

546.79

Щ-612

В.И. Щербаков, В.А. Зуев,
А.В. Парфенов

**КИНЕТИКА
И МЕХАНИЗМ
ФТОРИРОВАНИЯ
СОЕДИНЕНИЙ
УРАНА, ПЛУТОНИЯ
И НЕПТУНИЯ
ФТОРОМ
И ГАЛОГЕНФТОРИДАМИ**

ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ

В.И.Щербаков, В.А.Зуев,
А.В.Парфенов

**КИНЕТИКА
И МЕХАНИЗМ
ФТОРИРОВАНИЯ
СОЕДИНЕНИЙ
УРАНА, ПЛУТОНИЯ
И НЕПТУНИЯ
ФТОРОМ
И ГАЛОГЕНФТОРИДАМИ**



МОСКВА ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ 1985

Щербаков В.И., Зуев В.А., Парфенов А.В. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами. М.: Энергоатомиздат, 1985. 128 с.

Дан критический анализ опубликованных в отечественной и зарубежной периодической печати за последние 20 лет (1960 — 1980 гг.) сведений о кинетике и механизме гетерогенных процессов фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами, имеющих важное практическое значение в ядерной технологии.

Для научных работников, специализирующихся в области технологии фтористых соединений актинидов и переработки облученного топлива.

Табл. 18. Ил. 36. Библиогр. 120.

Рецензент: В.С. Первов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Гетерогенные химические реакции газ + твердое \rightarrow газ лежат в основе процессов получения летучих гексафторидов урана, нептуния и плутония [12, 28, 35, 37, 38]. Поэтому изучению кинетики и механизма взаимодействия различных соединений актинидов с фтором и галогенфторидами посвящено достаточно большое количество исследований как отечественных, так и зарубежных авторов. В 60-х годах в связи с началом разработки фторидных методов регенерации облученного топлива АЭС в ряде стран мира (Бельгия, США, Франция, ЧССР, Япония), в том числе и в СССР, число публикаций по рассматриваемому вопросу резко возросло. Наряду с подробным исследованием кинетики и механизма фторирования урановых соединений фтором и галогенфторидами была проведена большая экспериментальная работа по фторированию соединений плутония и нептуния с целью определения условий образования их гексафторидов. Ввиду появления большого количества информации по данному направлению исследований возникла необходимость в критическом анализе и обобщении полученных результатов с целью выявления общих закономерностей, присущих процессам фторирования актинидов. Результаты отдельных работ были проанализированы в книгах по химии и технологии фтористых соединений актинидов [12, 16, 35, 37, 38], фтора и его галоидопроизводных [326, 36], а также в обзорах по переработке облученного топлива фторидными методами [41, 50, 65]. В настоящей книге впервые предпринята попытка систематического рассмотрения всех опубликованных экспериментальных результатов с учетом современной диффузионно-кинетической теории гетерогенного реагирования. Кроме того, приведен ряд новых данных, появившихся после выхода вышеуказанных работ. В гл. 1 рассмотрены общие закономерности гетерогенных реакций газ – твердое, изложены методы математического описания гетерогенных процессов различных кинетических типов. Гл. 2 посвящена описанию аппаратуры и методики исследования кинетики гетерогенных реакций газ – твердое. Указаны способы обеспечения контролируемых условий протекания реакции и методика обработки полученных результатов; охарактеризованы основные свойства газообразных фторирующих агентов. В гл. 3 проанализированы опубликован-

ные экспериментальные данные по кинетике и механизму реакций фторирования соединений урана, нептуния и плутония фтором и галогенфторидами. В гл. 4 рассмотрены общие закономерности, описывающие кинетику и механизм реакций взаимодействия соединений актинидов с различными фторирующими агентами и возможные методы управления процессами фторирования.

Книга подготовлена авторским коллективом в составе кандидатов технических наук В.И. Щербакова (гл. 1), А.В. Парфенова (гл. 2) и Зуева В.А. (гл. 3). Гл. 4 написана авторами совместно.

Предложения и замечания по книге авторы просят направлять в адрес издательства.

Авторы

Глава 1

ОБЩИЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ГАЗ – ТВЕРДОЕ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИФФУЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО РЕАГИРОВАНИЯ

Физико-химическая характеристика процессов гетерогенного реагирования. Исследование кинетики гетерогенных реакций в связи с наличием поверхности раздела фаз намного сложнее, чем гомогенных реакций.

Интенсивность протекания гетерогенных реакций определяется температурой, величиной реагирующей поверхности и мольной доли реагирующего газа на границе раздела фаз. Обычно измеряются только кажущаяся (суммарная) удельная скорость процесса и кажущаяся температурная зависимость. Теоретически в любом случае суммарная скорость гетерогенного процесса в той или иной мере зависит от скорости каждого из промежуточных этапов реагирования. Практически же возможны случаи, когда суммарная интенсивность определяется только скоростью одного из процессов. В случае многоступенчатых реакций скорость процесса может лимитироваться как несколькими стадиями одновременно, так и отдельными стадиями. Реакция может в одном случае определяться химическими факторами, включая и действие катализаторов, в другом — диффузионными, в третьем — тепловым режимом и т.д.

Следовательно, рациональное решение организации конкретного гетерогенного процесса может быть осуществлено только на основании изучения его кинетики и физико-химического механизма.

Наиболее изучены в теоретическом отношении гетерогенные реакции горения и газификации твердых топлив. На примере фундаментальных исследований реакции горения углерода установлены основные закономерности, которые можно распространить на другие аналогичные гетерогенные процессы типа газ — твердое.

Из всех существующих теорий наиболее общепризнанной и подтвержденной практикой является диффузионно-кинетическая теория, достаточно полно разработанная советскими учеными под руководством А.С. Предводителя, Л.Н. Хитрина, З.Ф. Чуханова, Д.А. Франк-Каменецкого и др. [8, 34, 39, 40].

В соответствии с этой теорией интенсивность суммарного гетерогенного процесса теоретически всегда зависит как от скорости химического реагирования, так и от интенсивности подвода газообразного компонента реакции и отвода газообразных продуктов реакции.

Таким образом, развитие химической реакции происходит в тесной взаимосвязи с такими физико-химическими и физическими процессами, протекающими по своим законам, как сорбция и десорбция газов с поверхности, перенос вещества и тепла и т.д. Более того, как мы увидим ниже, при определенных условиях интенсивность химического превращения часто лимитируется скоростями чисто физических процессов.

Упрощая задачу, в качестве примера легко представить себе два предельных и наиболее простых случая гетерогенного реагирования. В первом случае, когда при относительно постоянных условиях диффузии газа к

реакционной поверхности твердой фазы скорость реакции вследствие повышения температуры изменяется. Тогда, естественно, чем больше скорость реакции, тем ниже мольная доля газа вблизи поверхности материала. При неограниченном возрастании скорости реакции очевидно, что мольная доля газа на реагирующей поверхности стремится к нулю, а количество диффундирующего газа достигает предела, который определяется только диффузионными свойствами данного газа.

Такой режим гетерогенного реагирования называется *диффузионным*. Совсем иными свойствами характеризуется режим гетерогенного реагирования в другом случае, когда по каким-либо причинам скорость реакции уменьшается. Если при этом скорость диффузии оказывается достаточной, чтобы полностью возместить затраты газообразного вещества на реакцию, то мольная доля последнего у поверхности твердой фазы и в газовом объеме практически становится одинаковой и реагирование совершается беспрепятственно, как и в случае протекания чисто химического процесса. В соответствии с этим скорость процесса в данных условиях зависит только от температуры и отражает закономерности химической кинетики. Такой режим гетерогенного реагирования называется *чисто кинетическим*.

Между этими состояниями всегда имеется широкая область, соответствующая наиболее общему случаю, когда роль физических и химических факторов в равной степени значительна, и она отражает закономерности протекания химических и физических этапов и особенности их взаимодействия.

Следует отметить, что разобранные предельные режимы гетерогенного реагирования надо понимать условно.

Качественный анализ химических кинетических характеристик. В общем виде кинетическое уравнение гетерогенного реагирования в системе газ — твердое аналитически может быть записано в следующем виде [40]:

$$-\frac{dx}{dt} = K_{\text{пр}} f(x) F_p = \beta F_k (x - x_n), \quad (1.1)$$

где x и x_n — мольные доли газообразного вещества в газовом объеме и на поверхности; t — время реагирования; $K_{\text{пр}}$ — приведенная константа скорости химической реакции, зависящая от условий реагирования; $f(x)$ — видимая или фиктивная зависимость скорости реакции от мольной доли газообразного вещества в объеме; F_p — реакционная поверхность; F_k — контурная поверхность; β — коэффициент массообмена, имеющий размерность скорости.

Кинетическими характеристиками гетерогенных реакций являются удельная скорость реакции, порядок реакции, действительная величина реакционной поверхности, энергия активации.

Гетерогенная реакция может протекать как на внешней контурной поверхности, так и на поверхности внутри слоя и доступных для газа пор частиц вещества.

Как известно из определения, скоростью гетерогенного процесса считают количество газообразного вещества, реагирующего в единицу времени на единице реакционной поверхности или внешней контурной поверхности. Скорость реакции аналитически выражается производной мольной доли по времени.

Скорость гетерогенной реакции, как и гомогенной, как правило, зависит от температуры и мольной доли реагирующего газа. Первоначальные

представления о скоростях реакций возникли из теории столкновения молекул в соответствии с кинетической теорией газов. Согласно этой теории, молекулы могут реагировать только при их соударении с поверхностью твердого вещества.

Следует отметить, что мольная доля газообразного вещества гетерогенной реакции является определяющей, так как твердая фаза по сравнению с газовой всегда находится в месте реакции в огромном избытке.

Зависимость константы скорости гетерогенной химической реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$K = K_0 \exp(-E/RT), \quad (1.2)$$
$$\ln K = \ln K_0 - E/RT,$$

где K_0 — предэкспоненциальный множитель, выражающий число всех столкновений реагирующих молекул газа в единицу времени с единицей твердой поверхности; K — константа скорости химической реакции; E — энергия активации.

Возвращаясь к уравнению (1.1), следует отметить, что в его правой части записаны условия динамического равновесия собственно химической реакции и чисто физического процесса — подвода реагирующего газообразного компонента из объема газа к контурной поверхности твердой фазы. Значение коэффициента β определяется гидродинамическим режимом взаимодействия газа с твердой фазой.

Реальные значения всех перечисленных характеристик, отражающих закономерности протекания гетерогенной реакции, сильно изменяются и определяются конкретными условиями в зависимости от способа организации этого процесса.

Объемный характер гетерогенного реагирования. В теории горения топлива длительное время предполагалось, что гетерогенное реагирование протекает только на контурной (внешней) поверхности твердой фазы.

В 1931 — 1933 гг. З.Ф. Чухановым [40] впервые при исследовании реакции взаимодействия углерода с кислородом была обнаружена одна из характерных особенностей гетерогенного реагирования: кислород с углеродом взаимодействует не только по внешней контурной поверхности углеродных частиц, но и в их глубине на поверхности микропор — так называемое *"внутреннее"* или *"объемное"* реагирование.

При этом весьма часто размер внутренней поверхности оказывается значительно больше размера контурной. Как показали многочисленные исследования, внутреннее реагирование является характерным для всех гетерогенных процессов.

Объемный характер гетерогенного реагирования позволяет теоретически выявить очень важные закономерности, определяющие характер макрокинетики процесса.

Для анализа процесса, протекающего в слое твердого материала, напишем дифференциальное уравнение распределения мольной доли реагирующего газа по толщине слоя продукта (для реакции первого порядка):

$$D_i \frac{d^2 x}{dy^2} - KF_p x = 0, \quad (1.3)$$

где D_i — коэффициент внутренней диффузии.

Упрощая задачу, примем твердый продукт однородным и размер контурной поверхности небольшим по сравнению с внутренней. Примем так-

же мольную долю реагирующей компоненты в газе по пути его потока постоянной и равной x_0 .

Тогда уравнение (1.3) можно записать в следующем виде:

$$\frac{d^2 x}{dy^2} = K \frac{F_p}{D_i} x = \varphi_1(x), \quad (1.4)$$

откуда

$$\frac{dx}{dy} = \sqrt{2 \int \varphi_1(x) dx + C_1}, \quad (1.5)$$

где C_1 — постоянная интегрирования.

Практически измеряемая скорость гетерогенного реагирования является суммарной скоростью, отнесенной к единице контурной поверхности, и может быть выражена в виде следующего кинетического уравнения, определяющего количество прошедшего на реакцию внутреннего слоя газа q через контурную поверхность:

$$q = D_i \left(- \frac{dx}{dy} \right)_{y=0} \quad (1.6)$$

где $\left(- \frac{dx}{dy} \right)_{y=0}$ — градиент мольной доли на контурной поверхности.

Очевидно, что количество газа, продиффундировавшего через единицу контурной поверхности при стационарном режиме, соответствует общему количеству вещества, прореагировавшего в единицу времени в объеме слоя толщиной y . Это и определяет суммарную скорость реагирования вещества, ограниченного единицей контурной поверхности слоя.

В общем виде для реакции n -го порядка можно написать:

$$q = \sqrt{\frac{2}{n+1} K F_p D_i x_0^{n+1}}. \quad (1.7)$$

Из уравнения (1.7) в качестве первого вывода следует, что гетерогенная реакция в слое протекает с видимым порядком, в общем отличным от истинного порядка данной реакции, равным, в принятом обозначении, $n + 1/2$.

Так реакция, имеющая истинный порядок $n = 0,5$, дает более высокий видимый порядок:

$$K_{пр} = \sqrt{\frac{4}{3} K F_p D_i x_0^{3/2}} = A x_0^{3/4}.$$

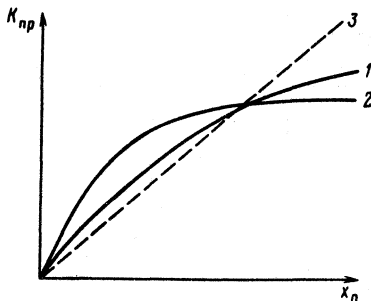
Сказанное иллюстрируют кривые, приведенные на рис. 1.1.

Как видно из уравнения (1.7), только при первом порядке реакции видимый порядок совпадает с истинным и наличие внутреннего реагирования не искажает порядок реакции.

Вторым выводом из уравнения (1.7) следует то, что при наличии внутреннего реагирования видимая константа скорости реакции пропорциональна корню квадратному из истинной константы, а приведенная энергия активации уменьшается вдвое.

Рис. 1.1. Влияние мольной доли реагирующего газа на скорость реагирования слоя твердого материала:

1 — истинный порядок реакции; 2 — экспериментально замеренная фиктивная скорость процесса; 3 — первый порядок реакции



Уравнения (1.4) и (1.5) позволяют вывести следующую зависимость распределения мольной доли реагирующего газа по глубине слоя:

$$\ln x = -y \sqrt{K \frac{F_p}{D_i}} + C_0.$$

Величину C_0 находим из условия, что при $y = 0$ $x = x_0$. Отсюда

$$C_0 = \ln x_0 \quad \text{и} \quad \ln \frac{x}{x_0} = -y \sqrt{K (F_p/D_i)},$$

а проникновение реакции внутрь слоя определяется по уравнению

$$y = -\sqrt{\frac{D_i}{K F_p}} \ln \frac{x}{x_0}. \quad (1.8)$$

Области гетерогенного реагирования. Из физико-химического и объемного характера гетерогенного реагирования следует, что интенсивность процесса в целом определяется как кинетикой химической реакции, так и скоростью подвода к реакционной поверхности реагирующего газа.

Для практических целей оказалось целесообразным выделить различные области гетерогенного реагирования, характеризующиеся определенным количественным влиянием отмеченных факторов на суммарную интенсивность процесса и соответствующую закономерности изменения скорости его протекания.

С целью выявления физической сущности деления областей гетерогенного реагирования проанализируем процесс, протекающий в слое твердого продукта высотой l в так называемой "лодочке", помещенной в реакционную печь, при постепенном увеличении температуры.

При низкой температуре скорость химической реакции небольшая и суммарная скорость процесса с практически достаточной точностью определяется скоростью химической реакции, протекающей по всей доступной поверхности макро- и микропор слоя твердой фазы. В связи с небольшой скоростью реагирования подвод реагирующего газа из объема к поверхности в этом случае обеспечивается при небольшом перепаде его мольной доли в потоке газа x_0 и в слое на дне лодочки x_l . Практически в этих условиях мольная доля газа в газовом объеме x_0 , на контурной поверхности слоя x_n и на дне лодочки x_l будет одинаковой:

$$x_0 \approx x_n \approx x_l \quad \text{и} \quad x_l \gg 0,9 x_0. \quad (1.9)$$

Графически распределение мольной доли газа над контурной поверхностью и внутри слоя для этого случая, соответствующего чисто кинетической области, показано на рис. 1.2, а.

Интенсивность процесса в этом случае примерно одинакова по всему объему слоя

Рис. 1.2. Распределение мольной доли реагирующего газа внутри слоя и над поверхностью в различных областях гетерогенного реагирования:

а — в чисто кинетической; б — в первой переходной; в — в кинетической; г — во второй переходной; д — в диффузионной областях

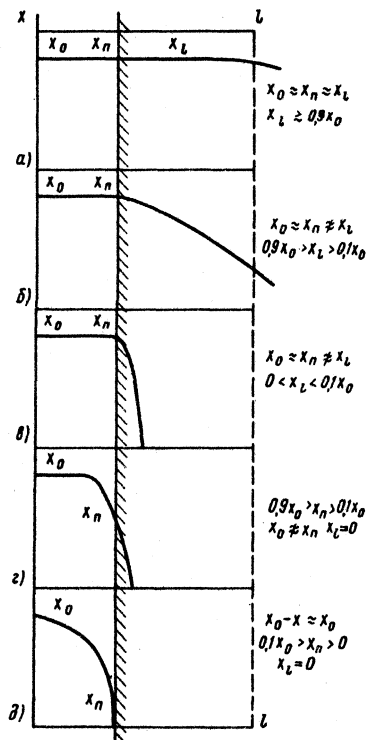
и практически определяется кинетическим уравнением химической реакции, которое в общем виде можно записать:

$$-\frac{dx}{dt} = K_0 \exp(-E/RT) f(x) F_p = K f(x) F_p, \quad (1.10)$$

где E и K — истинная энергия активации и истинная константа скорости реакции.

Общая реакционная поверхность F_p пропорциональна массе слоя материала, а контурная поверхность слоя составляет небольшую часть по сравнению с общей реакционной поверхностью.

Доказательством наличия этой области является независимость удельной (на единицу массы) скорости реакции от высоты слоя твердой фазы или размера ее частиц и от скорости, с которой реагирующий газ проходит над слоем.



В чисто кинетической области интенсивность реагирования при постоянных температуре и мольной доле газа пропорциональна массе реагирующей твердой фазы. На интенсивность процесса сильно влияет изменение температурного режима.

С увеличением температуры реагирующей поверхности или высоты слоя выше критических значений соотношения (1.9) нарушаются. Удельная скорость диффузии реагирующего газа в слой оказывается недостаточной для обеспечения транспорта газа, необходимого для реакции. Поэтому мольная доля газа на дне лодочки заметно снижается, и становится справедливым следующее соотношение:

$$x_0 \approx x_n \neq x_l; 0.9x_0 > x_l > 0.1x_0. \quad (1.11)$$

Интенсивность процесса при этом определяется кинетическим режимом на контурной поверхности, но усложняется процессом внутренней диффузии в слой. Эта область гетерогенного реагирования называется первой (внутренней) переходной (рис. 1.2, б). Экспериментальное исследование кинетики реакции в этих условиях затруднено.

Для еще большей высоты слоя или при более высокой температуре мольная доля газа на дне лодочки становится практически равной нулю, и по мере роста температуры глубина его проникновения в слой уменьшается (рис. 1.2, в). Распределение величины мольной доли газа по глубине слоя отвечает следующему соотношению:

$$x_0 \approx x_n \neq x_l; 0 < x_l < 0.1x_0. \quad (1.12)$$

Кинетическое уравнение реагирования имеет для этого случая следующий вид:

$$-\frac{dx}{dt} = K_0 \exp(-E_{np}/RT) f_1(x) F_k = K_{np} f_1(x) F_k, \quad (1.13)$$

где $K_{пр}$ — приведенная удельная константа скорости химической реакции; $E_{пр}$ — приведенная энергия активации реакции; $f_1(x)$ — видимая зависимость скорости реакции от мольной доли газа.

В связи с тем что уравнение (1.13) формально аналогично (1.10), эту область гетерогенного реагирования называют кинетической, в то время как по существу это псевдокинетическая область, так как суммарная скорость в ней зависит от интенсивности процесса диффузии реагирующего газа внутри слоя и частиц.

В кинетической области при постоянной температуре и мольной доле газа интенсивность процесса не зависит от гидродинамического режима, но удельная скорость процесса на единицу массы зависит от высоты слоя, так как она приближенно пропорциональна контурной поверхности. Температура реакции влияет на интенсивность процесса достаточно сильно, хотя и в меньшей степени, чем в предыдущих областях.

Характерной особенностью кинетической области является наличие внутреннего реагирования в твердой фазе при формальной зависимости скорости реагирования от размера контурной поверхности.

Характер изменения удельной скорости от высоты слоя показан на рис. 1.3, где I — участку отвечает чисто кинетическая область, II — первая переходная и III — кинетическая область процесса реагирования.

При дальнейшем повышении температуры более быстрое увеличение удельной скорости химической реакции по сравнению с удельной скоростью подвода газа к реакционной поверхности приводит к значительному изменению Δx между x_0 и x (рис. 1.2, 2). Процесс переходит во вторую (внешнюю) переходную область, когда мольная доля реагирующего компонента в газовом объеме становится отличной от величины его мольной доли на контурной поверхности:

$$x_0 \neq x_n; 0,9x_0 > x_n > 0,1x_0; x_l = 0. \quad (1.14)$$

Как видно из уравнения (1.14), с погрешностью 10%, мольная доля газа у внешней контурной поверхности значительно меньше ее среднего значения в газовом объеме.

Вторая переходная область является наиболее сложной для исследований.

При еще большей температуре реагирования вследствие высокой скорости химической реакции и относительно меньшей удельной скорости диффузии газа величина x становится максимальной (рис. 1.2, 2):

$$x - x_n \approx x_0; 0,1x_0 > x_n > 0; x_l \neq 0. \quad (1.15)$$

Интенсивность процесса реагирования в этой области, называемой диффузионной, определяется интенсивностью чисто физического процесса переноса реагирующего газа из объема к контурной поверхности и отвода продуктов в газовый объем.

В диффузионной области наиболее сильное влияние на суммарную скорость процесса оказывают гидродинамический режим организации процесса (скорость и характер потока газа, форма поверхности и др.).

Уравнение, определяющее скорость реагирования для диффузионной области, запишем в следующем виде:

$$-\frac{dx}{dt} = \beta F_K (x_0 - x_n). \quad (1.16)$$

Сказанное иллюстрируется рис. 1.4, где I — участок отвечает диффузионной области, II — переходной и III — кинетической области.

Из приведенных характеристик различных областей реагирования видно, какое значение имеет знание области гетерогенного реагирования для интенсификации и рациональной организации процесса.

Если известно, например, что реакция протекает в чисто кинетической области, то можно рассчитывать на организацию процесса, например, в брикетах, поскольку в этом случае увеличение размеров куска материала не приведет к снижению интенсивности процесса. Одновременно увеличение температуры реагирования в этом случае дает максимально возможный эффект повышения скорости суммарного процесса.

Если эта реакция находится в кинетической области, то можно предвидеть, что повышение температуры будет ускорять процесс, но на скорость реакции будет решаю-

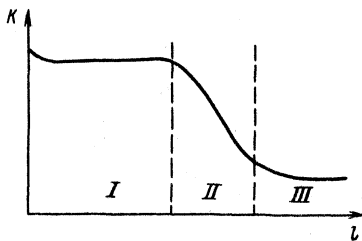


Рис. 1.3. Измерение удельной скорости реагирования с увеличением высоты слоя материала в "лодочке" при изотермических условиях и постоянной мольной доле реагирующего газа:

I — чисто кинетическая; II — первая переходная; III — кинетическая область

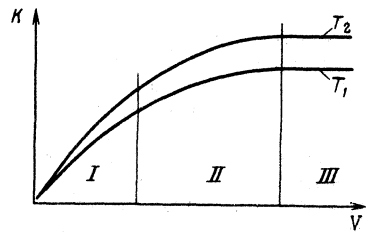


Рис. 1.4. Зависимость скорости гетерогенного реагирования от скорости пропускания газа:

I — диффузионная область; II — переходная область; III — кинетическая область

щим образом влиять толщина слоя или размер частиц твердой фазы. Для обеих областей гидродинамический режим процесса не будет влиять на скорость реагирования. При этом, конечно, необходимо иметь в виду, что при всех условиях для нормального обеспечения процесса реагирования равномерный подвод газа к реагирующей поверхности и отвод продуктов реакции являются обязательными, так как иначе будет наблюдаться локальный переход процесса в другие области гетерогенного реагирования.

Если реакция будет находиться в диффузионной области, то на интенсивность реагирования будет слабо влиять увеличение температуры реагирования. В то же время высота слоя или размер частиц и гидродинамическая организация процесса будут иметь решающее значение.

1.2. СПОСОБЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГЕТЕРОГЕННОГО РЕАГИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ

Определение границ областей гетерогенного реагирования. Система количественного расчета этих границ основывается на учете химических и физических характеристик процессов, изложенных в предыдущем разделе.

Так, граница чисто кинетической области определяется по уравнению (1.8) при условии $x_l \geq 0,9 x_0$:

$$v_{ч.к} \leq 0,105 \sqrt{\frac{D_i}{K F_p}}$$

По данным Л.Н. Хитрина [39], границу между чисто кинетической и первой переходной областями для сферических частиц можно определить из неравенства:

$$d \leq 1,1 \sqrt{\frac{D_i}{K F_p}}$$

Для реакции первого порядка граница между кинетической и первой

переходной областями можно найти с погрешностью 10% из уравнения (1.11):

$$y_k = -\ln 0,1 \sqrt{\frac{D_i}{KF_p}} = 2,3 \sqrt{\frac{D_i}{KF_p}}$$

Для сферических частиц по Л.Н. Хитрину [39]:

$$d \leq 8,0 \sqrt{\frac{D_i}{KF_p}}$$

Количественное определение границ между кинетической и второй переходной, а также между второй переходной и диффузионной областями вытекает из уравнений (1.14) и (1.15). Необходимую для этого связь между мольной долей газа на контурной поверхности и в газовом объеме можно вывести из общего уравнения гетерогенного реагирования для установившегося процесса:

$$KF_k \cdot x_n = \beta F_k (x_0 - x_n). \quad (1.17)$$

Вводя критерий Семенова [39, 40]:

$$Sm = \frac{\beta}{K_{пр}}, \quad (1.18)$$

получим

$$x_n/x_0 = Sm / 1 + Sm. \quad (1.19)$$

Из уравнения (1.19) видно, что при $Sm \geq 9$ $x_n = x_0$, т.е. реакция находится в кинетической области, а при $Sm \leq 0,11$ $x_n \leq 0,1$, т.е. реакция находится в диффузионной области.

В пределах изменения критерия Семенова от 0,11 до 9,0 химическое реагирование находится во второй переходной области.

Условием перехода гетерогенного процесса из кинетической области в переходную при погрешности 10% является:

$$Sm < 9; \quad 0,1x_0 < x_n \leq 0,9x_0. \quad (1.20)$$

т.е. такой режим протекания химической реакции, когда мольная доля газа на контурной поверхности составляет от 10 до 90% его содержания в газовом объеме. Следует при этом еще раз отметить, что во второй переходной области реакция не носит чисто поверхностного характера, а протекает и на внутренней поверхности твердой фазы, несмотря на то, что по характеру уравнения мы как будто-бы имеем дело с чисто поверхностным процессом. Это объясняется тем, что реакционная поверхность пропорциональна контурной поверхности.

Влияние физических факторов на суммарную кинетику процесса фторирования. В гетерогенной системе взаимодействие между реагирующими веществами может происходить только на границе соприкосновения химических активных фаз системы, т.е. на поверхности раздела твердой и газообразной фаз. В этих условиях скорость процесса в значительной мере зависит от специфических особенностей междуфазового взаимодействия,

связанного с интенсивностью физических процессов переноса вещества и тепла.

Поэтому теория переноса вещества и тепла является составной частью теории гетерогенных реакций.

Влияние гидродинамических режимов на процесс фторирования. Теоретически суммарная скорость процесса в той или иной степени всегда зависит от интенсивности массообмена и теплообмена между газом и реагирующей поверхностью. Рассмотрим предельный режим протекания химической реакции, когда скорость бесконечно велика и интенсивность переноса в целом исключительно определяется скоростью подвода газа к реагирующей поверхности. В диффузионной области количество газа q , подводимого в единицу времени к контурной поверхности, определяется уравнением (1.16).

Коэффициент β , как и коэффициент α , определяется критериальным уравнением типа $Nu = f(Re)$, где Nu — критерий Нуссельта и Re — критерий Рейнольдса.

Для массообмена

$$Nu = \beta d / D,$$

для теплообмена

$$Nu = \alpha d / \lambda,$$

где λ — теплопроводность газа.

Критерий Нуссельта можно трактовать как отношение интенсивности фактического переноса вещества и тепла к величине, пропорциональной молекулярному переносу.

Критерий Рейнольдса характеризует отношение интенсивных и вязкостных сил в гидродинамическом потоке и определяется равенством:

$$Re = wd / \nu,$$

где d — определенный размер; ν — коэффициент кинематической вязкости; w — линейная скорость газового потока. Зная величину Nu , по критериальным (экспериментальным или расчетным) уравнениям находят коэффициенты α и β .

Для физико-химического анализа различных способов организации гетерогенных процессов представляет интерес рассмотреть условия массообмена для ряда гидродинамических режимов.

Анализ массо- и теплообмена в трубе для нас представляет особый интерес, так как в аппаратах такой геометрической формы часто проводятся лабораторные исследования и организуются промышленные способы переработки.

При протекании газа по трубе различают ламинарный и турбулентный характер установившегося потока (рис. 1.5).

При протекании газа по трубе различают ламинарный и турбулентный характер установившегося потока (рис. 1.5).

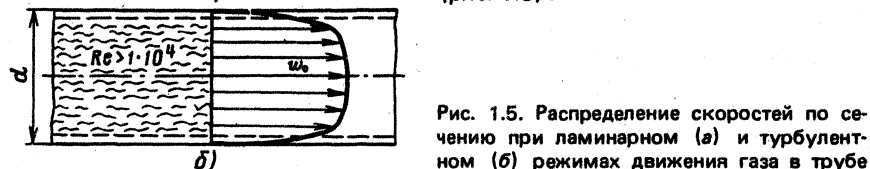


Рис. 1.5. Распределение скоростей по сечению при ламинарном (а) и турбулентном (б) режимах движения газа в трубе

Переход из одного режима в другой наступает при определенном (критическом) значении числа Re , равным для трубы 2200.

Исходя из этого значение критической скорости газа для любого диаметра трубы можно определить по уравнению

$$w_{кр} = 2200 \frac{v}{d}.$$

Отношение средней скорости газового потока к максимальной при ламинарном режиме для всей области физических значений числа Re есть величина постоянная, равная

$$\bar{w}/w_0 = 0,5.$$

При турбулентном режиме это отношение равно некоторой постоянной величине C , которая является функцией числа Re [40]:

$$\bar{w}/w_0 = C = f(Re).$$

Однако, как указывалось, отмеченные выше режимы потока газа справедливы лишь для так называемого гидродинамически стабилизированного движения. Эта стабилизация наступает не сразу, а на некотором расстоянии x от входа в трубу, равном для ламинарного режима

$$x = 0,03d Re,$$

а для турбулентного режима

$$x = 40d.$$

Из вышеизложенного следует, что при работе с короткими трубами (а они часто не превышают $10d$) всегда имеет место нестационарный гидродинамический режим газового потока, который поэтому следует рассмотреть подробнее.

Теоретическое решение дифференциальных уравнений, определяющих процесс переноса тепла в цилиндрической трубе при ламинарном движении потока и при некоторых допущениях, было выполнено Нуссельтом и Гребером [40]. В соответствии с этим решением характер температурного поля T нестационарного участка трубы определяется функциональной зависимостью следующего типа:

$$T = T_c f\left(\frac{a}{wd}, \frac{x}{d}, \frac{r}{r_0}\right),$$

где a — коэффициент температуропроводности; T_c — температура реагирующей поверхности, т.е. распределение температур по сечению трубы на расстоянии x зависит только от величины a/wd и отношения расстояния взятого сечения x от начала трубы к диаметру. Обе величины входят в виде произведения.

Течение от входа в трубу до сечения x называется "термическим входным участком" по аналогии с гидродинамическим участком.

Характер изменения T/T_0 на термическом входном участке при ламинарном течении показан на рис. 1.6 (кривая 1), радиальный температурный градиент — кривая 2.

Изменение критерия Нуссельта при ламинарном течении в трубе показано на рис. 1.7, из которого видно, что значение этой величины после вход-

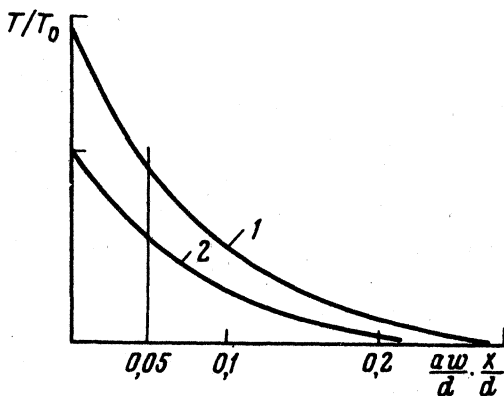


Рис. 1.6. Изменение температуры вдоль трубы при ламинарном течении (1); радиальный температурный градиент (2)

Для трубы достаточно большого диаметра взаимодействие потока со стенкой можно рассматривать как взаимодействие с односторонне обтекаемой пластиной—плитой.

Рассмотрим физическую картину обтекания плиты газовым потоком на основании экспериментальных исследований.

На рис. 1.8 показана схема обтекания плиты газом в продольном направлении со скоростью набегающего потока w_0 .

Вследствие действия сил вязкости на первом участке плиты скорость газа у поверхности равна нулю и постепенно возрастает до скорости потока в направлении нормали к поверхности. В зависимости от значения скорости w_0 характер движения газового потока может быть ламинарным или турбулентным. Наличие ламинарного или турбулентного обтекания плиты зависит от ее формы, а также от величины критерия Рейнольдса. При достижении критических значений числа Re ($Re_{кр} = 4,8 \cdot 10^5$) ламинарный пограничный слой переходит в турбулентный с тонким ламинарным подслоем.

Толщина пограничного ламинарного δ_l и турбулентного δ_t слоя, а также ламинарного подслоя δ_n постепенно возрастает по направлению течения газа. Их значения определяются следующими уравнениями:

$$\delta_l = \frac{5,83x}{\sqrt{Re_x}} = 5,83 \sqrt{\frac{x\nu}{w_0}}, \quad \delta_t = \frac{0,37x}{Re_x^{0,2}} = 0,37 \sqrt[5]{\frac{x^4\nu}{w_0}},$$

где x — расстояние от передней кромки плиты.

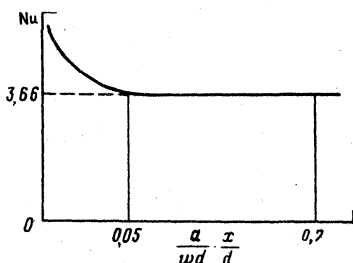


Рис. 1.7. Изменение критерия Нуссельта при ламинарном течении в трубе

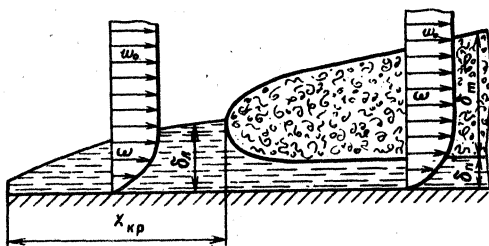


Рис. 1.8. Схема движения газа при обтекании плиты со скоростью набегающего потока w_0

Тепловой режим газотермической гетерогенной реакции. Среди физических факторов, влияющих на протекание химической реакции, большое значение имеет выделение тепла и теплообмен как с окружающей средой, так и во внутриреакционном пространстве, т.е. тепловые условия процесса.

Термический режим всякой экзотермической реакции определяется конкретной организацией этого процесса.

В зависимости от конкретных условий может произойти стабилизация протекающего процесса или его затухание. Для определения условий этой стабилизации проанализируем уравнение теплового режима экзотермического химического процесса.

Выделение тепла за счет газотермического эффекта реакции пропорционально ее скорости и при изменении температуры изменяется по экспоненциальному закону [40]:

$$\frac{dQ}{dT} = Q_0 \frac{dx}{dT} = Q_0 K_{\text{опр}} \exp(-E_{\text{пр}}/RT_c), \quad (1.21)$$

где Q_0 — тепловой эффект реакции на значение мольной доли газа.

При отсутствии практически заметного радиационного и кондуктивного теплообмена скорость конвективного отвода тепла от единицы контурной поверхности определяется по закону Ньютона:

$$\frac{dQ^*}{dT} = \alpha (T_c - T_r), \quad (1.22)$$

где T_r — температура газа; T_c — температура слоя; α — коэффициент теплообмена, отвечающий количеству тепла, подводимого в единицу времени к единице поверхности при разности температур поверхности и газа, равной 1 К.

Эффективность переноса тепла (величина Nu) определяется аналогично интенсивности массообмена по тем же критериальным уравнениям, где вместо коэффициента массообмена β используется коэффициент теплообмена α .

Режим химического реагирования будет стационарным на каждом участке поверхности при равенстве скоростей выделения и отвода тепла, т.е. при условии следующего равенства:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dQ^*}{dT} = Q_0 K_{\text{пр}} \exp(-E_{\text{пр}}/RT_c) = \alpha (T_c - T_r). \quad (1.23)$$

Как видно из этого уравнения, температурный режим такого процесса является сложной функцией кинетики химического реагирования и интенсивности переноса тепла и вещества в конкретных условиях.

Стационарные термические режимы поверхности материала в таких процессах вытекают из графического решения уравнения (1.23), показанного на рис. 1.9.

Тепловая линия B ввиду значительно более слабой зависимости коэффициента α от температуры (даже при наличии теплоотдачи излучением) имеет гораздо меньшую кривизну, чем кривая A , и приближенно изображается прямой. Наклон прямой B тем круче, чем больше коэффициент охлаждения стенок реакционной печи, т.е. определяется интенсивностью теплопровода в окружающую среду.

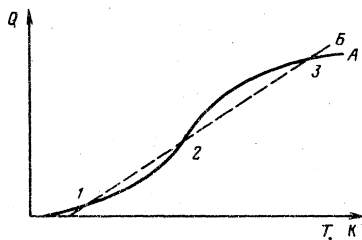


Рис. 1.9. Графическое изображение термического режима экзотермического процесса в зависимости от температуры:

- А — выделение тепла; Б — отвод тепла;
- 2 — неустойчивый стационарный режим;
- 1, 3 — устойчивый тепловой режим

Пологий участок кривой А отвечает диффузионному торможению.

Как видно из рис. 1.9, в общем случае возможны пересечения тепловых кривых, отвечающих уравнениям (1.21) и (1.22), в трех точках. В этих точках в единицу времени количество выделяющегося тепла равно отводимому теплу. Однако по устойчивости термического режима эти точки различны. Так, для точки 2 при незначительном уменьшении температуры количество отводимого тепла преобладает над выделяющимся теплом и температура падает до значений, отвечающих точке 1. При увеличении температуры до значений, отвечающих точке 3, начинается саморазогревание реакции. Таким образом, точка 2 характеризуется неустойчивым стационарным режимом. Точки же 1 и 3 отвечают устойчивым тепловым режимам. Действительно, если для точек 1 и 3 по каким-либо причинам несколько увеличивается температура, то преобладание количества отводимого тепла возвратит процесс к тому же стационарному режиму.

При уменьшении температуры преобладание количества выделяющегося тепла также неизбежно приводит к тому же результату. Эти две точки характеризуют устойчивые стационарные режимы реагирования, одна из которых (1) соответствует стационарному несамостоятельному режиму, а вторая (3) — стационарному самостоятельному режиму.

При температуре ниже точки 2 процесс протекает относительно медленно и температура его частиц мало отличается от температуры реакционной печи. При более высокой температуре реакционной печи скорость процесса возрастает настолько, что тепло не будет успевать отдаваться в окружающее пространство и частицы материала начнут самостоятельно без дальнейшего повышения температуры на стенке реакционной печи разогреваться до температуры, отвечающей точке 3.

Скорость конвективного отвода тепла от единицы контурной поверхности определяется из уравнения (1.22). Тогда режим гетерогенного реагирования будет стационарным на каждом участке поверхности при равенстве скоростей выделения и отвода тепла, т.е. при условии, что справедливо равенство:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dQ^x}{dT} = Q_0 \beta x \frac{1}{1 + Sm} = \alpha (T_c - T_r).$$

Данное уравнение является более общим уравнением теплового режима гетерогенного реагирования. Перепишем это уравнение в преобразованном виде, умножив дополнительно обе части на $c_r \gamma_r$:

$$\frac{T_c - T_r}{Q_0 x} c_r \gamma_r = \frac{\beta c_r \gamma_r}{\alpha} \frac{1}{1 + Sm}, \quad (1.24)$$

где c_r — теплоемкость газа; γ_r — плотность газа.

Имея ввиду, что отношение

$$\frac{Q_0 x}{c_r \gamma_r} = T_{\text{пр}} - T_r = T_n$$

является теоретической предельной калориметрической температурой химического реагирования, т.е. максимальной температурой, до которой могут нагреться продукты реакции в адиабатических условиях ($T_{\text{пр}}$ — теоретическая температура реагирования), и для газа

$$(\beta c_r \gamma_r) / \dot{\alpha} = 1,$$

тогда уравнение (1.24) можно записать в виде

$$(T_c - T_r) / (T_{\text{пр}} - T_r) = 1 / (1 + Sm).$$

Как видно из этого уравнения, единственным параметром, кроме температуры подаваемого газа, определяющим температурный режим процесса, является критерий Семенова. Таким образом, температурный режим гетерогенного реагирования однозначно определяется отношением двух величин, одна из которых определяется гидродинамическим режимом, а вторая — скоростью химической реакции.

В диффузионной области, когда критерий Семенова практически равен нулю, температура реагирующей поверхности равна теоретической температуре газа в адиабатических условиях:

$$(T_c - T_r) / (T_{\text{пр}} - T_r) = 1; T_c \approx T_{\text{пр}}.$$

Увеличение значения критерия Семенова приводит неизбежно к снижению температуры реагирующей поверхности материала. Снижение концентрации газа также приводит к уменьшению $T_{\text{пр}}$ и, следовательно, T_c .

Приведем уравнения интенсивности массообмена процессов в газозвеси, в плотном и кипящем слоях, наиболее распространенных в технике. Ввиду аналогии массо- и теплообмена приводимые ниже уравнения справедливы в одинаковой степени для обоих процессов.

Для газозвеси: при $Re = 0 \div 1$ справедливо уравнение $Nu = 2$; при $Re = 1 \div 30$ пользуются уравнением $Nu = 2 + 0,16 Re^{0,67}$; при $Re = 30 \div 500$ — уравнением

$$Nu = 0,2 Re^{0,82}. \quad (1.25)$$

Для плотного слоя до значений $Re = 500$ применимо уравнение (1.25):

$$Nu = 0,2 Re_{\phi}^{0,82}; Re_{\phi} = \frac{w_{\phi} d}{\nu},$$

где w_{ϕ} — скорость фильтрации, определяемая скоростью газа на свободное сечение трубы или шахты, заполненной слоем частиц, с учетом увеличения объема за счет повышения температуры.

