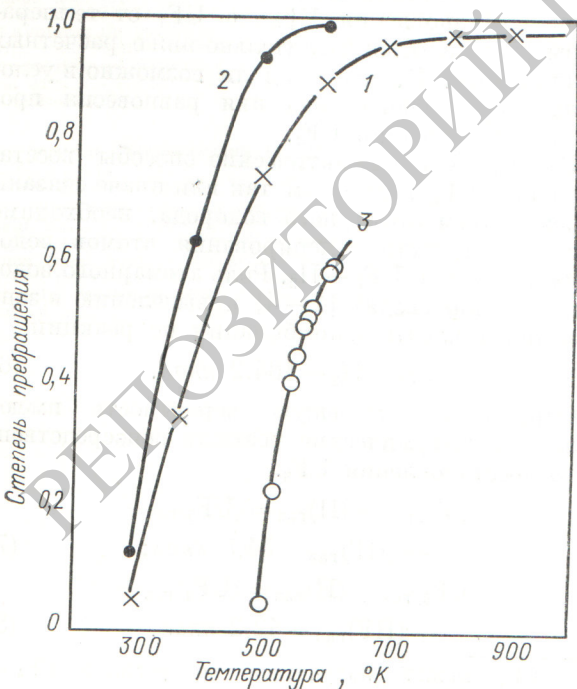
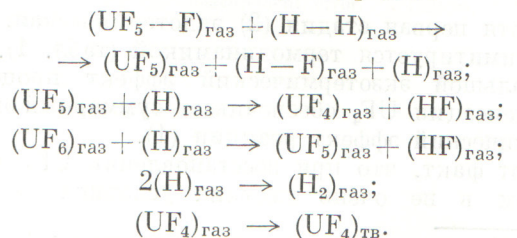


Рис. 1. Зависимость степени водородного восстановления  $UF_6$  от абсолютной температуры:

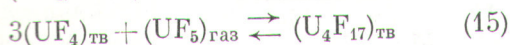
1 — расчетная зависимость при мольном соотношении  $UF_6 : H_2 = 1 : 1$ ; 2 — расчетная зависимость при мольном соотношении  $UF_6 : H_2 = 1 : 5$ ; 3 — экспериментальная зависимость [2] при мольном соотношении  $UF_6 : H_2 = 1 : 5$ , время контакта 30 мин.

Таблица 3

Термодинамическая характеристика реакций, приводящих к появлению атомов водорода в системе  $UF_6 - H_2$

T, °K	Схема 1		Схема 2				Схема 3	
	$K_{P_2}$ , ата	х-степень диссоциации $H_2$	$K_{P_{10}}$ , ата	х-степень диссоциации $UF_6$	$K_{P_{11}}$ , ата	х-степень превращения $H_2$	$K_{P_{12}}$ , ата	х-степень превращения $UF_6$
298	$5,92 \cdot 10^{-72}$	$1,22 \cdot 10^{-36}$	$10^{-52}$	$10^{-26}$	—	—	$7,98 \cdot 10^{-30}$	$2,95 \cdot 10^{-10}$
600	$2,12 \cdot 10^{-33}$	$2,3 \cdot 10^{-17}$	$10^{-23}$	$3,17 \cdot 10^{-12}$	$8,52 \cdot 10^{11}$	$\sim 1$	$8,92 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
900	$5,1 \cdot 10^{-18}$	$1,13 \cdot 10^{-9}$	$3,02 \cdot 10^{-11}$	$5,62 \cdot 10^{-6}$	$2,34 \cdot 10^6$	$\sim 1$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$
1200	$2,34 \cdot 10^{-11}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^4$	$\sim 1$	$1,44 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-1}$
1500	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$1,855 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^3$	$\sim 1$	$4,82 \cdot 10$	$7,9 \cdot 10^{-1}$
2200	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	$4,28 \cdot 10^2$	$\sim 1$	$5,2 \cdot 10^1$	$9,35 \cdot 10^{-1}$
2500	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-2}$	1,596	$7,7 \cdot 10^{-1}$	$1,37 \cdot 10^2$	$\sim 1$	$2,69 \cdot 10^2$	$9,77 \cdot 10^{-1}$
3000	$2,47 \cdot 10^{-2}$	$7,83 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^1$	$9,6 \cdot 10^{-1}$	$6,02 \cdot 10^1$	0,988	$8,92 \cdot 10^2$	$9,87 \cdot 10^{-1}$

Кроме того, по-видимому, некоторую роль должны играть реакции:



и т. д.