Для слоя при $Re < 20$, с учетом диффузионного переноса в направлении, параллельном движению газа, применимо уравнение

$$Nu = \sqrt{Re_{\phi}^2 + 15,2 Nu_m},$$

где Nu_m — максимальное значение Nu , получаемое без учета продольной диффузии, равное для слоя 5 и не ниже 4,7.

Для кипящего слоя справедливо уравнение

$$Nu = 0,56 Re^{0,5}.$$

Для сравнения приведем уравнение интенсивности массообмена газа при его вынужденном продольном обтекании стенки:

$$Nu = 0,66 Re_x^{0,5},$$

которое справедливо для значения $Re < 10^5$.

Глава 2

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ГАЗ – ТВЕРДОЕ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Выбор метода кинетических исследований. Использование для изучения кинетики гетерогенных реакций того или иного метода определяется как особенностями исследуемых реакций, условиями проведения экспериментов и специфичностью задач, которые необходимо решать, так и физико-химическими свойствами реагентов.

По мнению авторов работ [68, 69], изучавших кинетику реакций фторирования тетрафторида урана трифторидом хлора и фтором, процессы взаимодействия соединений урана с фторирующими газообразными реагентами могут иметь следующие стадии:

- 1) диффузию газообразного фторирующего реагента к твердой поверхности;
- 2) адсорбцию фторирующего реагента на реакционной поверхности твердой фазы;
- 3) химическое взаимодействие с образованием промежуточных фторидов урана;
- 4) химическое взаимодействие с образованием конечного продукта реакции – гексафторида урана;
- 5) химическое взаимодействие низших промежуточных фторидов урана и исходного соединения с гексафторидом урана или разложение высших промежуточных фторидов с выделением газообразного продукта – гексафторида урана;
- 6) десорбцию гексафторида урана с реакционной поверхности рездела;
- 7) диффузию гексафторида урана от поверхности в объем реагента.

В практике экспериментального исследования кинетики гетерогенных реакций газ – твердое перечисленным стадиям процесса предшествует поступление реакционного газа в объем, где находится твердое вещество.

Следует иметь в виду, что эффективность процесса подвода фторирующих реагентов и стадий 1 и 7 зависит от применяемой экспериментальной аппаратуры. Эффективность стадий 2 – 6 зависит только от природы реакции и от характеристик реагентов. Все эти обстоятельства должны учитываться при выборе метода исследования.

Определенного внимания заслуживают методы изучения кинетики химических реакций по изменению физических свойств системы в процессе

реагирования. Здесь возможно использование таких характеристик, как электропроводность, вязкость, давление, плотность, цвет (окраска) и т.п.

В принципе кинетические закономерности, получаемые при использовании различных методов исследования, не должны отличаться друг от друга. Это достигается точностью постановки эксперимента, исключением возможных источников ошибок и правильным выбором метода обработки результатов.

Основными условиями при экспериментальном исследовании кинетики гетерогенных реакций является обеспечение однородности по всем параметрам: температуре, объемной доле газообразного реагента, составу исследуемой твердой фазы и т.п. Именно этими факторами и определяется выбор аппаратуры для исследований и условий их проведения. Все системы, в которых не обеспечено одновременное реагирование различных частиц твердого вещества, не пригодны для кинетических исследований, так как химическое превращение отдельных частичек может протекать неодинаково.

Применительно к гетерогенным реакциям газ — твердое можно назвать следующие критерии, определяющие пригодность выбираемого метода исследований.

Во-первых, метод должен гарантировать точность результатов, достаточную для их корректной обработки. Во-вторых, в течение всего опыта должна обеспечиваться необходимая стабильность условий. В-третьих, переход от одних условий опыта к другим должен осуществляться достаточно легко. В-четвертых, используемый метод должен обеспечивать своевременный отвод продуктов реакции и быструю, легко доступную смену исследуемых образцов.

По мнению большинства исследователей [1, 3, 9, 21, 43], выбранный метод должен удовлетворять следующим требованиям: соблюдению заданных условий проведения реакции, интересующих исследователя; возможности варьирования параметров реакции в достаточно широком интервале; получению результатов в возможно короткий срок и легкость их математической обработки; достаточно надежному обеспечению протекания реакции в выбранной области реагирования; осуществлению возможно более простым путем контроля скорости реакции, а при необходимости и анализа состава продуктов реакции в газовой и твердой фазах; простоте конструктивного оформления и устойчивости материалов установки к агрессивным средам; обеспечению техники безопасности и промышленной санитарии (при исследовании кинетики реакций фторирования таких веществ, как соединения урана, плутония и нептуния).

Характеристика методов и их аппаратурного оформления. Для исследования кинетики гетерогенных процессов, протекающих с образованием твердых или газообразных продуктов реакции, широкое применение находят статические, проточные и безградиентные методы. Теоретические предпосылки этих методов и их вариантов подробно изложены в работах [3, 9, 21]. Довольно трудно перечислить все типы возможной аппаратуры, которая когда-либо применялась при исследовании кинетики гетерогенных процессов. Их число велико и большинство из них представлено в книгах В.В. Болдырева [3] и Б. Дельмона [9]. В этих работах описано большое число установок, использовавшихся при изучении термического разложения твердых веществ. Некоторые из них могут быть с успехом использованы и для изучения кинетики реакции фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами (см. гл. 3).

Статический метод. Этот метод исследования кинетики гетерогенного процесса основан на проведении реакции в замкнутом объеме. При этом в реакции участвуют вполне определенные количества исходных веществ. Применение статического метода позволяет определять скорость реакций разложения твердых веществ или их взаимодействие с газообразными реагентами, когда в процессе реагирования образуются соединения нового химического состава. Метод сводится к изучению зависимости изменения состава твердой фазы или газообразных продуктов от температуры, времени выдержки, исходного соотношения реагентов и т.п. Для контроля скоростей реакции используются аналитические методы, методы масс-спектрометрии или газовой хроматографии.

Статический метод позволяет получать опытные данные за конечные, интегральные интервалы времени, т.е. каждый опыт дает только одну зависимость степени превращения за вполне определенный промежуток времени. Обработка опытных данных производится путем их сравнения с кинетическими уравнениями, выраженными в интегральной форме, или графическим дифференцированием кинетических кривых.

Статические методы исследования рекомендуются при изучении кинетики реакций, протекающих с расходом очень небольших количеств реагирующих компонентов. Последнее позволяет проводить реакцию в небольшом объеме. Благодаря этому удастся довольно точно поддерживать заданную температуру в реакторе. Применение замкнутых герметичных реакторов дает возможность проводить исследования в широком диапазоне давлений реагирующего газа.

Помимо периодичности к недостаткам метода следует отнести возникновение возможных градиентов температуры при исследовании сильно-экзотермических реакций вследствие разогрева твердой фазы из-за трудностей отвода выделяющегося в процессе реакции тепла.

В практике исследования кинетики реакции фторирования статический метод был использован [44] при изучении кинетики образования и термического диспропорционирования промежуточных фторидов урана: U_4F_{17} , U_2F_9 и UF_5 . Для контроля скоростей реакции использовались аналитические методы анализа твердой фазы, позволяющие определять степень окисления урана, рентгенофазовый анализ и измерение содержания той или иной газовой компоненты по динамике давления в реакторе. Склонность гексафторида урана и промежуточных фторидов к гидролизу, а также их высокая химическая и радиационная токсичность требовали тщательной продувки объема реактора осушенными инертными газами (азотом или аргоном) для удаления газообразных продуктов перед взятием проб твердой фазы на анализ.

Дальнейшим совершенствованием статического метода явился циркуляционный принцип осуществления контакта газовой фазы с твердой за счет принудительной циркуляции газового реагента. Такой прием организации процесса реагирования позволяет устранить или, во всяком случае, уменьшить внешнедиффузионные факторы, улучшить теплоотвод. В случае изучения реакций, протекающих с образованием летучих продуктов, последние могут быть удалены из газовой фазы путем их вымораживания во внешнем холодильнике или поглощением на твердых сорбентах, не вступающих в реакцию с исходным реагентом [3, 9]. Данный способ использовался при изучении реакций взаимодействия окислов и тетрафторида урана с трифторидом хлора [48, 62].

Проточный метод. Этот метод исследования кинетики гетерогенных реакций до недавнего времени использовался при изучении процессов

термического разложения. Большинство реакций изучалось при атмосферном давлении.

Проточный метод исследования гетерогенных реакций может быть рекомендован [9] для выполнения сравнительных определений кинетических характеристик различных образцов одного и того же вещества. Такой характеристикой может быть, например, химическая активность, наблюдаемая в процессах термического разложения или в процессах окисления. Для оценки этой характеристики бывают важны знания сравнительных, а не абсолютных величин.

В конструктивном оформлении проточного метода распространено два типа реакторов: реакторы с неподвижным и фильтруемым слоем. Применение реакторов первого типа ограничено процессами, которые протекают в условиях, когда диффузия газообразного реагента протекает гораздо быстрее химической реакции. Это достигается применением довольно тонких слоев порошкообразного материала, когда каждое зерно образца вступает непосредственно в контакт с реагентом.

Метод отличается простотой конструктивного оформления, что очень важно при работе с высокоагрессивными и токсичными препаратами. Процесс осуществляется по принципу интегрального реактора, и получаемые опытные данные отвечают кинетической зависимости в интегральной форме.

Основными недостатками проточного метода исследования гетерогенных реакций с неподвижным слоем реагирующего вещества, которые отрицательно сказываются на надежности получаемых результатов, являются возможные влияния возникающих градиентов скоростей потока, температур вдоль слоя и мольной доли реагента в газовой фазе. Причем градиент мольной доли реагента может иметь место как в направлении движения потока газа, когда его объемная скорость мала, так и по толщине слоя частиц исследуемого вещества, когда скорость химической реакции больше скорости диффузии газообразного реагента. Все эти факторы нарушают режим идеального вытеснения, необходимый для получения надежных результатов, и требуют особого внимания с целью их устранения, что ограничивает возможности данного метода. И тем не менее возможность получения больших количеств продуктов реакции, а следовательно, и их точного анализа является большим преимуществом проточного метода.

Известно [3], что изучение скорости термического разложения твердых веществ заключается в измерении изменения массы твердого вещества по ходу его разложения. Этот же метод применяется и при исследовании кинетики фторирования, когда процесс протекает с заметным изменением массы образца вследствие образования в качестве конечных продуктов летучих гексафторидов соответствующих элементов [53, 63, 73, 84, 105, 109, 117]. Последнее позволяет контролировать процесс не только по изменению массы образца, но и по накоплению продуктов реакции, которые легко могут быть сконденсированы в холодильнике.

Техника эксперимента при исследовании кинетики реакций с использованием периодического взвешивания образца заключается в следующем. Навеску порошка исследуемого соединения насыпают тонким слоем на дно никелевой лодочки, которую, в свою очередь, помещают в реактор трубчатого типа, оборудованный электрическим нагревателем. Для исключения искажений результатов исследований, которые могут возникнуть вследствие появления градиента температуры по длине лодочки из-за неравномерного нагрева, а также градиента мольной доли реагирующего га-

за в реакционном объеме, рекомендуется использовать конструкцию реактора, описанную в работе [9]. Применение в таком реакторе массивной металлической вставки и ограниченного реакционного пространства позволяет значительно уменьшить влияние возникающих градиентов на характер течения процесса. Извлечение лодочки с навеской из реактора и ее взвешивание проводят в осушенной атмосфере, в боксе с тем, чтобы исключить возможность гидролиза образовавшихся промежуточных фторидов элементов, соединения которых (фториды, окислы или оксофториды) подвергаются исследованию [44, 69, 84].

Несмотря на простоту и кажущуюся доступность, методу периодического взвешивания присущ ряд недостатков, в частности необходимость перерывов в процессе для взвешивания образца. При изучении кинетики таких реакций, как фторирование соединений урана, плутония и нептуния, промежуточные взвешивания образцов могут привести к гидролизу образовавшихся в ходе реакции фторидов, их разложению и образованию новых соединений — оксофторидов [16]. Повторное использование такой навески для продолжения реакции может исказить истинные значения скоростей реакции. Необходимо иметь в виду и тот факт, что для продолжения опыта повторное нагревание образца даже в среде инертного газа непременно вызовет частичное разложение промежуточных фторидов вследствие их термического диспропорционирования, что приведет в конечном итоге к искажению результатов. Кинетическая кривая процесса в этом случае будет отличаться от кривой изменения скорости той же реакции, полученной, например, при использовании метода непрерывного взвешивания, исключая перерывы в ходе реагирования.

Более приемлемым вариантом метода периодического взвешивания при исследовании кинетики гетерогенных реакций, исключаям ошибки, вносимые в процессах перерыва реакции, является проведение реакции с несколькими навесками [3]. Последовательное извлечение навесок без предварительного охлаждения реактора в течение различных периодов времени позволяет исключить факторы возможного термического разложения промежуточных соединений, их гидролиза и т.п.

Недостатки, присущие методу периодического взвешивания, в значительной степени устраняются при использовании для кинетических исследований термогравиметрического метода, основанного на проведении реакции с непрерывным замером изменения массы реагирующей навески вещества.

Известно, что лучшими термогравиметрическими установками являются такие установки, в которых используются более широкие чашечки [9]. Это позволяет размещать на них реагирующий материал достаточно тонким слоем, что обеспечивает легкий доступ молекул реагирующего газа к зернам. В то же время следует иметь в виду то обстоятельство, что чрезмерное увеличение сечения реактора в пользу применения чашечки с большей площадью может вызвать продольный градиент мольной доли реагирующего газа и исказить получаемые результаты. Поэтому подбор оптимальных геометрических размеров деталей реактора при наличии постоянного контроля температуры слоя реагирующего вещества позволяет достаточно строго соблюдать условия изотермичности. Это является одним из необходимых требований для получения истинных значений кинетических параметров.

В применяемых на практике термовесовых устройствах образец реагирующего вещества помещается на дно чашечки в виде порошка тонким слоем. Возможно применение таблеток, кусочков и т.п. Теплообмен меж-

ду стенками чашечки и внутренней поверхностью реактора, так же как и теплообмен между образцом и реактором, осуществляется путем излучения или за счет теплопроводности газа и газообразных продуктов реакции.

Для непрерывного измерения массы навески, которая меняется в ходе реакции, используют, как правило, несколько типов весов. Так, в большинстве установок в качестве измерительного элемента применяются коромысловые весы, в основе работы которых лежит зависимость изменения положения конца коромысла при изменении нагрузки на другом конце коромысла. Для фиксации степени отклонения коромысла весов от равновесного состояния используют оптические, электромеханические, электромагнитные и дифференциальные датчики, позволяющие получать дифференциальную кинетическую кривую "скорость реагирования — время".

Применение пружинных весов основано на использовании различных видов упругой деформации твердого тела. Обычно это стержень или спираль, изготовленная из тонкой кварцевой нити либо из упругой металлической проволоки. Причем использование для этих целей специальных сплавов дает возможность применять пружинные весы при исследовании реакций с участием химически агрессивных соединений.

Подробное описание теоретических основ и конструктивных особенностей перечисленных весов, рекомендации по преимущественному применению той или иной системы для конкретных условий исследования кинетики термического разложения веществ можно найти в книге В.В. Болдырева [3]. В книге Дельмона [9] дано описание термовесовой установки, в которой используются пружинные весы.

За последние годы, благодаря развитию техники эксперимента и особенно его аппаратного оформления, были разработаны термогравиметрические установки с непрерывной и автоматической записью изменения массы реагирующего вещества и его температуры. Особые преимущества применения автоматической записи перечисленных параметров видны при исследовании кинетики как медленно, так и быстро протекающих гетерогенных реакций.

Термогравиметрические установки для изучения кинетики реакций фторирования. Принцип термогравиметрии в изучении кинетики реакций фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами широко использовался зарубежными исследователями начиная с 1958 г. Так, Лейбтон и Джонсон использовали весы непрерывного взвешивания для изучения кинетики реакции взаимодействия тетрафторида урана с трифторидом хлора и фтором [68, 69]. Реакции фторирования закиси-окиси урана, трехокиси и двуокиси фтором с применением термогравиметрических установок изучались Ивасаки и Яхата [57, 120]. Благодаря образованию в качестве конечных продуктов летучих гексафторидов соответствующих элементов реакции протекают с заметным уменьшением массы фторируемого образца. Это позволяет довольно точно фиксировать скорость убыли массы навески, т.е. скорость реагирования, даже в условиях, когда реакция заканчивается в считанные минуты.

В то же время проведение реакций при высокой температуре, достигающей 400 — 430°C, уже само по себе предъявляет к конструкционным материалам весьма жесткие требования. Присутствие фтора, фтористого водорода, галогенфторидов и гексафторидов урана, плутония и нептуния еще в большей степени осложняет выбор конструкционных материалов. Как правило, все детали установок, контактирующие с этими газообразными фторсодержащими соединениями, изготавливались из монель-металла, никеля, меди и алюминия. В качестве изолирующего и прокладочного материала использовались фторопласты. Кроме того, техника эксперимента и обраще-

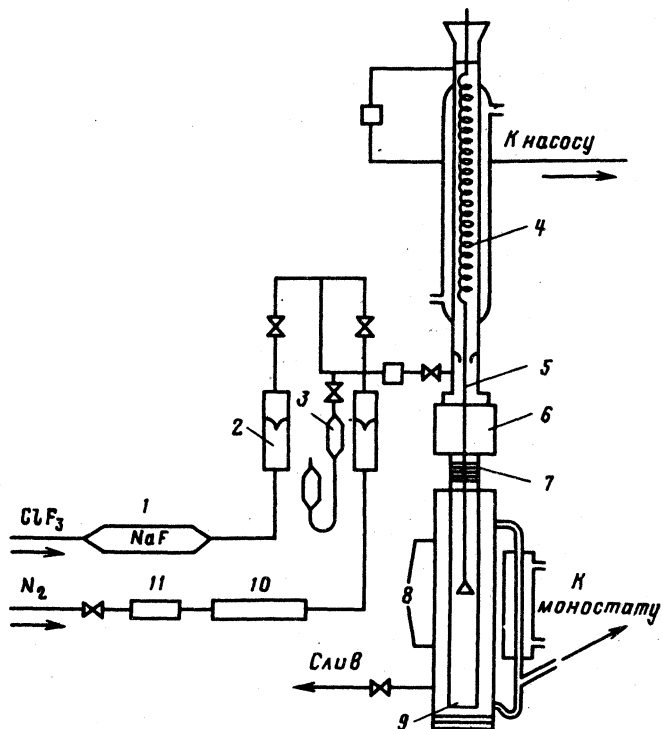


Рис. 2.1. Установка для фторирования тетрафторида урана [69]:

1 — колонка с таблетированным фторидом натрия для очистки фторирующего агента от фтористого водорода; 2 — расходомер; 3 — гидравлический затвор; 4 — пружина массоизмерительного устройства; 5 — нить подвеса чашечки; 6 — разъем; 7 — змеевик охлаждения разъема; 8 — термопары; 9 — реактор; 10 — колонка с осушителем; 11 — колонка с медной стружкой для поглощения следов кислорода

ние с такими высокотоксичными и радиоактивными веществами требовали особого внимания в процессе проведения опытов. Чрезвычайная склонность промежуточных и высших фторидов урана, плутония и нептуния к их гидролизу влагой воздуха или ее следами в инертных газах, используемых для продувок реакционных объемов и коммуникаций, накладывали на конструкции экспериментальных установок повышенные требования к герметичности узлов.

Во всех опубликованных работах термогравиметрические установки, использовавшиеся для изучения реакций фторирования, были оборудованы пружинными массоизмерительными элементами. Убыль массы фторируемого образца регистрировалась по смещению пружины, которое наблюдалось с помощью оптических приборов: катетометра или телескопа [58, 69], или по измерению наведенной ЭДС подвешенного к пружине сердечника дифференциального трансформатора [120]. Применяемые варианты регистрации изменения массы невески в принципе не меняют существа термогравиметрических измерений.

Принципиальная схема установки, описанной в работе [69] и использовавшейся для изучения кинетики реакции фторирования тетрафторида урана трифторидом хлора, приведена на рис. 2.1.

В качестве измерительного элемента в этой установке использовались пружинные весы. Пружина, изготовленная из проволоки (медно-бериллиевый сплав), предварительно калибровалась с помощью разновесов. Калибровка пружины выполнялась

после крепления к ее нижнему, подвижному концу нити из того же сплава и реакционной чашечки, изготовленной из алюминиевой фольги. С целью исключения возможных погрешностей из-за изменения упругости пружины в процессе пребывания ее в атмосфере паров трифторида хлора, хлора, гексафторида она периодически градуировалась даже в перерывах между отдельными опытами. Практика эксплуатации установки показала, что чувствительность массоизмерительного элемента — пружины практически оставались постоянной на всем протяжении исследования.

Одним из необходимых условий, обеспечивающих получение истинных кинетических характеристик реакции, является строгое соблюдение изотермичности слоя реагирующего вещества. Здесь оно достигалось применением тонко насыпанных на дно чашечки слоев порошка тетрафторида урана и размещением чашечки в зоне реактора, постоянство температуры в которой обеспечивалось посредством рубашки, термостатируемой парами хлороформа, амилметилкетона, нафталина.

Методика опыта на данной установке включала предварительный нагрев исследуемой навески тетрафторида урана до заданной температуры. Нагрев осуществлялся непосредственно в реакторе в токе осушенного инертного газа. Предварительно навеска в течение 3 ч подвергалась дегазации в условиях вакуума при температуре, близкой к температуре опыта. Начало опыта считалось с момента пуска трифторида хлора, а окончание — с момента отключения подачи реагента, после чего установка продувалась осушенным инертным газом.

Заданная мольная доля трифторида хлора в реакционной смеси получалась дозировкой последнего, а также инертного газа через расходомеры в реактор. Трифторид хлора подвергался очистке от фтористого водорода пропусканием его через колонку, заполненную таблетированным фторидом натрия.

Более совершенная система измерения температуры и контроля гидродинамических условий протекания реакции при использовании термогравиметрического метода применялась в работах [57, 120] при изучении реакций взаимодействия закиси окиси, трехокси и двуокиси урана с фтором. Как и в первой установке [68, 69], здесь использовали пружинные весы. Изготовленная из кварцевой нити пружина, заключенная в термостатированную трубку, постоянно во время опыта находилась в токе осушенного аргона. Этим достигалась стабильность модуля упругости материала пружины, а также исключался фактор диффузии гексафторида урана и фтора в среду, окружающую пружину.

Методики эксперимента, его подготовки (тарировка пружинных весов, подготовка образца и т.п.) мало отличались от вышеописанной. Однако следует заметить, что применение реактора, изготовленного из металла, позволило свести до минимума температурный градиент навески — реакционная газовая смесь. Этому способствовало пропускание газа через змеевик, расположенный на дне реактора и имеющий ту же температуру.

Другим необходимым условием, обеспечивающим получение достоверных данных, является исключение гидродинамических эффектов. При впуске в реактор газовой смеси струя газа не должна быть острой. Избегают и направления струи в сторону чашечки, чтобы в этом случае исключить помехи измерения массы вследствие гидравлических ударов струи газа в чашечку.

Необходимо обратить внимание на то, что перед приготовлением реакционной газовой смеси с определенной величиной мольной доли фтора последний проходил предварительную очистку от фтористого водорода. Очистка осуществлялась в две ступени. Сначала фтористый водород вымораживался в ловушке при температуре — 80°C, а затем его следы улавливались в колонке на гранулах фторида натрия при температуре 100°C [56]. Для разбавления фтора использовался осушенный аргон.

С целью обезвреживания газообразных продуктов реакции выходящие из реактора реакционные газы пропускались через ловушку с натронной известью [63] или ловушку, охлаждаемую смесью трихлорэтилена с твердой углекислотой [58].

Как следует из описания термогравиметрических установок, использованных авторами работ [57, 68, 69, 120] для изучения кинетики реакций фторирования, основным недостатком их конструкций является ненадежный контроль температуры в слое реагирующего вещества. Во всех случаях она определяется косвенно, что ис-

ключает точную оценку температурных условий протекания процесса. Так, при изменении массы исследуемого вещества в чашечке последняя начинает перемещаться по вертикали, постепенно удаляясь от спая термопары. Это может привести к погрешностям в измерении температуры. Для таких реакций, как фторирование, сопровождающихся значительными тепловыми эффектами, температура в чашечке может подниматься значительно выше, чем в окружающем ее пространстве. Только введение спая термопары в слой исследуемого вещества позволяет точно измерить его температуру. В книге В.В. Болдырева [3] описано несколько способов непрерывного измерения температуры. В одном из них предполагается использование в качестве подвески коромысловых весов собственно термопары, к спая которой приваривается чашечка. Соединение термопары со вторичным прибором — самописцем рекомендуется производить на средней части коромысла при помощи гибких проводников. При этом упругость отводящих проводников не должна нарушать точности взвешивания. Использование ртутных контактов для этих целей, по-видимому, менее перспективно.

Безградиентный метод. В основе безградиентного метода изучения кинетики гетерогенных реакций лежит принцип проведения процесса в условиях, когда в реакционном пространстве практически устранены перепады мольной доли реагирующего газа, температур и скоростей газового потока.

Аппаратурное оформление такого метода представлено системами проточно-циркуляционного типа [21], реакторами открытого типа, работающими в изотермическом режиме при стабильной величине мольной доли реагирующего газа и его постоянной подачи. Примером таких систем, в которых используется принцип безградиентного метода, могут служить термогравиметрические установки, работающие в условиях, обеспечивающих протекание реакций в чисто кинетическом режиме [9, 21, 43].

Благодаря экспериментально подобранным оптимальным значениям линейных (объемных) скоростей движения потока реакционного газа, омывающего чашечку с исследуемым веществом, удается полностью устранить градиенты величины мольной доли, вызываемые внешнедиффузионным торможением и продольной диффузией. Применение интенсивного перемешивания реакционной смеси позволяет свести к минимуму градиент температур как в самом слое порошкообразного вещества, так и между слоем и газовым потоком. Таким образом, эти системы характеризуются практически полным отсутствием градиентов, искажающих истинные значения кинетических параметров.

Несомненный интерес для исследователей кинетики реакций фторирования соединений урана, плутония и нептуния может представлять конструкция оригинальной проточно-циркуляционной системы с сифонным насосом. Компоновка насоса и реактора в массивной, герметически закрытой металлической обойме позволяет проводить реакции в широком диапазоне давлений. При использовании соответствующих конструктивных материалов такой реактор может быть с успехом использован для изучения кинетики реакций, протекающих в атмосфере коррозионно-активных соединений [21].

Изучение кинетики реакций в псевдооживленном слое. В практике промышленных предприятий в некоторых случаях оказывается выгодным осуществлять процессы в псевдооживленном слое. Такой способ организации, например, процессов фторирования тетрафторида урана или взаимодействия двуокиси урана с фтористым водородом [28] позволяет с успехом преодолевать трудности, связанные с отводом больших количеств тепла, снижать диффузионное торможение, увеличивать степень использования фторсодержащих реагентов.

Применение псевдооживленного слоя как одного из видов безградиентного метода изучения кинетики каталитических процессов имеет большой опыт [21]. В частности, изучение кинетики реакций в псевдооживленном слое может иметь большое значение при моделировании процесса получения гексафторида урана из тетрафторида. Такой способ организации процесса широко применяется в США и Великобритании [28, 35, 37]. В литературе имеются публикации по результатам исследования указанным методом кинетики реакций металлического урана [114], двуокиси урана, ее смеси с двуокисью плутония, а также тетрафторида плутония с фтором [117, 118].

2.2. СПОСОБЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОНТРОЛИРУЕМЫХ УСЛОВИЙ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА

Требования к постановке кинетических опытов. Как правило, задача кинетического эксперимента сводится к получению данных о зависимости выхода продукта реакции или степени превращения исследуемого вещества как функции некоторых параметров процесса. При этом под параметрами часто понимают температуру, парциальное давление реагирующего газа, время контакта.

Любая гетерогенная реакция сопровождается молекулярной и конвективной диффузией газообразных реагентов и продуктов реакции, а также процессом теплопереноса. В связи с этим при изучении кинетики гетерогенных реакций прежде всего следует устранять искажающие эффекты, обусловленные этими явлениями. В настоящее время только термогравиметрическая аппаратура может с определенной надежностью гарантировать и без большого труда избегать диффузионных и температурных градиентов, что достигается использованием больших скоростей газового потока и тонких свободно насыпанных на чашечки слоев порошкообразного материала.

Для получения более простой зависимости в каждой серии опытов стараются изменять только один из параметров, например температуру или мольную долю реагирующего газа.

Надежность обработки полученных опытных данных и выводов о той или иной кинетической зависимости достигается тем, что стараются получить как можно большее число измерений при изменении каждого параметра. При этом диапазон изменений параметра должен быть возможно шире.

Чтобы исключить влияние колебаний температуры, мольной доли и скорости подачи газообразного реагента на воспроизводимость результатов, важно в каждом опыте соблюдать постоянства задаваемых величин параметров.

Особенное значение в опытах с изменением температуры имеет периодический возврат к некоторым условиям, принятым за стандартные. Это связано с тем, что при воздействии на вещество различных температур возможна разработка поверхности, перекристаллизация вещества, переход его в другую фазу. В связи с этим желательны периодически контролировать состав исходных веществ и особенно газовых реакционных смесей.

Так как при обработке результатов исследований используется кинетическое уравнение, отражающее один из возможных принципов развития процесса, необходимо обратить внимание на сохранение закономерности на всех участках выбранного интервала.

Таким образом, стабильность условий опытов и точность измерений параметров реакции являются гарантией обеспечения надежности и достоверности получаемых результатов. Так, при проведении кинетических исследований рекомендуется поддерживать прежде всего стабильность следующих параметров [21]:

- 1) линейной или объемной скорости поступления реагирующего газа в реакционное пространство;
- 2) температуры реагирующей навески;
- 3) мольной доли реагирующего газа (давления);
- 4) состава и физико-химических свойств исследуемого вещества.

Градиент мольной доли реагирующего газа. Известно, что большинство гетерогенных процессов, в ходе которых образуются летучие продукты, сопровождаются обратными реакциями. Неконтролируемое протекание таких реакций осложняет кинетическое исследование процесса, особенно количественное изучение влияния на закономерности реагирования такого фактора, как мольная доля газообразного реагента.

В аппаратуре, применяемой при изучении кинетики гетерогенных реакций газ — твердое, реакционное пространство часто ограничено поверхностью раздела фаз, с одной стороны, и изолировано от реагирующего газа подложной чашечки, на которую насыпан порошок исследуемого вещества, с другой стороны. Вследствие этого возможно возникновение градиента мольной доли реагирующего газа по толщине слоя порошка. Не исключено возникновение такого рода градиента и при разбавлении реакционной газовой смеси образующимися газообразными продуктами.

Существует единственный и достаточно надежный способ полного исключения обратной реакции — быстрое удаление продуктов реакции. Такой прием в техническом исполнении не вызывает затруднений, если продукты реакции газообразные. В этом плане термогравиметрический метод изучения кинетики гетерогенных реакций обладает определенными преимуществами. Проведение реакции в потоке реакционного газа позволяет непрерывно удалять газообразные продукты реакции и поддерживать в реакционном объеме заданную величину мольной доли газа. Последнее весьма важно при исследовании реакций фторирования соединений урана, плутония и нептуния, когда образующиеся гексафториды соответствующих элементов из-за своей высокой химической активности могут вступать в реакции с исходными соединениями с образованием целого ряда нелетучих промежуточных фторсодержащих соединений. Изучение кинетики реакций термического диспропорционирования промежуточных фторидов урана [16, 84] так же может осложняться реакциями взаимодействия выделяющегося гексафторида урана с твердым продуктом реакции — промежуточным фторидом урана с более низкой степенью окисления атомов урана. В таких процессах своевременное удаление образующегося гексафторида должно надежно обеспечиваться потоком инертного газа или его смеси с тем газообразным реагентом, а атмосфере которого изучается термическая устойчивость соединений.

Таким образом, необходимым условием при изучении кинетики гетерогенных реакций газ — твердое является тщательный подбор объемной скорости подачи фторирующего реагента или его смеси с инертным разбавителем. Так, например, при исследовании кинетики фторирования закиси-окси и трехокси урана [57] установлено, что объемная скорость подачи фтор-аргонной смеси 13,7 л/ч обеспечивает постоянство и однородность реагирования (постоянство скорости) для исследуемого интервала парциальных давлений фтора (от 10,6 до 48,0 кПа) даже при наивысшей темпе-

ратуре около 410°C . Аналогичные результаты получены и при изучении кинетики реакции фторирования двуокиси урана фтором [120].

Градиент температуры. Известно, что при изменении температуры реакции на 10°C скорость диффузионных процессов изменяется примерно в 1,2 раза, а скорость химической реакции в 3 — 4 раза [42]. Поэтому возникновение температурных градиентов при изучении кинетики гетерогенных реакций является крайне нежелательным фактором, приводящим к искажению получаемых данных. Вероятность температурных градиентов тем выше, чем больше тепловой эффект реакции и интенсивность, т.е. скорость самого процесса. Согласно приведенным выше соотношениям зависимости скорости диффузии и химического реагирования от изменения температуры при значительном тепловом эффекте реакции экспериментальные условия подбирают таким образом, чтобы химические превращения в системе протекали относительно медленно.

В практике изучения реакций фторирования соединений урана, плутония и нептуния приходится уделять особое внимание приемам, позволяющим выполнять исследования таких сильноэкзотермических процессов в изотермических условиях.

Влияние саморазогрева вещества на точность получаемых данных может быть сведено к минимуму с помощью контролируемого нагрева образца до задаваемой условиями опыта температуры. Хотя универсального решения этой проблемы не существует, снижения градиента температуры, возникающего в первый момент пуска реагирующей газовой смеси в реактор, можно добиться несложным приемом, который заключается в том, что реагирующий газ пускают при достижении навесочной температуры несколько меньшей, чем это задано условиями опыта. Так как значения подъема температуры при пуске реагирующего газа зависят и от его мольной доли и начальной температуры, т.е. температуры опыта, момент пуска газа подбирается, как правило, экспериментально. Такой прием, позволяющий исключить градиент температур, довольно часто используется в термогравиметрическом методе изучения кинетики реакций.

При работе с таблетированным материалом возникает задача получения изотермических условий во всех частях образца. Вероятность того, что образцы будут нагреваться в ходе рагирования, весьма велика. В этом случае эффективность теплообмена может быть повышена за счет интенсивного перемешивания газовой реакционной смеси.

Исследование реакций проточным методом с использованием периодического взвешивания лодочек с изучаемым веществом требует обеспечения устойчивого температурного плато в зоне реактора, где размещаются лодочки. Здесь также важно применение тонко насыпанных слоев порошкообразного материала и обеспечение интенсивного подвода реакционной газовой смеси для снижения эффекта градиента мольной доли реагирующего газа вдоль реакционной зоны и улучшения условий теплопровода.

Возможный градиент температуры между поступающим в реактор газом и образцом устраняется применением устройств для предварительного подогрева. Так, в термогравиметрических установках, как уже отмечалось, используются змеевики, через которые газ поступает в зону реакции. Причем змеевик размещен в реакторе или окружает его снаружи, если вся система термостатируется [3, 9, 21, 43]. Применение предварительного нагрева газовой смеси до температуры реактора (образца) особенно важно при работе с большими линейными скоростями газов.

Наиболее существенным, но преодолимым технически недостатком термогравиметрического метода является трудность измерения темпера-

туры реагирующего образца по ходу реакции. Так, в работе [3] для измерения температуры процесса термического разложения таблетированного материала предложен метод, который с успехом может быть использован и при изучении кинетики процесса фторирования таблеток из оксидов урана, плутония или нептуния. Техника эксперимента исследования термического разложения таблеток хромовых квасцов, например, заключается в следующем. В реакционный сосуд помещают одинаковые таблетки, одну из которых подвешивают к коромыслу весов непрерывного взвешивания, а во вторую запрессовывают спай термодпары, концы которой выведены из реактора и присоединены к потенциометру. При нагреве реактора, в процессе термического разложения исследуемого вещества, реакция для таблеток протекает в идентичных условиях. Изменение массы в ходе реагирования регистрируется по первой таблетке, а изменение температуры и ее контроль — по второй.

Как уже отмечалось, в термогравиметрических установках измерение температуры слоя реагирующего вещества может быть осуществлено с помощью термодпары, которую крепят к нити подвеса. При этом спай термодпары погружается в слой вещества. Чаще, однако, термодпару, к спаю которой приварена чашечка, используют в качестве подвеса, крепящегося к одному из плеч коромысловых весов [3]. Такой прием позволяет довольно точно регистрировать температурный режим процесса.

Следует всегда помнить, что стремление поддерживать постоянство параметров опыта с большей точностью, чем они измеряются, не имеет практического смысла. Так, если температура в ходе опыта колеблется в пределах нескольких градусов, то нет необходимости измерять ее с точностью, например, десятых долей градуса.

Известно, что колебания температуры в ходе опыта будут вызывать колебания скорости реакции. В то же время изменения активности образца или других факторов могут также отразиться на скорости реакции. Рассмотрим это на примере постоянства температуры в ходе опыта. Наш анализ будет аналогичен примеру, приведенному в работе [21].

Скорость реакции, согласно закону Аррениуса, зависит от температуры следующим образом:

$$w' = K \exp(-E/RT).$$

Если в ходе опыта температура изменяется на величину ΔT , то скорость реакции определяется выражением:

$$w^{\pm} = K \exp\left[-\frac{E}{R(T \pm \Delta T)}\right].$$

Предположим, что колебания активности образца вызывают изменение скорости реакции на $\pm a\%$. Тогда

$$w' = w \left(1 \pm \frac{a}{100}\right).$$

Комбинируя эти уравнения, получаем:

$$\Delta T \approx \frac{19,08}{E} T^2 \lg \left(1 \pm \frac{a}{100}\right). \quad (2.1)$$

Как следует из уравнения (2.1); допустимая неточность поддержания постоянства температуры в ходе опыта пропорциональна температуре (в квадрате), логариф-

му колебаний скорости и обратно пропорциональна энергии активации. Для реакций фторирования окислов урана энергия активации составляет в среднем 87,5 кДж/моль [57, 120]. Если реакция осуществляется при температуре 350°C, то для поддержания скорости в пределах $\pm 5\%$ колебание температуры ΔT в соответствии с уравнением (2.1) допустимо в пределах $\pm 2^\circ\text{C}$. Отсюда следует, что поддержание постоянства температуры реакции с точностью, например, $0,1^\circ\text{C}$ совсем необязательно.

Требования к образцам исследуемых веществ. При изучении кинетики гетерогенных реакций выбор образца вещества предопределяется прежде всего целью исследования. Если исследование предполагает непосредственное практическое применение, то в качестве образца предпочтительнее использовать соединение, полученное в промышленных условиях, при массовом, поточном производстве. Проведение фундаментальных исследований ставит перед экспериментатором задачу получения настолько чистого препарата, насколько это возможно. В любом случае для надежной интерпретации получаемых опытных данных образец должен обладать простыми и хорошо известными строением и структурой.

В процессе хранения образцов их необходимо тщательно оберегать от возможных загрязнений, что может сказаться на изменении реакционной поверхности образца или его состава.

С точки зрения методик приготовления образцов исследование реакций фторирования соединений урана, плутония и нептуния представляет собой довольно сложную задачу.

Во-первых, как и при приготовлении любых других образцов неорганических соединений, здесь недостаточно изучены факторы, влияющие на свойства образцов в процессе их приготовления. Очень трудно, например, получить образцы промежуточных фторидов урана с одинаковыми свойствами и тем более сохранить эти свойства в процессе хранения [16]. В связи с этим довольно трудно связать кинетические параметры реакции того или иного образца с их физико-химическими характеристиками.

Во-вторых, как известно из практики исследования реакций фторирования, эти процессы сопровождаются образованием различных промежуточных продуктов, скорости реагирования которых отличаются от скоростей реагирования исходных продуктов. Кроме того, такие процессы осложняются склонностью промежуточных продуктов к термическому диспропорционированию.

Помимо химического и молекулярного состава на реакционную способность образцов влияет размер площади их поверхности, которая зависит от наличия пор, их характера и размеров.

Таким образом, вопрос о постоянстве состава и химической активности образцов является важным условием в кинетических исследованиях.

Особое внимание в опытах следует обращать на возможное изменение активности образцов в ходе их предварительного нагрева до заданной температуры. В зависимости от природы исследуемого соединения возможно изменение реакционной удельной поверхности частичек за счет термического растрескивания или, наоборот, уменьшения поверхности, если происходит спекание частичек.

Такая неоднородность поверхности и ее изменение в ходе опыта могут осложнить измерение и интерпретацию получаемых результатов. Возможны также и ошибочные выводы о характере кинетических закономерностей. При изучении кинетики гетерогенных реакций считается, что показателем сохранения свойств исследуемого вещества является получение результатов, отличающихся не более чем на ошибку измерения.

Важным моментом в постановке опытов по изучению кинетики реакций газ — твердое является режим нагрева навески до заданной условиями эксперимента температуры. Уменьшить время нагрева до заданной температуры — вот основное условие, которое позволяет избежать ошибки в определении начала реакции.

Уменьшить время нагрева навески вещества можно за счет введения чашечки с образцом в заранее нагретый реактор. Благодаря тому, что тепловая инерция и масса легкой чашечки и образца намного меньше массы и тепловой энергии печи-реактора, ошибка в определении начального периода реакции значительно уменьшается.

При исследовании реакций с участием образцов, материал которых подвержен термическому воздействию (изменение состава, структуры и т.п.), необходимо проводить холостые опыты по нагреву образцов в инертной атмосфере с тем, чтобы убедиться в стабильности массы навески и физико-химических свойств образца, нагреваемого до заданной температуры.

Возможность влияния повышенной температуры на окисление исходной навески двуокиси урана в процессе прогрева ее до заданной температуры исследовалась в работе [120], посвященной вопросам изучения кинетики реакции фторирования двуокиси урана газообразным фтором. Известно, что двуокись урана при температуре свыше 200°C легко окисляется на воздухе до закиси-оксида урана [45, 78]. Таким образом, термическая подготовка образца к опыту может привести к изменению состава исходного вещества. Чтобы исследовать влияние этого процесса на степень изменения структуры и превращения двуокиси урана в закись-окись, порошок двуокиси урана в течение 2 ч выдерживался в токе аргона при температуре 400°C — максимальной температуре, задаваемой условиями опытов. Рентгеновский анализ не показал каких-либо изменений структуры порошка.

Не менее важное значение при получении образцов с заданными составом и свойствами имеет правильный выбор способа воздействия на формирование удельной поверхности частичек вещества. Здесь широкое применение находят изменения в методике приготовления образца, включая условия осаждения и формирования кристаллов, фильтрации и отмывки осадка от фильтрата, сушки, прокаливания и т.п.

Так как для кинетических исследований необходимы образцы с хорошей воспроизводимостью свойств, то следует добиваться получения того или иного соединения в большом объеме за один опыт. В этом случае вероятность получения образцов с воспроизводимыми свойствами будет наибольшей. Особенно хорошо удовлетворяют этим требованиям порошкообразные образцы, состоящие из сферических непористых зерен одинакового размера.

Более подробный анализ и перечень факторов, с помощью которых можно воздействовать на свойства образца, приведены в работах [3, 4]. Хотя этот перечень касается процессов термического разложения веществ, он сохраняет, по утверждению Дельмона [9], практическую ценность и для других типов гетерогенных реакций.

В заключение необходимо отметить, что только исследование реакции в так называемой чисто кинетической области дает гарантии надежного контроля параметров процесса и обеспечивает получение истинных значений кинетических параметров.

На практике для определения границ, где соблюдаются условия, обеспечивающие протекание реакции в чисто кинетической области (безградиентное реагирование), прежде всего проводят эксперименты, относящиеся

к изучению влияния толщины слоя, температуры и величины мольной доли реагирующего газа на скорость реакции. Влияние диффузии как лимитирующего фактора оцинивается следующим приемом. Например, сравнивают скорости реакции для двух образцов одинаковой массы, один из которых распределен тонким слоем, а другой — толстым, т.е. распределение отличается размерами контурной поверхности, доступной для газа. В случае, если изменение геометрии образцов не влияет на кинетику процесса, можно считать, что диффузия газообразного реагента в порошкообразном слое не оказывает ограничивающего влияния. Можно сравнить удельные скорости реакции (скорость, отнесенная к единице массы реагирующего порошка), полученные при реагировании навесок различной массы в условиях, когда их поверхность внешнего, доступного для газа, контура не меняется. Как и в первом случае, диффузия не является ограничивающим процессом, когда удельные скорости образцов будут равны. Необходимо помнить, что во всех опытах температура и объемная доля реагирующего газа должны оставаться постоянными [9, 14, 40].

2.3. МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетический анализ экспериментальных данных. Изучение кинетики любой гетерогенной реакции целесообразно начинать с качественных экспериментов, предназначенных для ознакомления с общими явлениями, характерными для данного процесса. При этом стараются выполнить хотя бы грубую оценку величины энергии активации реакции; что позволяет в некоторых случаях обнаружить наличие процессов (стадий), скорость которых ограничена диффузией. Другим неперенным условием предварительных исследований должно быть выявление особенностей реакционной системы, т.е. наличие последовательных, параллельных, обратимых или равновесных реакций.

Для кинетического исследования применяют в основном два метода [9]: выделение различных стадий реакции, т.е. стадии образования реакционной поверхности раздела и стадии ее развития; измерение зависимости степени превращения вещества во времени, или скорости реагирования, и интерпретация экспериментально найденных соотношений.

При графическом сравнении кинетических кривых, отражающих ход процесса, величины, откладываемые на осях абсцисс и ординат, выбирают так, чтобы каждая из них изменялась одинаково, независимо от изучаемого процесса. Другим требованием является простота получаемой зависимости между выбранными переменными и экспериментальными данными. В качестве такой приведенной координаты часто используют *степень превращения*. Она определяется как доля начального количества реагента, прореагировавшего к данному моменту времени. В кинетике гетерогенного реагирования это, как правило, относится к превращению твердой фазы.

Графическое изображение изменения во времени (при постоянных значениях температуры и объемной доли реагирующего газа) степени превращения навески образца или любых других, связанных с ней переменных, называют кинетической кривой.

Всю совокупность кинетических кривых, встречающихся на практике и отражающих те или иные реакции, как считает Барре [1], можно условно разделить на две группы. К первой относятся реакции, характеризующиеся наличием начальной скорости, ко второй — реакции, скорость которых максимальна в начальный момент времени.

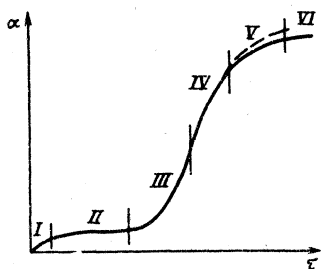


Рис. 2.2. Общий вид кинетической кривой гетерогенной реакции типа газ + твердое \rightarrow газ:

I — начальный период; II — индукционный период; III — период ускорения; IV — переходный участок; V — период спада; VI — период удержания

Под влиянием различных факторов форма кинетических кривых часто меняется. Это может служить указанием на изменение кинетического режима реакции. Такой анализ является лишь небольшой частью полного кинетического анализа исследуемой реакции.

Встречающиеся на практике кинетические кривые чаще всего подчиняются сигмоидному, линейному, паралинейному (парабола, переходящая в прямую линию), кубическому и логарифмическому законам, законам уменьшающихся сферы или цилиндра и т.д.

Многие авторы считают, что кинетика реакций превращения твердой фазы в результате химической реакции присоединения компонента газовой фазы с образованием одного или нескольких газообразных веществ описывается в основном кинетическими кривыми, близкими к сигмоидной форме [1, 9].

Типичная кинетическая кривая такого вида приведена на рис. 2.2 в координатах "степень реагирования α — время τ ". Для всех кривых этого вида характерен максимум скорости, который имеет место при значениях α , близких к 0,5.

Согласно Янгу [43], сигмоидная кинетическая кривая имеет несколько зон. Первые две зоны (I и II) характеризуют соответственно *начальный* и *индукционный* периоды течения реакции. В начальном периоде, который расположен на кинетической кривой в пределах $\alpha = 0,01 \div 0,05$, имеет место интенсивное выделение газа. Форма кинетической кривой этого участка удовлетворительно описывается уравнением первого порядка. В зависимости от энергии активации этой стадии здесь различают либо протекание физической десорбции, либо процесса, связанного с поверхностным разложением. Индукционный период характеризуется медленным течением процесса, которое вызвано, по мнению ряда авторов [68, 69], выравниванием величины мольной доли реагирующего газа в реакционной объеме в начале его напуска в реактор. Обработка экспериментальных результатов зон I и II в связи с этим приводит к рассеиванию точек в аррениусовских координатах.

Зона III кинетической кривой ограничена значением $\alpha = 0,1 \div 0,5$. Иногда наблюдаются и более высокие значения α . Этот участок кривой условно называют периодом *ускорения* реакции, и он представляет, по-видимому, наибольший интерес с точки зрения анализа кинетики реакции.

Точка перегиба кривой, отвечающая максимуму скорости реакции, располагается в IV зоне, за которой следует участок кривой, характеризующий *спад* реакции (зона V).

С точки зрения интерпретации результатов наибольшую ценность представляют зоны III и IV.

На участке спада и особенно на участке *удержания* (VI) экспериментальные данные могут значительно искажаться вследствие снижения точ-

ности измерения убьли массы навески из-за ее уменьшения, а также накопления нелетучих примесей, блокирующих исходное вещество. Это приводит к невоспроизводимости результатов, которые проявляются при степенях превращения более 0,95.

По данным работ [68, 69], посвященных изучению кинетики реакций фторирования тетрафторида урана парами трифторида хлора и фтором, неудовлетворительное воспроизводство "хвостовых" участков кинетических кривых связано со снижением активности поверхности частичек тетрафторида образующимися промежуточными фторидами урана. Скорость же фторирования этих соединений в 4 раза ниже, чем тетрафторида урана [68].

Какими же методами можно выполнять кинетический анализ экспериментальных данных, какова их полнота и точность?

Наиболее проста качественная оценка скорости процесса, которую можно провести, выполнив сравнение времени полного реагирования. Однако в случае медленного протекания реакций в конечной стадии такое сравнение не всегда будет корректным.

Другой прием, который часто используется в химической кинетике при исследовании гетерогенных процессов [3, 9], основан на сопоставлении скоростей реагирования путем сравнения положений кинетических кривых. При таком анализе кинетические данные обычно представляют в виде графической зависимости степени реагирования во времени. Сопоставления такого рода чаще всего делают при изменении одного из параметров, например при изучении температурной зависимости скорости процесса при постоянной мольной доли реагирующего газа.

В большинстве работ, посвященных изучению кинетики реакций фторирования соединений урана, плутония и нептуния, графический метод исследования кинетических данных используется как составная часть кинетического анализа (см. гл. 3).

Часто в кинетическом анализе используется и метод, основанный на сопоставлении максимальных скоростей или времени их достижения. При этом исходят из того, что чем больше константа скорости, тем больше скорость и тем меньше время ее достижения.

Наиболее полные результаты дает проведение кинетического анализа с применением для описания исследуемого процесса того или иного кинетического уравнения. Для трактовки полученных результатов необходимо либо сопоставление с предполагаемым кинетическим уравнением, либо анализ, показывающий, какому уравнению отвечают полученные данные. При выполнении такого анализа кинетическое уравнение предварительно приводится к виду

$$K = f(\tau, a, x), \quad (2.2)$$

где f — некоторая функция от времени контакта τ , степени превращения a и мольной доли газового реагента x .

С помощью подстановки в выбранное уравнение экспериментальных данных или на основе графического метода анализа математического выражения хода кинетической кривой находят значения константы скорости и постоянных величин, входящих в уравнение.

Не менее известен и метод графического дифференцирования, который нашел широкое применение при анализе кинетических кривых. Такой прием предъявляет высокие требования к точности опытных данных, так как графическое дифференцирование чрезвычайно чувствительно и уже при небольших неточностях опытов может привести к ошибкам в определении скорости реагирования.

Один из приемов, который позволяет исключить графическое дифференцирование кинетических кривых, состоит в анализе зависимостей между степенью превращения и параметрами процесса. Обычно анализируется зависимость времени протекания процесса до одной и той же степени превращения от изменения параметров.

При выполнении анализа кинетических кривых всегда следует стремиться к получению опытных данных в как можно более широком диапазоне изменений параметров. Здесь возможно применение различных методов корреляции и обработки опытных данных с использованием электронно-вычислительной техники.

Применяемые при изучении кинетики гетерогенных реакций аналитические зависимости и отвечающие им различные кинетические уравнения рассмотрены в работах [3, 9, 21, 24, 42], а кинетика реакций фторирования соединений урана, плутония и нептуния и приемы обработки экспериментальных данных описаны в гл. 3.

Следует особо остановиться на осторожности использования данных результатов кинетического анализа для вскрытия механизма протекания изучаемой реакции. Ни в коем случае нельзя на основании подобранного кинетического уравнения делать выводы о приложимости к данной реакции механизма, положенного в основу вывода кинетического уравнения. Нельзя признать оправданным и использование нескольких уравнений для описания отдельных участков кинетической кривой, если не установлено различие в механизме протекания процесса на отдельных стадиях.

Выбор математической модели процесса. Наибольшую трудность, которую испытывают исследователи кинетики гетерогенных реакций при проведении кинетического анализа опытных данных, составляет выбор математической модели. Прежде чем использовать для анализа ту или иную модель процесса, нужно выявить класс процесса. Некоторые способы, позволяющие различать эти классы, приведены в работе [9].

Наиболее полно теория и математическое описание процессов разработаны для класса реакций, протекающих по механизму, предполагающему одновременное вступление в реакцию всех точек поверхности твердого реагента. К таким реакциям относится большинство реакций между твердыми веществами и газообразными реагентами, а также некоторые процессы термического разложения твердых веществ.

В ряде теорий, описывающих развитие и протекание гетерогенных процессов по механизму одновременного вступления в реакцию всех точек поверхности твердого вещества, предполагается вполне определенная, геометрически правильная форма твердых частичек. Это налагает на кинетические исследования дополнительные требования к классификации образцов, строгое удовлетворение которых часто затруднено.

Описание кинетики гетерогенной реакции таких частиц основано на расчете изменения реакционной поверхности частицы во времени. Во внимание принимают чисто геометрические формы и начальное положение контурной поверхности. Учитывают и скорость продвижения поверхности по мере протекания реакции (степени превращения твердой фазы). При этом принимается, что скорости роста различных частей реакционной зоны остаются пропорциональными друг другу, а реакционная поверхность сохраняется во времени постоянной форму при любых экспериментальных условиях и развивается аналогично. Кроме того, полагают, что реакция протекает одинаково во всех точках реакционной поверхности и не изменяется в зависимости от величины степени реагирования. Таким образом,

кинетический анализ можно провести сравнением между собой скоростей, характерных для одной, какой-то произвольно выбранной степени превращения твердого вещества.

В большинстве случаев математическое описание гетерогенного процесса касается реакций, где исследуемый образец можно представить в виде некоторого тела или же совокупности тел. Геометрическую форму таких тел при этом легко рассчитать. Если зерна порошка не обладают заметной пористостью, то их форма близка к эллипсоиду или сфере. Для кристаллических порошков форма частичек близка к параллелепипеду.

В общем случае зерно, имеющее три соизмеримых размера, характеризуется объемом v_0 , выраженным соотношением:

$$v_0 = f(a_0, b_0, c_0),$$

где a_0, b_0 и c_0 представляют собой линейные размеры радиуса сферы, полурёбер прямоугольного параллелепипеда и полуосей эллипсоида, а f — функция, характеризующая геометрическую форму частицы твердого реагента.

Для сферы и эллипсоида фактор формы равен $4/3 \pi$, а для прямоугольного параллелепипеда — 8.

Для наглядного, схематического рассмотрения вывода математической модели реакции остановимся на процессе, протекающем по закону уменьшающейся сферы.

Кинетическое уравнение такого процесса выводится для условий, когда реакция протекает в кинетической области и величина мольной доли реагирующего газа в объеме и на реакционной поверхности остается одной и той же. В этом случае продвижение реакции по всей поверхности в глубь частицы идет с константой скорости K . Тогда скорость реагирования частицы запишется в виде

$$-\frac{dm}{dT} = KF_K = K \cdot 4\pi r^2, \quad (2.3)$$

где r — радиус частицы на момент времени T ; F_K — поверхность сферической частицы.

Степень реагирования частицы с начальной массой m_0 может быть представлена выражением:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0} = 1 - \frac{m}{m_0}, \quad (2.4)$$

где m — масса непрореагировавшей части частицы на момент времени T .

Дифференцируя это уравнение по времени, найдем скорость изменения степени реагирования частицы:

$$\frac{d\alpha}{dT} = -\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dT}. \quad (2.5)$$

Так как для частицы с плотностью ρ масса пропорциональна кубу радиуса, то уравнение (2.4) можно записать в следующем виде:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3.$$

В таком случае текущий радиус реагирующей частицы будет равен

$$r = r_0 (1 - \alpha)^{1/3}.$$

Подставив из этого уравнения значение текущего радиуса в исходное уравнение (2.3), получим:

$$-\frac{dm}{d\tau} = 4K\pi r_0^2 (1-\alpha)^{2/3}.$$

Комбинируя это выражение с (2.5) и подставляя значение m_0 , выраженной через плотность частицы и ее сферический объем, получим кинетическое уравнение процесса, протекающего по закону уменьшающейся сферы:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K \frac{3}{r_0 \rho} (1-\alpha)^{2/3}.$$

Обозначим $K' = K \frac{3}{r_0 \rho}$, разделим переменные и проинтегрируем это выражение.

Тогда в уравнении

$$-(1-\alpha)^{1/3} = \frac{K'}{3} \tau + C'$$

постоянная интегрирования C' , определяемая из условия $\alpha=0$ при $\tau=0$, будет равна -1 .

Таким образом, кинетическое уравнение в интегральной форме примет вид:

$$(1-\alpha)^{1/3} = 1 - K''\tau, \quad (2.6)$$

где

$$K'' = K'/3 = K/r_0\rho.$$

При значении $K'' = K/a_0\rho$ это уравнение справедливо для реакций, протекающих на поверхности граней куба. Здесь a_0 , как уже отмечалось, линейный размер полуребра.

Вывод математического описания хода реакции на поверхности частиц, имеющих форму прямоугольного параллелепипеда, приведен в работе [9].

Уравнение уменьшающейся сферы нашло широкое применение в работах зарубежных авторов, исследовавших реакции фторирования соединений урана, плутония и нептуния галогенфторидами (см. гл. 3).

Рассмотрим особенности кинетического анализа экспериментальных данных при использовании уравнения (2.6) для описания хода процесса фторирования.

Из анализа этого уравнения следует, что величина $(1-\alpha)^{1/3}$ линейно зависит от времени в случае, если ход реакции подчиняется закону уменьшающейся сферы.

Как показали исследования, уравнение (2.6) может быть использовано для описания процессов фторирования тетрафторида урана трифторидом хлора и фтором [68, 69]. При $\alpha = 0,1 - 0,95$ зависимость $(1-\alpha)^{1/3} - \tau$ носит прямолинейный характер, что позволяет по тангенсу угла наклона прямых к оси абсцисс найти значения приведенных констант K'' скоростей процесса для различных температур и мольных долей фторирующего агента. По значению тангенса наклона прямых, отражающих в аррениусовских координатах зависимость приведенной константы скорости реакции от температуры, легко определяется энергия активации. Порядок реакции по газообразному реагенту находится из графической зависимости $\lg K - \lg x$ как тангенс угла наклона прямых, отражающих эту зависимость, к оси абсцисс.

Характерные отклонения от линейной зависимости в начале кинетической кривой авторы объясняют аномальным замедлением скорости реакции из-за относительно медленного выравнивания градиента мольной доли реагента при пуске газовой смеси в реакционную зону.

Отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости в конце опыта может быть вызвано двумя причинами: первая — изменение механизма реакции, вызванное накоплением промежуточных фторидов урана, скорость фторирования которых в 4 раза ниже, чем тетрафторида урана [68]. Вторая причина может иметь решающее значение при фторировании тетрафторида урана, загрязненного нелетучими фторидами, которые к концу опыта могут экранировать непрореагировавшие частицы тетрафторида. Этому способствует их относительное интенсивное накопление именно в конце эксперимента вследствие удаления основной массы урана в виде гексафторида. Кроме того, на этом участке кинетической кривой, когда масса навески резко уменьшается, возможно снижение чувствительности массоизмерительной системы. В этом случае погрешность измерения массы может заметно возрасти, что и скажется на результатах обработки опытных данных.

Применение уравнения (2.6) для описания процессов фторирования закиси-окиси и трехокиси урана фтором [57] оказалось менее убедительным. В случае фторирования закиси-окиси урана зависимость $(1 - \alpha)^{1/3} - \tau$ характеризуется явными отклонениями от линейной зависимости как в начале, так и в конце опыта. Только в средней части опытные точки удовлетворительно описываются уравнением уменьшающейся сферы. Признавая такое отклонение, автор объясняет этот факт протеканием на первой стадии реакции образования уранилфторида.

Особенно заметна снижающаяся кривизна экспериментальных точек в координатах $(1 - \alpha)^{1/3} - \tau$ для процесса фторирования закиси-окиси урана в низкотемпературной области. Для описания таких кинетических кривых автор использовал уравнение

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 + \frac{a}{r_0 \rho} \left[\frac{K_2}{K_1} - K_2 \tau - \frac{K_2}{K_1} \exp(-K_1 \tau) \right],$$

где K_1 и K_2 — константы скорости реакций образования и фторирования уранилфторида; a — исходная навеска.

Для кинетических кривых, отражающих процесс фторирования трехокиси урана, отклонение от линейного закона характерно лишь для небольшого начального участка [120].

Несомненным достоинством уравнения уменьшающейся сферы является то, что его применение благоприятно отражается на точности выполняемого кинетического анализа благодаря его нелогарифмической форме.

Большое распространение среди исследователей гетерогенных процессов термического разложения твердых веществ получила теория, трактующая развитие реакции по разветвленному механизму.

Характерным признаком одной из таких теорий, разработанной Проутом и Томпкинсом, является то, что трещины и пограничные линии, по которым распространяется реакция, не существуют в кристалле, а образуются в процессе реагирования.

Существенным в теории Проута и Томпкинса, как считает Дельмон [9], является допущение, что вероятность обрыва цепи разветвления, где возникают очаги реагирования (зародыши), меняется в ходе реакции пропор-

ционально степени реагирования вещества α . При этом обрыв разветвленных цепей наступает по достижении ими любой части фазы продукта.

В дифференциальной форме кинетическое уравнение реакций, протекающих в соответствии с теорией Проута—Томпкинса, записывается в виде

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K\alpha(1-\alpha),$$

где K — приведенная константа скорости реакции.

В интегральной форме, которая чаще всего применяется при кинетическом анализе экспериментальных данных, данное уравнение имеет следующий вид:

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = K\tau + C, \quad (2.7)$$

где C — постоянная интегрирования.

В процессе кинетического анализа постоянная интегрирования определяется отрезком, отсекаемым прямой на оси ординат при графическом

построении зависимости в координатах $\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} - \tau$. Приведенная кон-

станта скорости K определяется по значению тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс.

С математической точки зрения уравнение Проута—Томпкинса аналогично уравнению автокаталитического процесса [3]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K\alpha^m(1-\alpha),$$

где $m = (n-1)/n$ — топохимический фактор, который может изменяться от 0 до 1.

Уравнение (2.7) вполне пригодно для описания периода ускорения кинетической кривой реакции при условии, что разветвление является в основном поверхностным процессом, протекающим на кристаллах [43]. На практике для описания периодов ускорения и спада обычно пользуются двумя уравнениями, отличающимися константами скоростей. Такое положение объясняется образованием на участке ускорения реакции сплошной оболочки из полупродуктов, в результате чего на участке спада процесс переходит в другую форму — реагирование образовавшегося промежуточного продукта. Поэтому принято считать, что $K_{\text{уск}}$ относится к процессу, связанному с разветвлением цепей образования зародышей реакции, а $K_{\text{сп}}$ — к процессу на поверхности раздела.

Как уже отмечалось, кинетика процесса фторирования закиси-оксида урана фтором [57] анализировалась с применением уравнения уменьшающейся сферы. При этом, однако, обращалось внимание на то, что кинетические кривые, представленные в координатах $(1-\alpha)^{1/3} - \tau$, не в полной мере подчиняются линейному закону. Выполненная нами для сравнения обработка того небольшого объема экспериментальных данных, который приводится в работах [57, 120] по изучению кинетики фторирования оксидов урана фтором, по уравнению (2.7) показала вполне корректные результаты, которые отличаются меньшим разбросом экспериментальных точек в начале и в конце кинетических кривых.

Определение энергии активации, а также порядка реакции по реагирующему газу при кинетическом анализе с использованием уравнений (2.6) и (2.7) аналогично.

При использовании в качестве исследуемых образцов таблеток двуокиси урана, имеющих цилиндрическую форму, обработка экспериментальных данных выполняется следующим образом [56]. Если реакция идет с одинаковой скоростью по всей поверхности таблетки, то имеют силу уравнения:

$$-\frac{dr}{dT} = -\frac{dl}{dT} = K; \quad (2.8)$$

$$r_0 - r = l_0 - l = KT, \quad (2.9)$$

где r_0 и r — начальный радиус таблетки и радиус к времени T ($2 \text{ мм} \leq r \leq 3 \text{ мм}$); l_0 и l — половина начальной длины таблетки и та же величина к времени T ($0 \leq l \leq 1 \text{ мм}$); K — константа скорости, характеризующая уменьшение геометрических размеров таблетки.

Тогда масса таблетки, выраженная через объем и плотность ρ , к времени T будет равна:

$$m = 2\pi r^2 l \rho = 2\pi r^2 (r + l_0 - r_0).$$

Дифференцируя это уравнение, получим выражение для скорости реакции таблетки:

$$-\frac{dm}{dT} = 2\pi r^2 \rho \frac{dl}{dT} + 4\pi l \rho \frac{dr}{dT}.$$

С учетом уравнения (2.8) имеем

$$-\frac{dm}{dT} = \rho \frac{dr}{dT} (2\pi r^2 + 4\pi r l) = \rho F_K \frac{dr}{dT}, \quad (2.10)$$

где F_K — контурная поверхность непрореагировавшей таблетки к времени T .

Скорость поверхностной реакции обычно оценивают по изменению массы, отнесенной к единице площади поверхности. Тогда из уравнений (2.9) и (2.10) следует:

$$-\int_0^T \frac{dm}{F_K} = \rho(r_0 - r) = \rho(l_0 - l) = K\rho T.$$

Если скорость реакции лимитируется химическим процессом на поверхности, то график зависимости $(r_0 - r)$ или $(l_0 - l)$ от времени, построенный по экспериментальным данным, должен давать прямую линию.

Трансформация кинетических кривых. Определение энергии активации и порядка реакции по газу. Если кинетическую кривую нельзя описать с помощью математического уравнения, содержащего величину, имеющую смысл константы скорости, то такие кинетические параметры, как энергия активации и порядок реакции, могут быть определены по максимальной скорости или по времени достижения максимальной скорости. Однако чаще для этого используют время достижения одинаковой степени превращения навески.

Такой прием обработки экспериментальных данных допустим при условии, что имеет место лишь один процесс, который остается единственным в исследуемом диапазоне температур и мольной доли реагирующего газа. Достоверность протекания только одного процесса может быть

доказана совмещением ряда кинетических кривых, выраженных в координатах "степень превращения — время", полученных при различных температурах и постоянном значении мольной доли реагирующего газа.

Поскольку в процессе реагирования (или по ходу кинетической кривой) имеет место выработка массы навески, а следовательно, меняются условия реагирования, все вычисления необходимо выполнять с использованием данных, полученных при одной и той же степени превращения навески. Таким образом, отношение, например, скоростей при двух разных температурах может зависеть от того, в какой точке кинетической кривой определены скорости. Как показала практика изучения гетерогенных реакций "газ + твердое → газ", это отношение сохраняется постоянным по всему ходу кинетической кривой. Тогда, получив серию кинетических кривых при нескольких температурах и постоянной мольной доле реагирующего газа, одну из кинетических кривых выбирают в качестве стандартной и по отношению к ней находят коэффициенты трансформации, под которыми понимают отношения времени достижения одной и той же величины степени реагирования стандартной к трансформируемой кривой. Иначе говоря, такое совмещение достигается соответствующим изменением масштаба по оси абсцисс или, как принято говорить, трансформацией по оси времени. Совмещающиеся кинетические кривые иногда называются аффинными кривыми [42, 43].

Пусть уравнения двух трансформируемых кинетических кривых имеют вид: $\alpha = f_1(\tau)$ и $\alpha = f_2(\tau)$. В этом случае скорости реакции, т.е. производные $da/d\tau$, также являются функциями времени достижения α . Эти функции обозначим как $\varphi_1(\alpha)$ и $\varphi_2(\alpha)$. При одинаковых значениях α для двух кинетических кривых, полученных при различных температурах, отношение скоростей реакции не зависит от степени превращения и сохраняется на всем протяжении кинетических кривых, т.е.

$$\kappa = \frac{W_1}{W_2} = \frac{\varphi_2(\alpha)}{\varphi_1(\alpha)} \quad (2.11)$$

Или, записав систему уравнений:

$$W_1 = \frac{d\alpha}{d\tau} = \varphi_1(\alpha), \quad W_2 = \frac{d\alpha}{d\tau} = \varphi_2(\alpha), \quad (2.12)$$

и принимая во внимание отношение (2.11), имеем:

$$\varphi_2(\alpha) = \kappa \varphi_1(\alpha), \quad (2.13)$$

где κ — коэффициент трансформации.

Из приведенной системы уравнений (2.12) видно, что второе уравнение этой системы переходит в первое, если время τ заменить на $\tau\kappa$, т.е. изменить масштаб по оси τ в κ раз. Приняв в серии кинетических кривых одну из них за стандартную, можно найти κ_j для любой кривой:

$$\kappa_j = \tau_{CT}/\tau_j.$$

Из уравнений (2.11) — (2.13) следует, что температурная зависимость скоростей (или констант скоростей) равна температурной зависимости коэффициентов трансформации для одной и той же степени превращения.

Как следует из вышеизложенного, использование метода коэффициентов трансформации в кинетическом анализе экспериментальных данных

позволяет отказаться от графического дифференцирования кинетических кривых. Это значительно снижает погрешности в определении энергии активации и порядка реакции.

В химической кинетике энергия активации химического процесса определяется на основании закона Аррениуса, отражающего зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{E}{RT^2},$$

где K — константа скорости; E — энергия активации; R — газовая постоянная.

Из этого уравнения следует экспоненциальная зависимость (1.2), согласно которой энергия активации может быть определена графически из

наклона прямой Аррениуса на графике $\ln K - \frac{1}{T}$:

$$E = 19,08 |\operatorname{tg} \beta| \xi,$$

где E — энергия активации, кДж/моль; β — угол наклона прямой к оси абсцисс; ξ — отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат.

В интегральной форме уравнение запишем в виде

$$E = \frac{19,08 \lg \frac{KT_2}{KT_1}}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (2.14)$$

Для получения надежных результатов константа скорости реакции должна быть определена как минимум при четырех температурах.

Следует отметить, что определение энергий активации требует знания кинетического уравнения реакции для получения константы скорости. Определение же константы скорости реакции требует знания порядка реакции, что часто является сложной задачей.

В кинетических исследованиях определение энергии активации вполне возможно и без нахождения кинетического уравнения, а также без вычисления скорости реакции. Для этого используют температурную зависимость коэффициентов трансформации кинетических кривых, взятую в аррениусовских координатах. В этом случае уравнение (2.14) примет вид:

$$E = \frac{19,08 \lg \frac{\kappa_2}{\kappa_1}}{1/T_1 - 1/T_2},$$

где κ_1 и κ_2 — коэффициенты трансформации по оси времени кинетических кривых, полученных при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Перечисленные выше приемы определения энергии активации применимы к реакциям, идущим в одну стадию. Для ряда сложных реакций уравнение Аррениуса неприменимо и K_0 , W_0 и E считаются переменными, т.е. функциями температуры. В этом случае энергия активации находится по наклону касательной к кривой, отражающей зависимость скорости реакции от температуры в аррениусовских координатах.

Очевидно, что точность определения энергии активации вызвана, как правило, неточностью определения исходных данных, необходимых для расчетов. На примере уравнения (2.14) рассмотрим, какие ошибки вносят неточности определения константы скорости. Наш анализ будет аналогичен рассмотрению, приведенному в работе [21].

Для нахождения возможно допустимой неточности поддержания постоянства температуры ΔT рассмотрим пример с фторированием тетрафторида и окислов урана, приняв, что энергия активации этих реакций равна в среднем 87,5 кДж/моль [57, 68, 120]. Если предположить, что константы скорости определены с погрешностью $\pm 10\%$, что характерно для исследований такого рода, то полученные в опытах значения K_{T_1} и K_{T_2} могут отличаться от действительных значений K_{T_1} и K_{T_2} следующим образом:

$$K'_{T_1} = 0,9K_{T_1}; K_{T_2} = 1,1K_{T_2}.$$

Подставив эти соотношения в уравнение (2.14), получим:

$$E = \frac{19,08}{1/T_1 - 1/T_2} \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} + \Delta',$$

где

$$\Delta' = \frac{19,08}{1/T_1 - 1/T_2} \lg \frac{1,1}{0,9}. \quad (2.15)$$

Для интервала температур от $T_1 = 573\text{K}$ до $T_2 = 673\text{K}$, в котором проводится изучение кинетики реакций фторирования (см. гл. 3), погрешность определения энергии активации Δ' составляет 6375 Дж/моль. Если константы скорости определяются с погрешностью $\pm 5\%$, то значение Δ' составит около 3166 Дж/моль. Отсюда видно, что часто приводимое в литературе вычисленное значение энергии активации с точностью до нескольких десятков джоулей (а иногда и единиц) вряд ли имеет смысл. Как показывает анализ выражения (2.15), значение Δ' возрастает с уменьшением интервала разности обратных температур. Следовательно, увеличение температурного интервала является гарантией достаточно точного определения энергии активации.

В заключение данного раздела остановимся на приемах определения порядка реакции — показателя степени при значении мольной доли реагирующего газа в кинетическом уравнении.

Поскольку в реакциях газ — твердое принимает участие как минимум два вещества, то обычно возникает задача определения порядка реакции по каждому из этих веществ. Решение такой задачи упрощается, если реакцию удастся осуществить таким образом, чтобы в ходе ее изменялась мольная доля только одного компонента. Такие условия создаются использованием в реакции больших навесок твердого вещества, а мольная доля реагирующего газа в ходе процесса поддерживается постоянной, т.е. относительным ее изменением на протяжении реакции можно пренебречь. В этом случае скорость реакции W , определяемая графическим дифференцированием кинетических кривых, получаемых при одной и той же температуре, но для различных значений мольной доли реагирующего газа, может быть записана в виде уравнения [42]:

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = W = Kx_{\text{газ}}^n,$$

где $x_{\text{газ}}$ — мольная доля реагирующего газа; n — порядок реакции по газообразному реагенту; K — константа скорости реакции.

Это уравнение можно непосредственно использовать для определения порядка реакции. Для этого уравнение необходимо записать в логарифмической форме, т.е.

$$\lg W = \lg K + n \lg x_{\text{газ}}.$$

В случае реакции простого типа экспериментальные точки в координатах $\lg w - \lg x_{\text{газ}}$ укладываются на прямую линию, угловой коэффициент наклона которой дает порядок реакции. При использовании этого приема для определения порядка реакции графическое дифференцирование кинетической кривой следует производить в области, близкой к $\alpha = 0,5$. Использование для этой цели участков кривой, расположенных в начале или в конце кинетических кривых, нежелательно, так как именно в этих областях имеются значительные погрешности методического характера, которые приведут к существенным ошибкам в определении порядка реакции.

Более точный прием определения порядка реакции основан на использовании коэффициентов трансформации. Если получена серия кинетических кривых при одной и той же температуре и нескольких значениях мольной доли реагирующего газа, то вместо скоростей реагирования могут быть использованы коэффициенты трансформации. В этом случае зависимость $\lg k - \lg x_{\text{газ}}$ должна изображаться прямой линией, угловой коэффициент наклона которой дает порядок реакции.

2.4. ФТОР И ГАЛОГЕНФТОРИДЫ КАК ФТОРИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Использование фтора и галогенфторидов в технологии переработки уранового сырья и в процессах регенерации отработанного ядерного топлива атомных электростанций вызвано прежде всего спецификой технологии и исключительными свойствами получаемых соединений.

В технологии ядерного топлива наиболее распространенным фторирующим агентом является газообразный фтор. В настоящее время этот окислитель можно считать единственным фторирующим агентом, который используется при промышленном получении гексафторида урана, основанном на фторировании тетрафторида урана, а также его окислов, обогащенных изотопом урана-235 [28].

Все более широкое распространение в процессах переработки отходов и оборотов производства, связанных с разделением изотопов урана, находят за последнее время газифторидные методы. И здесь в качестве фторирующего агента используется фтор [37, 38].

Газообразный фтор используется при получении практически всех галогенфторидов. Реакции образования этих соединений, в которых принимают участие элементарные вещества, весьма экзотермичны и часто протекают со взрывом. Фтор, как фторирующий агент, применяется и для фторирования низших галогенфторидов для получения соединений, содержащих большее число атомов фтора.

Из известных к настоящему времени галогенфторидов наиболее полно изучены монофторид хлора — ClF, трифторид хлора — ClF₃, дифторид брома — BrF₂ и пентафторид брома — BrF₅. Эти соединения отличает весьма высокая химическая активность, что ставит их в один ряд с газообразным фтором. Однако в некоторых случаях химическая активность галогенфторидов оказывается выше, чем активность фтора.

Высокая химическая активность галогенфторидов позволяет использовать их для получения высших фторидов таких элементов, как молибден, вольфрам, рений, уран, плутоний, нептуний и т.п. Промышленное применение галогенфторидов, однако, ограничено. Они используются при синтезе фторуглеродных смазок и разделительных жидкостей на основе фторированных органических соединений [36].

Наибольшее число оригинальных работ с галогенфторидами выполнено применительно к использованию их в разрабатываемых технологических схемах регенерации ядерного топлива. Причем характерной особенностью применения галогенфторидов для фторирования тех или иных соединений урана, плутония и нептуния является возможность организации процесса в жидкой фазе окислителя. Такой способ организации процесса создает благоприятные условия тепло- и массообмена. Реакции протекают при относительно низких температурах, что обеспечивает условия их надежного контроля и уменьшает коррозию конструкционных материалов.

В промышленном масштабе один из галогенфторидов — трифторид хлора использовался в Великобритании в производстве гексафторида урана из тетрафторида [36]. Это, пожалуй, единственный пример использования галогенфторидов в промышленно освоенной технологии ядерных материалов.

Чрезвычайно высокая химическая активность фтора и галогенфторидов, а также продуктов их взаимодействия с соединениями урана, плутония и нептуния, например, даже в условиях относительно низких — до 400°C температур, предопределяет специфику как в выборе конструкционных материалов, так и в соблюдении приемов техники безопасности и промышленной санитарии. Из-за высокой коррозионной активности перечисленных фторирующих агентов выбор конструкционных материалов весьма ограничен. Наиболее часто при создании лабораторных, полупромышленных установок используются никель, монель-металл. В ряде случаев возможно применение алюминия, меди, магния или сплавов на их основе.

В качестве изолирующих и прокладочных материалов при работе с фтором и галогенфторидами рекомендуются фторопласт-4, который стоек в токе фтора до температур порядка 150°C, и фторопласт-3, коррозионная стойкость которого несколько ниже [5, 36]. При более низких температурах и разбавленных потоках фторирующих агентов возможно применение резин на основе фторкаучуков.

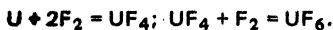
Изучению физико-химических свойств, технологии получения и применения фтора и галогенфторидов в качестве фторирующих агентов посвящено большое число исследований [5, 11, 27, 29 — 32, 36. — 38]. Большинство этих публикаций обобщены в известных работах И.Г. Рысса [27], Я.А. Фиалкова [33], Н.П. Галкина и др. [37], Н.С. Николаева и др. [36], Н.П. Галкина и А.Б. Крутикова [5], Н. Исикавы и Е. Кабаяси [11].

Глава 3

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ФТОРИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА, ПЛУТОНИЯ И НЕПТУНИЯ

3.1. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФТОРИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ФТОРОМ

Фторирование металлического урана. Реакция фторирования металлического урана элементарным фтором до гексафторида является сильноэзотермической, что затрудняет ее экспериментальное изучение. В ранних исследованиях установлено, что металлический уран легко реагирует с фтором при повышенной температуре [16, 35]. Фторирование протекает в две стадии:



Первая из них определяет суммарную скорость реакции при низкой температуре, а вторая — при повышенной. В случае большого расхода фтора урановые образцы сильно разогреваются, вплоть до воспламенения, что затрудняет регулирование процесса. Удовлетворительные результаты с точки зрения поддержания заданной температуры получены при изучении фторирования урановых пластин размером 25 x 50 мм и массой около 15 г в реакторе диаметром 38 мм с псевдооживленным слоем частиц фторида кальция или окиси алюминия [114].

Экспериментальные данные свидетельствуют о повышении скорости фторирования с ростом температуры, расхода и объемной доли фтора. В оптимальных условиях скорость фторирования была достаточно высокой при удовлетворительном контроле температуры реакции.

Кинетика и механизм реакции металлического урана с фтором исследованы в работе [119]. Эксперименты проводили в монелевом реакторе с лодочкой из окиси алюминия, в которую помещали урановые пластины толщиной 0,2, длиной 5, шириной 3 мм и массой 1,5–2,0 г.

Полученный гексафторид урана сорбировали на гранулах фторида натрия при температуре 100°C. Изменение массы сорбента в течение опыта служило критерием скорости процесса. Поведение урана определялось начальной температурой фторирования. При температуре 100°C выделения гексафторида урана не наблюдалось, а происходило небольшое увеличение начальной массы образца с образованием промежуточного продукта черного цвета. При повышении температуры до 160°C урановая пластина превращалась в основном в серовато-черный порошок, а гексафторид урана получался в небольшом количестве. При температуре 210°C и выше выделения гексафторида урана становилось заметным, и масса образца уменьшалась за 1 ч примерно на 10%. Кинетическая и температурная кривые, характеризующие процесс фторирования при 300°C, для наглядности приведены на рис. 3.1. Примерно такие же зависимости получены при 400°C. Видно, что в начале фторирования имеется индукционный период, в течение которого гексафторид урана не образуется. В дальнейшем скорость реакции возрастает и степень реагирования достигает 100%. Наличие двух температурных пиков связывают с выделением тепла при реакциях образования нелетучих промежуточных соединений и фторирования их до гексафторида урана. Результаты рентгенофазового анализа указывают на то, что при высокой температуре в качестве промежуточного соединения присутствует тетрафторид урана. В температурном интервале 100–160°C, как правило, образовался черный продукт, состоящий предположительно из UF_3 или UF_{4-x} . По мнению авторов, механизм реакции выглядит следующим образом:



При увеличении объемной доли фтора от 12,3 до 23% индукционный период уменьшается, и после него процесс фторирования идет с постоянной скоростью. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о большей зависимости скорости первых двух реакций от объемной доли фтора по сравнению с последней. И использованный тип инертного газа для разбавления фтора (азот, аргон) на характер кинетических кривых не влиял, но для аргона процесс фторирования при 300 и 400°C протекал несколько быстрее. Авторы объясняют это явление расходом фтора на образование фторидов азота. По нашему мнению, такое объяснение нельзя признать удовлетворительным. Поскольку опыты проведены в неизотермических условиях, то на их результаты существенное влияние могло оказать различие

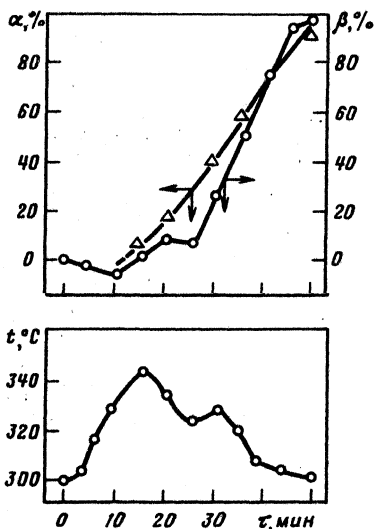


Рис. 3.1. Изменение степени реагирования α , выхода гексафторида урана β и температуры при фторировании металлического урана фтором [119] (температура 400°C; объемная доля фтора 12%; суммарная скорость газового потока 11,4 л/ч)

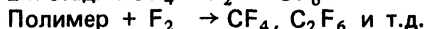
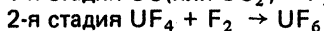
теплопроводности азота и аргона, которая у азота выше. Следовательно, при прочих равных условиях отвод тепла из зоны реакции в случае азота должен быть выше, а охлаждение поверхности фторируемого образца идти быстрее.

Необходимо отметить, что кинетика и механизм фторирования металлического урана изучены недостаточно. Экспериментальные данные, полученные в работе [119], из-за возможного присутствия кислорода в системе недостаточно корректны. Математическая обработка результатов опытов не сделана, влияние различных параметров на скорость реакции нельзя оценить количественно.

Фторирование карбидов урана. Кинетика и механизм реакции моно- и дикарбида урана с фтором исследованы термогравиметрическим методом японскими учеными [59, 60].

Условия опытов: температура 220–300°C, парциальное давление фтора 4,5–18,0 кПа, суммарный расход газов 13,5–13,7 л/ч. Газообразные продукты реакции анализировали с помощью газовой хроматографии, ИК- и масс-спектрометрии.

Предполагают, что фторирование обоих соединений идет в две стадии по сходному механизму:



Первая стадия реакции протекает очень быстро, сопровождается небольшим увеличением начальной массы образца и резким подъемом температуры. Фторируемый продукт измельчается, превращается в смесь тетрафторида урана и фторуглеродного полимера белого цвета. Причем в случае дикарбида урана выход полимера примерно в 10 раз выше, что, вероятно, связано с различием структуры UC и UC₂. Вторая стадия реакции идет довольно медленно, температура регулируется в заданных пределах, а масса образца убывает за счет образования летучих продуктов — гексафторида урана и фторуглеродов (около 80 % CF₄ и 10 % C₂F₆). Фторуглеродный полимер фторируется со значительно меньшей скоростью, чем тетрафторид урана, вследствие чего на поверхности последнего образуется полимерный слой, который может влиять на кинетику процесса фторирования.

Для обработки экспериментальных данных использовали уравнение уменьшающейся сферы (2.6), в котором степень реагирования рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_{p0}) - (m - m_p)}{m_0 - m_{p0}},$$

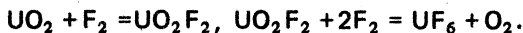
где m_0, m — масса образца перед второй стадией и к времени t ; m_{p0}, m_p — масса полимера перед второй стадией и к времени t . В случае монокарбида урана при температуре ниже 260°C на графике зависимости $(1 - \alpha)^{1/3}$ от времени получались достаточно прямые линии. Однако при температуре выше 270°C линейность нарушалась и, как оказалось, кинетика реакции подчинялась параболическому закону

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = Kt.$$

Для дикарбида урана, за исключением начальных участков, существовала линейная зависимость для всего исследованного интервала температур. По мнению авторов работ [59, 60], подобную аномалию можно объяснить тем, что при фторировании тетрафторида урана до гексафторида на поверх-

ности частиц образуется слой полимера, и скорость реакции начинает лимитироваться диффузией фтора через него. Предполагают, что уплотненность слоя заметно возрастает при температуре выше 270°C. В начальной стадии реакции, когда слой имеет небольшую толщину, суммарная скорость процесса должна контролироваться скоростью реакции на поверхности и следовать уравнению (2.6). Зависимость константы скорости от температуры подчиняется закону Аррениуса. Кажущаяся энергия активации для моно- и дикарбида урана равна соответственно 93,8 и 81,6 кДж/моль, что близко к значениям, известным в литературе для фторирования тетрафторида урана (см. с. 66). Для монокарбида урана скорость второй стадии реакции при 250°C с ростом парциального давления фтора уменьшалась, что, по-видимому, связано со спеканием. В случае дикарбида урана спекания не было и скорость реакции была пропорциональна парциальному давлению фтора.