Следует попытаться оценить кинетические константы элементарных стадий, входящих в схемы 1—3.

Оценим прежде всего скорости установления диссоциационных равновесий  $UF_6$  и  $H_2$ , ибо они являются лимитирующими в схемах 1 и 2.

Если принять за скорость величину  $\frac{1}{\tau}$  (сек<sup>-1</sup>), где  $\tau$  — время достижения парциальных давлений атомов водорода и фтора, равных половине равновесных значений [15], то для бимолекулярной реакции (9), которую нужно записать в виде



при давлении  $p_{H_2}^0 = p_{UF_6}^0 = 0,5 \text{ ата}$  имеем

$$\frac{1}{\tau_H} = 4p_M k'_{16} \sqrt{\frac{K_{P_9}}{p_{H_2}}} = \frac{2,23 \cdot 10^{12}}{T_4^2} (K_{P_9})^{1/2}. \quad (17)$$

Для оценки величины  $\frac{1}{\tau_F}$  необходимо найти константу скорости реакции (10). Последняя рассчитана по двум независимым соотношениям:

$$k_{10} = \lambda_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \sum_{f=1}^{f-1} \left(\frac{E_0}{RT}\right)^{f-1} \frac{1}{(f-1)!}; \quad (18)$$

$$k_{10} = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_0 - RT}{RT}\right), \quad (19)$$

где  $\lambda_0$  — константа скорости мономолекулярного распада возбужденных молекул  $UF_6$ ;  $f$  — число осцилляторов, принимающих участие в реакции;  $E_0$  — энергия активации элементарной стадии;  $R$ ,  $k$ ,  $h$  — газовая постоянная, постоянные Больцмана и Планка соответственно;  $\Delta S^*$  — изменения энтропии.

Результаты расчетов по формулам (18) и (19) хорошо согласуются (рис. 2), если положить  $f = 3$ ,  $\Delta S^* = S_{UF_5} - S_{UF_6}$ ,  $E_0 = E_{UF_5-F} = 80,72 \text{ ккал}$  [14].

Для величины  $\frac{1}{\tau_F}$  получено выражение

$$\frac{1}{\tau_F} = 2k'_{10} (K_{P_{10}})^{1/2}. \quad (20)$$

Результаты расчета (табл. 4) показывают, что диссоциационное равновесие  $UF_6$  достигается в интервале 1800—600°K быстрее, чем для  $H_2$ , на 0,5—4 порядка. Константу скорости реакции (11) в интервале 1000—4000°K можно оценить уравнением [16]

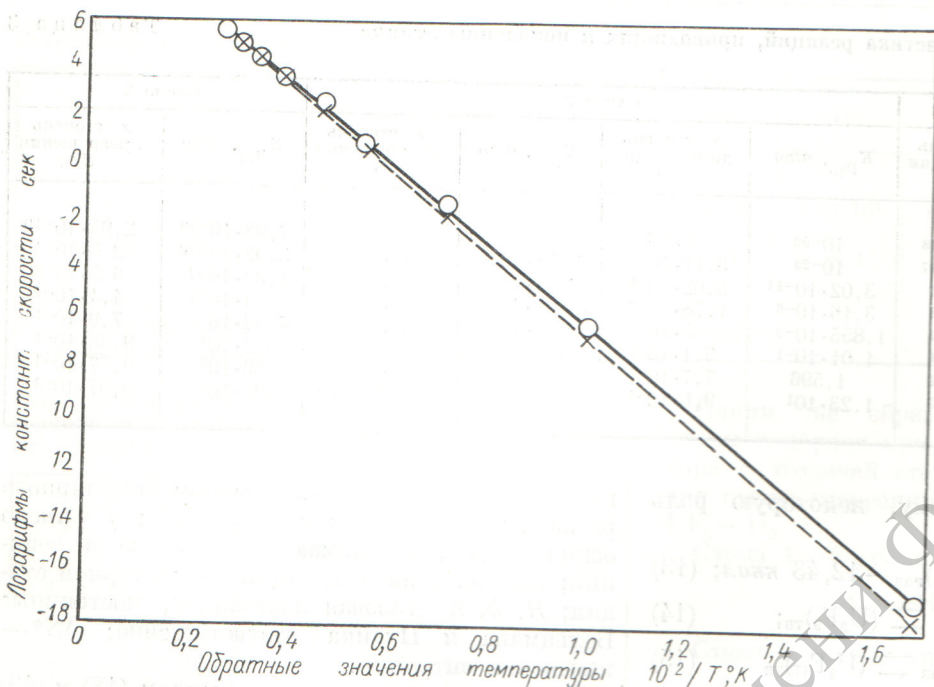
$$k_{11} = 7,76 \cdot 10^7 T^{0,69} \exp\left(-\frac{2500}{RT}\right). \quad (21)$$