Фторирование порошкообразной двуокиси урана. Реакция двуокиси урана с фтором сопровождается выделением большого количества тепла ($\Delta H_{f_{298}}^{\circ} = -1,0$ МДж/моль). В качестве промежуточного соединения идентифицирован уранилфторид, что свидетельствует о стадийном характере процесса превращения двуокиси урана в гексафторид:

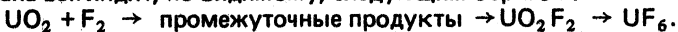


Образование уранилфторида происходит значительно быстрее, чем его последующее фторирование до гексафторида. В опубликованной литературе имеются указания на то, что механизм реакции $\text{UO}_2 - \text{F}_2$ значительно сложнее.

Некоторые авторы считают [105], что в зависимости от температуры возможны два пути протекания реакции:

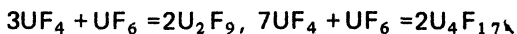


причем последний из них характерен для повышенных температур. Поскольку тетрафторид урана в твердых продуктах фторирования обнаружить не удалось, допускали возможность образования оксофторидов урана типа UOF_2 , U_2OF_8 или другого неизвестного соединения. Дальнейшие исследования [55, 79, 98] подтвердили принципиальную возможность такого развития процесса. Найдено [55, 79], что в зависимости от расхода фтора при 400°C могут образовываться промежуточные соединения типа $(\text{UO}_2)_4\text{F}$, $(\text{UO}_2)_3\text{F}$ и $(\text{UO}_2)_x\text{F}_y$, с $x = y \leq 2$. В другой работе [98] в начальной стадии реакции (температура 450°C, парциальное давление фтора 20,3 кПа) получили твердые продукты с мольным отношением $\text{F}^-/\text{UO}_2^{+2}$, равным 1,86. В дальнейшем состав промежуточных продуктов приближался к уранилфториду. При масс-спектрометрическом исследовании реакции UO_2 с F_2 при температуре до 1800 К и высоком вакууме в промежуточных продуктах обнаружены ионы UO_2F^+ , UOF_2^+ и UOF^+ [75]. С учетом вышеуказанного полный механизм фторирования двуокиси урана выглядит, по-видимому, следующим образом:

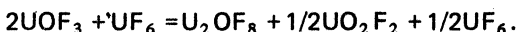
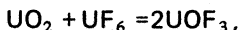


Следует отметить, что при недостатке фтора механизм реакции может усложняться побочными процессами: окислением UO_2 выделившимся в ходе реакции кислородом до U_3O_8 , взаимодействием UO_2 с UF_6 . Исследования реакции $\text{UO}_2 - \text{UF}_6$, выполненные Рэмпи [84] в температурном

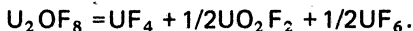
интервале 25—500°С, позволяют предположить возможность протекания в данной системе следующих реакций:



В то же время возможны реакции с получением оксофторидов U(V):



При температуре выше 300°С U_2OF_8 , в свою очередь, распадается по схеме



При 500°С суммарная реакция описывается уравнением (3.3).

Стейндлер и Стейдл [105] исследовали фторирование порошкообразной двуокиси урана, полученной восстановлением трехокиси урана водородом, концентрированным фтором в температурном интервале 30—375°С. Скорость реакции определяли по отношению массы урана, собранного в виде гексафторида в охлаждаемых ловушках, к средней контурной поверхности фторируемого образца и времени опыта. Полученная зависимость константы скорости реакции от температуры имела сложный характер и не подчинялась закону Аррениуса, что, по мнению авторов, можно объяснить различным механизмом протекания реакции в соответствии с уравнениями (3.1) и (3.2).

Следует отметить, что окончательный вывод о правомочности высказанного предположения сделать нельзя ввиду того, что все исследуемые параметры (начальная масса образца, расход фтора, время фторирования) от опыта к опыту менялись. Кроме того, эксперименты проводили в неизотермических условиях, что могло повлиять на их результаты. Отмечено влияние условий приготовления исходной двуокиси урана на скорость фторирования. Кажущаяся энергия активации оценивается в пределах 104,7—125,6 кДж/моль. Энергия активации при фторировании UO_2 , полученной восстановлением UO_3 водородом при 750°С ($S_{\text{уд}} = 7,8 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$) и 1300°С ($S_{\text{уд}} = 0,84 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$), была одинаковой (98 кДж/моль) [116].

Изучено фторирование плавленной и измельченной двуокиси урана концентрированным фтором в интервале температур 200—375°С [106]. Скорость фторирования оказалась значительно ниже, чем для порошкообразной двуокиси урана [105]. Рассчитанная по данным работы [106] кажущаяся энергия активации составила примерно 102,7 кДж/моль.

Яхата и Ивасаки [120] термогравиметрическим методом исследовали фторирование двух образцов двуокиси урана, полученных восстановлением трехокиси урана водородом при температуре 900 и 1500°С соответственно. Первый образец имел удельную поверхность $4,4 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, а второй — $1,7 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{кг}$. Температурная зависимость скорости реакции снята в интервале 300—430°С при парциальном давлении фтора 22,7 кПа.

Обработка экспериментальных данных, как и в работах Ванденбуше и Кикиндаи [115, 116], проводилась с использованием уравнения уменьшающейся сферы (2.6). Вид кинетических кривых при температуре 350—430°С для двуокиси урана с удельной поверхностью $4,7 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{кг}$ показан на рис. 3.2. Характерной особенностью этих кривых является наличие индукционного периода в начале реакции, продолжительность

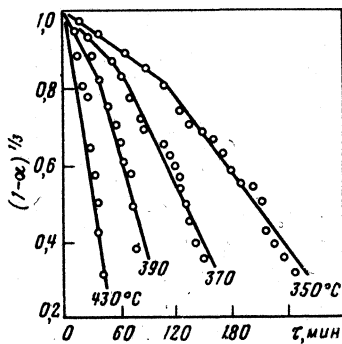


Рис. 3.2. Кинетические кривые для реакции двуокиси урана с фтором при различной температуре [120] (парциальное давление фтора 22,7 кПа; суммарная скорость газового потока 13,7 л/ч)

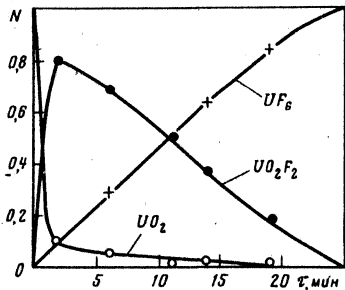


Рис. 3.3. Изменение мольной доли UO_2 , UO_2F_2 и UF_6 при реакции двуокиси урана с фтором [98]

которого зависит от температуры и типа двуокиси урана. Для одного и того же типа двуокиси индукционный период уменьшается с ростом температуры. Для разных типов двуокиси урана он тем больше, чем меньше ее удельная поверхность. Причину такого явления авторы не указывают. Можно предположить, что оно обусловлено различием физико-химических свойств исходных образцов двуокиси урана. Это отчасти подтверждается тем фактом, что двуокись урана с большей удельной поверхностью фторировалась быстрее, чем с меньшей, хотя прямо пропорциональной зависимости между скоростью фторирования и данным параметром не было. Вычисленное значение энергии активации составило 138,6 кДж/моль для первого образца и 123,1 кДж/моль для второго, что близко к значениям, полученной в работе [105]. Скорость реакции пропорциональна парциальному давлению фтора в степени 0,7.

Яхата и Ивасаки [120] проводили эксперименты в условиях, когда суммарная скорость газового потока не влияла на интенсивность реагирования, т.е. обеспечивалось протекание процесса фторирования в кинетической области. Однако в начальной стадии реакции наблюдался значительный разогрев фторируемых образцов двуокиси урана, что могло повлиять на получение истинных кинетических характеристик процесса. Кроме того, как видно из рис. 3.2, уравнение уменьшающейся сферы неполностью описывает процесс фторирования двуокиси урана.

С целью уточнения кинетических характеристик и механизма фторирования двуокиси урана Сакураи [98] поставил дополнительные эксперименты с применением образца двуокиси урана, предварительно обработанного водородом при температуре 1050°C и имеющего удельную поверхность $2,2 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Условия фторирования были следующими:

Масса двуокиси урана	100 мг
Температура	300–500°C
Линейная скорость газа	1 м/с
Парциальное давление фтора	20,3 кПа

Твердые остатки анализировались на содержание UO_2^{+2} и F^- . Анализы показали, что основная доля двуокиси урана превращается в уранил-фторид (рис. 3.3), так что дальнейшая убыль массы обусловлена реак-

цией UO_2F_2 . Интересно отметить, что, хотя поглощение фтора имело место уже при $300^\circ C$, убыли массы вплоть до $390^\circ C$ не было. Экспериментальные данные удовлетворительно описывались уравнением

$$(1 - \alpha) = 1 - \frac{K}{m_0} \tau, \quad (3.4)$$

где α — степень реагирования; K — константа скорости; m_0 — начальная масса двуокиси урана; τ — время.

Зависимость константы скорости K (г/мин) от температуры подчинялась закону Аррениуса. Кажущаяся энергия активации равна $108,8$ кДж/моль, что близко к значениям, приведенным выше: $104,7$ – $125,6$ кДж/моль [105]. Применение в качестве разбавителя фтора аргона или азота вместо гелия снижало скорость процесса при $450^\circ C$. При более высокой температуре ($475^\circ C$) начальная скорость реакции со смесью $F_2 - Ar$ выше, чем со смесью $F_2 - He$. Это явление легко объяснить, если учесть, что реакцию проводили в неизотермических условиях, где сказывается влияние различия теплопроводности аргона и гелия, которая у последнего выше. Изучение ИК-спектров газовой фазы позволило автору сделать важный вывод об отсутствии фторидов кислорода в данной системе. В работе, выполненной Н.А. Науменко и другими авторами [18], показано, что кинетика фторирования двуокиси урана с удельной поверхностью $(7 \pm 0,05) \cdot 10^3$ м²/кг в температурном интервале 400 – $550^\circ C$ при парциальном давлении фтора $5,1$ – $15,2$ кПа удовлетворительно описывается уравнением Проута–Томпкинса (2.7). Кажущаяся энергия активации составила $111,3$ кДж/моль. Порядок реакции по фтору равен $0,8$. Маеда и Яги [78] исследовали влияние примесей, имитирующих продукты деления (ПД) в облученном топливе, на процесс фторирования двуокиси урана. Использовано два типа смесей. Первая (I) из них имитировала отработавшее топливо активной зоны реактора на быстрых нейтронах типа LMFBR с выгоранием 100 МВт-сут/кг, а вторая (II) имела упрощенный состав (массовая доля, %): $CeO_2 - 55,4$; $PdO - 33,0$; $Ag_2O - 7,6$; $SrO_2 - 2,3$; $Sb_2O_5 - 1,8$. Перед добавлением к двуокиси урана примеси предварительно обрабатывали фторазотной смесью (объемная доля фтора 50%) при температуре 450 – $550^\circ C$. Порошок двуокиси урана получен измельчением таблеток UO_2 , используемых в качестве сердечника твэлов, и имел удельную поверхность $9 \cdot 10^2$ м²/кг. Исследования выполнены на термовесах с навесками порядка 25 – 40 мг. Для сравнения проведены также эксперименты без добавки примесей. Обработка данных осуществлялась по уравнению уменьшающейся сферы. Полученные результаты суммированы в табл. 3.1. При введении примесей наблюдали ускорение процесса фторирования. Влияние примесей сильно зависело от их содержания, а также от состава исходного образца. Например, смесь II фторировалась лучше, чем смесь I. Энергия активации и порядок реакции по фтору при фторировании двуокиси урана в присутствии примесей и без них практически не различаются (см. табл. 3.1). Основное различие (в 10^2 – 10^3 раз) заключается в предэкспоненциальном множителе. Авторы считают, что каталитический эффект примесей может проявляться в облегчении диссоциации фтора и (или) его адсорбции на двуокиси урана или уранилфториде. Каталитический эффект примесей обнаружен также при проведении укрупненных опытов по фторированию двуокиси урана в псевдооживленном слое [72]. Как будет показано в дальнейшем (см. с. 66), аналогичные явления отмечены при фторировании тетрафто-

Т а б л и ц а 3.1. Кинетические данные по фторированию двуокиси урана с добавками примесей [76]

Кинетический параметр	Двуокись урана	
	с примесями	без примесей
Энергия активации, кДж/моль	121,4	117,2
Порядок реакции по фтору	0,69	1,0
Предэкспоненциальный множитель (K_0) в уравнении Аррениуса, мин ⁻¹	$2,0 \cdot 10^9$ (1,1% ПД)	$3,5 \cdot 10^7$
	$1,6 \cdot 10^{10}$ (12% ПД)	

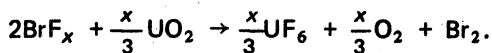
риды урана. Практически этот эффект может быть использован для низкотемпературного фторирования (менее 300°С) двуокиси урана. Сакураи и Такахаши [101] обнаружили эффект снижения температуры начала реакции двуокиси урана с фтором при введении во фторирующую смесь небольшого количества элементарного брома. При введении во фтор брома (парциальное давление 1,9 кПа) сразу же наблюдали уменьшение начальной массы двуокиси урана. Прекращение подачи брома привело к остановке процесса фторирования. Таким образом, четко видно влияние добавки брома. Обработка экспериментальных данных выполнена по уравнению (3.4), выведенному из предположения, что толщина твердой фазы уменьшается с постоянной скоростью во времени подобно реакциям $UF_4 - BrF_3$ [101] и $UO_2 - BrF_3$ [98]. В случае уравнения уменьшающейся сферы результаты обработки были хуже. Наклон прямой линии в средней части на графике зависимости изменения массы от времени использовали для расчета константы скорости K (мг/мин). Сравнение полученных данных с результатами исследования реакции $UO_2 - BrF_3$ показало, что в первом случае при одних и тех же условиях процесс фторирования протекает значительно быстрее ($K = 15,8$ мг/мин против 2,7 мг/мин), т.е. при сопоставимых парциальных давлениях фторидов брома (при условии, что они образуются в системе $Br_2 - F_2$) и BrF_3 смесь $Br_2 - F_2$ является более эффективным фторирующим агентом.

При постоянном парциальном давлении $P_{Br_2}^*$ константа скорости реакции с ростом $P_{F_2}^*$ заметно увеличивается. Связь между константой скорости и $P_{F_2}^*$ (кПа) выражается уравнением $K = 0,15 \cdot (P_{F_2}^*)^{1,64}$. С другой стороны, при $P_{F_2}^* = const$ и изменении $P_{Br_2}^*$ скорость реакции имеет максимум при $P_{F_2}^*/P_{Br_2}^* = 17$. При увеличении или уменьшении содержания брома скорость реакции отклоняется от максимума. Эти данные указывают также на то, что для увеличения скорости достаточно, чтобы парциальное давление брома составляло около 6% парциального давления фтора.

Экспериментально установлено, что реакция протекает даже при 100°С. Скорость ее увеличивается до 400°С, после чего повышение температуры практически не влияет на скорость. Такое поведение более сходно с реакцией $UO_2 - BrF_3$ [98], чем с реакцией $UO_2 - F_2$ [98, 120].

Эксперименты, проведенные в горизонтальном реакторе с лодочкой, показали, что время, необходимое для достижения фторирующей смесью исходного образца, влияет на скорость реакции. При температуре фторирования 200°С и увеличении времени от 3 до 20 с скорость фторирования возрастает слабо. Увеличение времени от 20 до 43 с заметно уменьшало скорость реакции. Однако при 100°С заметного различия в скорости

уже не было. ИК-спектры газовой фазы показали, что основным компонентом ее является трифторид брома. По мнению авторов, предполагаемый механизм фторирования двуокиси урана включает две стадии: 1) быструю реакцию брома с фтором с образованием фторидов брома и 2) их реакцию с исходным продуктом:



Более сильное влияние добавки брома, чем это можно было бы ожидать исходя из парциального давления образующихся фторидов брома, объясняют тем, что часть брома, выделяющегося при реакции, может вновь участвовать во фторировании, реагируя с избытком фтора.

Исследован процесс фторирования двуокиси урана в реакторе с псевдооживленным слоем частиц Al_2O_3 , разделенном металлокерамическим фильтром на две зоны: реакционную (диаметр 38, длина 508 мм) и сорбционную (диаметр 38, длина 406 мм) [118]. Кинетика процесса фторирования двуокиси урана фтором, разбавленным азотом, в псевдооживленном слое подчинялась уравнению уменьшающейся сферы (2.6). Скорость реакции возрастала с увеличением объемной доли фтора, но оставалась сравнительно низкой. Для ее увеличения использовали фторирование смесью $\text{F}_2 - \text{O}_2$. В этом случае скорость реакции возросла, но на графике зависимости $(1 - \alpha)^{1/3}$ от времени τ появился индукционный период, зависящий от концентрации фтора. По-видимому, в течение этого периода частицы UO_2 превращались в порошок с высокой удельной поверхностью, что приводило к увеличению скорости реакции. Сравнение с данными работы [120] показывает, что даже в присутствии кислорода величины K'' в псевдооживленном слое значительно меньше значений, полученных в кинетических исследованиях.

Фторирование спеченной таблетированной двуокиси урана. Процесс прямого фторирования спеченной таблетированной двуокиси урана газообразным фтором разрабатывается применительно к фторидным методам генерации облученного окисного ядерного горючего.

Кинетика и механизм взаимодействия таблеток двуокиси урана с фтором подробно изучены в работах [6, 10, 56]. Н.П. Галкин и другие [6, 10] показали, что при фторировании таблеток урана в горизонтальном реакторе с лодочкой концентрированным фтором механизм процесса существенно зависит от температуры.

В температурном интервале 200–420°С реакция идет с переменной скоростью, и кинетические кривые имеют S-образную форму. Сначала наблюдается индукционный период, сопровождающийся диффузией фтора внутрь таблеток, что приводит к их раскалыванию или разбуханию с появлением большого количества уранилфторида. Скорость образования гексафторида урана в этот период имеет минимальное значение. В дальнейшем скорость реакции резко возрастает, следует линейному закону и в конце фторирования замедляется. При температуре выше 420°С картина меняется; индукционный период практически отсутствует; кривые образования гексафторида урана приобретают линейный характер, за исключением небольшого интервала времени в конце реакции, когда скорость фторирования замедляется. Во время фторирования разрушения таблеток не обнаружено, они покрывались лишь тонким слоем уранилфторида, что свидетельствует о протекании поверхностной реакции. На основании данных химического и рентгеноструктурного анализов установлено, что подобно реакции фторирования порошкообразной двуокиси

урана (см. с. 51) взаимодействие таблеток двуокиси с фтором протекает в две стадии.

При недостатке фтора возможны побочные реакции с участием кислорода и гексафторида урана, приводящие к образованию окислов и промежуточных фторидов урана.

Ивасаки [56] исследовал кинетику и механизм фторирования таблетированной двуокиси урана разбавленным фтором термогравиметрическим методом в интервале температур 300–540°C (при температуре ниже 300°C скорость реакции незначительна). Использовались таблетки, приготовленные спеканием в атмосфере углекислого газа при 900°C в течение 1 ч, а затем в вакууме при 1400–1500°C в течение 2 ч и имеющие диаметр 6 мм, толщину 2 мм и среднюю плотность $10,53 \cdot 10^3$ кг/м³. Так же как и в работе [6], в зависимости от температуры установлено наличие двух типов реакции. Первый из них проявляется при температуре 300–400°C и характеризуется наличием индукционного периода в начале фторирования. На поверхности таблетки постоянно присутствует тонкий слой промежуточного соединения, цвет которого изменяется от желтого снаружи до темно-зеленого внутри, что свидетельствует о его неоднородности. Исследования показали, что за исключением индукционного периода размеры таблеток уменьшаются в линейной зависимости от времени. Второй тип реакции имеет место при температуре 430–540°C. Если объемная доля фтора превышает 20 %, реакция идет на поверхности таблетки с образованием небольшого количества промежуточного соединения белого цвета. Индукционный период отсутствует, реакция протекает с постоянной скоростью.

Сравнение результатов работ [6, 10, 56] показывает, что независимо от происхождения исходного материала поведение таблеток примерно одинаково и температурные области существования двух типов реакции довольно близки. По-видимому, обнаруженные закономерности имеют общий характер для случаев фторирования образцов спеченной таблетированной двуокиси урана. Влияние объемной доли фтора на скорость фторирования таблеток двуокиси урана зависит от типа реакции (рис. 3.4). Для первого типа реакции полученные кривые напоминают изотерму хемосорбции. В связи с этим Ивасаки [56] допускает на этой стадии возможность хемосорбции фтора с образованием частично профторированной двуокиси урана. Если имеет место второй тип реакции, то между скоростью фторирования и объемной долей фтора в интервале ее значений от 20 до 40 % существует прямолинейная зависимость. При объемной доле фтора ниже 20 % обнаружено аномальное отклонение от этой зависимости (рис. 3.4). Одновременно под слоем белого порошка найден довольно тонкий слой черного продукта с отношением F/U, равным 1,35. Ускорение реакции могло быть связано с увеличением поверхности таблетки за счет ее измельчения. Наблюдаемая скорость реакции изменялась в пределах заштрихованной области.

Поскольку в продуктах реакции отношение F/U равно 1,78–1,80 и обычно меньше, чем в уранилфториде, автор работы [56] считает, что в начальный момент образуется частично профторированный порошок двуокиси урана, который в дальнейшем превращается в уранилфторид, т.е. допускает следующую последовательность реакций при фторировании:

таблетка UO_2 $\xrightarrow{\text{Стадия I}}$ порошок UO_2 (частично профторированный)
 $\xrightarrow{\text{Стадия II}}$ порошок UO_2F_2 $\xrightarrow{\text{Стадия III}}$ UF_6 . Аналогичная картина имела место при фторировании порошкообразных образцов двуокиси урана (см. с. 51).

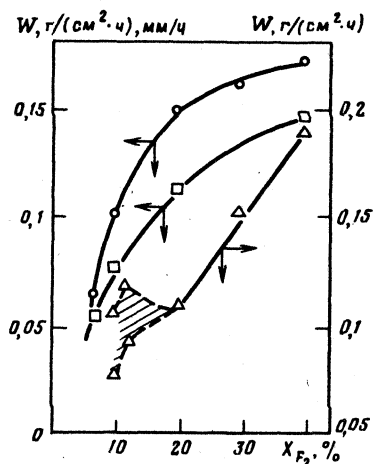


Рис. 3.4. Зависимость скорости фторирования таблетированной двуокиси урана от объемной доли фтора [56]:

○ — скорость суммарной реакции при 380°C, соответствующая K_4 , г/(см² · ч);
 □ — скорость уменьшения геометрических размеров таблетки при 380°C, мм/ч; △ — скорость суммарной реакции при 480°C, г/(см² · ч)

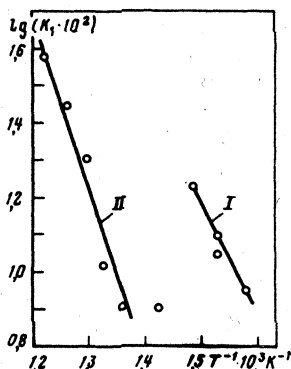


Рис. 3.5. Зависимость константы скорости первой стадии реакции таблетированной двуокиси урана с фтором от температуры [56], температурный интервал: I — 360 — 400°C; II — 460 — 540°C; объемная доля фтора 20%; суммарная скорость газового потока 20 л/ч

Эксперименты показали, что на стадии I реакции размеры сердечника таблетки уменьшаются линейно во времени, т.е. верно уравнение (2.9):

$$r_0 - r = l_0 - l = K_1 \tau,$$

где K_1 — константа скорости стадии I реакции.

Зависимость K_1 от температуры в координатах Аррениуса представлена на рис. 3.5. Из рис. 3.5 видно, что график состоит из двух отдельных линий I и II, соответствующих двум температурным интервалам 360–400 и 460–540°C. Энергия активации для первого участка (I) равна 58,6, а для второго (II) — 96,3 кДж/моль. Если бы стадия I шла по одному и тому же механизму, то константа скорости должна возрасти в зависимости от температуры по уравнению Аррениуса. Существование аномальной области между 400 и 460°C, по-видимому, объясняется частичным изменением механизма стадии I, но истинную причину этого явления установить пока не удалось. При построении зависимости константы скорости реакции II стадии K_2 от температуры получена энергия активации, равная 111,4 кДж/моль. Для расчета изменения массы на единицу поверхности предложено уравнение:

$$\Delta m_T (\text{г/см}^2) = K_4 [\tau - K_2^{-1} \cdot \{1 - \exp(-K_2 \tau)\}],$$

где K_2 — константа скорости, характеризующая стадию II реакции; K_4 — константа скорости, зависящая от константы скорости первой (K_1) и третьей (K_3) стадий реакции. Для интервала температур 360–400°C при объемной доле фтора 20%

$$\Delta m_{\tau} = 4,68 \cdot 10^4 \exp(-69500/RT) \left[\tau - K_2^{-1} \{ 1 - \exp(-K_2 \tau) \} \right],$$

в котором $K_2 = 4,26 \cdot 10^8 \cdot \exp(-111370/RT)$; τ — время, ч.

Для интервала температур 460–540°C при объемной доле фтора $x'_{F_2} = 20$ –40 %:

$$\Delta m_{\tau} = \exp(-96300/RT) \left\{ 5,62 \cdot 10^5 + 1,74 \cdot 10^4 (x_{F_2} - 20) \right\} \tau.$$

Зависимость константы скорости реакции K_4 от температуры в координатах Аррениуса дала значение энергии активации, равное 69,5 кДж/моль для температуры ниже 400°C и 96,3 кДж/моль для температуры выше 460°C.

Изучение процесса фторирования таблеток двуокиси урана в реакторе с псевдоожиженным слоем частиц Al_2O_3 [45] позволило проводить исследования в условиях контролируемой температуры. Значение кажущейся энергии активации составило 58,6 кДж/моль. При разбавлении фтора кислородом вместо скорости реакции возрасла примерно в 5 раз, что связано с окислением таблеток двуокиси урана и образованием на их поверхности активной закиси-оксида урана. Для описания кинетики процесса фторирования двуокиси урана в псевдоожиженном слое может быть использовано уравнение уменьшающейся сферы (2.6).

Фторирование закиси-оксида урана. Джерри и др. [70] исследовали фторирование закиси-оксида урана с удельной поверхностью $1,4 \cdot 10^2$ и $2,8 \cdot 10^2$ м²/кг концентрированным фтором (парциальное давление 101 кПа) в температурном интервале 300–400°C термогравиметрическим методом. Кинетика удовлетворительно описывалась уравнением уменьшающейся сферы (2.6). Зависимость K'' (мин⁻¹) от температуры для образцов с удельной поверхностью $1,4 \cdot 10^2$ и $2,8 \cdot 10^2$ м²/кг соответствует уравнениям:

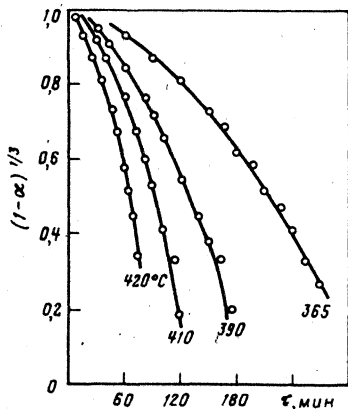
$$\lg K'' = 8,4438 - 6787/T; \quad \lg K'' = 8,3133 - 6599/T.$$

Энергия активации равна 129,8 и 125,0 кДж/моль. В качестве промежуточного соединения получался уранилфторид.

По данным Н.А. Науменко и других авторов [18], кинетика фторирования закиси-оксида урана с удельной поверхностью $(5,59 \pm 0,5) \cdot 10^3$ м²/кг разбавленным фтором (5,1–15,2 кПа в азоте) в интервале 400–500°C следует уравнению Проута–Томпкинса (2.7). Энергия активации составила 90,8 кДж/моль. Порядок реакции по фтору равен 0,9. Значение энергии активации для реакции U_3O_8 , полученной окислением UO_2 воздухом при 900°C, с фтором равно 98,0 кДж/моль [116].

Подобное изучение влияния различных факторов на кинетику процесса фторирования закиси-оксида урана фтором выполнено Ивасаки [57] на термогравиметрической установке в температурном интервале 350–440°C. Образцы U_3O_8 с удельной поверхностью $(1,2 - 2,0) \cdot 10^3$ м²/кг получены прокалкой диураната аммония при 700°C. Скорость реакции при расходе газа 6,8–13,7 л/ч оставалась практически постоянной. С увеличением удельной поверхности скорость реакции возрастала почти линейно. В этом же направлении возрастал температурный скачок в течение первых 2–3 мин реакции. Кинетические кривые, полученные для образца с удельной поверхностью $1,6 \cdot 10^3$ м²/кг, представлены на рис. 3.6, из которого видно, что уравнение уменьшающейся сферы недостаточно корректно описывает процесс фторирования закиси-оксида урана при данных условиях. Взаимодействие закиси-оксида урана с фтором протекает в две

Рис. 3.6. Кинетические кривые для реакции закиси-окиси урана с фтором при различной температуре [57] (парциальное давление фтора 22,7 кПа; суммарная скорость газового потока 13,7 л/ч)



стадии: на первой образуется уранилфторид, а на II он превращается в гексафторид. Первая стадия оказывает значительное влияние на скорость второй. В начале фторирования скорость реакции мала, затем она возрастает и изменяется по линейному закону. Характер кривых на

рис. 3.6 можно объяснить следующим образом. Если на I стадии протекает гомогенная реакция первого порядка по твердой фазе, то

$$-\frac{d(a-x)}{d\tau} = K_1(a-x); \quad x = a[1 - \exp(-K_1\tau)],$$

где K_1 — константа скорости стадии I; x — доля уранилфторида в порошке к времени τ .

В случае пропорциональности скорости стадии II концентрации UO_2F_2 на поверхности частицы имеет силу уравнение

$$\frac{dm}{d\tau} = K_2 \cdot 4\pi r^2 a [1 - \exp(-K_1\tau)], \quad (3.5)$$

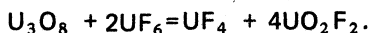
где K_2 — константа скорости стадии II реакции; r — радиус частицы к времени τ . Тогда из уравнений (2.6) и (3.5) получим

$$(1-\alpha)^{1/3} = 1 + a' \left[\frac{K_2}{K_1} - K_2\tau - \frac{K_2}{K_1} \exp(-K_1\tau) \right], \quad (3.6)$$

где $a' = a/r_0\rho$; r_0 — начальный радиус частицы; ρ — ее плотность.

Уравнение (3.6) описывает линию со снижающейся кривизной подобно графикам, приведенным на рис. 3.6. Однако в реальных условиях экспериментально определенная скорость может быть ниже, чем рассчитанная по уравнению (3.6) за счет увеличения массы на I стадии и образования агломератов. Это замедление, по-видимому, объясняет тот факт, что кривые на рис. 3.6 имеют перегиб перед линейной частью. Энергия активации стадии II, определенная для прямолинейных участков кривых (рис. 3.6), равна 89,2 кДж/моль, что близко к значению 90,8 кДж/моль, полученному в работе [18]. Порядок реакции по фтору равен 0,9.

Рэмпи [85] установил, что при фторировании U_3O_8 возможно также образование UF_4 вследствие побочной реакции



Анастасия и др. [45] показали, что фторирование закиси-окиси урана разбавленным фтором (мольная доля 10%) в реакторе диаметром около 50 мм с псевдоожиженным слоем частиц Al_2O_3 подчиняется уравнению уменьшающейся сферы (2.6). Кажущаяся энергия активации равна 129,8 кДж/моль, что совпадает со значениями, полученными Джерри и другими авторами [70].

Фторирование трехокиси урана. Кинетика фторирования трехокиси урана, полученной различными способами, изучена в работах [18, 57, 107]. Американские исследователи [107] использовали трехокись урана с насыпной массой $3,6 \cdot 10^3$ кг/м³, приготовленную денитрацией раствора уранилнитрата в кипящем слое при температуре 375°С. Фторирование навесок UO₃ массой 650–900 мг осуществляли в течение 10–30 мин концентрированным фтором (расход 3–4,5 л/ч) в температурном интервале 35–375°С. Небольшое количество гексафторида урана выделялось уже при 200°С. Зависимость удельной скорости реакции от температуры подчинялась уравнению

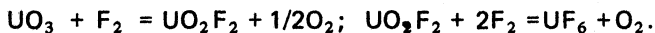
$$\lg W = 7,4072 - 3140/T,$$

где W — удельная скорость реакции, определяемая по количеству урана, собранного в охлаждаемой ловушке за время опыта и отнесенного к средней контурной поверхности образца, мг U/(см² · ч); T — температура, К.

Кажущаяся энергия активации равна 58,6 кДж/моль. Так как уранилфторид в остатках после фторирования не нашли, считают, что для фиксации его образования необходимы эксперименты большей продолжительности при высокой температуре.

Более подробная информация о кинетике и механизме фторирования трехокиси урана содержится в работах [18, 57]. И.А. Науменко и др. [18] показали, что кинетика фторирования трехокиси урана с удельной поверхностью $(6,4 \pm 0,5) \cdot 10^3$ м²/кг в интервале температур 340–550°С при парциальном давлении фтора 5,1–15,2 кПа в смеси с азотом подчиняется уравнению Проута–Томпкинса (2.7). Энергия активации равна 99,2 кДж/моль. Порядок реакции по фтору близок к 1.

Ивасаки [57] исследовал эту же реакцию термogravиметрическим способом в температурном интервале 350–440°С при парциальном давлении фтора 10,7–48,0 кПа и суммарной скорости газового потока 13,7 л/ч. Образцы трехокиси урана, приготовленные прокалкой диурната аммония при 350°С, имели удельную поверхность $6,3 \cdot 10^3$ и $3,3 \cdot 10^3$ м²/кг. Для фторирования брали навески массой около 100 мг (крупность частиц UO₃ 100–150 меш). Установлено, что реакция протекает стадийно:



Удельная поверхность на скорость реакции не влияет. Порядок реакции по фтору равен 1,2. При обработке экспериментальных данных по уравнению уменьшающейся сферы получены кривые, аналогичные кривым, приведенным на рис. 3.6. Энергия активации, рассчитанная для прямолинейных участков, равна 92,1 кДж/моль, что близко к значениям 98–99,2 кДж/моль, приведенным в работах [18, 116]. По мнению автора, характер кинетических кривых указывает на то, что, как и в случае U₃O₈, взаимодействие UO₃ с F₂ определяется стадией образования уранилфторида.

Фторирование уранилфторида. Суммарная реакция описывается уравнением



Кинетика фторирования наиболее подробно изучена в работе [19] с использованием трех образцов уранилфторида, характеристика которых

Т а б л и ц а 3.2. Характеристика исходных образцов уранилфторида

Номер образца	Способ получения	Удельная поверхность, $(\text{м}^2/\text{кг}) \cdot 10^{-3}$	Размер частиц, мкм
1	Гидрофторирование γ -триоксида урана смесью HF + O ₂ при 400°C	2,2 ± 0,2	40–60
2	Выпаривание водного раствора уранилфторида с последующей сушкой в вакууме при 200°C	3,4 ± 0,3	40–60
3	Гидрофторирование моноурната кальция с удельной поверхностью $16,1 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ при 400°C * ²	—	40–60

*¹ Удельная поверхность измерялась по методу БЭТ.

*² Образец содержал в качестве примеси фторид кальция (массовая доля 20,2 %).

дана в табл. 3.2. Эксперименты выполняли на термогравиметрической установке при следующих начальных условиях:

Масса уранилфторида, мг 50–70
 Температура, °С 350–550
 Парциальное давление фтора в смеси с азотом, атм 0,05–0,4 (5,1–40,5 кПа)
 Расход фторазотной смеси, л/мин 2–3

Опытные данные для одного и того же образца уранилфторида в координатах "степень превращения α — приведенное время τ ", равное отношению времени реагирования к времени половинного превращения, укладывались на одну кривую, что в соответствии с работой [42] указывает на постоянство энергии активации и порядка реакции в исследованном интервале температур и парциальных давлений фтора. Зависимость степени превращения α в интервале ее значений 0,15–0,95 удовлетворительно описывалась уравнением Проута—Томпкинса в следующем виде:

$$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = K P^n \tau + C, \quad (3.7)$$

где α — степень превращения уранилфторида в гексафторид к времени τ ; K — кажущаяся константа скорости реакции, мин^{-1} , $K = K_0 \exp(-E/RT)$; P — парциальное давление фтора, атм; n — порядок реакции по фтору; τ — время реагирования, мин; E — энергия активации, Дж/моль; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·град); C — безразмерная постоянная.

Коэффициенты уравнения (3.7), полученные методом наименьших квадратов, даны в табл. 3.3 [19].

Значения энергии активации 85,5 — 93,8 кДж/моль близки к полученным в работе [116] — 96,3 кДж/моль (310–530°C).

Фторирование уранилфторида при парциальном давлении фтора 101 кПа исследовано в работе [108]. Зависимость удельной скорости реакции от температуры имеет вид:

$$\lg W = 9,9772 - 4232/T.$$

Энергия активации равна 81,6 кДж/моль.

Т а б л и ц а 3.3. Коэффициенты уравнения (3.7) при фторировании уранилфторида

Номер образца	$K_0 \cdot 10^{-5}$	n	C	E , Дж/моль
1	$8,176 \pm 0,078$	$0,93 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,04$	93784 ± 3935
2	$26,06 \pm 0,076$	$1,07 \pm 0,03$	$0,86 \pm 0,02$	90058 ± 1340
3	$6,786 \pm 0,059$	$0,97 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,04$	85494 ± 1256

Г.А. Ягодин с сотр. [16] исследовали каталитическое фторирование уранилфторида с удельной поверхностью $1 \cdot 10^3$ м²/кг. Парциальное давление фтора 1–10,1 кПа, расход газовой смеси 1–2 л/мин, температура 200–280°С. Энергия активации составила 94,2 кДж/моль. В присутствии катализатора порядок реакции по фтору снизился до $0,5 \pm 0,1$.

Фторирование фторуранилатов натрия. Кинетика фторирования пентафтордиуранилата $[\text{Na}(\text{UO}_2)_2\text{F}_5]$, трифторуранилата $(\text{NaUO}_2\text{F}_3)$ и пентафторуранилата $(\text{Na}_3\text{UO}_2\text{F}_5)$ натрия с удельной поверхностью ($S_{\text{БЭТ}}$), равной соответственно $(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^3$; $(9,8 \pm 0,5) \cdot 10^3$ и $(8,8 \pm 0,5) \cdot 10^3$ м²/кг, изучена термогравиметрическим методом в работе [20]. Кинетика фторирования пентафтордиуранилата и пентафторуранилата натрия описывалась уравнением Проута–Томпкинса, а трифторуранилата натрия – уравнением Казеева–Колмогорова–Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-k t^n). \quad (3.8)$$

Процесс фторирования первых двух соединений протекал аналогично реакции уранилфторида с фтором. Полученные значения энергии активации (87,0 и 95,4 кДж/моль) и порядок реакции по фтору (около 1) близки к таковым для UO_2F_2 .

Низкое значение энергии активации для NaUO_2F_3 (42,8 кДж/моль) объясняется, по мнению авторов, влиянием внутренней диффузии на химическое реагирование.

Фторирование моноуранатов щелочноземельных металлов и магния. Изучение кинетики фторирования моноуранатов щелочноземельных металлов и магния проводили термогравиметрическим методом при следующих начальных условиях [17]: температура 400–540°С, парциальное давление фтора 5,1–25,3 кПа, расход фторозотной смеси 2–3 л/мин.

Кривые зависимости степени превращения моноураната в гексафторид от времени имели S-образную форму, характерную для многих гетерогенных реакций газ – твердое. Экспериментальные данные для одного и того же образца моноураната при различных начальных условиях укладывались на одну кривую в координатах “степень превращения – приведенное времени” так же, как и в работе [19], указывая тем самым на постоянство энергии активации и порядка реакции для выбранных условий. Характер кинетических кривых одинаков для всех моноуранатов. Кинетика процесса фторирования в интервале значений α от 0 до 1 описывалась уравнением

$$-\lg(1 - \alpha) = K T^2,$$

в котором

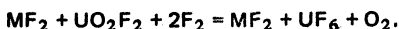
$$K = K_0 \exp(-E/RT) P^n,$$

где E – энергия активации, Дж/моль; T – температура, К; P – парциальное давление фтора, атм; n – порядок реакции по фтору.

Коэффициенты уравнения для отдельных моноуранатов представлены в табл. 3.4. По мнению авторов, суммарная реакция протекает в две стадии:



где $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$;

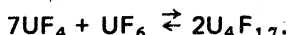
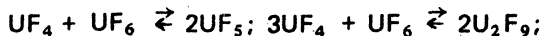
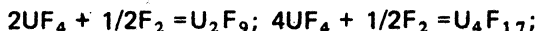
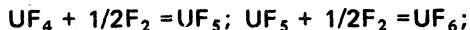


Т а б л и ц а 3.4. Коэффициенты уравнения $K = K_0 \exp(-E/RT)^{pn}$ при фторировании различных моноуратов фтором

Моноурат	Удельная поверхность, $S_{БЭТ} \cdot 10^{-3}$, m^2/kg	Температура фторирования, $^{\circ}C$	$K_0 \cdot 10^{-6}$	n	E , Дж/моль
MgUO ₄	12,3	340 ± 5	11,52 ± 0,44	1,00 ± 0,02	107,684 ± 2135
CaUO ₄	16,1	290 ± 5	24,90 ± 0,45	1,03 ± 0,07	111 118 ± 1591
α-SrUO ₄	9,9	260 ± 5	1,826 ± 0,050	1,04 ± 0,02	93 742 ± 1465
BaUO ₄	10,2	275 ± 5	3,762 ± 0,063	1,03 ± 0,02	99 897 ± 3726

Так как уранилфторид в продуктах реакции не нашли, считают, что первая стадия лимитирует суммарную скорость процесса.

Фторирование тетрафторида урана. Реакция взаимодействия тетрафторида урана с фтором является сложной и протекает через несколько последовательных стадий с образованием промежуточных фторидов как за счет прямой реакции UF₄ с F₂, так и за счет побочных реакций UF₄ с UF₆:



Промежуточные фториды при нагревании разлагаются с получением в конечном счете тетрафторида и гексафторида урана. Поэтому три последние реакции являются равновесными. Температурная зависимость равновесного парциального давления UF₆ над промежуточными фторидами показана на рис. 3.7 [16].

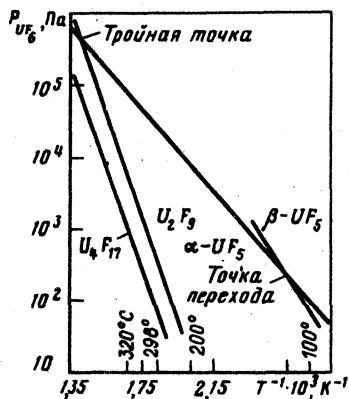
Наибольшей термической устойчивостью обладает U₄F₁₇ [37]. При температуре около 300 $^{\circ}C$ давление паров над ним равно всего лишь 0,2 кПа, в то время как над α-UF₅ оно близко к 53,3 кПа. Пентафторид урана при повышенной температуре (температура плавления около 350 $^{\circ}C$) переходит в газовую фазу. При контакте с влагой воздуха промежуточные фториды гидролизуются. Пентафторид урана гидролизует примерно с такой же скоростью, как и UF₆:



U₂F₉ более устойчив; U₄F₁₇, по-видимому, менее реакционноспособен, чем U₂F₉. Поэтому при изучении кинетики и механизма реакции UF₄ с F₂ необходимо принимать специальные меры предосторожности против попадания влаги в систему. Реакция UF₄ с UF₆ имеет стадийный характер и протекает с образованием промежуточных фторидов урана различного состава [326, 67]. Скорость образования промежуточных фторидов увеличивается с ростом температуры, давления UF₆, удельной поверхности твердой фазы и уменьшается во времени.