Начиная с  $T \approx 1800^\circ K$  роль диссоциации  $UF_6$  при его переработке в тетрафторид становится заметной, и при дальнейшем повышении температуры схема 2 становится преобладающей. Однако при температурах  $\sim 1000 - 1500^\circ K$  восстановление  $UF_6$  идет, по-видимому, по схеме 3.

Энергию активации реакции (12) можно оценить по уравнению [15]

$$E_{акт} = E_{UF_5} + E_{H-H} - E_{H-F} \quad (22)$$

равной 49,67 ккал. Предэкспоненциальный множитель для реакций насыщенных молекул



Р и с. 2. Зависимость логарифмов константы скорости реакции  $UF_6 \rightarrow UF_5 + F$  от обратных значений температуры.

○ — 18; × — 19.

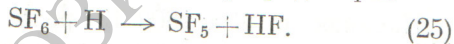
типа (12) равен с большой вероятностью величине  $10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  [15], так что

$$k_{12} = 10^{13} \exp\left(-\frac{49\,600}{RT}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (23)$$

Для расчета констант скорости реакций (7), (8) можно предложить уравнение

$$k_{7-8} = 10^{13} \exp \times \left(-\frac{0,28E_{UF_{n-1}} - F}{RT}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (24)$$

Уравнение этого типа было использовано для расчета кинетических констант аналогичной реакции восстановления гексафторида серы:



Расчеты по уравнениям

$$k_{25} = 2 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{30\,000 \pm 5000}{RT}\right), \quad [16]$$

$$k_{25} = 10^{13} \exp\left(-\frac{27\,000}{RT}\right)$$

дают удовлетворительно соответствующие друг другу результаты. Поэтому

$$k_8 = 10^{13} \exp\left(-\frac{22\,600}{RT}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}; \quad (26)$$

$$k_7 = 10^{13} \exp\left(-\frac{26\,100}{RT}\right) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (27)$$

Величину  $k_6$  для реакции  $2H + H_2 \rightarrow H_2 + H_2$  в интервале  $290 - 7000^\circ \text{K}$  можно рассчитать по уравнению [16]

$$k_6 = 6,03 \cdot 10^{18} T^{-1,09} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (28)$$

Скорость установления диссоциационных равновесий водорода и гексафторида урана

Т а б л и ц а 4

$T, ^\circ\text{K}$	$H_2 \rightleftharpoons 2H$		$UF_6 \rightleftharpoons UF_5 + F$	
	$K_p, \text{ ата}$	$\frac{1}{\tau_H}, \text{ сек}^{-1}$	$K_p, \text{ ата}$	$\frac{1}{\tau_F}, \text{ сек}^{-1}$
600	$2,12 \cdot 10^{-33}$	$2,85 \cdot 10^{-10}$	$10^{-23}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$
1000	$5,1 \cdot 10^{-18}$	$5,04 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-11}$	$1,43 \cdot 10^{-1}$
1400	$2,34 \cdot 10^{-11}$	$5,51 \cdot 10^0$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^1$
1800	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$2,54 \cdot 10^2$	$1,855 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^2$

Скорость сжигания пересыщения тетрафторида урана за счет образования зародышей конденсированной фазы в парах  $UF_4$  в соответствии с уравнением Френкеля [17] имеет вид

$$J_{UF_4} = \exp\left(\frac{-7,2 \cdot 10^{30} \sigma^3}{T^3 \left(\lg \frac{p}{p_\infty}\right)^2}\right) \frac{1,13 \cdot 10^2 \sigma^2 p}{T^{5/2} \left(\lg \frac{p}{p_\infty}\right)^{3/2}} \times \left(\frac{g^*}{m}\right)^{1/2} \text{сек}^{-1}, \quad (29)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $p$  и  $p_\infty$  — давление пара и равновесное давление соответственно;  $g^*$  и  $m$  — критический размер зародыша и его масса.

Для константы скорости  $k_{13}$  по аналогии с  $k_7$  и  $k_8$  можно написать уравнение

$$k_{13} = 10^{13} \exp\left(-\frac{0,28E_{UF_5-F}}{RT}\right) = 10^{13} \exp\left(-\frac{22\,600}{RT}\right) \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (30)$$

Роль реакций (14), (15) определить невозможно, но она, по-видимому, достаточно велика после появления в системе конденсированного тетрафторида урана.