Относительно состава продуктов реакции UF₄ с UF₆ существуют спорные мнения. Некоторые авторы считают [111], что при температуре

Рис. 3.7. Парциальное давление гексафторида урана над промежуточными фторидами урана [16]



ниже 100°C U_2F_9 и U_4F_{17} не образуются, а присутствуют нестехиометрические соединения. В работе [67] установлено, что при 250°C и давлении UF_6 5,6 кПа образуется UF_5 , а при 300°C — U_4F_{17} , хотя по результатам более ранних исследований в этих условиях должен присутствовать U_2F_9 [44]. Скорость разложения промежуточных фторидов снижается во времени [67]. Она увеличивается с ростом температуры и уменьшением давления гексафторида урана.

При давлении 1,3 мПа пентафторид урана устойчив до 190°C . С повышением температуры до 350°C при давлении ниже 6,7 кПа пентафторид урана быстро диспропорционирует до состава, близкого к U_4F_{17} . Дальнейший процесс приводит к снижению содержания фтора в твердой фазе. Получению UF_4 благоприятствуют высокая температура и низкое давление UF_6 . При высоких значениях температуры и давления UF_6 наблюдается возгонка промежуточного фторида, вероятно U_2F_9 .

Следовательно, механизм реакции UF_4 с UF_6 является очень сложным. Кинетика реакций, имеющих место в этой системе, изучена недостаточно, полученные данные носят приближенный качественный характер. Более подробно изучена кинетика фторирования тетрафторида урана фтором. Лейбтон и Джонсон [68] кинетические исследования проводили термogrавиметрическим способом в температурном интервале $265\text{--}348^{\circ}\text{C}$ с применением трех образцов тетрафторида урана, приготовленных 1) дегидратацией $\text{UF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 270°C в вакууме; 2) гидрофторированием двуокиси урана HF при 400°C ; 3) сублимацией UF_4 в вакууме при 1000°C . Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, составляла $2,02 \cdot 10^3$; $9,3 \cdot 10^3$ и $21 \text{ м}^2/\text{кг}$ соответственно. Эксперименты выполняли в условиях независимости скорости реакции от расхода фтора с использованием тонкого слоя свободно насыпанного UF_4 (около 80 мг рассеивали на площади $6,42 \text{ см}^2$). Реакция начиналась при 230°C .

В тех опытах, которые не были доведены до полного превращения твердой фазы в UF_6 , конечный продукт имел серый или черный цвет. Вокруг частиц UF_4 образовалась темная пленка, в которой отношение F/U больше, чем в тетрафториде. В связи с этим предложен следующий механизм. При контакте с частицей UF_4 фтор адсорбируется на ее поверхности, диффундирует в кристаллическую решетку UF_4 с образованием нестехиометрических соединений переменного состава, наиболее богатых фтором у поверхности. Гексафторид урана десорбируется с поверхности частицы до тех пор, пока парциальное давление его в окружающем пространстве не станет меньше такого над промежуточными фторидами урана на поверхности. По мере течения реакции размер отдельных частиц UF_4 уменьшается и концентрация фтора по их радиусу постепенно выравнивается. К концу фторирования частица полностью превращается в один из промежуточных фторидов. Результаты показывают, что при 300°C соединения, близкие по составу к U_4F_{17} , переходят в U_2F_9 , который в дальнейшем фторируется до UF_6 .

Кинетика процесса фторирования тетрафторида урана по данным Лейбтона и Джонсона [68], а также более поздних работ [116, 117] удовлетворительно описывается уравнением уменьшающейся сферы (2.6). Энергия активации для образцов UF_4 I, II и III равна соответственно 64, 80 и 83,3 кДж/моль. Для расчета скорости фторирования тетрафторида урана, отнесенной к 1 см^2 контурной поверхности, предложено уравнение [110]:

$$\lg W [\text{мг U}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})] = 9,008 - 3406/T.$$

Энергия активации составляет 65,1 кДж/моль. Порядок реакции по фтору равен 1. Скорость реакции возрастает с увеличением удельной поверхности фторлируемых образцов, по прямой пропорциональности нет.

Г.А. Ягодин с сотр. [15] установили, что NiF_2 и SuF_2 оказывают каталитическое действие на реакцию фторирования тетрафторида урана. Подобный эффект наблюдали японские ученые при добавке к двуокиси урана окислов некоторых элементов [76]. Эксперименты проводили в температурном интервале $140-280^\circ\text{C}$ при парциальном давлении фтора $1-10,1$ и 101 кПа. Скорость некаталитического фторирования тетрафторида урана (размер частиц $50-63$ мкм) при парциальном давлении F_2 101 кПа (1 атм) подчинялась уравнению уменьшающейся сферы. Энергия активации равна $82,5$ кДж/моль, что близко к значениям, известным в литературе [37, 68] и полученным ($75,8-78,3$ кДж/моль) Ванденбуше [116]. Добавка сравнительно большого количества катализаторов не изменила вида кинетического уравнения. Однако за счет влияния на предэкспоненциальный множитель K_0 и энергию активации катализаторы могут увеличивать скорость взаимодействия в несколько раз, а также снижать порядок реакции по фтору и делать его меньше 1. Они могут повышать, понижать или оставлять неизменной энергию активации. В случае SuF_2 энергия активации снизилась до $10,5$ кДж/моль, что в несколько раз меньше, чем без добавки катализатора [15]. Скорость фторирования UF_4 увеличивается с ростом удельной поверхности NiF_2 ($S_{уд}$) по зависимости, близкой к параболической:

$$K'' = 10^{-(2,8 \pm 0,2)} \cdot S_{уд}^{(0,5 \pm 0,1)}.$$

Удельная поверхность катализатора из NiF_2 связана с абсолютной температурой их синтеза (T) уравнением

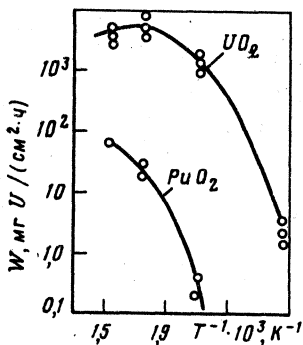
$$\lg S_{уд} = \frac{(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^3}{T} - (0,9 \pm 0,3).$$

Механизм действия катализаторов на систему UF_4-F_2 до конца не ясен.

Фторирование трихлорида урана. Ванденбуше [116] исследовал кинетику и механизм фторирования трихлорида урана фтором. При температуре ниже 230°C реакция протекает быстро с образованием тетрафторида урана. Энергия активации составила $15,1$ кДж/моль. При температуре выше 230°C в экспериментах на весах непрерывного взвешивания тетрафторид урана не обнаружили. По-видимому, это связано с образованием трифторида хлора, который, в свою очередь, быстро фторирует уран до гексафторида. Энергия активации равна $71,2$ кДж/моль.

Фторирование двуокиси плутония. Первые эксперименты по фторированию порошкообразной двуокиси плутония элементарным фтором проводили в горизонтальном трубчатом реакторе с лодочкой [82, 109].

Рис. 3.8. Зависимость скорости фторирования PuO_2 и UO_2 от температуры [105, 109].



Мендлберг с сотр. [82] изучили фторирование двуокиси плутония, полученной прокалкой оксалата плутония. При низкой температуре воспроизводимости результатов не было достигнуто, однако при температуре выше 400°C четко прослеживалась стадийность протекания реакции:



При 600°C скорость фторирования двуокиси плутония была сопоставима со скоростью фторирования тетрафторида плутония при тех же условиях. Стейндлер и др. [109] исследовали фторирование двуокиси плутония, приготовленной пиролизом тетрафторида плутония водяным паром при температуре 900°C , концентрированным фтором в температурном интервале $200\text{--}375^\circ\text{C}$. Полученная зависимость средней удельной скорости реакции от обратной температуры представлена на рис. 3.8. Здесь же для сравнения приведена аналогичная зависимость, определенная в работе [105] для UO_2 . Видно, что в сопоставимых условиях скорость фторирования UO_2 примерно на два порядка выше. По мнению авторов, отклонение от прямолинейности на графике Аррениуса можно объяснить различным механизмом протекания реакции фторирования в зависимости от температуры. Кривая на рис. 3.8 для PuO_2 изображает относительный вклад скоростей реакции (3.9) и (3.10) в суммарную скорость. При низкой температуре суммарная скорость процесса может определяться скоростью стадии (3.9), а при более высокой — скоростью стадии (3.10).

По данным Ванденбуше [116], кажущаяся энергия активации реакции двуокиси плутония с концентрированным фтором в температурном интервале $245\text{--}465^\circ\text{C}$ равна $64,9$ кДж/моль.

Наиболее подробные исследования кинетики и механизма фторирования двуокиси плутония фтором выполнены Ивасаки и др. [51]. В отличие от предыдущих работ эксперименты проводили на термогравиметрической установке, что позволило осуществлять непрерывное наблюдение за изменением массы фторируемых образцов. Использовали образец двуокиси плутония с размером частиц $100\text{--}150$ меш и удельной поверхностью $39,9 \cdot 10^3$ м²/кг. Фторирование выполняли при следующих начальных условиях:

Масса двуокиси плутония, мг.	100—200
Температура, $^\circ\text{C}$	300—550
Объемная доля фтора, %	20—60
Расход фтораргонной смеси, л/ч	20

Экспериментальные данные показали, что в начале реакции происходит быстрое увеличение исходной массы. В дальнейшем процесс фторирования сопровождается уменьшением массы, связанным с образованием гекса-

Т а б л и ц а 3.5. Константы скорости реакции двуокиси плутония с фтором для различных условий фторирования

Температура, °С	Объемная доля фтора, %	$K'' \cdot 10^3$, мин ⁻¹
350	20	1,1
400	20	2,0
450	20	3,8
500	20	5,1
550	20	7,0
500	10	3,0
500	40	8,8
500	60	13,6

фторида плутония. При прекращении процесса фторирования остатки имели розовый цвет, как и в предыдущих исследованиях [109, 116], где замечено образование тетрафторида плутония, однако рентгенофазовым анализом подтвердить этот факт не удалось. Судя по отношению F/Pu в твердых продуктах реакции превращение в тетрафторид завершается уже в самом начале реакции. В дальнейшем процесс фторирования описывается уравнением уменьшающейся сферы. Рассчитанные величины K'' приведены в табл. 3.5 для различных условий фторирования [51].

Зависимость K'' от температуры подчиняется закону Аррениуса. Кажущаяся энергия активации равна 42,7 кДж/моль, что близко к значению 36,4–52,2 кДж/моль для реакции тетрафторида плутония (см. с 73). Скорость реакции возрастает в линейной зависимости от объемной доли фтора. Первая стадия реакции протекает очень быстро. Скорость второй стадии при температуре ниже 300°С является довольно медленной, хотя первая стадия даже при этих условиях, по-видимому, идет еще достаточно быстро. Сравнение скоростей фторирования PuO₂, U₃O₈ и UO₂ показывает, что в последних двух случаях скорость реакции в 5–10 раз выше [51].

Фторирование таблеток спеченной двуокиси плутония диаметром 4,2–4,3 и длиной 5–5,7 мм концентрированным фтором (объемная доля 95 %) исследовано В.А. Зуевым и др. [13] в температурном интервале 350–550°С при расходе фтора 100 мл/мин.

Предварительно показано, что это количество фтора примерно на порядок выше требуемого по стехиометрии реакции при максимальной температуре опытов (550°С). Процесс фторирования таблеток PuO₂, как и таблеток UO₂ [6, 10], протекал с переменной скоростью. Сначала скорость образования гексафторида плутония имела минимальное значение (индукционный период), затем она возрастала, достигая максимума, и в конце процесса замедлялась. Интегральные кинетические кривые, отражающие зависимость степени реагирования α от времени, имели S-образную форму, характерную для многих гетерогенных процессов газ – твердое. В течение индукционного периода таблетки превращались в порошок кирпично-красного цвета, предположительно тетрафторид плутония. Продолжительность индукционного периода уменьшалась с ростом температуры. При 450–550°С индукционный период на экспериментальных кривых практически отсутствовал. Характер полученных кинетических кривых можно объяснить следующим образом. Гетерогенные реакции газ – твердое протекают на поверхности раздела фаз [9, 14, 26]. В рассматриваемом случае формирование ее происходит в начале фторирования (индукционный период), когда фтор диффундирует в кристаллическую решетку двуокиси плутония с образованием зароды-

шей ядер тетрафторида плутония. Поэтому наблюдаемая скорость мала. По мере возникновения новых ядер тетрафторида плутония, сопровождающегося увеличением реакционной поверхности, скорость реакции растет. Она достигает максимума, когда из-за отсутствия свободной поверхности образования новых ядер тетрафторида плутония практически прекращается. Дальнейший ход кинетических кривых обусловлен в основном продвижением поверхности раздела. По мере уменьшения поверхности раздела фаз скорость реакции начинает замедляться ввиду существования между этими величинами прямолинейной зависимости. При обработке полученных результатов по уравнению уменьшающейся сферы, использованному для описания процесса фторирования порошкообразной двуокиси плутония [51], наблюдалось отклонение от линейной зависимости. Оказалось, что опытные данные в интервале значений $\alpha = 0,15-0,95$ удовлетворительно описываются уравнением Проута—Томпкинса (2.7).

Кинетическое уравнение фторирования таблеток двуокиси плутония концентрированным фтором в дифференциальной форме имеет следующий вид:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K\alpha(1-\alpha) = 5,62 \exp\left(-\frac{1875}{T}\right) \alpha(1-\alpha).$$

Зависимость константы скорости от температуры подчиняется закону Аррениуса.

Кажущаяся энергия активации равна 35,9 кДж/моль, что близко к значениям, известным в литературе для фторирования PuO_2 [51] и PuF_4 (см. с. 73). Отсюда можно также сделать вывод, что суммарная скорость процесса определяется стадией (3.10).

Оказалось, что в зависимости от температуры константы скорости для таблеток UO_2 в 20–40 раз больше, чем для таблеток PuO_2 . Именно этим обстоятельством, по-видимому, можно объяснять частичное разделение урана и плутония, достигнутое в экспериментах по фторированию таблеток $\text{UO}_2\text{—PuO}_2$ [6, 10].

Фторирование тетрафторида плутония. Реакция взаимодействия тетрафторида плутония с фтором обладает рядом особенностей, обусловленных специфическими свойствами гексафторида плутония. В отличие от гексафторидов урана и нептуния PuF_6 является термически нестойким соединением [12, 38] и поэтому при реакции



легко достигаются условия равновесия. Как показывают расчеты, для сдвига равновесия вправо необходим большой избыток фтора. Например, при температуре 500°C для достижения равновесия требуется примерно 100-кратный избыток фтора [12]. Практически получаемые скорости фторирования тетрафторида плутония будут ограничены условиями равновесия реакции (3.11). Максимально достижимые теоретические скорости фторирования тетрафторида плутония фтором можно рассчитать согласно Жандру [53], исходя из константы равновесия реакции (3.11):

$$K_p = \frac{P_{\text{PuF}_6}}{P_{\text{F}_2}}, \quad (3.12)$$

где P_{PuF_6} и P_{F_2} — парциальные давления PuF_6 и F_2 соответственно.

Поскольку для реакции, протекающей при атмосферном давлении, $P_{\text{PuF}_6} + P_{\text{F}_2} = 1$, то $P_{\text{F}_2} = 1 - P_{\text{PuF}_6}$. После подстановки P_{F_2} в уравнение

(3.12) получим:

$$P_{\text{PuF}_6} = K_p / (1 + K_p).$$

Объем образовавшегося гексафторида плутония будет равен

$$V_{\text{PuF}_6} = QP_{\text{PuF}_6} = \frac{QK_p}{1 + K_p},$$

где Q — расход фтора, л/ч.

Масса прореагировавшего PuF_4 (г) определяется по уравнению

$$\frac{V_{\text{PuF}_6} \cdot 315}{22,4} = 14,06 V_{\text{PuF}_6}.$$

В этом случае скорость фторирования

$$W(\text{г PuF}_4/\text{ч}) = 14,06 [QK_p / (1 + K_p)]. \quad (3.13)$$

Теоретические скорости фторирования тетрафторида плутония для расхода фтора 1 л/ч при допущении мгновенного установления равновесия реакции (3.11), рассчитанные по уравнению (3.13), приведены в табл. 3.6. Другая особенность гексафторида плутония связана с тем, что для получения высокого выхода реакции необходимо реакционные газы быстро охлаждать [12]. Последнее обстоятельство должно учитываться при конструировании установок для проведения кинетических исследований. Поскольку реакция фторирования тетрафторида плутония фтором является гетерогенной и протекает на границе раздела фаз газ — твердое тело, то на ее скорость должны влиять такие параметры, как температура, скорость газового потока, объемная доля фтора, реакционная поверхность PuF_4 и ее физическое состояние, зависящее от условий получения исходного материала, и т.д. В настоящее время общее кинетическое уравнение реакции фторирования PuF_4 фтором не получено. По данным Стейндлера и др. [109], скорость фторирования тетрафторида плутония

Т а б л и ц а 3.6. Теоретические скорости фторирования тетрафторида плутония

Температура, °С	$K_p^* \cdot 10^4$	$P_{\text{PuF}_6} \cdot 10^4$	Объем PuF_6 в 1 л газа, см ³	Скорость фторирования, мг $\text{PuF}_4/\text{ч}$
200	8,006	8,0	0,8	11,25
300	25,58	25,5	2,55	35,85
400	57,86	57,8	5,78	81,27
500	105,9	105,7	10,57	148,60
600	168,9	166,0	16,60	233,40

* Константа равновесия определялась по уравнению

$$\lg K_p = -0,2064 - 1367/T [53].$$

фтором описывается уравнением, характеризующим реагирование в кинетической (или внешнекинетической) области:

$$\Delta m = K \exp(-E/RT) F_{\kappa} \tau f(P),$$

где Δm — масса прореагировавшего PuF_4 , мг; K — константа; F_{κ} — контурная поверхность образца, см^2 ; τ — время, ч; T — температура, К; $f(P)$ — функция давления фтора. В кинетической области скорость реакции обычно относят к единице контурной поверхности

$$W = \frac{\Delta m}{F_{\kappa} \tau}.$$

Тогда

$$W = K \exp(-E/RT) f(P)$$

или в логарифмической форме

$$\lg W = A + B/T.$$

Согласно результатам Жандра [53], кинетика процесса фторирования PuF_4 удовлетворительно описывается уравнением уменьшающейся сферы (2.6), также характеризующим реагирование в кинетической области. При температуре около 500°C и расходе фтора 8 л/ч скорость реакции примерно пропорциональна контурной поверхности образца до точки, соответствующей значению 4 см^2 . Выше этой точки наблюдается излом кривой и скорость реакции стремится к постоянному значению. По мнению автора работы [53], излом объясняется тем, что при температуре 500°C равновесие реакции (3.11) устанавливается сначала довольно быстро, а затем более медленно по мере подхода к насыщению. Фтор, проходя над лодочкой, расходуется на образование PuF_6 , потом по мере его движения увеличивается насыщение, и скорость фторирования уменьшается. В кинетической области гетерогенного реагирования при сохранении постоянства температуры и парциального давления (объемной доли) газообразного реагента скорость процесса фторирования не должна зависеть от гидродинамического режима [26, 40]. Температура реакционной поверхности еще достаточно сильно влияет на интенсивность процесса, но слабее, чем в чисто кинетической области. Скорость реакции будет зависеть от размера частиц. Характерной особенностью этой области является наличие внутреннего реагирования. Относительно стадии, контролирующей суммарную скорость реакции, единого мнения нет. Некоторые авторы [82] считают, что скорость реакции определяется диффузией фтора внутрь частиц PuF_4 и обратной диффузией PuF_6 . Поэтому быстрое удаление PuF_6 из зоны реакции должно способствовать достижению высокого парциального давления фтора на поверхности частиц и росту интенсивности процесса. По мнению Жандра [53], суммарная скорость фторирования лимитируется химической реакцией фтора с поверхностью PuF_4 . Возможны образование и разложение неустойчивых промежуточных фторидов плутония с составом, лежащим между PuF_4 и PuF_6 . Влияние различных факторов на скорость фторирования тетрафторида плутония изучено достаточно подробно.

Мэндлберг и др. [82] установили, что скорость реакции увеличивается с ростом температуры в интервале $320\text{--}600^{\circ}\text{C}$. По сравнению с тетрафторидом урана PuF_4 фторируется примерно в 20 раз медленнее. График

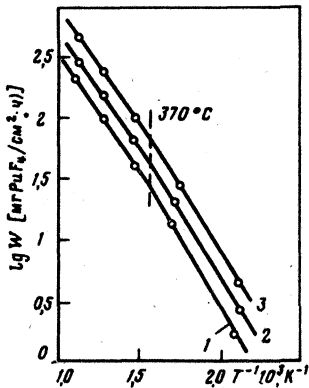


Рис. 3.9. Влияние температуры на скорость фторирования тетрафторида плутония [53]:

1 — объемная доля фтора 75%, площадь лодочки 6,25 см²; 2 и 3 — концентрированный фтор, площадь лодочки соответственно 6,25 и 1,875 см²

зависимости скорости реакции от температуры в координатах Аррениуса имеет заметное отклонение от прямой линии в области высоких температур. По мнению Мэндлберга и др. [82], это связано либо с изменением механизма реакции, либо с изменением природы поверхности тетрафторида плутония. Другие исследователи [109] полагают, что наиболее

вероятной причиной наблюдаемого уменьшения скорости реакции при высокой температуре (620°С) является недостаток фтора. За исключением температуры 620°С экспериментальные данные работы [82] можно удовлетворительно описать уравнением

$$\lg W (\text{мг PuF}_4/\text{ч}) = 5,249 - 2020/T,$$

выведенным нами способом средних [2]. Кажущаяся энергия активации равна 38,5 кДж/моль.

Авторы работ [53, 109, 116] на примере фторирования образцов тетрафторида плутония, приготовленных различными методами, показали, что зависимость скорости реакции от температуры подчиняется закону Аррениуса. Экспериментальные данные приведены в табл. 3.7, где W выражено в мг $\text{PuF}_4/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$. Жандр [53] обнаружил, что все линии на графике Аррениуса (рис. 3.9), в том числе и при объемной доле фтора 75%, имеют точку перегиба около 643 К или 370°С. Аналогичные результаты получены Шметсом и др. [94] при следующих условиях:

Начальная масса PuF_4 , мг	500
Расход фтора, л/ч	4,35
Объемная доля фтора в аргоне, %	40
Линейная скорость потока, м/с	$0,95 \cdot 10^{-4}$
Поверхность лодочки, см ²	4

Зависимость $\lg W$ (мг $\text{PuF}_4/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$) от $1/T$ подчиняется двум уравнениям (точка перегиба 350°С) в интервале температур 200–350°С

$$\lg W = 8,2881 - 4444/T; E = 84,1 \text{ кДж/моль};$$

выше 350°С

$$\lg W = 3,8417 - 1570/T; E = 29,7 \text{ кДж/моль}.$$

Жандр предполагает, что в зависимости от температуры механизм реакции меняется. В интервале температур 200–370°С могут образовываться Pu_2F_9 или PuF_5 , а выше 350°С, вероятно, Pu_4F_{17} . Ввиду отсутствия каких-либо данных о существовании промежуточных фторидов плутония его доводы являются недостаточно убедительными и требуют дальнейшего подтверждения. Исходя из константы равновесия реакции (3.12) можно теоретически рассчитать минимальный объем фтора, необходимый

Т а б л и ц а 3.7. Влияние температуры на скорость фторирования тетрафторида плутония фтором

Номер образца	Способ получения	Насыпная масса, $(\text{кг}/\text{м}^3) \cdot 10^{-3}$	Расход фтора, л/ч	Время фторирования, мин	Коэффициенты уравнения $\lg W = A + B/T$		Температурный интервал, °C	Энергия активации, кДж/моль
					A	B		
1	Высокотемпературное гидрофторирование (из Лос-Аламоса) [109]	1,30	3,2–51	1,5–120	5,857	-2545	200–600	49,0
2	Высокотемпературное гидрофторирование (из Рокки-Флэтс) [109]	1,29	4,2–9,5	1,5–60	5,917	-2719	200–600	52,3
3	Твердый остаток после растворения сплава Pu-U в BrF_3 [109]	0,83	3,1–14,8	6–120	5,986	-2253	100–500	43,5
4	Термическое разложение PuF_6 при 300°C [109]	2,76	3,6–6,6	—	—	—	200–375	46,0
5	Обработка PuO_2 смесью $\text{HF} + \text{O}_2$ при 350°C [53]	1,67	8	20–32	$\left\{ \begin{array}{l} 5,185 \\ 4,658 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -2262 \\ -1932 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 200-370 \\ 370-600 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 43,4 \\ 37,0 \end{array} \right.$
6	Обработка оксалата Pu (III) смесью $\text{HF}-\text{O}_2$ при 550°C [53]	1,00	8	22,5–30	$\left\{ \begin{array}{l} 5,236 \\ 4,817 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -2180 \\ -1905 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 200-370 \\ 370-600 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 41,7 \\ 36,4 \end{array} \right.$
7	Обработка оксалата Pu смесью $\text{HF} + \text{O}_2$ при 650°C [116]	—	8	—	—	—	210–464	64,9

для фторирования 1 г PuF_4 при различных температурах, предполагая мгновенное установление равновесия:

Температура, °С	200	300	400	500	600
Минимальный объем фтора, л	88,9	27,8	12,3	6,7	4,3

Для того чтобы исключить влияние на скорость реакции стадии установления равновесия, расход фтора должен быть выше этих значений. Относительно влияния расхода фтора на скорость реакции существуют противоречивые данные. Мэндлберг с сотр. [82] установили, что скорость фторирования PuF_4 уменьшается при расходе фтора ниже 0,27 л/ч. При расходе фтора 1,3—27,0 л/ч скорость меняется значительно. По данным Жандра [53], быстрый рост скорости реакции начинается при увеличении расхода фтора от 1 до 7 л/ч, но затем она замедляется. При расходе фтора выше 9 л/ч скорость реакции практически не меняется. По его мнению, расход фтора 1,3 л/ч, который использовали Мэндлберг и др. [82], явно недостаточен. Сравнить эти данные с результатами Стейндлера с сотр. [109] трудно, так как они работали с расходами фтора, которые сильно колебались от 2 до 51 л/ч.

Влияние парциального давления фтора на скорость реакции фторирования PuF_4 (образец 2 в табл. 3.7) при температурах 200, 300 и 375°С исследовал Стейндлер и др. Парциальное давление фтора изменялось разбавлением его гелием или кислородом. Для того чтобы поддерживать общее количество фтора, пропускаемое над образцом, примерно постоянным, скорость газового потока от опыта к опыту приходилось увеличивать по мере уменьшения парциального давления фтора. Различия между результатами опытов с гелием и кислородом были незначительными, хотя в последнем случае скорость оказалась несколько выше. Зависимость скорости реакции от парциального давления фтора имела сложный характер (рис. 3.10). Скорость фторирования увеличивалась с ростом парциального давления фтора до 70,9 кПа. В дальнейшем, особенно при более высоких температурах, она уменьшалась. Полученную зависимость трудно интерпретировать, так как парциальное давление фтора и суммарная скорость газового потока менялась одновременно.

Жандр [53] исследовал влияние парциального давления фтора при 510°С применительно к образцу 5 (табл. 3.5). До парциального давления фтора 76 кПа скорость реакции возрастала почти линейно и в дальнейшем несколько замедлялась. Максимума в скорости фторирования при 76 кПа не обнаружено. Следует отметить, что сопоставительный анализ результатов работ [53, 109] сделать нельзя из-за различий в методике эксперимента. Если в первом случае поддерживался постоянный расход фтора, а

общая скорость газового потока увеличивалась, то во втором при сохранении последней постоянной менялся расход фтора, снижение которого ниже минимального значения могло привести к уменьшению скорости реакции.

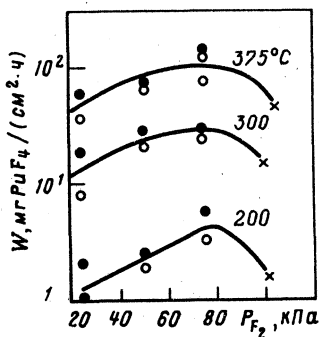


Рис. 3.10. Зависимость скорости реакции от парциального давления фтора [109]:

● — смесь $F_2 - O_2$; ○ — смесь $F_2 - He$; x — концентрированный фтор

Тип образца PuF ₄	Характеристика PuF ₄			Контурная поверхность лодочки, см ²
	Температура получения, °С	Насыпная масса, (кг/м ³) · 10 ⁻³	Диаметр частиц d, мкм	
1	350	1,12	≤ 197	6,25
2	350	1,12	≤ 197	1,875
3	350	1,67	≤ 360 ÷ ≤ 620	1,875
4	550	1,00	≤ 197	1,875

Примечание: Расход фтора 8 л/ч; время опыта 30 мин; температура реакции 500–510°С.

Влияние исходного количества PuF₄ на скорость фторирования изучено рядом авторов [46, 53, 82, 109]. Мэндлберг и др. [82] установили, что с увеличением начального количества PuF₄ скорость реакции растёт, но прямолинейной зависимости нет. В работе [109] показано, что при температуре 300 и 375°С удвоение толщины слоя PuF₄ практически не влияет на скорость реакции. Отсюда сделан вывод о том, что реакция идет в сравнительно тонком слое на поверхности образца. Берар [46] наблюдал, что при температуре 500°С, начиная с толщины слоя PuF₄ (размер частиц 100–200 мкм, насыпная масса 1 · 10³ кг/м³) примерно 3 мм, скорость фторирования становится практически постоянной, а в дальнейшем даже начинает уменьшаться. Количественная оценка влияния этого фактора сделана Жандром на четырех образцах PuF₄, приготовленных различными способами и отличающихся гранулометрическим составом. Кроме того, использовались лодочки с различной удельной поверхностью. Условия опытов и характеристики исходных образцов PuF₄ приведены в табл. 3.8. Типичная кривая, отражающая влияние толщины слоя на скорость реакции, характерное для всех образцов, показана на рис. 3.11. Общим свойством кривых для всех образцов было то, что при определенной толщине слоя скорость реакции становилась постоянной. Эту толщину слоя Жандр назвал зоной эффективной диффузии фтора, т.е. зоной, в которой фтор, диффундирующий между частицами PuF₄, еще способен вступать в реакцию с образованием гексафторида. Глубина зоны зависит от внешней контурной поверхности и диаметра частиц тетрафторида плутония (табл. 3.9). Жандр установил, что зависимость скорости реакции от толщины слоя для отдельных участков А, В, С (рис. 3.11) может быть представлена линейным уравнением:

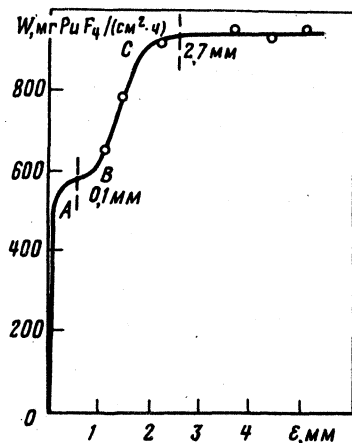


Рис. 3.11. Влияние толщины слоя тетрафторида плутония на скорость фторирования [52] (температура ~500°С; PuF₄ с насыпной массой 1,12 · 10³ кг/м³ получен при 350°С; площадь лодочки 6,25 см²)

$$W = a + b\epsilon,$$

(3.14)

где W — скорость фторирования, мг $\text{PuF}_4 / (\text{см}^2 \cdot \text{ч})$; a, b — коэффициенты уравнения; ϵ — толщина слоя, мм.

Экспериментально полученные коэффициенты уравнения даны в табл. 3.10. Наличие двух характерных участков кривой автор объясняет сложным механизмом, включающим, вероятно, образование промежуточных фторидов плутония. Возможно, что это связано также с переходом реакции из одной области гетерогенного реагирования в другую.

Т а б л и ц а 3.9. Глубина зоны эффективной диффузии фтора [53]

Тип образца PuF_4	Глубина зоны эффективной диффузии, мм	Средняя максимальная скорость реакции, мг $\text{PuF}_4 / (\text{см}^2 \cdot \text{ч})$
1	2,7	151,1
2	3,0	199,2
3	3,4	243,2
4	3,1	226,9

Установлено [53, 82, 109], что скорость фторирования PuF_4 зависит от метода его получения. В случае фторирования образцов тетрафторида плутония, приготовленных гидрофторированием двуокиси плутония, полученной прокалкой оксалата, скорость реакции заметно уменьшалась с увеличением температуры прокаливания и гидрофторирования [82]. Более высокие скорости реакции по сравнению с другими образцами (см. табл. 3.7) получены при фторировании PuF_4 , приготовленного растворением сплава плутония с ураном в жидком BrF_3 при комнатной температуре [109]. Это явление связывают с увеличением удельной поверхности PuF_4 . Из-за отсутствия подробной характеристики физических свойств исходных образцов (удельная поверхность, размер частиц и т.д.) невозможно определить, какие факторы оказывают здесь наибольшее влияние.

Относительно образования промежуточных фторидов плутония (Pu_4F_{17} , Pu_2F_9 , PuF_5) вопрос однозначно не решен. Опубликованные данные [12] противоречат друг другу, в связи с чем возникает необходимость в более тщательном изучении этого вопроса, учитывая совершенствование техники эксперимента при работе с соединениями плутония.

Т а б л и ц а 3.10. Зависимость скорости реакции фторирования тетрафторида плутония от толщины слоя [53]

Участок кривой	Тип образца PuF_4	Коэффициент уравнения (3.14)		Участок кривой	Тип образца PuF_4	Коэффициент уравнения (3.14)	
		a	b			a	b
AB	1			BC	1	43,3	55,9
	2	99,2	20,5		2	-41,6	85,3
	3	119,5	21,3		3	-52,2	90,1
	4	116,5	20,8		4	-10,1	90,6

Исследована кинетика процесса фторирования тетрафторида плутония в присутствии стабильных изотопов продуктов деления (Cs, Ba, Ce, Zr, La) концентрированным фтором в реакторе диаметром 38 мм с псевдоожженным слоем частиц Al_2O_3 [117]. Загрузка слоя составляла 100–185 г. Кинетика процесса фторирования удовлетворительно описывается уравнением

$$\lg(1 - \alpha) = -AB\sqrt{T} = K\sqrt{T}, \quad (3.15)$$

где α — доля PuF_4 , превращенного в PuF_6 к времени T ; A — коэффициент, учитывающий влияние удельной поверхности; B — коэффициент, учитывающий влияние газовой диффузии; K — наблюдаемая константа скорости реакции.

Предполагается, что диффузия газа в твердом реагенте определяет суммарную скорость реакции. Среднее значение кажущейся энергии активации для температурного интервала 350–475°C равно 56,9 кДж/моль.

Анастасия и др. [45] показали, что процесс фторирования тетрафторида плутония в реакторе диаметром около 50 мм с псевдоожженным слоем частиц Al_2O_3 может быть удовлетворительно описан уравнением уменьшающейся сферы (2.6). Кажущаяся энергия активации в температурном интервале 300–500°C при объемной доле фтора 90 % равна 36 кДж/моль, что хорошо согласуется с результатами кинетических исследований, рассмотренными выше.

Фторирование смесей $UO_2 - PuO_2$. Изучение кинетики и механизма взаимодействия смесей $UO_2 - PuO_2$ с фтором представляет практический интерес в связи с разработкой фторидных методов регенерации облученного топлива. Предполагают, что в качестве топлива будут в основном использоваться твердые растворы $UO_2 - PuO_2$. По опытным данным [71], наличие твердых растворов не препятствует отгонке свыше 99,98 % урана и 99,8 % плутония. Отмечена очередность перехода урана и плутония в газовую фазу. При фторировании таблетированной смеси $UO_2 - 20\% PuO_2$ возгонка PuF_6 начиналась после перехода 60–80 % исходного урана в газовую фазу, причем это явление характерно для более низких температур (350–400°C) [6, 10].

Термогравиметрические исследования кинетики и механизма фторирования смесей $UO_2 - PuO_2$ выполнены Анрио и Лёром [54]. Применяли два образца гранул $UO_2 - PuO_2$. Образец 1 получен измельчением твердого раствора, приготовленного многократным плавлением смеси UO_2 и PuO_2 и содержащего 22 % PuO_2 . Плотность, измеренная ртутным методом, составила $10,94 \cdot 10^3$ кг/м³ (98,8 % теоретической). Образец 2 приготовлен измельчением таблеток с массовой долей PuO_2 22,6 %, полученных спеканием механических смесей UO_2 и PuO_2 при 1690°C в атмосфере аргона с добавкой 5 % водорода. Плотность, определенная по отношению массы таблетки к ее объему, составила $9,52 \cdot 10^3$ кг/м³ (86 % теоретической). Рентгенофазовый анализ показал, что часть плутония в состав твердого раствора не входит. Зависимость степени превращения $UO_2 - PuO_2$ (образец 1) в соответствующие гексафториды от времени при различной температуре (350–450°C) показана на рис. 3.12. Видно, что в начальный момент происходит небольшое увеличение массы исходного образца, а в дальнейшем скорость образования летучих гексафторидов урана и плутоний резко возрастает. Экспериментальные данные по фторированию смесей формально описывались уравнением уменьшающейся сферы (2.6), хотя в данном случае оно физического смысла не имеет.

На основании данных работ [54] зависимость $\lg K''$ от температуры для образца 1 подчиняется уравнению

$$\lg K'' = 4,85 - 4500/T$$

с относительной погрешностью около $\pm 6\%$. Кажущаяся энергия актива-

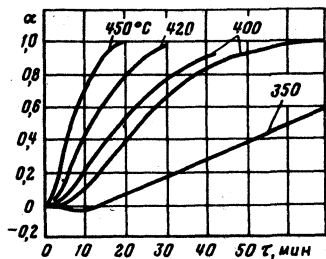


Рис. 3.12. Зависимость степени превращения смеси окислов $UO_2 - PuO_2$ в соответствующие гексафториды от времени и температуры фторирования фтором [54] (твердый раствор $UO_2 - 22\% PuO_2$ получен многократным плавлением смеси UO_2 и PuO_2 ; размер частиц 87 мкм; объемная доля фтора 20%)

ции составляет 86 кДж/моль. Видимый порядок реакции по фтору равен 0,6. Микрографические исследования продуктов, полученных в процессе фторирования при температуре 350°C и объемной доле фтора 20%, позволили проследить за поведением гранул $UO_2 - PuO_2$ на различных стадиях реакции. При степени превращения, равной 10%, структура гранул сохраняется, однако на их поверхности уже возникают небольшие трещины. В дальнейшем происходит увеличение числа трещин и их ширины. Несмотря на сохранение начальных размеров гранул, они постепенно становятся рыхлыми, пока при $\alpha = 50\%$ не приобретают пористую структуру. Конечный продукт к этому периоду отвечал следующему составу (массовая доля, %): уран — 46,6; плутоний — 35,1; фтор — 10,1, что соответствовало удалению 68% урана и 6,5% плутония от исходного количества. На основании этих данных авторы пришли к выводу о существенном влиянии реакционной поверхности гранул на скорость реакции. В начальный момент за счет диффузии фтора внутрь кристаллической решетки $UO_2 - PuO_2$ происходит увеличение ее параметров и на гранулах появляются трещины. Непрерывный рост реакционной поверхности способствует увеличению скорости процесса. Данный механизм подтверждается тем, что для образца 2, имеющего большую пористость, скорость фторирования примерно в 2 раза выше, а влияние размера гранул оказывается уже в меньшей степени, чем для образца 1. Кроме того, для образца 2 продолжительность индукционного периода уменьшалась примерно в 2 раза.

Необходимо отметить, что характер взаимодействия смесей $UO_2 - PuO_2$ с фтором напоминает во многом фторирование спеченных таблеток двуокиси урана (см. с. 56). В обоих случаях кривые зависимости степени превращения от температуры, объемной доли фтора и времени опыта имеют примерно один и тот же вид. По-видимому, механизм этих процессов включает ряд общих моментов, которые влияют на суммарную скорость реакции.

Анрио и Лёр [54] исследовали влияние примесей, имитирующих облученное топливо $UO_2 - PuO_2$ активной зоны реактора РБН, на процесс фторирования. Полученный продукт по сравнению с образцом 1 $UO_2 - PuO_2$ имел большую пористость и содержал около 5% примесей. Состав имитатора был следующим (массовая доля, %): U — 66,1; Pu — 18,1; Zr — 0,68; Mo — 0,75; Ru — 0,75; Pd — 0,45; La — 0,60; Ce — 0,60; Nd — 0,75; Ba — 0,5. Металлические включения гомогенно распределены в окисной матрице. Сравнение кинетики фторирования обоих материалов проведено до 70%-ного реагирования, что соответствовало отгонке урана.

Можно сделать вывод, что в пределах размеров частиц, представляющих технологический интерес (около 100 мкм), константа скорости не зависит от их размеров. Вследствие большой пористости начальная

масса быстро увеличивается. Эта стадия, вероятно, является сильноэкзотермической.

Константа скорости для имитатора несколько ниже, чем для пористого образца $2 \text{UO}_2\text{—PuO}_2$. Поэтому допускается некоторое влияние имитаторов продуктов деления на скорость возгонки урана.

Фторирование твердого раствора $\text{UO}_2\text{—PuO}_2$ фтором, разбавленным азотом или кислородом до объемной доли 10 и 20 %, изучено в реакторе диаметром 38 мм с псевдооживленным слоем частиц Al_2O_3 [118]. Модель уменьшающейся сферы оказалась непригодной. При $\alpha > 0,3$ экспериментальные результаты соответствовали уравнению (3.15). При $\alpha < 0,3$ математического описания процесса фторирования не получено ввиду недостаточного количества опытных данных. Наблюдаемые константы скорости при температуре 350°C и линейной скорости роста газового потока $5 \cdot 10^{-2}$ м/с составляли $(0,12\text{—}0,14) \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1/2}$. Четкая зависимость константы скорости от природы газа-разбавителя и объемной доли фтора не просматривается. По мере увеличения степени превращения двуокиси урана в гексафторид количество плутония, перешедшее в газовую фазу, возрастает. Степень превращения плутония в гексафторид повышается с ростом объемной доли фтора.

Фторирование фторплутонатов лития. Реакция гексафторида плутония с фторидом лития используется при переработке облученного топлива фторидными методами для отделения плутония от урана и рутения [65, 102]. Гексафторид плутония с фторидом лития образует комплексные соединения — фторплутонаты лития состава $n \text{LiF} \cdot \text{PuF}_4$. Твердым продуктом реакции при 300°C является LiPuF_5 . Извлечение плутония из этих комплексов осуществляется обработкой элементарным фтором. Кинетика фторирования фторплутонатов лития фтором изучена Треворроу и др. [112] в температурном интервале $350\text{—}450^\circ\text{C}$. Реакция фтора с LiPuF_5 протекает с уменьшением массы образца вследствие образования летучего гексафторида плутония. Она идет с постоянной скоростью, зависящей только от температуры и величины исходной навески до тех пор, пока состав смеси не отвечает отношению $\text{LiF}/\text{PuF}_4 = 4$. После этого фторирование также идет с постоянной, но более низкой скоростью. Термогравиметрический и рентгенофазовый анализы показывают, что перед изменением скорости имеет место реакция $4\text{LiPuF}_5 + 3\text{F}_2 = \text{Li}_4\text{PuF}_8 + 3\text{PuF}_6$, а после этого другая реакция: $\text{Li}_4\text{PuF}_8 + \text{F}_2 = 4\text{LiF} + \text{PuF}_6$. Кинетические данные свидетельствуют о том, что скорость реакции остается постоянной, хотя содержание плутония в навеске уменьшается. Таким образом, можно говорить о том, что реакция имеет нулевой порядок по содержанию тетрафторида плутония в твердой фазе. Экспериментальные данные могут быть описаны преобразованным уравнением (3.4):

$$m_t = Kt,$$

где α — доля PuF_4 , прореагировавшего к времени T ; m_0 — исходная масса PuF_4 в комплексе; K — константа скорости, мг/мин.

Зависимость константы скорости от температуры для LiPuF_5 и Li_4PuF_8 при парциальном давлении фтора 101 кПа приведена на рис. 3.13. Энергия активации равна $50,2$ кДж/моль PuF_4 для LiPuF_5 и $41,9$ кДж/моль PuF_4 для Li_4PuF_8 . Эти

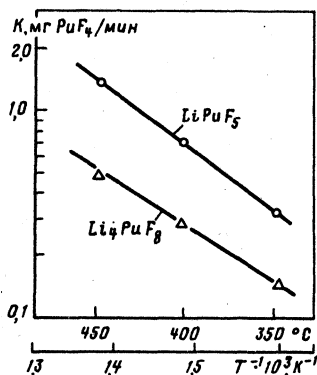
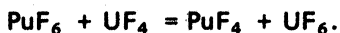


Рис. 3.13. Зависимость константы скорости реакции фторирования LiPuF_5 и Li_4PuF_8 от температуры при парциальном давлении фтора 101 кПа [112]

значения совпадают с известными в литературе (см. с. 73) для случая фторирования тетрафторида плутония фтором. Порядок реакции по фтору при температуре 400°C равен 1 для LiPuF_5 и 0,8 для Li_4PuF_8 .

Фторирование смесей UF_4 — PuF_4 . Фторирование механических смесей UF_4 — PuF_4 (массовая доля плутония 0,59 и 3,06 %) изучено в интервале температур 100—375°C при расходе концентрированного фтора 50—100 $\text{см}^3/\text{мин}$ Стейндлером и Стейдлом [110]. Установлено, что присутствие небольшого количества плутония не оказывает заметного воздействия на скорость фторирования тетрафторида урана, которая удовлетворительно согласуется с уравнением, полученным только для одного UF_4 [110]. Начиная с температуры 200°C наблюдалась селективность перехода урана в газовую фазу, которая отвечала следующему составу (массовая доля, %): U — 98,4—99,9; Pu — 1,6—0,1. Ввиду того, что опыты по фторированию не доводились до конца, поведение плутония при фторировании смесей UF_4 — PuF_4 можно охарактеризовать лишь при степени превращения урана в гексафторид 48,8—76,8 %. В этом случае в газовую фазу переходило 2,1—4,3 % плутония от исходного количества. Полученные результаты, по мнению авторов, можно объяснить реакцией образующегося PuF_6 с UF_4 :



В то же время к экспериментальным данным работы [110] надо относиться критически, поскольку при простом механическом смешении трудно достигнуть однородного распределения плутония в исходных образцах.

Фторирование смесей UF_4 — PuF_4 , приготовленных из уранплутониевых сплавов с массовой долей плутония 0,1; 1,0 и 10 % гидрированием при 230°C и гидрофторированием безводным фтористым водородом при 250°C, исследовано Н.П. Галкиным и др. [7] в температурном интервале 200—500°C при объемной доле фтора 96—97 %. При фторировании образцов смесей UF_4 — PuF_4 с массовой долей плутония 1 и 10 % при температуре 200—250°C наблюдалась совместная возгонка урана и плутония. При массовой доле плутония в образце 0,1 % перехода плутония в газовую фазу практически не было. Скорость фторирования урана и плутония до соответствующих гексафторидов увеличивалась с ростом температуры. При 300—350°C вначале отгонялась основная масса урана (90—95 %), а затем, когда отношение U/Pu в остатке достигало примерно 1 : 1, возгонялся плутоний. При повышении температуры фторирования до 500°C общая картина процесса сохранялась, но вместе с ураном в газовую фазу переходило до 5—7 % плутония. Выход гексафторида плутония увеличивался с ростом массовой доли плутония в исходной смеси.

Фторирование смесей ThO_2 — UO_2 фтором применительно к регенерации облученного топлива фторидным методом изучено Шимадой и др. [103]. Исходный продукт с отношением Th/U = 3 фторировали в горизонтальном реакторе с лодочкой или аппарате с псевдооживленным слоем. В первом случае использовались навески массой 2 г. Фтор в реактор напускали из ресивера. Время от времени его частично заменяли новой порцией, подаваемой со средней скоростью более 2 л/ч. При фторировании порошкообразных ThO_2 и UO_2 , взятых в отдельности, концентрированным фтором при 450°C они легко превращались в ThF_4 и UF_6 соответственно. Однако из смеси ThO_2 — UO_2 уран при этих условиях практически не возгонялся. В связи с этим фторирование выполняли при более высокой температуре. Между тем при температуре выше 500°C и использовании концентрированного фтора наблюдалась спекание частиц. Поэтому на ранней стадии реакции с целью отвода тепла процесс фторирования вели в переходном режиме с постоянным увеличением давле-

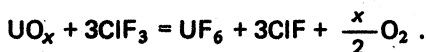
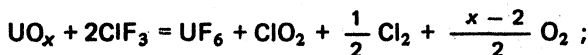
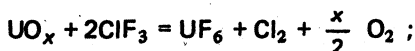
ния фтора в реакторе по параболическому закону (выбор формы кривой не имеет значения). Оказалось, что продолжительность переходного периода влияет на извлечение урана. Если время напуска фтора до требуемого давления при 580°C было коротким, например 10 мин, то образцы с размером частиц меньше 46 мкм сразу же после начала фторирования бурно реагировали, наблюдалось сильное спекание и требовалось не менее 10 ч для извлечения более 99% урана. При более длительном времени (60 мин) наблюдалось слабое спекание, и примерно за 4 ч извлекалось более 99% урана. Понижение температуры до 530°C заметно уменьшало долю прореагировавшего урана. Истинная температура поверхности осталась неизвестной, но она должна меняться в ходе фторирования в зависимости от продолжительности переходного периода, объемной доли фтора и окружающей температуры. При уменьшении объемной доли фтора до 20% (температура фторирования 580°C) агломерация частиц не оказывала неблагоприятного воздействия на извлечение урана даже при продолжительности переходного режима, равной нулю. Размер частиц существенно влиял на удержание урана, но количественной связи не получено. В опытах, проведенных в реакторе с псевдооживленным слоем, также отмечена частичная агломерация конечных продуктов, но спекти легко разрушались. Судя по лучшим результатам, конечное содержание урана в псевдооживленном слое значительно меньше, чем можно было бы ожидать из экспериментов, проведенных в реакторе с лодочкой.

3.2. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФТОРИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ГАЛОГЕНФТОРИДАМИ

Фторирование порошкообразных соединений урана фторидами хлора (ClF, ClF₃)

Фторирование окислов урана. Джерри и Дэвис [62] исследовали взаимодействие UO₂, U₃O₈ и UO₃ с трифторидом хлора при температуре 60, 100 и 140 °C на установке с рециркуляцией фторирующего агента. Навески окислов массой 10 г обрабатывались трифторидом хлора в течение 6 ч. Все рассматриваемые окислы легко превращались в гексафторид урана. Максимальная скорость фторирования при температуре 60 °C возрастала в ряду U₃O₈ > UO₂ > UO₃. В то же время в начальной стадии она для всех окислов была примерно одинаковой. Твердые остатки после фторирования UO₂ и U₃O₈ имели состав, близкий к UO₂F₂. В случае UO₃ присутствовал только исходный продукт. Газообразными продуктами реакции, кроме гексафторида, были ClF, ClO₂ и оксофториды хлора (ClOF, ClO₂F, ClO₃F).

С ростом кислородного коэффициента (отношения O/U) количество окислов хлора в реакционных газах увеличивалось, эффективность использования ClF₃ уменьшалась, а отношение ClF₃/UF₆ увеличивалось, составляя для UO₂, U₃O₈ и UO₃ соответственно 2,34; 3,03 и 4,84. Механизм процесса фторирования описывается следующими уравнениями:



Присутствие оксофторидов хлора, по мнению авторов, является следствием побочных реакций в процессе выполнения анализов.

Отмечено также существование приблизительно линейной зависимости между температурой и степенью превращения в гексафторид для трехокиси урана с удельной поверхностью $49,9 \cdot 10^2$ м²/кг. Влияние удельной поверхности проявлялось при 60 и 100 °С.

Механизм фторирования двуокиси и закиси-окиси урана трифторидом хлора в более широком диапазоне температуры исследован в работе [89]. В случае двуокиси урана при температуре ниже 150 °С обнаружены ClO₂F, ClO₃F и ClF. При температуре выше 150 °С имела место реакция:



Фторирование закиси-окиси урана протекало по аналогичному механизму. Объемная доля ClF и ClO₂F в газовой фазе с ростом температуры снижалась. ClO₃F получается только в ограниченной области температур. При температуре выше 175 °С верно уравнение: $U_3O_8 + 6ClF_3 = 3UF_6 + 3Cl_2 + 4O_2$.

Определен состав газообразных продуктов реакции двуокиси и закиси-окиси урана с монофторидом хлора [90, 93] в интервале температур 20–300 °С. До температуры 100 °С продуктами реакции UO₂ — ClF были UF₆, Cl₂, ClO₂F и O₂; при температуре выше 100 °С реакция описывалась уравнением: $UO_2 + 6ClF = UF_6 + 3Cl_2 + O_2$. Фторирование закиси-окиси урана протекало по подобному механизму, за исключением того, что ClO₂F обнаруживали вплоть до температуры 300 °С. При температуре выше 300 °С продуктами реакции были UF₆, Cl₂, O₂, что соответствует уравнению $U_3O_8 + 18ClF = 3UF_6 + 9Cl_2 + 4O_2$.

В некоторых случаях в газовой фазе находили ClO₃F и Cl₂O₂, вероятно, за счет реакции монофторида хлора с влагой, адсорбированной стенками реактора.

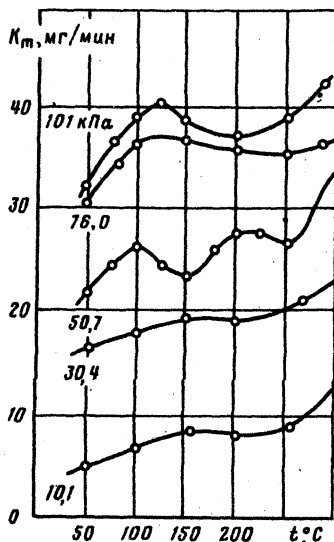
Изучена термогравиметрическим методом кинетика взаимодействия двуокиси урана с трифторидом хлора в интервале температур 50–300 °С при парциальном давлении ClF₃ в смеси с аргоном 10,1–101 кПа [41, 92, 102]. Исходным продуктом служила порошкообразная двуокись урана с размерами частиц 100–1000 мкм и кислородным коэффициентом 2,07. Общая скорость газового потока 10 л/ч, начальная масса двуокиси урана 52–54 мг. В температурном интервале 100–300 °С в начальной стадии реакции наблюдали небольшое увеличение массы фторируемого образца, которое зависело от температуры и парциального давления трифторида хлора. Предполагают, что на данном этапе определяющее воздействие на механизм процесса оказывает взаимодействие образовавшегося гексафторида урана с двуокисью урана, приводящее к появлению в твердой фазе одного или нескольких промежуточных фтористых соединений урана типа UF₄, U₄F₁₇, U₂F₉, UF₅ или UO₂F₂. В частности, допускается следующий механизм:



Дальнейший ход процесса обусловлен фторированием промежуточных продуктов до гексафторида урана, причем экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением уменьшающейся сферы. Ввиду сложности механизма реакции константу скорости рассчитывали по уравнению

$$K_m = m_0 / \tau_f, \quad (3.16)$$

Рис. 3.14. Зависимость скорости реакции двуокиси урана с трифторидом хлора от парциального давления газа и температуры, полученная термогравиметрическим методом [41]. Цифры у кривых — парциальное давление ClF_3



где K_m — средняя константа скорости реакции, г/мин; m_0 — начальная масса образца двуокиси урана; t_f — время, необходимое для полной возгонки урана.

Зависимость K_m от температуры и парциального давления трифторида хлора имеет сложный характер (рис. 3.14). Константа скорости реакции увеличивается с ростом парциального давления трифторида хлора до 76 кПа, но прямой зависимости нет. При обработке экспериментальных данных по уравнению уменьшающейся сферы значения K'' при температуре 50, 100 и 200 °C (объемная доля ClF_3 50% в аргоне, общая скорость газового потока 10 л/ч) соответственно равны 0,297; 0,357 и 0,377 мин⁻¹.

По нашему мнению, предполагаемое объяснение механизма фторирования двуокиси урана трифторидом хлора нельзя признать удовлетворительным. Взаимодействие двуокиси урана с гексафторидом может иметь место при недостатке фторирующего агента или большой толщине слоя фторируемого образца. Возможно, что на этой стадии образуются какие-либо другие еще неидентифицированные фтористые соединения урана подобно реакции $\text{UO}_2 - \text{F}_2$ (см. с. 51).

Подробное исследование кинетики взаимодействия двуокиси урана с трифторидом хлора выполнено Анрио и Лёром [54] на термогравиметрической установке, где эффективный контакт твердых частиц с газовым потоком достигался применением в качестве подложки для фторируемых образцов никелевых сеток с отверстиями диаметром 30,60 и 90 мкм. Использовали образцы плавленной двуокиси урана с отношением $\text{O/U} = 1,995$, полученные измельчением таблеток, спеченных при температуре 1640 °C. Предварительные теплофизические расчеты показали, что ввиду высокой экзотермичности реакции двуокиси урана с галогенфторидами проведение процесса фторирования в изотермических условиях возможно только при использовании очень небольших количеств UO_2 . Относительная скорость реакции не зависит от массы образца при абсолютной дифференциальной скорости возгонки UO_2 менее 0,6 мг UO_2 /мин. Выше этого значения тепловыделение становится слишком большим, характер термогравиметрических кривых изменяется, и довольно часто происходит воспламенение образца. Следовательно, со сравнительно большими навесками можно работать только при низкой скорости реакции.

Реакция плавленной двуокиси урана начиналась сразу же после подачи фторирующего агента. Для крупных частиц двуокиси урана скорость реакции достигала максимального значения очень быстро. Гранулы плотной двуокиси урана быстро уменьшали свои размеры, в остатках после фторирования обнаружены лишь незначительные количества фтора.

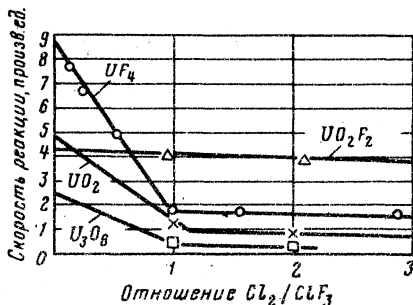
Образования новой фазы не замечено. Полученные кинетические кривые в координатах "степень реагирования α — время τ " имели S-образный характер. На графике зависимости $(1 - \alpha)^{1/3}$ от τ получались прямые линии. Некоторое отклонение от линейной зависимости наблюдалось в тех случаях, когда скорость реакции становилась большой и выражение $(1 - \alpha)^{1/3}$ было меньше 0,5. Однако авторы работы [54] отмечают, что при $(1 - \alpha)^{1/3} < 0,5$ около 80% исходного образца уже превращалось в гексафторид и точность измерений вследствие использования небольших навесок двуокиси урана (около 10 мг) снижалась. К тому же при высокой скорости реакции могла меняться температура поверхности фторизируемого образца. Зависимость K'' от температуры подчинялась закону Аррениуса.

Энергия активации зависела от объемной доли трифторида хлора: для 10% ClF_3 — 55,7; для 30% ClF_3 — 38,1 кДж/моль. При температуре 120 °С константа скорости реакции пропорциональна объемной доле трифторида хлора вплоть до высоких ее значений. По данным работы [54], порядок реакции по трифториду хлора равен 0,8. Константа скорости реакции K'' изменялась обратно пропорционально радиусу частиц двуокиси урана, что соответствует протеканию процесса по модели уменьшающейся сферы. Скорость фторирования возрастала с увеличением пористости частиц, но линейной зависимости не было. По-видимому, это связано с тем, что реакция протекает не только на внутренней поверхности частиц, но и внутри капилляров. Кроме того, в процессе фторирования идет разработка реакционной поверхности.

Изучено влияние кислородного коэффициента на скорость реакции двуокиси урана с трифторидом хлора [83]. При обработке порошков двуокиси урана с отношением O/U, равным 2,07 и 2,005, ClF_3 (мольная доля в азоте 10%) при 150–200 °С, влияния плотности в пределах ошибки эксперимента не обнаружено.

Кинетика взаимодействия закиси-окиси урана, полученной окислением таблеток двуокиси урана, с трифторидом хлора исследована в работе [102]. Исходный продукт состоял из частиц крупностью 500 мкм; кислородный коэффициент около 2,67. Навески U_3O_8 массой около 50 мг обрабатывались смесью $\text{ClF}_3 - \text{N}_2$. При температуре 150 °С и парциальном давлении трифторида хлора 10,1 кПа скорость газового потока в интервале ее значений 0,6–1 л/мин [линейная скорость $(0,9-1,6) \cdot 10^{-2}$ м/с при 23 °С] на скорость реакции не влияла. Влияние температуры в интервале 50–300 °С изучено при скорости газового потока 0,8 л/мин и парциальном давлении ClF_3 10,1 кПа. При температуре 50–200 °С константа скорости реакции K_m [см. уравнение (3.16)] возрастала слабо от 3,3 до 7,4 г/мин. Кажущаяся энергия активации равна 6,7 кДж/моль. В температурном интервале 200–300 °С скорость реакции оставалась постоянной. Скорость фторирования закиси-окиси урана того же порядка, что и двуокиси урана. При температуре 50–200 °С и парциальном давлении трифторида хлора 10,1 кПа она составляла для U_3O_8 3,3–7,4 мг/мин, а для UO_2 4,5–8,6 мг/мин. Ввиду различия удельной поверхности исходных образцов этих окислов полное сопоставление сделать трудно. В случае закиси-окиси урана во всем исследованном температурном интервале (50–300 °С) начального возрастания массы не наблюдали. Процесс фторирования удовлетворительно описывался уравнением уменьшающейся сферы, в то время как при фторировании двуокиси урана при тех же условиях (парциальное давление ClF_3 10,1 кПа) оно было верно лишь при температуре более 100 °С.

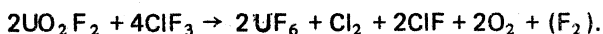
Рис. 3.15. Зависимость скорости реакции соединений урана от мольного отношения хлора к трифториду хлора [41] (температура 400°C; объемная доля трифторида хлора 5%)



Исследование фторирования UO_2 и U_3O_8 смесями $ClF_3 + Cl_2$ показало [41, 102], что с увеличением мольного отношения Cl_2/ClF_3 от 0 до 1 скорость реакции уменьшается и в дальнейшем становится постоянной (рис. 3.15). Аналогичная картина характерна и для тетрафторида урана. В случае уранилфторида скорость реакции от отношения Cl_2/ClF_3 практически не зависит.

Реакция плавленной двуокиси урана с монофторидом хлора протекает в две стадии [54]. Первая стадия сопровождается небольшим увеличением начальной массы образца и превращением кристаллической решетки двуокиси урана в тетрагональную кристаллическую решетку типа U_3O_7 с параметрами $a = 5,376 \cdot 10^{-1}$ и $c = 5,538 \cdot 10^{-1}$ нм. Отклонения этих параметров от параметров решетки U_3O_7 обусловлены присутствием фтора, заменяющего кислородные ионы в узлах решетки. В пользу этого предположения свидетельствует близость ионных радиусов фтора (0,133 нм) и O_2 (0,132 нм). Обнаружено также присутствие небольших количеств тетрафторида урана. В твердых продуктах реакции массовая доля фтора достигала 6,5%; хлор не обнаружен. На второй стадии реакции масса образцов постоянно убывала, и они становились рыхлыми и пористыми. Полученные кинетические кривые в координатах "степень реагирования α — время τ " имели S-образную форму. В отдельных случаях вторую стадию реакции можно было описать уравнением уменьшающейся сферы. Однако ввиду того, что экспериментальные данные не обрабатывали, кинетику стадии I реакции UO_2 с ClF характеризовали временем, требуемым для образования продукта с тетрагональной решеткой (τ_1), а кинетику второй стадии — временем, необходимым для отгонки 90% начальной массы (τ_2). Результаты показывают, что скорость реакции практически не зависит от линейной скорости газового потока, если она достигает $0,25 \cdot 10^{-2}$ м/с; τ_1 практически не зависит от размера частиц, уменьшается приблизительно прямо пропорционально с ростом объемной доли монофторида хлора и имеет резко выраженную связь с температурой; τ_2 сокращается с ростом объемной доли монофторида хлора, уменьшением размера частиц и выше 330 °C практически не зависит от температуры.

Фторирование оксофторидов урана. Эллис и Форест [49] определили состав продуктов реакции уранилфторида с трифторидом хлора при температуре 150, 100 и 50 °C. Использовался образец UO_2F_2 с удельной поверхностью $12,2 \cdot 10^3$ м²/кг, определенной методом БЭТ, с массовой долей воды 0,6% ($UO_2F_2 \cdot 0,1H_2O$). Наряду с гексафторидом урана получались также O_2 , Cl_2 , ClF , ClO_2F и, возможно, ClO_2 . Относительное количество O_2 и Cl_2 увеличивалось с ростом температуры, а ClF , наоборот, уменьшалось. Количество ClO_2F слабо зависело от температуры. При температуре 150 °C предложен следующий механизм реакции:



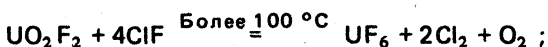
Обнаруженный дебаланс реакции по фтору, по мнению авторов, связан

с расходом трифторида хлора на реакцию со стенками аппаратуры и с остатками воды в уранилфториде. Поскольку с ростом температуры количество ClF уменьшалось, а Cl_2 увеличивалось, допустима также побочная реакция UO_2F_2 с ClF . Во всем исследованном интервале температур уранилфторид полностью превращался в гексафторид при действии трифторида хлора, но для быстрого фторирования необходима температура выше 100°C .

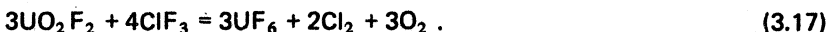
По данным авторов работы [104], реакция уранилфторида с трифторидом хлора в интервале температур $77-165^\circ\text{C}$ может быть представлена уравнением



Однако она осложнена более медленными побочными реакциями:

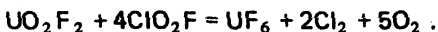


При увеличении продолжительности фторирования и повышении температуры, когда побочные реакции доходят до конца, верно уравнение



В процессе исследований наблюдали выделение ClO_3F , которое приписывали реакции трифторида хлора с водой. Отмечено быстрое разложение ClO_2 .

Люс и Гартманшен [73] исследовали реакцию UO_2F_2 с ClF_3 при тех же температурах, что и в работе [49]. Ввиду того что разложения ClO_2F при этих условиях обнаружить не удалось, предложена следующая реакция:



Суммарная реакция описывается уравнением (4.17). Разложение ClO_2F идет медленнее, чем реакция с монофторидом хлора. Скорость разложения ClO_2F при 104°C низка [88]. Скорость реакции $\text{UO}_2\text{F}_2 - \text{ClF}$ на порядок ниже скорости реакции $\text{UO}_2\text{F}_2 - \text{ClF}_3$. По реакционной способности ClF занимает промежуточное положение между ClF_3 и F_2 [88].

Кинетические исследования реакции $\text{UO}_2\text{F}_2 - \text{ClF}_3$ показали [96], что она имеет первый порядок по твердой фазе и легко протекает при температуре 250°C и выше. Энергия активации равна $42,7 \pm 2$ кДж/моль. Влияние температуры и парциального давления трифторида хлора на скорость фторирования уранилфторида с удельной поверхностью $6 \cdot 10^3$ м²/кг отражает уравнение

$$\lg K'' = 7,2961 - 2232,1/T + 0,8261 \lg P,$$

где K'' — константа скорости, мин⁻¹ · 10⁴; P — парциальное давление ClF_3 , кПа; T — температура, К.

Продуктами реакции уранилфторида с монофторидом хлора так же, как и при фторировании окислов UO_2 и U_3O_8 , были ClO_2F , Cl_2 и O_2 [90, 93]. Однако ClO_2F обнаруживали даже при температуре выше $300^\circ C$. При температуре $400^\circ C$ без учета гексафторида урана газообразные продукты реакции имели следующий состав, %: Cl_2 — 71, O_2 — 24; ClO_2F — 5.

В интервале температур 90 – $133^\circ C$ справедливо уравнение [87]:

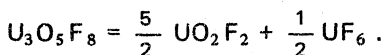


В продуктах фторирования первоначально всегда присутствовал ClO_2F , но его доля уменьшалась при увеличении продолжительности реакции и росте температуры.

Механизм реакции $UO_2F_2 - ClF$ исследован также Шрьюсбери и Вильямсоном [104] в температурном интервале 64 – $150^\circ C$. Предложено следующее уравнение:



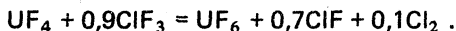
Количество ClO_2F вследствие его термической нестойкости уменьшалось с увеличением температуры от 64 до $150^\circ C$. При температуре 112 – $133^\circ C$ мольное отношение ClO_2F/UF_6 равнялось $0,1$, а при $150^\circ C$ снижалось до 0 , при этом реакция описывалась уравнением (3.18). Опубликованы данные по реакции $U_3O_5F_8$ с трифторидом хлора [81]. Это соединение получено гидролизом гексафторида урана небольшим количеством воды. Оно термически нестойко и при температуре $408^\circ C$ разлагается:



Реакция $U_3O_5F_8 - ClF_3$ изучена при $93^\circ C$. Газообразными продуктами реакции, как и в случае уранилфторида, были ClF , ClO_2F , UF_6 , но стехиометрия отличалась:



Фторирование тетрафторида урана. Дэвис и Джерри [48] исследовали кинетику и механизм взаимодействия тетрафторида урана с трифторидом хлора при температуре 40 , 60 и $80^\circ C$ и парциальном давлении ClF_3 $6,7$ – 67 кПа. В качестве исходного образца использовали тетрафторид урана с удельной поверхностью $3,7 \cdot 10^2$ м²/кг. Трифторид хлора содержал 2 – 3% примесей, среди которых основная доля приходилась на хлор. Исследования проводили на установке с вертикальным коническим реактором, через который фторирующий агент рециркулировал. О скорости процесса судили по количеству урана в газовых пробах. Суммарная реакция протекала по уравнению



Предполагали, что в начальной стадии реакции образовывался пентафторид урана, который в дальнейшем фторировался до гексафторида. Кинетику

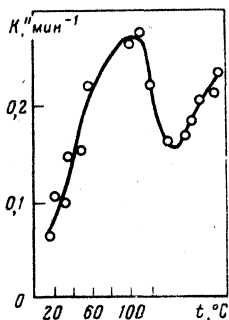


Рис. 3.16. Влияние температуры на скорость реакции тетрафторида урана с трифторидом хлора [69] (парциальное давление трифторида хлора 5,2 кПа)

процесса фторирования можно было описать уравнением

$$1 - z/x_0 = \exp(-Kt),$$

где z — число молей образовавшегося UF_6 ; x_0 — число молей исходного UF_4 ; K — константа, ч^{-1} ; t — время, ч.

Средние значения K при 40, 60 и 80 °С равны соответственно 0,551; 0,584 и 0,800 ч^{-1} . Кажущаяся энергия активации составила около 10,9 кДж/моль. Изменение парциального давления трифторида хлора от 13,3 до 67 кПа на скорость реакции не влияло. Полагают, что влияние этого фактора может сказаться при парциальном давлении ниже 13,3 кПа. Качественные результаты указывают на то, что монофторид хлора обладает меньшей реакционной способностью, чем трифторид хлора. Следует отметить плохую воспроизводимость экспериментальных данных, что затрудняет их обработку и интерпретацию.

Наиболее подробно реакция тетрафторида урана с трифторидом хлора изучена Лейбтоном и Джонсоном [69]. Эксперименты выполняли на весах непрерывного взвешивания в температурном интервале 17–193 °С с использованием образца тетрафторида урана, полученного гидрофторированием двуокиси урана. Тетрафторид урана через сито с размером отверстий 150 меш (около 100 мкм) насыпали в алюминиевую лодочку диаметром 25,4 мм в количестве 65–85 мг. Исследовано влияние на кинетику процесса фторирования температуры, парциального давления трифторида хлора, скорости газового потока. Реакция началась уже при комнатной температуре. Процесс фторирования при температуре выше 150 °С сопровождался убылью массы. При более низкой температуре масса образца увеличивалась, но ее прибыль всегда была меньше, чем это необходимо для полного превращения UF_4 в U_4F_{17} . Следовательно, выделение гексафторида урана начиналось перед завершением перехода тетрафторида урана в один из известных промежуточных фторидов (U_4F_{17} , U_2F_9 , UF_5). Кинетика процесса фторирования следовала уравнению уменьшающейся сферы (2.6). График зависимости K'' от температуры при парциальном давлении трифторида хлора 5,2 кПа и суммарной скорости газового потока 0,158 л/мин представлен на рис. 3.16. Видно, что скорость реакции достигает максимума при 105 °С, падает до минимума при 148 °С и затем вновь возрастает.

Для объяснения сложного характера зависимости скорости реакции от температуры предложено три модели процесса. Согласно первой частица исходного тетрафторида урана в процессе фторирования покрывается слоем или пленкой промежуточных фторидов урана состава UF_{4+x} , в которых $0 < x < 1$, причем значение x — наибольшее у поверхности частицы и равно 0 в ее центре. Значение x может изменяться от 0 до 0,25 или от 0,5 до 1,0, что отвечает составу твердых растворов между UF_4 и U_4F_{17} или U_2F_9 и UF_5 соответственно. Вторая модель предполагает существование на поверхности тетрафторида слоя или пленки промежуточного фторида определенного состава (U_4F_{17} , U_2F_9 , UF_5) с четкой границей между фазами. По третьей модели фторируемая частица состоит из тетрафторида урана и промежу-

точного фторида, причем рост последнего происходит из одного или двух зародышей. Из рассмотренных моделей предпочтение отдается первой, хотя картина процесса осложняется побочной реакцией UF_6 с более низшими фторидами.

В процессе фторирования могут иметь место следующие стадии: 1) диффузия трифторида хлора к твердой поверхности; 2) адсорбция трифторида хлора на поверхности; 3) химические реакции $UF_4 \rightarrow UF_6$; 4) $UF_4 \rightarrow UF_{4+x}$; 5) $UF_{4+x} \rightarrow UF_6$; 6) десорбция гексафторида урана; 7) диффузия UF_6 от поверхности; 8) рекомбинация UF_6 с UF_{4+x} на поверхности.

Своеобразный характер влияния температуры на скорость реакции можно удовлетворительно объяснить исходя из особенностей стадий 4 и 5, т.е. образованием UF_{4+x} и последующим фторированием его до гексафторида урана.

Зависимость константы скорости K'' в интервалах температур 15–58 и 156–194 °С подчиняется закону Аррениуса. Кажущаяся энергия активации для указанных температурных интервалов равна соответственно 23,4 и 14,2 кДж/моль. В исследованном интервале температур (17,5 – 21 °С) и парциальных давлений трифторида хлора (5,2–9,9 кПа) между скоростью реакции и парциальным давлением ClF_3 существует зависимость, приближающаяся к линейной. При температуре 18,5–29 °С и парциальном давлении ClF_3 5,2 кПа линейная скорость газового потока в интервале ее значений $(8,2–14,3) \cdot 10^{-4}$ м/с (расход газа 0,099–0,172 л/мин) на скорость реакции не влияла. В отличие от реакции с фтором [68] фторирование тетрафторида урана трифторидом хлора начинается при гораздо более низкой температуре. Значение энергии активации также значительно меньше (14,2 – 23,4 кДж/моль против 64 – 83,3 кДж/моль).

Кинетика фторирования тетрафторида урана трифторидом хлора исследована также в работе [80] статическим методом в интервале температур 25–50 °С при парциальном давлении трифторида хлора 2,1 и 20 кПа с использованием весов Мак-Бена. При подаче фторирующего агента масса образца уменьшалась вследствие образования UF_6 , при этом цвет UF_4 менялся от зеленого до коричневого. По мнению автора, процесс состоит из трех стадий: 1) превращение UF_4 на поверхности в UF_6 ; 2) поглощение частицами UF_4 образовавшегося UF_6 и (или) фторирование ClF_3 до промежуточных соединений; 3) фторирование промежуточных соединений до UF_6 .

Вначале проходят реакции 1 и 2, за которыми следует более медленная реакция 3, определяющая суммарную скорость процесса. Зависимость константы скорости K'' , определенной по наклону прямых на графике зависимости $(1 - \alpha)^{1/3}$ от τ , от температуры подчинялась закону Аррениуса. При парциальном давлении трифторида хлора 2,1 кПа

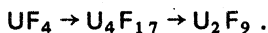
$$K'' \text{ (мин}^{-1}\text{)} = (88 \pm 38) \cdot \exp.[-(3171 \pm 206)/T].$$

Значение энергии активации 26,4 кДж/моль близко к полученному (23,4 кДж/моль) Лейбтоном и Джонсоном [69]. В статических условиях парциальное давление ClF_3 слабо влияло на константу скорости. Следует отметить плохую воспроизводимость полученных результатов, что отразилось на точности определения K'' .

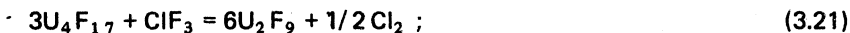
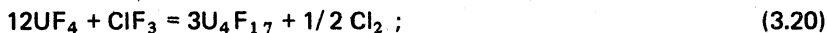
Н.С. Николаев и Ю.Д. Шишков [22] исследовали механизм реакции $UF_4 - ClF_3$ в довольно широком температурном интервале (18–300 °С), что позволило выявить три стадии развития реакции. На первой стадии при температуре от комнатной до 50 °С реакция идет по уравнению



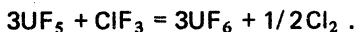
Скорость реакции увеличивается с ростом температуры, достигая максимума при 50 °С. Затем выход UF₆ уменьшается. Состав остатка от фторирования по мере роста температуры изменяется в направлении



Начиная со 100 °С наряду с U₄F₁₇ и U₂F₉ в нелетучем остатке появляется UF₅. Таким образом, при температуре выше 50 °С возможна следующая последовательность реакций:



Реакции (3.20) и (3.21) наблюдаются преимущественно до 100 °С, при более высокой температуре происходит образование UF₅. При температуре выше 50 °С в остатке накапливается U₂F₉, что приводит к снижению выхода UF₆, так как образование его приписывается фторированию неизменившейся части UF₄. В дальнейшем U₂F₉ начинает фторироваться по реакции (3.22), и при 150 °С образуется почти чистая фаза UF₅, реагирующая с ClF₃ по схеме:



Интенсивность этой реакции значительно ниже скорости реакции (3.19), вследствие чего по мере образования пентафторида урана выход гексафторида урана снижается, достигая минимума при 150 °С. Дальнейшее повышение температуры увеличивает выход UF₆ за счет интенсификации процесса фторирования UF₅. Среди газообразных продуктов основным компонентом был Cl₂. ClF обнаружен в ничтожно малых количествах, вероятно, за счет побочных реакций, что противоречит данным работы [48]. Сравнимые выходы реакций тетрафторида урана с фтором и трифторидом хлора получены при 300 °С, но в последнем случае процесс фторирования протекал более интенсивно.

В качестве газообразных продуктов реакции UF₄ — ClF₃ обнаружены Cl₂ и ClF [102]. Сделано предположение о том, что монофторид хлора образуется при 100—300 °С не только за счет взаимодействия ClF₃ с UF₄, U₄F₁₇ и U₂F₉, но и по реакции



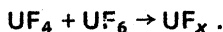
Отмечается, что реакция UF₄ — ClF₃ осложнена образованием промежуточных фторидов, которые фторируются очень медленно. Изучено влияние присутствия хлора на скорость фторирования тетрафторида урана трифторидом хлора [41, 102]. Использовали смеси ClF₃ и Cl₂, разбавленные азотом. Объемная доля ClF₃ составляла 5%. Смеси вводили в реактор, содержащий 50 мг UF₄ с размером частиц 400—650 мкм и поддерживаемый при температуре 400 °С. Суммарный поток газа составлял 0,8 л/мин. Зависимость скорости реакции от мольного отношения Cl₂/ClF₃ показана на рис. 3.15. Видно, что с увеличением мольного отношения скорость реакции уменьшается. При Cl₂/ClF₃ > 1 она остается практи-

чески постоянной. Полученные результаты можно объяснить с привлечением реакции (3.23). Образующийся ClF реагирует с тетрафторидом урана более медленно, чем трифторид хлора [94].

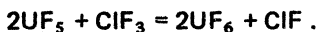
Для уточнения механизма реакции выполнены эксперименты по фторированию UF_4 и UF_5 трифторидом хлора, а также монофторидом хлора при 50, 100 и 150 °C [74]. В начале процесса масса фторизируемого образца возрастала, гексафторид урана не выделялся (индукционный период). С увеличением температуры продолжительность индукционного периода уменьшалась. Предполагают существование следующей последовательности превращения UF_4 в UF_6 : $UF_4 \rightarrow U_4F_{17} \rightarrow U_2F_9 \rightarrow UF_5 \rightarrow UF_6$, причем образование промежуточных фторидов может иметь место как за счет прямой реакции



так и за счет побочной



Исследования показали, что конечная стадия реакции $UF_5 - ClF_3$ подчиняется уравнению



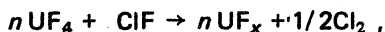
Может протекать также очень слабая побочная реакция



или



Реакция $UF_4 - ClF$ при 50 и 150 °C идет стадийно. На первой стадии выделения гексафторида урана не происходит, и процесс может быть описан уравнением

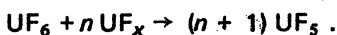


где $4 < x \leq 5$.

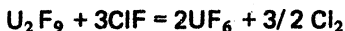
При достижении твердым продуктом состава UF_5 начинает образовываться UF_6 :



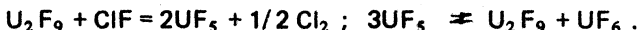
Возможна также побочная реакция



Реакция $UF_4 - ClF$ слабо зависит от температуры. Последовательность протекания ее такая же, как и для трифторида хлора. При 150 °C в твердом остатке преобладает U_2F_9 . Реакция фторирования U_2F_9 до UF_6



идет через промежуточные стадии:



Реакцию UF_5 с ClF при $50^\circ C$ можно представить уравнением

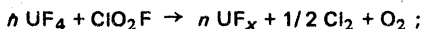


причем UF_5 слабо взаимодействует с ClF .

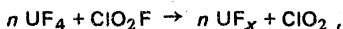
Исследован также механизм взаимодействия тетрафторида урана с ClO_3F [97], ClO_2F [86] и F_2O [97], которые могут образовываться в качестве побочных продуктов реакции при наличии примесей влаги и окислов урана в тетрафториде урана. Механизм реакции $UF_4 - ClO_3F$, изученной при температуре $240-310^\circ C$ [97], до конца не ясен. Предполагают, что образование гексафторида урана является результатом двух процессов: фторирования промежуточного соединения UF_x и распада оксофторида урана, предположительно $U_2O_2F_7$, кристаллически сходного с UO_2F_2 , в котором замещение O^- на F^- привело бы к незначительному изменению межплоскостных расстояний и понижению симметрии.

Пентафторид урана в интервале температур $0-130^\circ C$ с ClO_3F не реагирует. Механизм процесса не выяснен.

Изучена реакция UF_4 с ClO_2F при температуре $0-150^\circ C$ и парциальном давлении реагента около 2,7 кПа. В начале фторирования имел место индукционный период, при котором начальная масса образца возрастала, а выделения гексафторида урана не наблюдалось. Продолжительность индукционного периода сокращалась с повышением температуры. Процесс протекает стадийно. Образованию UF_5 предшествует появление более низших промежуточных фторидов. В начале фторирования, когда твердый реагент в избытке, возможны два типа реакций:



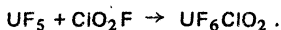
$$4 < x \leq 5, \quad 4h + 1 = xn ;$$



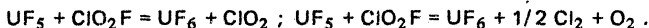
$$1 \leq n \leq 4 .$$

Первая из них более вероятна с повышением температуры.

Исследована реакция UF_5 с ClO_2F в температурном интервале $0-100^\circ C$ [86]. При $0^\circ C$ ClO_2F адсорбировался UF_5 без выделения UF_6 , возможно, по схеме:

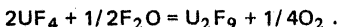


Однако ИК-спектр ClO_2F , адсорбированного при $60^\circ C$, вероятнее всего указывает на удаление двух атомов кислорода и сближение связи $F-Cl$. При более высокой температуре экспериментально подтверждены две реакции:

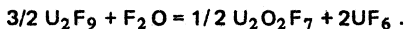


Обе имеют место при $25^\circ C$. Вторая преобладает при $50-150^\circ C$. Состав твердых продуктов реакции можно определить по рис. 3.7.

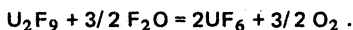
Исследована реакция UF_4 с F_2O при $175, 200$ и $225^\circ C$ [97]. Установлено, что вначале образуется U_4F_{17} , а затем U_2F_9 . Стадия увеличения массы соответствует реакции



Рентгенограммы показали, что в процессе фторирования наблюдается постепенное превращение в $U_2O_2F_7$, сопровождающееся уменьшением массы:



Возможна также реакция

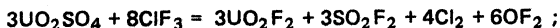


По данным рентгеноструктурного анализа при 250 °С в твердой фазе присутствовали только U_2F_9 и $\text{U}_2\text{O}_2\text{F}_7$. Реакция $\text{UF}_4 - \text{F}_2\text{O}$ аналогична реакции $\text{UF}_4 - \text{ClO}_3\text{F}$. Подобно $\text{ClO}_3\text{F} \cdot \text{F}_2\text{O}$ при 0–130 °С не реагирует с UF_5 .

Фторирование смесей $\text{UF}_4 - \text{UO}_2\text{F}_2$, полученных гидрофторированием окислов урана или смешением индивидуальных соединений, проводили при 105 °С для того, чтобы в соответствии с данными работы [69] обеспечить максимальную скорость процесса. Объемная доля ClF_3 в смеси с аргонном составляла 50%, суммарный расход газа — 5 л/ч [41, 91]. Установлено, что 1) скорость фторирования UO_2F_2 ниже, чем UF_4 ; 2) скорость возгонки урана из смеси фторидов ниже, чем из UF_4 ; 3) реакция сначала идет быстро, а затем замедляется, вероятно, за счет того, что на первой стадии фторируется UF_4 , а на второй UO_2F_2 .

Добавка плутония к смесям $\text{UF}_4 - \text{UO}_2\text{F}_2$ не влияет на скорость процесса, если мольная доля его меньше 20%. В противном случае она заметно уменьшается. Скорость реакции увеличивается с ростом температуры (в интервале 150–200 °С) и парциального давления трифторида хлора. Скорость реакции смеси $\text{UF}_4 - \text{UO}_2\text{F}_2$ с эквимолярной смесью $\text{ClF}_3 - \text{Cl}_2$ имела максимальное значение при 300 °С. Ожидали, что эквимолярные смеси ClF_3 и Cl_2 будут вести себя подобно ClF . Однако это предположение экспериментально не подтвердилось. Если скорость реакции смеси $\text{UF}_4 - \text{UO}_2\text{F}_2$ с монофторидом хлора принять за единицу, то относительная скорость реакции для $\text{ClF}_3 - \text{Cl}_2$ равна 1,65 и для $\text{ClF}_3 - 1,83$.