Полученные результаты можно суммировать следующим образом:

1. Восстановление гексафторида урана водородом до тетрафторида является эндотермической реакцией; экзотермический эффект суммарной реакции (1) обусловлен конденсацией  $UF_4$  и не всегда может быть использован для активации восстановления  $UF_6$ .

2. Появление атомов водорода в системе  $UF_6 - H_2$  активирует процесс восстановления не только в результате рекомбинации молекул водорода, но и в результате сильно экзотермических процессов восстановления молекул  $UF_6$  и  $UF_5$  атомарным водородом.

3. Вследствие высокой термодинамической устойчивости молекул  $H_2$  и  $UF_6$ , по крайней мере до температур  $1400^\circ \text{K}$ , первичной стадией восстановления  $UF_6$  является эндотермическая реакция образования монадикалов водорода и  $UF_5$ , сопровождаемая экзотермическими реакциями восстановления  $UF_5$  и  $UF_6$  атомарным водородом.

4. При температурах выше  $1400^\circ \text{K}$  большую роль начинает играть диссоциация молекул  $UF_6$ , сопровождаемая экзотермической реакцией атомарного фтора с молекулами водорода при появлении атомарного водорода.

5. Концентрация молекул  $UF_4$  в газовой фазе непрерывно уменьшается до равновесной за счет процесса образования зародышей конденсиро-

ванной фазы, которые при  $\sigma = 5 \cdot 10^3 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$  включают в себя от 4 до 67 молекул  $UF_4$  в интервале  $400-1200^\circ \text{K}$ . Скорость конденсации  $UF_4$  при этих условиях составляет  $10^4 \text{ сек}^{-1}$ . Параллельно с конденсацией молекулы  $UF_4$  могут разлагать молекулы  $UF_6$ , давая две молекулы  $UF_5$ .

6. Появление конденсированного тетрафторида в системе  $UF_6 - H_2$  может приводить к ускорению разложения  $UF_6$  с образованием  $UF_5$  и «промежуточных» фторидов урана.

7. Экспериментальная энергия активации восстановления  $UF_6$  водородом —  $8,15 \text{ ккал/моль}$  — не является истинной энергией активации. Энергия активации лимитирующей стадии процесса восстановления  $UF_6$  имеет величину  $\sim 49,67 \text{ ккал/моль}$ . Появление конденсированного пентафторида урана, атомарного водорода и конденсированного тетрафторида снижает энергию активации восстановления гексафторида.

Поступила в Редакцию 6/1 1971 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Харрингтон, А. Рюэле. Технология производства урана. М., Госатомиздат, 1961, стр. 108.
2. Химия и технология фтористых соединений урана. Под ред. Н. П. Галкина. М., Атомиздат, 1961, стр. 226.
3. Я. М. Стерлин. Металлургия урана. М., Госатомиздат, 1962, стр. 402.
4. Технология урана. Под ред. Н. П. Галкина, Б. Н. Сударикова. М., Атомиздат, 1964, стр. 327.
5. Б. Н. Судариков, Э. Г. Раков. Процессы и аппараты урановых производств. М., «Машиностроение», 1969, стр. 164.
6. J. Dawson, D. Ingram, L. Birumshao. J. Chem. Soc., 1421 (1950).
7. Дж. Кац, Е. Рабинович. Химия урана. Т. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 355.
8. W. Sham, R. Spenceley, F. Feetzel. Патент США, кл. 23-14.5, N 2, 898. 187, 1959.
9. J. Settle, H. Feder, W. Hubbard. J. Phys. Chem., 67, 1892 (1963).
10. A. Wolf, J. Posey, K. Rapp. Inorg. Chem., 4, 751 (1965).
11. Ю. В. Гагаринский, Л. А. Хрипин. Тетрафторид урана. М., Атомиздат, 1966, стр. 90.
12. П. А. Акиншин, Ю. С. Ходеев. «Ж. физ. химии», 35, 1169 (1961).
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
14. Н. П. Галкин, Ю. Н. Туманов, Ю. П. Бутылкин. Термодинамические свойства неорганических фторидов. М., Атомиздат, 1972.
15. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
16. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газозависимых реакций. М., «Наука», 1970.
17. Я. И. Френкель. Собрание избранных трудов. Т. 3, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959.