Фторирование сульфата урана. Н.С. Николаев и Ю.Д. Шишков [23] исследовали механизм фторирования сульфата урана трифторидом хлора в интервале температур 18–300 °С. В твердых продуктах реакции обнаружены уранилсульфат и уранилфторид. С ростом температуры количество сульфата урана уменьшалось, и остаток состоял преимущественно из уранилсульфата. Содержание уранилфторида с повышением температуры также возрастало. При 300 °С остаток представлял собой уранилсульфат с небольшим количеством уранилфторида. Предполагают, что гексафторид урана образуется в результате фторирования уранилфторида. Таким образом, возможна следующая последовательность реакций:



При продолжительности фторирования 1 ч степень превращения урана в гексафторид с ростом температуры от 18 до 300 °С повышалась с 9,19 до 90,74 %.

Фторирование порошкообразных соединений урана фторидами брома ($\text{BrF}_3, \text{BrF}_5$). Сакураи и Ивасаки [100] исследовали термогравиметрическим методом реакцию тетрафторида урана с трифторидом брома в диапазоне температур от комнатной до 300 °С при парциальном давлении фторирующего агента 0,8–6,0 кПа. Тетрафторид урана имел чистоту 98% (остальное — $\text{UO}_2, \text{UO}_2\text{F}_2$), удельную поверхность $1 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ и содержание влаги 0,25%.

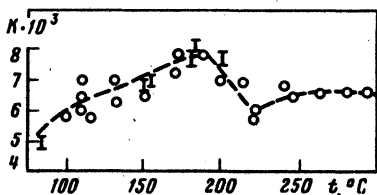
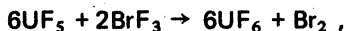
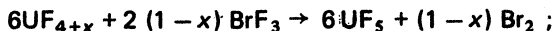
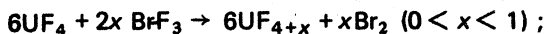


Рис. 3.17. Влияние температуры на скорость реакции тетрафторида урана с трифторидом брома [100] (парциальное давление трифторида брома 2 кПа)

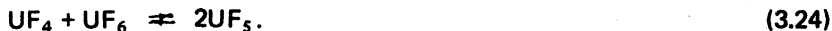
Установлено, что реакция фторирования протекает даже при комнатной температуре. Скорость ее слабо зависит от температуры и пропорциональна парциальному давлению трифторида брома. Для обработки экспериментальных данных использовали уравнение (3.4), которое оказалось более пригодным, чем уравнение уменьшающейся сферы. Зависимость константы скорости реакции от температуры, представленная на рис. 3.17, имеет сложный характер. Константа скорости достигает максимума при 185 °C и падает до минимума при 220 °C. Энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса в интервале температур 90–190 °C, равна 4,2 кДж/моль. С учетом влияния парциального давления трифторида брома уравнение константы скорости имеет вид:

$$\lg K = 0,8 \lg P \text{ (кПа)} - 213/T - 1,9.$$

При 80 °C скорость реакции мала. При температуре более 90 °C реакция протекает быстро. Предполагают, что при температуре от комнатной до 100 °C механизм реакции включает три стадии:



причем первая из них является наиболее быстрой. При температуре 100–200 °C механизм реакции усложняется за счет взаимодействия UF_6 с UF_4 :



Кривая зависимости константы скорости реакции от температуры проходит через минимум при 220 °C за счет перехода механизма реакции от взаимодействия UF_6 с UF_4 по уравнению (3.24) к обратному процессу, обеспечивающему возрастание скорости при температуре выше 220 °C. Кинетика фторирования двуокиси урана трифторидом брома изучена термогравиметрическим способом Сакураи [98] на образце двуокиси урана чистой 99,9%, предварительно обработанном водородом при температуре 1050 °C в течение 10 ч. Удельная поверхность образца, измеренная по низкотемпературной адсорбции криптона, оказалась равной $2,2 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Исследования выполнены в интервале температур 40–500 °C при обеспечении условий протекания реакции в кинетической области. Парциальное давление трифторида брома 2 кПа. Обработка экспериментальных данных проведена с использованием уравнения (3.4). График зависимости (1 – a) от времени имел вид прямой линии, за исключением начального и конечного участков. Реакция с образованием гексафторида урана начиналась уже при 40 °C; ее скорость слабо зависела

от температуры. Энергия активации равна 6,7 кДж/моль. В начальной стадии наблюдали небольшое увеличение массы фторируемого образца, после чего она убывала. Мольное отношение F^-/UO_2^{+2} в твердых продуктах реакции было близко к 2, указывая тем самым на образование уранилфторида. Однако подобно реакции двуокиси урана с фтором (см. с. 51) допустимо образование и других промежуточных соединений, поскольку вначале мольное отношение $F^-/UO_2^{+2} = 1,89$. В отличие от реакции $UO_2 - F_2$ твердая фаза состояла примерно из равных количеств UO_2 и UO_2F_2 . Это различие может быть благодаря тому, что стадия образования уранилфторида при реакции UO_2 с F_2 является высокоэкзотермической. Сравнение с фтором показало, что реакция $UO_2 - BrF_3$ протекает при более низких значениях температуры и парциального давления фторирующего агента. В случае двуокиси урана при парциальном давлении фтора 20,3 кПа гексафторид урана не образовывался вплоть до 390 °С, хотя поглощение фтора имело место уже при 300 °С [98]. На скорость реакции $UO_2 - F_2$ сильное влияние оказывает температура (энергия активации 109 кДж/моль). Скорость фторирования двуокиси урана трифторидом брома при 208 °С и парциальном давлении реагента 2 кПа сопоставима со скоростью фторирования двуокиси урана фтором при 450 °С и парциальном давлении реагента 20,3 кПа. При 480 °С скорость последней реакции выше.

Исследовано влияние природы газа — разбавителя фторирующего агента на скорость реакции. В случае реакции $UO_2 - BrF_3$ замена гелия на аргон или азот снижала скорость реакции примерно вдвое, что может быть приписано уменьшению скорости диффузии трифторида брома в сравнительно неподвижной газовой пленке между твердой поверхностью и основным газовым потоком. Для реакции $UO_2 - F_2$ подобное уменьшение замечено при 450 °С. Однако при более высокой температуре, например 475 °С, скорость начальной стадии реакции в атмосфере аргона выше, чем в атмосфере гелия. Поскольку процесс фторирования протекал в неизотермических условиях, здесь должно сказаться различие теплопроводности аргона и гелия, которая у последнего выше, а следовательно, при прочих равных условиях и теплоотвод будет больше.

Кинетика фторирования закиси-окиси урана трифторидом брома изучена термогравиметрическим способом Ивасаки и Сакураи [58]. Закись-окись урана получена прокалкой диураната аммония при 750 °С. Обработка опытных данных произведена с применением уравнения уменьшающейся сферы (2.6). Зависимость константы скорости реакции от температуры, изображенная на рис. 3.18, как и для реакций $UF_4 - BrF_3$ [100], $UF_4 - ClF_3$ [69], имела сложный характер. Реакция начиналась при 67 °С (парциальное давление BrF_3 1,3 кПа). Скорость ее возрастала до температуры 220 °С, после чего она падала, проходила через минимум при 225–230 °С и затем вновь возрастала. Причина такой аномалии не установлена. Энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса для температурного интервала, лежащего выше 200 °С, равна 3,8 кДж/моль. Увеличение скорости газового потока свыше

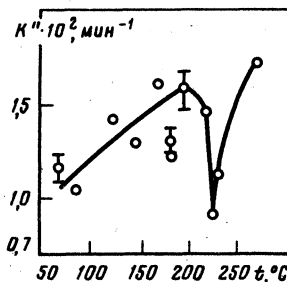


Рис. 3.18. Влияние температуры на скорость реакции закиси-окиси урана с трифторидом брома [58]

11 л/ч на скорость реакции при температуре 96 и 252 °С не влияло. Расчетный порядок реакции по трифториду брома равен 0,82.

Вскоре после опубликования работ [58, 100] американские ученые провели дополнительные исследования с целью обнаружить существование минимума скорости реакции при 225–230 °С [64]. Условия опытов совпадали с данными работы [58]: температура 100–400 °С, парциальное давление BrF_3 2,4–5,9 кПа. Закись-окись урана имела удельную поверхность $2,3 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{кг}$ и средний размер частиц 10 мкм. Данные обрабатывали по уравнению уменьшающейся сферы. Исследования американских ученых не подтвердили существования минимума скорости реакции. По их мнению, разброс результатов в изученном температурном интервале носит случайный характер. Зависимость K'' от температуры описывается уравнением

$$\lg K'' = 1,95 - 152,3/T.$$

Энергия активации равна 2,9 кДж/моль, что близко к значению 3,8 кДж/моль, определенному в работе [58]. Зависимость K'' от температуры и парциального давления трифторида брома имеет вид:

$$\lg K'' = 1,35 \lg P \text{ (кПа)} - 152,3/T - 2,46.$$

По данным рентгенофазового анализа во всем изученном интервале температур в твердых остатках после фторирования уранилфторид не обнаружен. Полагают, что, хотя уранилфторид может присутствовать в качестве промежуточного продукта реакции, его образование, по-видимому, не лимитирует скорость реакции.

Для определения стадии, контролирующей скорость реакции, Сакураи [99] экспериментально оценил влияние на процесс фторирования закиси-окиси и тетрафторида урана трифторидом брома следующих параметров: природы газа-носителя, от которого зависит коэффициент диффузии BrF_3 ;

- линейной скорости газового потока;
- парциального давления BrF_3 ;
- температуры реакции.

В качестве газа-носителя взяты гелий, азот, аргон. Методика эксперимента, а также характеристики BrF_3 и UF_4 были такими же, как и в работе [100]. Закись-окись урана, приготовленная окислением таблеток двуокиси урана на воздухе при 500 °С, имела удельную поверхность $8,8 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{кг}$ и размер частиц 20 мкм. Установлено, что при использовании в качестве газа-носителя гелия скорость реакций $\text{UF}_4 - \text{BrF}_3$ и $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{BrF}_3$ примерно в 2 раза выше, чем в случае аргона или азота. Скорость реакций не зависела от линейной скорости газа после достижения значения 10^{-2} м/с . При парциальном давлении BrF_3 выше 0,67 кПа порядок реакции $\text{UF}_4 - \text{BrF}_3$ по трифториду брома равен 0,8. Влияние температуры исследовалось при парциальном давлении BrF_3 2,0 кПа и линейной скорости газа $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$. Результаты представлены графически на рис. 3.19 и 3.20. Видно, что в обоих случаях скорость реакции медленно возрастает с увеличением температуры примерно до 200 °С. Для реакции $\text{UF}_4 - \text{BrF}_3$ она падает до минимума при 200 °С, а затем остается практически постоянной, что отмечалось и ранее [100]. Кривая зависимости скорости реакции $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{BrF}_3$ от температуры после достижения 200 °С выходила на плато. Энергия активации обеих реакций равна 4,2 кДж/моль. Сопоставляя

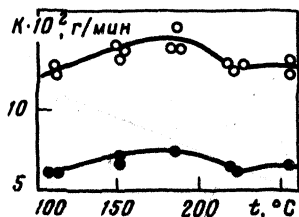


Рис. 3.19. Зависимость скорости реакции тетрафторида урана с трифторидом брома от температуры [100]:

○ — гелий; ● — азот

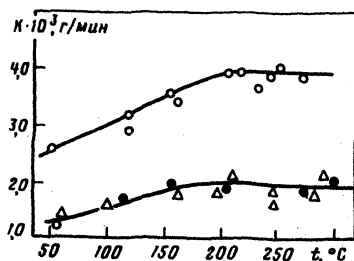


Рис. 3.20. Зависимость скорости реакции окиси-оксида урана с трифторидом брома от температуры [99]:

○ — гелий; ● — азот; △ — аргон

полученные результаты, Сакураи пришел к выводу о том, что суммарная скорость реакции может контролироваться следующими стадиями:

- 1) транспортом газообразного реагента и продукта (или продуктов) реакции через сравнительно неподвижную пограничную газовую пленку;
- 2) транспортом газообразного реагента от внешней поверхности в глубину слоя твердого вещества и продуктов реакции в обратном направлении.

Учитывая, что зависимость скоростей исследуемых реакций от коэффициентов диффузии трифторида брома в гелии, аргоне и азоте близка к линейной, Сакураи считает, что лимитирующей является первая стадия.

Кинетика и механизм фторирования некоторых соединений урана, приведенных в табл. 3.11, пентафторидом брома исследованы Джерри и Стейндлером [63, 64]. Фторирование образцов UF_4 , U_3O_8 , UO_2 и UO_3 массой 0,3 г проводили на весах непрерывного взвешивания. Навески UO_2F_2 массой 2 г фторировали в лодочке из-за сильного разогрева в начальной стадии реакции. Обработка экспериментальных данных проводилась по уравнению уменьшающейся сферы (2.6). Коэффициенты полученных кинетических уравнений даны в табл. 3.12. Для образца двуокиси урана (2) зависимость константы скорости реакции от температуры при парциальном давлении BrF_5 24,1 кПа имела вид:

$$\lg K'' = 3,441 - 3060/T.$$

Таблица 3.11. Характеристика исходных образцов урановых соединений [63, 64]

Соединение	Массовая доля, %			Средний размер частиц, мкм	Удельная поверхность, $(m^2/kg) \cdot 10^{-3}$
	U	F	O		
UF_4	75,6	23,8	—	84	0,3
UO_2F_2	77,3	—	—	55	12,2
U_3O_8	84,7	—	15,2	10	0,23
UO_2 (образец 1) ^{*1}	88,3	—	12,0	81	0,46
UO_2 (образец 2) ^{*2}	88,1	—	12,0	81	0,04
UO_3 ^{*3}	82,7	—	16,7	81	0,67

*1 Получена восстановлением UF_6 пароводородной смесью.

*2 Получена измельчением таблеток UO_2 .

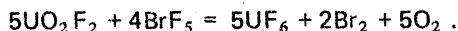
*3 Получена термическим разложением $UO_4 \cdot 2H_2O$.

Т а б л и ц а 3.12. Уравнения для расчета константы скорости реакций урановых соединений с пентафторидом брома

Кинетическое уравнение: $\lg K'' = n \lg P - A/T + B$

Параметр	UF ₄	UO ₂ F ₂	U ₃ O ₈	UO ₂ (образец 1)	UO ₃
<i>n</i>	0,38	0,71	0,90	0,84	1,05
<i>A</i>	3690	1810	2000	1630	1680
<i>B</i>	4,616	0,62	0,57	0,46	0,153
Энергия активации, кДж/моль	70,7	34,7	38,5	31,4	32,2
Исследованный ин- тервал:					
температуры, °С	200–275	175–300	220–360	220–370	220–300
парциального дав- ления BrF ₅ , кПа	18,4–49,3	17,5–47,8	11,9–49,2	9,9–49,2	12–36,9

Энергия активации равна 58,6 кДж/моль. Авторы полагают, что фторирование окислов урана до гексафторида идет через стадию образования в качестве промежуточного соединения уранилфторида, на что косвенно указывает близость значений энергии активации. В качестве газообразного продукта реакции U₃O₈ – BrF₅ выделили бром. Присутствие трифторида брома маловероятно из-за более высокой скорости взаимодействия его с закисью-окисью урана по сравнению с пентафторидом брома. По данным работы [58], при 200 °С и парциальном давлении пентафторида брома 2,4 кПа $K'' = 6 \cdot 10^{-4}$, а для трифторида брома $250 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Предполагают, что суммарная реакция уранилфторида с пентафторидом брома протекает по уравнению



Взаимодействие тетрафторида урана с этим реагентом осложняется образованием промежуточных фторидов урана (U₄F₁₇, U₂F₉, UF₅) как за счет прямой реакции, так и вследствие взаимодействия UF₄ с UF₆. Зависимость скорости реакции UF₄ – BrF₅ от температуры в отличие от реакций UF₄ – ClF₃ [69] и UF₄ – BrF₃ [100] была линейной. Аналогичная картина имела место и для реакции UO₂ – BrF₅, хотя по данным работы [55] здесь должна быть более сложная зависимость.

Кинетика фторирования порошкообразной двуокиси урана пентафторидом брома исследована термогравиметрическим методом Идрисси [55]. Двуокись урана имела размер частиц 40 мкм и удельную поверхность $5,5 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Для опытов использовались навески массой 50 мг. Пентафторид брома, массовый расход которого составлял 10 г/ч, разбавляли аргоном, подаваемым со скоростью 10 л/ч. Полученные термогравиметрические кривые в координатах "масса двуокиси урана – время" имели S-образную форму, характерную для многих гетерогенных реакций газ – твердое. Ход реакции соответствовал модели уменьшающейся сферы. Эксперименты показали, что реакция идет с заметной скоростью начиная со 170 °С. Поэтому исследования проводили в интервале температур от 170 до 520 °С (пределная температура для коррозии аппаратуры). Скорость реакции увеличивается с ростом температуры от 170 до 280 и от 320 до 520 °С. В интервале 280–320 °С наблюдается аномальное падение скорости реакции, как и в случае реакций UO₂ – BrF₃, U₃O₈ – BrF₃ [58], UF₄ – BrF₃ [100] и UF₄ – ClF₃ [69]. Точная причина этого явления не

установлена. Кажущаяся энергия активации для температурного интервала 170–280 °С равна 34,7 кДж/моль, а для 320–520 °С – 14,6 кДж/моль. В качестве промежуточного соединения так же, как и в работе [64], идентифицирован UO_2F_2 . Однако в начале реакции цвет исходной UO_2 изменялся от густо-черного до голубовато-черного. При исходной массе UO_2 30–60 мг константа скорости K'' не зависела от толщины слоя твердого реагента, а следовательно, и от диффузии. Скорость реакции имела первый порядок по пентафториду брома.

Фторирование порошкообразных соединений плутония галогенфторидами. Термодинамический анализ реакций двуокиси и тетрафторида плутония с фторидами хлора (ClF , ClF_3 , ClF_5) и брома (BrF , BrF_3 , BrF_5) выполнен в работе [47]. Предполагалось, что гексафторид плутония образуется только в результате взаимодействия соединений плутония с атомами фтора, получающимися при термической диссоциации галогенфторидов. Поскольку константа равновесия реакции $\text{PuF}_4 + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{PuF}_6$ выражается уравнением

$$K_p = \frac{P_{\text{PuF}_6}}{P_{\text{F}_2}},$$

то

$$\lg P_{\text{PuF}_6} = \lg K_p + \lg P_{\text{F}_2}. \quad (3.25)$$

Парциальное давление фтора в уравнении (3.25) определялось из констант равновесия реакций термической диссоциации соответствующих галогенфторидов. Расчетная логарифмическая зависимость парциального давления PuF_6 от обратной температуры для различных галогенфторидов представлена на рис. 3.21, на котором для сравнения показана кривая, полученная для фтора. Из рис. 3.21 следует, что способностью к возгонке плутония в виде гексафторида обладают только ClF_3 и BrF_3 , да и то при повышенной температуре. При низкой температуре, например при 100 °С, парциальное давление PuF_6 в равновесии с этими галогенфторидами ниже 0,01 Па. Другие рассмотренные галогенфториды (ClF , BrF и BrF_5) не обладают способностью к образованию гексафторида плутония при температурах, обычно применяемых в технологии переработки облученного топлива фторидными методами. Парциальное давление PuF_6 в равновесии с вышеуказанными галогенфторидами меньше 0,1 Па при 500 °С и меньше 0,01 Па при 400 °С. Результаты термодинамического анализа подтверждены экспериментальными данными. Показано [41, 102], что реакция двуокиси плутония с монофторидом хлора при температуре выше 300 °С заканчивается образованием тетрафторида плутония. Тетрафторид плутония в интервале температур 200–550 °С не взаимо-

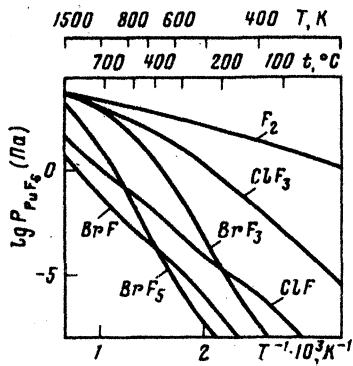


Рис. 3.21. Зависимость логарифма давления паров PuF_6 от обратной температуры при фторировании тетрафторида плутония фтором и галогенфторидами [47]

Т а б л и ц а 3.13. Влияние температуры на скорость реакции тетрафторида плутония с трифторидом хлора

Температура, °С	Время опыта, мин	Продолжительность индукционного периода, мин	$K'' \cdot 10^4, \text{мин}^{-1}$
280	70	38	0,2
290	70	6	0,5
300	70	2	0,7
375	20	0,8	4,1
450	20	0,5	27,0
475	20	0,8	36,0

Пр и м е р : Навеска PuF_4 около 50 мг; объемная доля ClF_3 в аргоне 30%; суммарная скорость газового потока 10 л/ч (линейная скорость $0,25 \cdot 10^{-2}$ м/с при 25 °С и давлении 101 кПа).

действует с монофторидом хлора даже в присутствии кислорода [41, 102]. Фторирование таблетированной смеси $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ (20%) трифторидом и пентафторидом брома при температуре 350 °С сопровождается полным переводом в газовую фазу урана и превращением плутония в тетрафторид [10].

В одной из ранних работ установлено [12], что трифторид хлора при 250–400 °С может быть использован для отгонки плутония из его соединений, причем скорость фторирования при 400 °С оказалась выше, чем фтором при тех же условиях. Кинетика и механизм фторирования тетрафторида плутония трифторидом хлора изучены в работе [93] термогравиметрическим методом. Процесс отгонки плутония в виде гексафторида удовлетворительно описывался уравнением уменьшающейся сферы (2.6). Реакция начиналась при температуре 280 °С. Влияние температуры на скорость реакции показано в табл. 3.13 [93]. Энергия активации для интервала температур 300–475 °С составила 85,8 кДж/моль. При температуре 300 °С и объемной доле ClF_3 в аргоне 30, 50 и 70% для навески PuF_4 около 50 мг константа K'' соответственно равна $0,7 \cdot 10^{-4}$, $1,01 \cdot 10^{-4}$ и $1,11 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹. Исследовано также влияние температуры в интервале 190–550 °С при объемной доле трифторида хлора в аргоне 30% (линейная скорость газового потока при 20° С и давлении 101 кПа $0,45 \cdot 10^{-2}$ м/с) с использованием навесок тетрафторида плутония массой 480–550 мг в горизонтальном трубчатом реакторе диаметром 35 мм с корундовой лодочкой [94, 95]. Время опыта составляло 3 ч при температуре до 450 °С включительно и 1 ч при 500 и 550 °С. Зависимость скорости реакции от температуры в интервале 200–375 °С подчинялась уравнению

$$\lg W (\text{мг PuF}_4/\text{см}^2 \cdot \text{ч}) = -3840/T + 6,8845.$$

Кажущаяся энергия активации равна 73,3 кДж/моль. При температуре выше 375 °С наблюдали отклонение от линейной зависимости. Толщина слоя тетрафторида плутония на скорость фторирования не влияла. Скорость реакции увеличивалась с ростом скорости газового потока. При расходе ClF_3 около 5 л/ч скорость реакции приближалась к постоянному значению.

Предполагают, что реакция между PuF_4 и ClF_3 протекает за счет диссоциации последнего на твердой поверхности по уравнению



Т а б л и ц а 3.14. Диссоциация трифторида хлора [47, 102] *

Температура, °C	K_p	Степень диссоциации		
		$a=1, b=0$	$a=0,3, b=0,7$	$a=0,1, b=0,9$
300	0,0024	4,9	8,5	14,4
350	0,0143	11,8	20,0	31,7
400	0,063	24,3	38,0	53,1
450	0,238	44,0	60,7	77,0
500	0,758	65,6	79,7	90,0
550	1,992	81,6	89,0	97,1
600	4,79	91,1	95,0	98,4

* Давление 101 кПа; a и b — объемная доля ClF_3 и инертного газа соответственно; K_p — константа равновесия реакции (3.26).

Степень диссоциации трифторида хлора при различных условиях по данным Коэнена [47, 102] представлена в табл. 3.14. Видно, что разбавление ClF_3 инертным газом увеличивает степень диссоциации его с соответствующим ростом концентрации F_2 и ClF . Образование инертного газа тетрафториду плутония монофторида хлора снижает объемную долю фтора, а следовательно, и объемную долю гексафторида плутония в данной смеси. Это хорошо подтверждается рис. 3.22, из которого видно, что введение ClF в ClF_3 особенно эффективно снижает равновесное давление гексафторида плутония при низкой температуре. При 100°C парциальное давление PuF_6 снижается более чем в 10^3 раз. При более высокой температуре (см. кривые 3 и 5) этот эффект выражен менее ярко. Введение хлора оказывает более сильное влияние за счет ускорения образования монофторида хлора. Установлено, что при 400°C скорость образования гексафторида плутония заметно уменьшается при увеличении мольного отношения Cl_2/ClF_3 от 0 до 1 [94]. При мольном отношении $\text{Cl}_2/\text{ClF}_3 < 0,6$ наблюдалось некоторое улетучивание плутония. Никакой реакции не было при $\text{Cl}_2/\text{ClF}_3 > 0,75$ и температуре 400°C . Такие же результаты получены для эквимолекулярной смеси $\text{ClF}_3 - \text{Cl}_2$ при 550°C . Добавление ClF к ClF_3 также приводило к снижению скорости образования гексафторида плутония при 350°C (инертный газ — аргон) (рис. 3.23) [41]. Летучесть плутония полностью подавлялась смесью 50% $\text{ClF} - 50\%\text{ClF}_3$. Кинетика взаимодействия твердого раствора $\text{UO}_2 - 22\%\text{PuO}_2$, полученного многократным плавлением смеси UO_2 и PuO_2 с целью имитации реального облученного топлива, с фторидами хлора изучена Анрио и Лером [54]. Реакция твердого раствора $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ с монофторидом хлора напоминала его реакцию с плавленной двуокисью урана (см. с. 83). В подтверждение термодинамических расчетов Коэнена [47] плутоний не возгонялся и в виде тетрафторида оставался в твердом продукте фторирования, масса которого составляла 28,5% начальной. Однако массовая доля фтора в нем (20,4%) меньше теоретической (24,1%). Кроме того, присутствовало 4% урана, что соответствовало 1,65% начального. Микрографическими исследованиями обнаружены включения непрореагировавшего твердого раствора, причем некоторое количество их оставалось даже после отгонки 50% PuF_4 фтором. Возможно, в момент образования тетрафторида плутония имело место локальное спекание, что и послужило причиной экранирования некоторой части твердого раствора. Поскольку взаимодействие с монофторидом хлора протекало при сравнительно

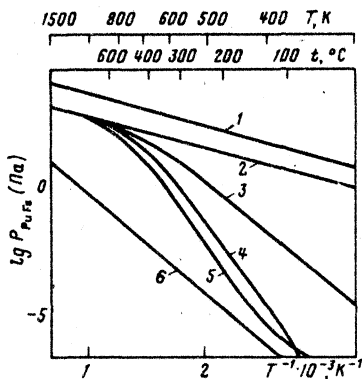


Рис. 3.22. Зависимость логарифма давления паров PuF_6 от обратной температуры при фторировании тетрафторида плутония фтором и фторидами хлора [47]:

1 — F_2 ; 2 — 10% F_2 ; 3 — 10% ClF_3 — 90% инертного газа; 4 — 10% — 10% ClF_3 — 80% инертного газа; 5 — 10% ClF_3 — 90% ClF_3 ; 6 — 10% ClF_3 — 90% инертного газа

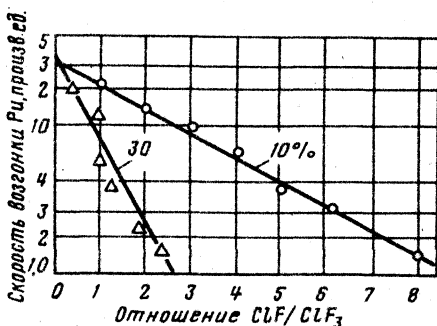


Рис. 3.23. Зависимость скорости реакции тетрафторида плутония от мольного отношения монофторида хлора к трифториду хлора [41]. Цифры у кривых — объемная доля ClF_3

высокой температуре, тетрафторид плутония получался в кристаллической форме. За исключением сравнительно высокой температуры (400°C) реакция монофторида хлора с $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ весьма подобна реакции с UO_2 (см. с. 83), и все наблюдения для последней полностью применимы к первой.

При взаимодействии твердого раствора с трифторидом хлора одновременно с отгонкой урана в виде гексафторида двуокись плутония превращалась в тетрафторид, присутствующий на поверхности непрореагировавшего продукта в виде пористого слоя (тетрафторид, полученный при низкой температуре, имел аморфную структуру). Для обработки экспериментальных данных можно использовать видоизмененное уравнение уменьшающейся сферы с учетом превращения PuO_2 в PuF_4 :

$$(1 - a - ab)^{1/3} = (1 - ab)^{1/3} - K''_{\tau} (1 - ab)^{1/3}, \quad (3.27)$$

где a и K'' имеют тот же смысл, что и в уравнении (2.6); a — отношение $\text{Pu}/(\text{U} + \text{Pu})$; b — отношение молекулярных масс $\text{PuF}_4/\text{PuO}_2$. Для данных условий $(1 - ab) = 0,906$; $ab = 0,256$. Величины K'' рассчитанные по наклону прямых на графике зависимости $(1 - a - ab)^{1/3}$ от τ , приведены в табл. 3.15.

Уравнение (3.27) выведено из предположения, что очень пористый слой PuF_4 не препятствует транспорту газовой фазы. Результаты, полученные с небольшими частицами, подтвердили эту точку зрения. Для частиц со средним размером 715 мкм увеличение толщины слоя PuF_4 создавало препятствия для отвода тепла реакции, когда K'' достигала $60 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Изотермичность системы нарушалась, наблюдалось воспламенение образца, и результаты становились невоспроизводимыми. При проведении процесса фторирования в контролируемых условиях масса остатка составляла примерно 25% начальной, что близко к теоретической величине

Объемная доля ClF_3 , %	Температура, °C	$K'' \cdot 10^4$, мин ⁻¹
30	102	18
30	120	41
30	134	73
30	150	227
30	164	408
10	164	197

Пр и м е ч а н и е. Размер частиц 75 — 100 мкм.

25,5% для твердого раствора $UO_2 - 22\% PuO_2$. В случае разогрева образца происходило некоторое спекание тетрафторида плутония, и по данным микрографических исследований пористый материал превращался в плотный продукт. Предполагают, что часть твердого раствора остается в виде микроскопических включений, которые экранированы от действия трифторида хлора. При температуре ниже 250°C тетрафторид плутония до гексафторида не фторировался. По сравнению с двуокисью урана присутствие 22% PuO_2 в твердом растворе заметно уменьшало скорость реакции только при низкой температуре (рис. 3.24). Анализ скоростей фторирования тетрафторида плутония трифторидом хлора и фтором, количество которого равно образующемуся при диссоциации ClF_3 , показал, что F_2 из ClF_3 более активен, чем элементарный фтор [94]. По-видимому, диссоциация ClF_3 происходит на поверхности PuF_4 , что ускоряет процесс фторирования. Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими расчетами указывает на то, что причиной возгонки плутония диссоциированным трифторидом хлора является образование фтора. Установлено, что улетучивание урана из смешанных окислов $UO_2 - PuO_2$ при обработке трифторидом хлора зависит не только от температуры, но и от массовой доли плутония в смеси. Когда массовая доля плутония достигает 21%, скорость реакции падает. Эти результаты получены на материале низкой плотности при 300°C. Если температура реакции тщательно регулируется и исходный материал имеет высокую плотность, можно использовать уравнение уменьшающейся сферы (2.6). Оно справедливо, когда скорость реакции не слишком велика. Возможные отклонения связаны со спеканием.

Фторирование таблетированных образцов соединений урана и плутония галогенфторидами. Реакция таблеток UO_2 и U_3O_8 , полученных прессованием и спеканием при высокой температуре, с трифторидом брома изучена Ивасаки и Сакураи [61] термogravиметрическим методом в температурном интервале 100 — 250°C. Парциальное давление трифторида брома в смеси с аргоном составляло 2,5 кПа. При расходе аргона 15 л/ч (линейная скорость $0,92 \cdot 10^{-2}$ м/с) скорость фторирования не зависела от этого параметра. Характеристики исходных таблеток приведены в табл. 3.16.

Воспроизводимость результатов при использовании таблетированных образцов была лучше, чем в случае порошков окислов урана. Константу скорости реакции рассчитывали по уравнению

$$\frac{dm}{dt} = K \cdot F \tau,$$

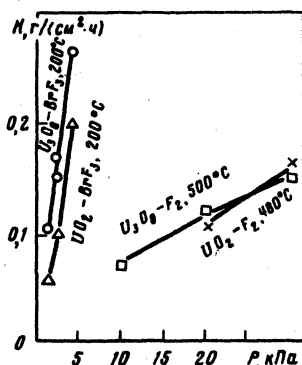
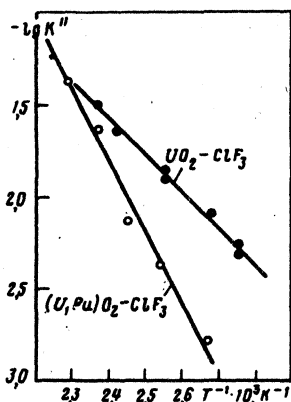


Рис. 3.24. Зависимость константы скорости реакций $(U, Pu)O_2 - ClF_3$ и $UO_2 - ClF_3$ от температуры [54]: объемная доля хлора 30%

Рис. 3.25. Скорость фторирования таблетированных образцов окислов урана трифторидом брома и фтором [61]

где m_T и F_T — масса и поверхность таблетки к времени t ; K — константа скорости реакции, $г/(см^2 \cdot ч)$. Зависимость константы скорости от температуры и парциального давления трифторида брома (кПа) имеет следующий вид:

$$\text{Таблетки } UO_2 \quad K = 2,596 \cdot \exp\left(-\frac{1964}{T}\right) P, E = 16,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\text{Таблетки } U_3O_8 \quad K = 0,18 \cdot \exp\left(-\frac{478}{T}\right) P, E = 4,0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Таблетки фторировались равномерно, без разрушения на отдельные куски. В случае UO_2 на поверхности таблеток обнаружено небольшое количество (0,08 — 0,35%) водорастворимого промежуточного соединения, идентифицировать которое не удалось. Аналогичная картина наблюдалась и для таблеток U_3O_8 , однако водорастворимое соединение получалось в больших количествах (2 — 9%). Атомное отношение F/U в промежуточных соединениях, полученных при 150 и 250°C, равно соответственно 2,3 и 2,24, хотя рентгеноструктурный анализ указывал на присутствие только исходной U_3O_8 , как и в случае UO_2 . Предполагают, что промежуточное соединение является смесью UO_2F_2 и других оксофторидов урана типа $U_3O_5F_8$. Механизм реакции выглядит следующим образом: $U_3O_8 \xrightarrow{I}$ промежуточное соединение \xrightarrow{II} UF_6 . Увеличение количества промежуточного соединения с ростом температуры указывает, по-видимому, на то, что скорость стадии I меньше скорости стадии II при более низкой температуре, но она становится выше скорости стадии II при более высокой температуре. При плотности U_3O_8 $7,12 \cdot 10^3$ и $7,85 \cdot 10^3$ $кг/м^3$ она не влияла на скорость фторирования. На основании проведенных исследований авторы высказывают предположения относительно механизма реагирования фторидов брома (BrF_3 , BrF_5) и фтора с оксидами урана. На рис. 3.25 представлена зависимость константы скорости реакции

Таблица 3.16. Характеристики исходных таблеток

Продукт	Диаметр, мм	Высота, мм	Плотность, (кг/м ²) · 10 ⁻³
UO ₂	2 ± 0,2	6 ± 0,2	10,53 ± 0,11
U ₃ O ₈	2 — 2,4	6,1 — 6,3	6,0 — 8,0

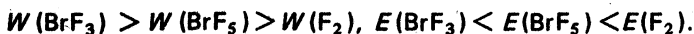
от парциального давления фторирующего агента. Видно, что фторирование окислов урана газообразным BrF₃ имеет место при более низких температуре и парциальном давлении фторирующего агента по сравнению с фтором.

Предполагается, что при фторировании окислов урана фтором так же, как и при реакции фтора с водородом или органическими соединениями, реакция инициируется образованием ионов фтора F⁻ при разрыве связи F — F в молекуле фтора. Если бы фторирование окислов урана BrF₃ шло с мгновенным разрывом связей, то этот процесс должен был протекать медленнее, чем с фтором, так как энергии связи между Br и F равна 209 — 251,2 кДж/моль. Поэтому возможен другой механизм. Для всех межгалогидных соединений, содержащих фтор, связь F — галоид имеет ионный характер, что обусловлено высокой электроотрицательностью F₂ по сравнению с другими галоидами. Для жидкого BrF₃, в частности для объяснения его относительно высокой электропроводности, постулируется следующий механизм самоионизации:



Кроме того, BrF₃ может быть как кислотным, так и основным реагентом, легко образуя комплексные соли с фторидами металлов. Поведение BrF₃ при фторировании до конца еще не выяснено, однако оно может быть приблизительно охарактеризовано следующим образом. Процесс реагирования окислов урана с парами BrF₃ начинается с адсорбции молекул BrF₃. Далее происходит образование аддуктов между окислами урана и BrF₃, а затем между промежуточным соединением и BrF₃. Содержание брома в остатках таблеток ничтожно мало (7 — 12 млн⁻¹ для таблеток UO₂ и 9 — 24 млн⁻¹ для таблеток U₃O₈), так что эти аддукты могут рассматриваться как находящиеся в метастабильном состоянии. Окончательно процесс фторирования до UF₆ происходит на этих комплексах с относительно низкой энергией активации.

При взаимодействии фторидов брома и элементарного фтора с порошком U₃O₈ скорости реакции (*W*) и энергии активации (*E*) находятся в следующих соотношениях:



Последовательность увеличения *K*''' совпадает с ростом числа свободных пар электронов в ряду F₂ — BrF₃ — BrF₅. Очевидно, наличие этих пар и обеспечивает образование комплексных соединений окислов урана и BrF₃. Сходство химического поведения ClF₃ и BrF₃ может быть также объяснено вышесказанными соображениями.

Исследование кинетики и механизма фторирования спеченной таблетированной UO₂ фторидами брома с использованием термогравиметрической установки выполнено Н.П. Галкиным и др. [10]. Установлено, что с трифторидом брома реакция начинается при 180 °С, а с пентафторидом брома — при 275 °С. Зависимость скорости реакции от температуры описывается следующими уравнениями:

для трифторида брома
в интервале 180 – 300 °С

$$\lg W = 3,6921 - \frac{43,6}{T}, E_{\text{каж}} = 0,84 \text{ кДж/моль};$$

в интервале 300 – 450 °С

$$\lg W = 4,5759 - \frac{522}{T}, E_{\text{каж}} = 10 \text{ кДж/моль};$$

для пентафторида брома

$$\lg W = 4,122 - \frac{326}{T}, E_{\text{каж}} = 6,2 \text{ кДж/моль},$$

где W – скорость реакции, мг U / (см² · ч); T – температура, К; $E_{\text{каж}}$ – кажущаяся энергия активации, кДж/моль. Сравнение фторирующей способности трифторида и пентафторида брома по отношению к спеченной двуокиси урана показало, что в первом случае она выше. При сопоставлении с фтором оказалось, что скорость такого же порядка и даже несколько выше.

Макрокинетика процесса фторирования спеченной таблетированной двуокиси урана фторидами хлора (ClF, ClF₃) изучена бельгийскими учеными [41, 95, 102]. Эксперименты проводили в реакторе с псевдооживленным слоем. Исследовано влияние температуры, объемной доли ClF₃, скорости газового потока, добавок F₂, ClF и Cl₂ к ClF₃ на скорость процесса.

Установлено [41, 95, 102], что в интервале 75 – 165 °С скорость реакции практически не зависит от температуры. Кажущаяся энергия активации меньше 4,2 кДж/моль. В области температур 165 – 300 °С наблюдалось уменьшение скорости реакции до минимума, но при 300 °С она достигала значения, полученного при 100 °С. Скорость реакции приблизительно прямо пропорциональна объемной доле ClF₃ и линейной скорости газового потока [41, 102]. Добавление F₂ к ClF₃ увеличивает скорость реакции. ClF играет роль инертного разбавителя, а добавка Cl₂ уменьшает скорость реакции за счет образования ClF. Влияние плотности таблеток наблюдали только при температуре ниже 150 °С [41, 102].

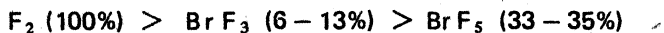
3.3. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФТОРИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НЕПТУНИЯ ФТОРОМ И ГАЛОГЕНФТОРИДАМИ

Изучение кинетики и механизма взаимодействия соединений нептуния с фтором и галогенфторидами проводилось в связи с разработкой фторидных методов регенерации облученного топлива энергетических реакторов. Реакции двуокиси и тетрафторида нептуния с фтором и фторидами брома (BrF₃, BrF₅) исследованы Треворроу и др. [133] в горизонтальном никелевом реакторе с лодочкой. Мерой скорости реакции служила убыль массы образца в течение опыта. Использовалась двуокись нептуния-237 с массовой долей плутония 0,13% и урана – 0,04%. Образцы тетрафторида нептуния были получены гидрофторированием двуокиси при 500 °С газообразной смесью 75% HF – 25% O₂ при давлении в системе 101 кПа. Массовая доля нептуния и фтора в первом образце составляла соответст-

венно 77,2 и 24,3%, что близко к теоретическому составу NpF_4 . Удельная поверхность продукта, измеренная методом БЭТ с применением низкотемпературной адсорбции азота, равнялась $3 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{кг}$, а насыпная масса — $3,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Фторированию подвергали навески массой 1 — 3 г. Эксперименты показали, что при взаимодействии тетрафторида нептуния с фтором, три- и пентафторидом брома в температурном интервале 200 — 500 °С наблюдается образование гексафторида. В случае фторидов брома в газовой фазе обнаруживали также бром. Кинетические данные обрабатывали по уравнению уменьшающейся сферы (2.6). Зависимость константы скорости от температуры для фтора и пентафторида брома подчинялась закону Аррениуса. Энергия активации реакции $\text{NpF}_4 - \text{F}_2$ равна 83,7 кДж/моль, а для реакции $\text{NpF}_4 - \text{BrF}_5$ — 109 кДж/моль.

Установлено [113], что:

1) скорости реакций тетрафторида нептуния с изученными фторирующими агентами увеличиваются в ряду

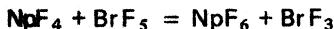


(в скобках указана мольная доля фторирующего агента);

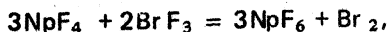
2) скорость фторирования актинидов возрастает в последовательности $\text{UF}_4 > \text{NpF}_4 > \text{PuF}_4$;

3) скорость реакции BrF_5 с UF_4 выше, чем с NpF_4 .

Сравнение скоростей фторирования тетрафторида нептуния три- и пентафторидом брома позволяет сделать вывод о стадии, контролирующей процесс фторирования BrF_5 . Скорость реакции NpF_4 с BrF_3 выше, чем с BrF_5 . Поэтому если механизм реакции NpF_4 с BrF_5 включает, по крайней мере, две последовательных стадии



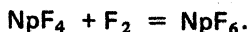
и



то первая из них должна контролировать суммарную скорость процесса. Для выяснения механизма реакции твердые остатки после фторирования анализировали рентгенофазовым методом. Полученные результаты указывали на отсутствие промежуточных соединений, аналогичных U_4F_{17} , U_2F_9 , UF_5 . Никаких других соединений, кроме NpF_4 , обнаружено не было. По данным химического анализа атомное отношение F/Np в остатках равнялось 4 независимо от температуры и доли прореагировавшего вещества.

Механизм фторирования двуокиси нептуния изучен при температуре 310 °С для чистого фтора и при 350 °С для смеси пентафторида брома и азота [113]. Реакцию останавливали после того, как основная часть исходного образца превращалась в продукт зеленого цвета. На основании данных рентгенофазового анализа твердый продукт представлял собой смесь NpO_2 и NpF_4 . Соединения, аналогичного UO_2F_2 , не обнаружили. Авторы делают вывод о том, что механизм фторирования NpO_2 включает стадию образования в качестве промежуточного соединения NpF_4 .

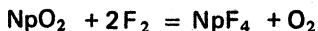
Кинетику и механизм реакции NpF_4 и NpO_2 с фтором изучал также Матчере [77] с использованием термогравиметрического метода. В случае тетрафторида нептуния при введении фтора в термовесы наблюдалось уменьшение исходной массы с образованием NpF_6 по реакции:



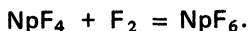
(3.28)

Зависимость степени реагирования от времени в интервале температур 270 — 415°С подчинялась уравнению уменьшающейся сферы. Зависимость K'' от температуры следовала закону Аррениуса. Энергия активации равна примерно 83,7 кДж/моль, что совпадает со значением, найденным Треворроу и др. [133]. Скорость реакции пропорциональна объемной доле фтора. Характер кинетических кривых указывает на то, что реакция (3.28) идет в одну стадию, без образования промежуточных соединений.

Реакция NpO_2 с фтором исследована в температурном интервале 350 — 450°С [77]. В начале фторирования масса образца увеличивалась, а затем уменьшалась. Анализируя полученные результаты, автор делает вывод о том, что реакция $\text{NpO}_2 - \text{F}_2$ идет в две стадии:

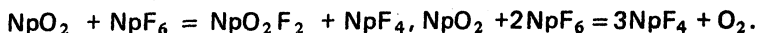


и



Кинетика первой из них определяется диффузионным процессом и может быть представлена уравнением (3.15): $\lg(1 - \alpha) = K\sqrt{t}$. Зависимость константы скорости от температуры подчиняется закону Аррениуса. Вторая стадия реакции описывается уравнением уменьшающейся сферы. Энергия активации имеет то же значение, что и для реакции $\text{NpF}_4 - \text{F}_2$. В течение второй стадии реакции фактов, указывающих на побочную реакцию NpO_2 с NpF_6 , не обнаружили. Анрио и Лер [54] термогравиметрическим методом исследовали взаимодействие NpO_2 , имеющей высокую плотность и средний размер частиц 9 мкм, с фтором. Масса фторированных образцов была около 10 мг. Ход процесса фторирования соответствовал модели уменьшающейся сферы. Влияние температуры и объемной доли фтора на константу скорости показано в табл. 3.17. Энергия активации, рассчитанная по наклону прямой линии на графике Аррениуса, равна 111,4 кДж/моль.

В противоположность предыдущим исследователям [77] Анрио и Лер считают, что на первой стадии образуется не NpF_4 , а NpO_2F_2 , что подтверждено рентгенофазовым анализом. Возникновение NpF_4 более вероятно за счет побочных реакций:



Авторы работы [54] пришли к выводу, что диффузия не является лимитирующей.

Т а б л и ц а 3.17. Влияние температуры и объемной доли фтора на скорость реакции NpO_2 с F_2

Объемная доля фтора, %	Температура, °С	$K'' \cdot 10^4, \text{ мин}^{-1}$
	280	46
	300	93
50	310	141
	330	306
	350	635
10	350	184
	20	"
50	"	635

П р и м е ч а н и е. Линейная скорость потока $0,21 \cdot 10^{-2}$ м/с.

тирующей стадией процесса фторирования NpO_2 . На образцах двуокиси нептуния массой 2,5 и 11 мг получено одинаковое значение константы скорости K'' при 350°C .

Реакция двуокиси нептуния с трифторидом хлора изучена при 200 и 220°C [объемная доля ClF_3 — 30%, линейная скорость газовой смеси (ClF_3 — Ar) — $0,17 \cdot 10^{-2}$ м/с] [54]. В начале фторирования наблюдалось увеличение массы исходных образцов. В дальнейшем процесс возгонки нептуния удовлетворительно описывался уравнением уменьшающейся сферы. Значения константы скорости K'' при 200 и 220°C соответственно равны $66 \cdot 10^{-4}$ и $225 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$. В сопоставимых условиях скорость фторирования NpO_2 до NpF_6 трифторидом хлора оказалась в 50 — 100 раз ниже, чем скорость фторирования UO_2 до UF_6 . Как и в случае двуокиси урана, трифторид хлора обладает высокой собственной реакционной способностью по отношению к двуокиси нептуния, которую нельзя охарактеризовать исходя из парциального давления фтора, находящегося в равновесии с трифторидом хлора. Несмотря на то что при обработке трифторидом хлора объемная доля свободного фтора в 100 раз ниже, чем при фторировании фтором, константа скорости K'' в 100 раз выше.

Реакция двуокиси нептуния с монофторидом хлора при 400°C быстро завершалась образованием нелетучего твердого продукта, состоящего, по-видимому, из NpF_4 , поскольку увеличение начальной массы достигало 16% (теоретически должно быть 16,4%). Скорость возгонки нептуния даже при 460°C слишком мала, чтобы ее можно было измерить. Этот факт позволяет разделять уран и нептуний на стадии фторирования.

Глава 4

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ФТОРИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АКТИНИДОВ. ВОЗМОЖНЫЕ МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ЭТИМИ ПРОЦЕССАМИ

В настоящее время изучены кинетика и механизм реакций фторирования практически всех соединений актиноидов, представляющих интерес для технологии. Некоторые кинетические характеристики реакций соединений актиноидов с фтором и галогенфторидами, рассмотренные в гл. 3, приведены в табл. 4.1. Анализ экспериментальных данных показывает, что взаимодействие соединений актиноидов с фторирующими агентами подчиняется общим закономерностям. Процессы фторирования соединений актиноидов до соответствующих гексафторидов включают следующие последовательные стадии: 1) диффузию фторирующего агента к твердой поверхности; 2) хемосорбцию его на поверхности; 3) химическую реакцию сорбированного газа с твердым; 4) десорбцию газообразного продукта (UF_6 , NpF_6 или PuF_6) с поверхности твердого; 5) отвод газообразного продукта от поверхности твердого в объем газовой фазы. Скорость наиболее медленной стадии будет определять суммарную скорость процесса фторирования. Установлено, что скорость фторирования соединений урана, нептуния и плутония зависит от температуры, расхода и объемной доли фторирующего агента, реакционной поверхности твердого реагента и ее физического состояния, определяемого условиями приготовления исходных образцов, и т.д. Для большинства изученных реакций кинети-

Таблица 4.1. Некоторые кинетические характеристики реакций взаимодействия

Соединение	Способ получения	Удельная поверхность, (м ² /кг) x 10 ⁻³	Фторирующий агент	Условие
				Температура, °C
1. Порошкообразные продукты				
UC	—	—	F ₂	240 — 300
UC ₂	—	—	F ₂	220 — 300
UO ₂	Восстановление UO ₃ водородом при 575°C	—	F ₂	30 — 375
	То же при 900°C	4,4	F ₂	300 — 430
	То же при 1500°C	0,17	F ₂	300 — 430
	Обработка UO ₂ водородом при 1050°C	2,2	F ₂	300 — 500
	Плавление и измельчение UO ₂	—	F ₂	200 — 375
	Измельчение таблеток UO ₂	0,9	F ₂	300 — 400
	То же с добавлением примесей	—	F ₂	240 — 340
	Способ неизвестен	7 ± 0,05	F ₂	400 — 550
	Восстановление UO ₃ водородом при 1300°C	0,84	F ₂	273 — 460
	То же при 750°C	7,8	F ₂	280 — 428
	Плавление UO ₂	—	ClF	330 — 365
	Способ неизвестен	—	ClF ₃	90 — 170
	То же	—	ClF ₃	50 — 300
	Обработка UO ₂ водородом при 1050°C	2,2	BrF ₃	40 — 500
	Восстановление UF ₆ пароводородной смесью	0,46	BrF ₅	220 — 300
	Измельчение таблеток UO ₂	0,04	BrF ₅	300 — 370
	Способ неизвестен	5,5	BrF ₅	170 — 520
U ₃ O ₈	Способ неизвестен	0,14	F ₂	300 — 400
	То же	0,28	F ₂	300 — 400
	"	5,59 ± 0,5	F ₂	400 — 550
	Прокалка диурната аммония при 700°C	1,6	F ₂	350 — 440
	Окисление UO ₂ воздухом при 900°C	—	F ₂	301 — 475
	Окисление таблеток UO ₂	—	ClF ₃	50 — 300
	Прокалка диурната аммония при 750°C	—	BrF ₃	50 — 270
	Окисление таблеток UO ₂ на воздухе при 500°C	0,88	BrF ₃	50 — 270
	Способ неизвестен	0,23	BrF ₃	100 — 400
		0,23	BrF ₅	220 — 360
	Прокалка пероксида урана при 300°C	—	F ₂	320 — 388

соединений урана, нептуния и плутония с фтором и галогенфторидами

эксперимента		Порядок реакции по фторирующему агенту	Энергия активации, кДж/моль	Литература
Парциальное давление фторирующего агента, кПа	Расход газа, л/ч			
4,5 – 18,0	13,7	–	93,8	[59]
5,1 – 15,2	13,8	1,0	81,6	[60]
101	3,9 – 10,2	–	104,7 – 125,6	[105]
11,3 – 45,3	13,7	0,7	138,6	[120]
22,7	13,7	–	123,1	[120]
20,3	16,2	–	108,8	[98]
101	2,7 – 4,2	–	102,7	[106]
4,8	18,0	1,0	117,2	[76]
4,8	18,0	0,69	121,4	[76]
5,1 – 15,2	–	0,8	111,3	[18]
–	10,0	–	98,0	[116]
–	10,0	–	98,0	[116]
26,8	14,3	–	–	[54]
10,1 – 55,7	15,8	0,8	38,1 – 55,7	[54]
10,1 – 101,0	10,0	–	–	[41, 92, 102]
2,0	16,2	–	6,7	[98]
9,9 – 49,2	27,4 – 74,4	0,84	31,4	[64]
24,1	27,4 – 74,4	–	58,6	[64]
11,5	10,0	~ 1,0	34,7 (170 – 280°C) 14,6 (320 – 520°C)	[55]
101	9,0	–	129,8	[70]
101	9,0	–	125,8	[70]
5,1 – 15,2	–	0,9	90,8	[18]
10,7 – 48,0	6,8 – 13,7	0,9	89,2	[57]
–	–	–	98,0	[116]
10,1	36,0 – 60,0	–	6,7 (50 – 200°C)	[102]
0,9 – 3,1	27,0	0,8	3,8 (> 200°C)	[58]
0 – 4,0	5 – 40,0	0,8	4,2 (50 – 200°C)	[100]
100 – 400	2,4 – 5,9	1,35	2,9	[64a]
11,9 – 49,2	27,4 – 74,4	0,9	38,5	[64]
–	–	–	98,0	[116]

Т а б л. 4.1. (продолжение)

Соединение	Способ получения	Удельная поверхность, $(\text{м}^2/\text{кг}) \times 10^{-3}$	Фторирующий агент	Условие
				Температура, °C
UO ₃	Денитрация уранилнитрата при 375 °C	—	F ₂	35 — 375
	Способ неизвестен	6,4 ± 0,5	F ₂	400 — 550
	Прокалка диураната аммония при 350 °C	3,3	F ₂	350 — 440
MgUO ₄	Способ неизвестен	6,3	F ₂	350 — 440
	То же	12,3	F ₂	440 — 540
CaUO ₄	То же	16,1	F ₂	"
α — SrUO ₄	"	9,9	F ₂	"
BaUO ₄	"	10,2	F ₂	400 — 540
UO ₂ F ₂	Гидрофторирование UO ₃ смесью HF — O ₂ при 400 °C	2,2 ± 0,2	F ₂	350 — 550
	Выпаривание раствора UO ₂ F ₂ при 220 °C в вакууме	3,4 ± 0,3	F ₂	350 — 550
CaUO ₄	Гидрофторирование CaUO ₄	—	F ₂	350 — 550
	Способ неизвестен	—	F ₂	200 — 375
UO ₃	Гидрофторирование UO ₃ при 300 °C	—	F ₂	310 — 430
	Способ неизвестен	6,0	ClF ₃	—
Na(UO ₂) ₂ F ₅	То же	12,2	BrF ₅	175 — 300
	Способ неизвестен	4,7 ± 0,3	F ₂	—
Na ₃ UO ₂ F ₅	То же	8,8 ± 0,5	F ₂	—
NaUO ₂ F ₅	"	9,8 ± 0,5	F ₂	—
UF ₄	Восстановление UF ₆ водородом при 300 °C	0,2 ± 0,1	F ₂	200 — 353
	Гидрофторирование UO ₂ смесью HF — H ₂ при 400 °C	0,1	F ₂	160 — 339
UF ₄ · 2H ₂ O	Дегидратация UF ₄ · 2H ₂ O при 270 °C в вакууме	2,02	—	265 — 348
	Гидрофторирование UO ₂ HF при 400 °C	0,93	F ₂	265 — 348
UF ₄	Сублимация UF ₄ в вакууме при 1000 °C	0,021	F ₂	265 — 348
	Способ неизвестен	—	F ₂	—
NiF ₂	То же	0,8	F ₂	140 — 280
	Добавка в качестве катализатора NiF ₂	0,8	F ₂	140 — 280
CuF ₂	То же CuF ₂	0,8	F ₂	140 — 280
	Способ неизвестен	—	ClF ₃	40 — 80
UO ₂	Гидрофторирование двуокиси урана HF	—	ClF ₃	17 — 193
	Способ неизвестен	3,7	ClF ₃	40 — 80

эксперимента		Порядок	Энергия активации,	Литерату-
Парциальное давлени е фторирующего агента, кПа	Расход газа, л/ч	реакции по фторирующему агенту	кДж/моль	ра
101	3 – 5,7	–	58,6	[107]
5,1 – 15,2	–	~ 1	99,2	[18]
22,7	13,7	1,2	–	[57]
10,7 – 48,0	13,7	1,2	92,1	[57]
5,1 – 25,3	120 – 180	1	107,6	
"	"	1,03	111,1	[17]
"	"	1,04	93,7	
5,1 – 25,3	120 – 180	1,03	99,9	
5,1 – 40,5	120 – 180	0,93	93,8	[19]
5,1 – 40,5	120 – 180	1,07	90,0	[19]
1,1 – 40,5	120 – 180	0,97	85,5	[19]
101	2,4 – 6,0	–	81,6	[108]
–	10,0	–	96,3	[116]
–	–	0,83	42,7 ± 2,0	[96]
17,5 – 47,8	68,8	0,71	34,7	[63]
–	–	1,06	87,1	[20]
–	–	1,06	95,4	[20]
–	–	1,08	42,8	[20]
–	10,0	–	78,3	[116]
45,5 – 101,0	10,0	1,0	75,8	[116]
29,3	2,9	–	64,0	[68]
9,3 – 101,0	2,9 – 14,4	~ 1,0	80,0	[68]
29,3	2,9	–	83,3	[68]
101,0	–	–	65,1	[110]
101,0	60 – 120	–	82,5	[15]
1 – 10,1; 101	60 – 120	< 1,0	5,9 – 83,8	[15]
1 – 10,1; 101	60 – 120	< 1,0	10,8 ± 34,3	[15]
6,7 – 67	Циркуляция ClF ₃	Не влияет (13,3 – 67 кПа)	10,9	[48]
5,2 – 9,9	5,9 – 10,3	~ 1,0	23,4 (15 – 58°C) 14,2 (156 – 194°C)	[69]
2,1; 20,0	Статические условия	Слабое влияние	26,4	[80]

Т а б л. 4.1. (продолжение)

Соединение	Способ получения	Удельная поверхность, (м ² /кг) × 10 ⁻³	Фторирующий агент.	Условие
				Температура, °C
	То же	1,0	BrF ₃	Комнатная - 300°C
NpO ₂	"	0,3	BrF ₅	200 - 275
	Способ неизвестен	—	F ₂	350 - 450
	Способ неизвестен	—	F ₂	280 - 350
NpF ₄	—	—	ClF ₃	200; 220
	То же	—	F ₂	270 - 415
	Гидрофторирование NpO ₂ смесью 75% HF - 25% O ₂ при 500°C	0,3	F ₂	250 - 400
	Способ неизвестен	—		
	То же	—	BrF ₃	350
	"	—	BrF ₅	200 - 500
PuO ₂	Способ неизвестен	—	F ₂	200 - 375
PuF ₄	То же	39,9	F ₂	300 - 500
	Прокалка оксалата при 300°C	—	F ₂	245 - 465
	Высокотемпературное гидрофторирование	—	F ₂	200 - 600
	То же	—	F ₂	200 - 600
	Твердый остаток после растворения сплава Pu - U в BrF ₃	—	F ₂	100 - 500
	Термическое разложение PuF ₆ до PuF ₄ при 300°C	—	F ₂	200 - 375
	Гидрофторирование PuO ₂ смесью HF - O ₂ при 350°C	—	F ₂	200 - 600
	Гидрофторирование оксалата Pu (III) смесью HF - O ₂ при 550°C	—	F ₂	200 - 600
	Гидрофторирование оксалата Pu смесью HF - O ₂ при 650°C	—	F ₂	210 - 464
PuF ₄	—	—	ClF ₃	225 - 475
	—	—	ClF ₃	190 - 550
LiPuF ₅	Сорбция PuF ₆ на LiF	—	F ₂	350 - 450
Li ₄ PuF ₈ UO ₂ + 22% PuO ₂	То же	—	F ₂	350 - 450
	Многочратное плавление смеси UO ₂ и PuO ₂	—	F ₂	350 - 450
	То же	—	ClF	350 - 400
	"	—	ClF ₃	102 - 164

эксперимента		Порядок реакции по фторирующему агенту	Энергия активации, кДж/моль	Литература
Парциальное давление фторирующего агента, кПа	Расход газа, л/ч			
0,8 – 6,0	4,8 – 15,0	0,8	4,2 (90 – 190°C)	[100]
18,4 – 49,3	18,9 – 52,5	0,38	70,7	[63]
101,0	—	—	83,7	[77]
10,1 – 50,5	12,0	—	111,4	[54]
30,3	10,1	—	—	[54]
33,3 – 101,0	—	1,0	83,7	[77]
101,0	12,0	—	83,7	[113]
6,1 – 13,1	10,8	—	—	[113]
33,3 – 35,3	10,8	—	109,0	[113]
101,0	3,78 – 6,9	—	—	[109]
20,2 – 60,6	20,0	~ 1,0	42,7	[51]
—	8,0	—	64,9	[116]
101,0	3,2 – 51,0	—	49,0	[109]
101,0	4,2 – 9,5	—	52,3	[109]
101,0	3,1 – 14,8	—	43,5	[109]
101,0	4,2 – 9,5	—	46,0	[109]
101,0	8,0	~ 1,0	43,4 (200 – 370°C) 41,7 (270 – 600°C)	[53]
101,0	8,0	—	41,7 (200 – 370°C) 36,4 (370 – 600°C)	[53]
25,3 – 67,9	8,0	—	64,9	[116]
30,3	10,0	—	85,8 (300 – 475°C)	[93]
30,3	2,46	—	73,3	[94 – 95]
30,3 – 101,0	18,0	1,0	50,2	[112]
30,3 – 101,0	18,0	0,8	41,9	[112]
5,0 – 50,5	10,0	0,6	86,9	[54]
26,8; 50,5	14,3 – 18,1	—	—	[54]
10,1; 30,3	21,0	—	—	[54]

Табл. 4.1. (продолжение)

Соединение	Способ получения	Удельная поверхность, $(\text{м}^2/\text{кг}) \times 10^{-3}$	Фторирующий агент	Условие
				Температура, °C
UF ₄ — PuF ₄	Механическое смешение	—	F ₂	100 — 375
	Гидрирование сплавов U — Pu при 230°C с последующим гидрофторированием при 250°C	—	F ₂	200 — 500
ThO ₂ — UO ₂	Процесс золь-гель	—	F ₂	530; 580
UO ₂	Из'твэлов реактора ВВЭР-1	—	F ₂	200 — 600
	Прессование, спекание при 900°C в атмосфере CO ₂ и при 1400 — 1500°C в вакууме	—	F ₂	300 — 540
	Способ неизвестен	—	ClF ₃	75 — 300
	То же	—	BrF ₃	180 — 540
	"	—	BrF ₃	100 — 250
U ₃ O ₈	"	—	BrF ₅	275 — 450
	Прессование порошка U ₃ O ₈ и спекание при 1200°C на воздухе	—	BrF ₃	100 — 250
	Способ неизвестен	—	F ₂	350 — 550

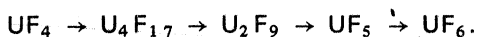
ческие кривые в координатах "степень превращения α — время t " имеют S-образную (сигмоидную) форму, характерную для многих других гетерогенных процессов газ — твердое [1, 3, 9, 26]. В начале реакции наблюдается индукционный период, сопровождающийся увеличением массы фторируемого образца, при этом скорость образования гексафторида (урана, нептуния, плутония) является минимальной. В дальнейшем скорость образования гексафторида резко возрастает, достигает максимума и в конце процесса замедляется. Наличие индукционного периода связывают с превращением исходных продуктов в промежуточные фторсодержащие соединения. Если этого не происходит (например, при фторировании уранилфторида, тетрафторида нептуния и т.д.), то индукционный период отсутствует, и выделение гексафторида начинается сразу же после вступления в контакт твердого реагента с газообразным. Продолжительность индукционного периода уменьшается с ростом температуры и объемной доли фторирующего агента. Характер полученных кинетических кривых можно удовлетворительно объяснить исходя из общей теории гетерогенных реакций газ — твердое [9, 14, 26]. Для осуществления реакции образования того или иного гексафторида необходимо возникновение поверх-

эксперимента		Порядок реакции по фторирующему агенту	Энергия активации, кДж/моль	Литература
Парциальное давление фторирующего агента, кПа	Расход газа, л/ч			
101,0	3 – 6,0	–	–	[110]
97,0 – 98,0	–	–	–	[7]
20,2; 101,0 образцы	–	–	–	[103]
14,2 – 96,0	5,1 – 15,0	1,0	–	[6, 10]
7,0 – 40,4	20,0	–	69,5 (360 – 400°C) 96,3 (460 – 540°C)	[56]
–	–	1,0	4,2 (75 – 165°C)	[41, 95, 102]
101,0	15,0	–	0,84 (180 – 300°C)	[10]
1,4 – 4,4	15,0	1,0	16,3	[61]
101,0	10,2	–	6,2	[10]
1,4 – 4,4	15,0	1,0	4,0	[61]
96,0	6,0	–	35,9	[13]

ности раздела фаз, состоящей из промежуточного соединения (например, в случае окислов урана – уранилфторида, тетрафторида урана – U_4F_{17} , U_2F_9 , UF_5 , двуокиси плутония – тетрафторида и т.д.). Формирование ее происходит в течение индукционного периода, когда атомы фтора диффундируют внутрь твердого реагента, образуя зародыши ядер промежуточного соединения. В связи с этим наблюдаемая скорость фторирования в начале реакции мала. По мере образования новых ядер скорость реакции вследствие увеличения реакционной поверхности растет и достигает максимального значения, когда из-за отсутствия свободной поверхности этот процесс прекращается. Дальнейший ход кинетических кривых обусловлен в основном продвижением поверхности раздела фаз. По мере уменьшения поверхности скорость реакции начинает замедляться, так как между этими величинами существует прямолинейная зависимость. С увеличением температуры и объемной доли фторирующего агента скорость образования промежуточного соединения возрастает, формирование реакционной поверхности завершается уже в начальной стадии реакции и продолжительность индукционного периода сокращается. Кинетика фторирования большинства изученных соединений удовлетворительно описывается

уравнением уменьшающейся сферы (2.6), характеризующим протекание процесса в кинетической области. В этой области скорость реакции не зависит от гидродинамического режима, но зависит от размера частиц фторизируемого образца. Температура реакционной поверхности сильно влияет на скорость реакции, хотя и меньше, чем в чисто кинетической и внутренней переходных областях [14, 40]. Важной особенностью данной области является наличие внутреннего реагирования при формальном описании процесса фторирования уравнением чисто поверхностной реакции (1.13). При наличии внутреннего реагирования видимая энергия активации уменьшается вдвое [14, 40]. Видимый порядок реакции совпадает с истинным при первом порядке реакции. Поэтому значения порядка реакции и энергий активации, приведенные в табл. 4.1, могут отличаться от истинных значений.

Фторирование одних и тех же соединений актинидов фтором или галогенфторидами (ClF , ClF_3 , BrF_3 , BrF_5) протекает по сходному механизму. При фторировании тетрафторида урана образуются промежуточные фториды U_4F_{17} , U_2F_9 и UF_5 , причем прослеживается следующая последовательность превращения UF_4 в UF_6 :

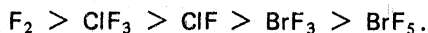


Механизм реакции осложняется взаимодействием UF_4 с UF_6 с получением вышеуказанных промежуточных фторидов, которые являются термически нестойкими и обладают способностью к диспропорционированию. Фторирование окислов урана сопровождается образованием в качестве промежуточного соединения уранилфторида. Однако на примере фторирования двуокиси урана показано [55, 79, 98], что допустимо существование и других оксофторидов с отношением $F^-/\text{UO}_2^{2+} < 2$, причем их появление предшествует образованию уранилфторида. Возможны подобные реакции UO_2 и U_3O_8 с UF_6 с получением промежуточных фторидов урана.

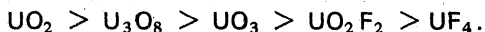
При фторировании карбидов урана (UC , UC_2) в качестве промежуточного соединения присутствует тетрафторид урана. В отличие от двуокиси урана, двуокиси нептуния и плутония фторируются до соответствующих гексафторидов через стадию образования NpF_4 и PuF_4 , но механизм процесса до конца не выяснен. Некоторые авторы допускают возможность получения NpO_2F_2 [54], а также промежуточных фторидов плутония Pu_4F_{17} , Pu_2F_9 и PuF_5 [12, 53, 94], в связи с чем необходимы дополнительные исследования. Наиболее сложный состав газовой фазы получается при взаимодействии окислов урана с фторидами хлора (ClF , ClF_3). При низкой температуре наряду с UF_6 , Cl_2 и O_2 в газовой фазе могут присутствовать окислы и фторокислы хлора, что усложняет проблему дальнейшего обращения с этими продуктами и приводит к повышенному расходу фтора. При увеличении температуры до 150 – 300°C вероятность образования этих соединений уменьшается. При взаимодействии соединений актинидов с трифторидом хлора одним из газообразных продуктов реакции является монофторид хлора, который обладает меньшей реакционной способностью, чем ClF_3 . Поэтому накопление ClF в газовой фазе приводит к уменьшению скорости реакции. Аналогичное влияние оказывает элементарный хлор. Большинство изученных реакций имеют видимый порядок по газообразному реагенту около единицы. Аномальное отклонение отмечено только при фторировании тетрафторида урана пентафторидом брома, где порядок реакции равен 0,38 [63].

Реакции фторирования урана и его соединений являются сильноэкзотермическими. Тепловой эффект реакций фторирования $\Delta H_{f_{298}}^0$ для

одинаковых соединений урана снижается в ряду



Тепловой эффект реакций фторирования соединений урана одним и тем же фторирующим агентом уменьшается в последовательности



Наибольшее количество тепла выделяется при использовании элементарного фтора. Высокое тепловыделение реакций приводит к сильному разогреву фторируемых образцов, вследствие чего трудно сохранить начальные условия экспериментов и получить достоверные результаты исследований. Для снижения теплового эффекта реакций использовались фторирующие агенты, разбавленные инертными газами. Однако даже при сильном их разбавлении изотермичность процесса не всегда обеспечивалась. В этом смысле заслуживает внимания использованная в работах [45, 114, 117, 118] техника выполнения экспериментов по фторированию в кипящем слое.

В отличие от фтора галогенфториды обладают способностью превращать соединения урана в гексафторид при более низкой температуре. Реакции фторирования соединений урана фтором начинаются при температуре 200 – 300 °С, тогда как аналогичные реакции с галогенфторидами (ClF_3 , BrF_3) имеют место практически уже при комнатной температуре. Температуру начала фторирования двуокиси урана можно снизить до 200 °С, если ввести во фтор небольшое количество брома (около 6% частичного давления фтора) [101]. Галогенфториды принадлежат к селективным фторирующим агентам. Способностью к возгонке плутония в виде гексафторида обладает только трифторид хлора. ClF , BrF_3 и BrF_5 превращают соединения плутония в нелетучий тетрафторид, что позволяет селективно отгонять уран при совместном фторировании уран-плутониевых соединений (например, $UO_2 - PuO_2$). По сравнению с фтором экзотермичность реакции галогенфторидов меньше. В то же время при использовании галогенфторидов возникают трудности с отделением гексафторида урана от других газообразных продуктов реакции, более высокой их коррозионной способности по отношению к конструкционным материалам. Кроме того, для их синтеза необходима специальная аппаратура.

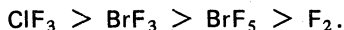
На основании опубликованных данных можно высказать предварительные соображения о реакционной способности различных фторирующих агентов по отношению к соединениям актинидов. Галогенфториды по реакционной способности обычно располагают [11, 33] таким образом:



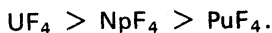
В отношении урановых соединений установлены следующие закономерности:

- 1) трифторид брома является более сильным фторирующим агентом, чем пентафторид брома;
- 2) фториды брома по реакционной способности стоят выше фтора;
- 3) монофторид хлора по реакционной способности занимает промежуточное положение между трифторидом хлора и фтором.

Анализ экспериментальных результатов по кинетике фторирования урановых соединений указывает на то, что по фторирующей способности фтор и галогенфториды можно разместить в такой последовательности:



Ввиду недостаточного числа опытных данных положение монофторида хлора в этом ряду не совсем ясно. Хотя если судить по кинетике фторирования двуокиси урана, то он должен стоять перед фтором. Следует отметить, что, в отличие от галогенфторидов, константы скорости реакций фторирования урановых соединений фтором сильно зависят от температуры. Поэтому при высокотемпературном фторировании скорости реакций с фтором становятся сопоставимыми со скоростями реакций с участием галогенфторидов, а в некоторых случаях даже могут быть выше. Эффект от применения галогенфторидов достигается при низкотемпературном фторировании. Применительно к фторированию соединений нептуния и плутония показано, что в сопоставимых условиях скорость процесса с использованием трифторида хлора выше, чем с фтором. Фториды брома с соединениями плутония образуют нелетучий тетрафторид, а с соединениями нептуния дают соответствующий гексафторид. Скорость фторирования соединений нептуния трифторидом брома выше, чем пентафторидом. Для сравнения реакционной способности фторидов хлора и брома необходимые данные отсутствуют. Скорости фторирования тетрафторидов актинидов уменьшаются от урана к плутонию:



Изучение кинетики фторирования соединений актинидов позволило, хотя и не в полной мере, выявить ряд закономерностей протекания этих реакций. Несмотря на отсутствие сведений о характере областей гетерогенного реагирования, в условиях которых выполнены некоторые исследования, получены кинетические уравнения, удовлетворительно описывающие процесс фторирования большинства вышеперечисленных соединений. Найдены числовые значения энергии активации, порядка реакций и других постоянных, необходимые для расчета технологической аппаратуры.

Благодаря проведенным физико-химическим исследованиям установлен механизм большинства реакций фторирования, используемых в технологии переработки ядерного топлива.

Выполненные исследования позволили решить несколько практических задач по определению оптимальных условий ведения процессов, а именно зависимости интенсивности реагирования и степени выхода продуктов от температуры, величины мольной доли фторирующего агента, размера частиц, их формы и пористости. Знание этих параметров необходимо для правильной организации рациональных режимов ведения процессов при различных способах их организации.

Согласно основному положению диффузионно-кинетической теории гетерогенного реагирования, реакции типа твердое + газ \rightarrow газ могут протекать лишь при условии, когда непрерывно осуществляется молекулярная или конвективная диффузия реагирующего газа к поверхности раздела фаз. Не менее важное значение имеет и такой фактор массопереноса, как своевременный отвод образующихся газообразных продуктов реакции, а в случае экзотермических процессов — отвод тепла.

Известно, что промышленные способы получения летучих фторидов актинидов, например гексафторида урана, основаны на использовании процессов, протекающих при довольно высоких температурах [28, 35, 37]. Так, фторирование тетрафторида урана в вибрлотковых реакторах и в реакторах кипящего слоя осуществляется при температуре 480 — 510°С, а в реакторах пламенного типа — при 1000°С. В этих условиях скорость собственно химической реакции настолько велика, что ее под-

держание целиком зависит от интенсивности подвода фторирующего агента к реагирующей поверхности частичек тетрафторида урана.

По мнению авторов работы [28а], процесс фторирования в этих условиях протекает во внешнедиффузионной области гетерогенного реагирования.

Принимая во внимание то обстоятельство, что фторирование частичек тетрафторида урана сопровождается уменьшением их размера в результате образования и удаления летучего продукта реакции — гексафторида урана, можно ожидать, что по мере протекания реакции возможен ее переход из внешнедиффузионной области во внутреннедиффузионную и далее в кинетическую область.

Известно, что скорость процессов, протекающих во внешнедиффузионной или внутреннедиффузионной области, слабо зависит от температуры. Ее повышение способствует удержанию процесса во внешнедиффузионной области, а снижение переводит реагирование в кинетическую область.

Увеличение линейной скорости подачи фторирующего агента или степени турбулизации потока реагентов приводит к снижению толщины диффузионного пограничного слоя, повышает скорость массопереноса и способствует увеличению скорости реакции. В результате реакция выходит из внешнедиффузионной области.

Реагирование в диффузионной области затрагивает в основном контурную поверхность частичек. Уменьшение их размера способствует увеличению доли работающей поверхности и в конечном итоге приводит к увеличению скорости фторирования.

Влияние перечисленных факторов на скорость фторирования, как уже отмечалось, относится к реакциям, протекающим в диффузионной области, т.е. при организации процесса фторирования в пламенных реакторах. Здесь, благодаря интенсивному массо- и теплообмену, возникают устойчивые температурные режимы, отличающиеся автотермичностью процесса.

В условиях, когда процесс фторирования протекает при относительно низких температурах, например в вибрлотковых реакторах или в реакторах кипящего слоя, на увеличение скорости фторирования большое влияние оказывают степень пористости фторируемых частичек и их размер. Протекание реакции в таких условиях может охватывать как переходную, так и кинетическую области гетерогенного реагирования, что связано с участием в процессе значительного по толщине слоя фторируемого материала. Из-за плохой теплопроводности порошкообразных частичек тетрафторида урана и накопления в слое легкоплавких промежуточных фторидов урана возможны местные перегревы и оплавление фторируемой массы. Поэтому на практике процесс в вибрлотковых реакторах ведут при толщине слоя не более 3 мм и постоянном его встряхивании, что способствует обновлению поверхности, контактирующей с фтором, и интенсифицирует отвод образующегося гексафторида из внутренних слоев [28].

С этой точки зрения заслуживает внимания применение в некоторых случаях для фторирования соединений актинидов реакторов с кипящим слоем инертных твердых частиц [28]. В данных аппаратах, как и в пламенных реакторах, достигается хороший контакт твердого с газом, что позволяет интенсифицировать процесс фторирования. В аппаратах с кипящим слоем можно вести процесс в условиях строгого контроля заданной температуры, что дает возможность избежать спекания слоя частиц. Последнее обстоятельство особенно важно при переработке облученного топлива, обладающего высоким собственным тепловыделением за счет радиоактивного распада [41, 50, 102].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барре П. Кинетика гетерогенных реакций: Пер. с франц./ Под ред. В.В. Болдырева, М.: Мир, 1976.
2. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Изд. 5-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1968.
3. Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск, Изд-во Томск. у-та, 1958.
4. Болдырев В.В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Томск, Изд-во Томск. у-та, 1958.
5. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. М.: Атомиздат, 1968.
6. Галкин Н.П., Верятин У.Д., Зуев В.А. Исследование процесса получения гексафторидов урана и плутония из окислов применительно к регенерации облученного топлива газотрифторидным методом. — Радиохимия, 1980, № 5, с. 750.
7. Галкин Н.П., Шишков Ю.Д., Ломов В.И. Изучение поведения плутония в процессе фторирования тетрафторида урана, содержащего различные количества плутония. Материалы симпозиума СЭВ. Карловы Вары, 1968. Центр. ин-т информации Чехословацкой комиссии по атомной энергии, Прага, 1968, с. 411.
8. Горение углерода/Под ред. А.С. Предводителева, М.: Изд-во АН СССР, 1949.
9. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций: Пер. с франц./ Под ред. В.В. Болдырева. М.: Мир, 1972.
10. Исследования фторидного метода регенерации облученного окисного ядерного горючего. — В кн.: Исследования в области переработки облученного топлива. Материалы симпозиума СЭВ. Т. I. Марианске Лазне, 1971, с. 272. Авт.: У.Д. Верятин, Н.П. Галкин, В.А. Зуев и др.
11. Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение: Пер. с англ./ Под ред. акад. А.В. Фокина. М.: Мир, 1982.
12. Зуев В.А., Ломов В.И. Гексафторид плутония М.: Атомиздат, 1975.
13. Зуев В.А., Радин В. И., Шишков Ю.Д. Кинетика фторирования спеченной таблетированной двуокиси плутония фтором. — Радиохимия, 1978, т. 20, № 5, с. 670.
14. Канторович Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
15. Каталитическое фторирование тетрафторида урана и уранилфторида. — Атомная энергия, 1980, т. 49, вып. 3, с. 169. / Г.А. Ягодин, Э.Г. Раков, В.И. Гончаров и др.
16. Кац Д., Рабинович Е. Химия урана: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
17. Кинетика фторирования моноуранатов щелочноземельных металлов. — Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1973, вып. 75, с. 45. / В.П. Селезнев, З.В. Мухаметшина, Б.Н. Сударииков, Б.В. Громов.
18. Кинетика фторирования окислов урана элементарным фтором до гексафторида. — Там же, 1975, вып. 85, с. 52. / Н.А. Науменко, В.П. Селезнев, Б.Н. Сударииков, Ю.С. Субботин.
19. Кинетика фторирования уранилфторида. — Там же, 1973, вып. 75, с. 42. / З.В. Мухаметшина, В.Н. Селезнев, Б.Н. Сударииков, Б.В. Громов.
20. Кинетика фторирования фтороуранилатов натрия. — Там же, 1977, вып. 97, с. 48. / В.П. Селезнев, С.В. Чижевский, И.А. Костин и др.
21. Киперман С.А. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964.
22. Николаев Н.С., Шишков Ю.Д. Реакция фторирования тетрафторида урана трифторидом хлора. — Докл. АН СССР, 1962, т. 143, № 1, с. 130.
23. Николаев Н.С., Шишков Ю.Д. Фторирование сульфата уранила трифторидом хлора. — Атомная энергия, 1963, т. 15, вып. 1, с. 81.
24. Павлюченко М.М., Продан Е.А. Гетерогенные химические реакции. Минск: Наука и техника, 1965.
25. Производство тетрафторида и гексафторида урана. — Атомная техника за рубежом, 1977, № 2, с. 9 / Ю.В. Смирнов, З.И. Ефимов, Д.И. Скороваров и др.
26. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и микрокинетика. М.: Наука, 1980.
27. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956.

28. **Смайли С.** Аппаратурное оформление гетерогенных процессов в технологии урана: Пер. с англ / Под ред. Н.Г. Рябцева, М.: Атомиздат, 1963.
- 28.а. **Судариков Б.Н., Раков Э.Г.** Процессы и аппараты урановых производств. М.: Машиностроение, 1969.
29. **Соединения благородных газов:** Пер. с англ / Под ред. М.Ф. Пушленкова. М.: Атомиздат, 1965.
30. **Термодинамические свойства неорганических веществ.** Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
31. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ.** Справочное изд. в 4-х т. Т.1, кн. 2. М.: Наука, 1978./Л.В. Гурвич, И.В. Вейнц, В.А. Медведев и др.
32. **Успехи химии фтора.** Т. 1—2: Пер. с англ / Под ред. А.П. Сергеева, М. — Л.: Химия, 1964;
- 32.а. **Масгрейв У.** Фториды галогенов, их получение и применение в органической химии, с. 44;
- 32.б. **Ходж П.** Фториды актинидов, с. 131.
33. **Фиалков Я.А.** Межгаллоидные соединения. Киев: Изд-во АН УССР, 1958.
34. **Франк-Каменецкий Д.А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е доп. и перераб. изд. М.: Наука, 1967.
35. **Харрингтон Ч., Рюэле А.** Технология производства урана: Пер. с англ. А.С. Займовского и Г.Д. Зверева. М.: Госатомиздат, 1961.
36. **Химия галогенных соединений фтора.** М.: Наука, 1968./Н.С. Николаев, В.Ф. Суховерхов, Ю.Д. Шишков, А.И. Аленикова.
37. **Химия и технология фтористых соединений урана** / Под ред. Н.П. Галкина. М.: Госатомиздат, 1961 / Н.П. Галкин, А.А. Майоров, Н.С. Николаев, У.Д. Верятин, Ю.Д. Шишков, Б.Н. Судариков, А.Б. Крутиков.
38. **Химия фтористых соединений актинидов.** М.: Изд-во АН СССР, 1963 / И.В. Танаев, Н.С. Николаев, Ю.А. Лукьянычев, И.Ф. Аленикова.
39. **Хитрин Л.Н.** Физика горения и взрыва. М.: Изд-во МГУ, 1957.
40. **Чуханов З.Ф.** Процесс газификации кокса и проблема подземной газификации топлив. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
41. **Шметс Ж.Ж.** Переработка топлива быстрых реакторов-размножителей с помощью дистилляции фторидов. — В кн.: Переработка топлива энергетических реакторов: Пер. с англ / Под ред. В.Б. Шевченко. М.: Атомиздат, 1972, с. 208.
42. **Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.** Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962.
43. **Янг Д.** Кинетика разложения твердых веществ: Пер. с англ. М.: Мир, 1969.
44. **Agron P.** The thermodynamics of intermediate fluorides from measurements of the disproportionation pressures. Atomic Energy Commission. Report AECD-1878, 1948.
45. **Anastasia L.J., Alfredson P.G., Steindler M.J.** Reaction model for the fluorination of uranium and plutonium compounds in fluidized-bed reactors. — Ind. Engng Chem. Process Des. Develop., 1971, v. 10, N 2, p. 150.
46. **Berard P.** Manipulation de l'hexafluorure de plutonium. — Rapport CEA-2123, 1962.
47. **Coenen F.** Thermodynamic consideration relative to fluoride volatility processing of nuclear fuels. The separation of uranium from plutonium by selective fluorination of uranium to the volatility hexafluoride. — Belgian Report BLG-429, 1968.
48. **Davis W., Jarry R.L.** Reactions of gaseous chlorine trifluoride with uranium tetrafluoride. — USAEC Report K-849, 1953.
49. **Ellis J.F., Forrest C.W.** Some studies in the inorganic chemistry of reaction between uranyl fluoride and chlorine trifluoride. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 16, 1/2, p. 150.
50. **Fluid-bed fluoride volatility processing of spent reactor fuel materials.** — In: Progress in Nuclear Energy. Ser. III. Process Chemistry, v. 4, Lond: Pergamon Press, 1970, p. 347 / J.J. Barghuser, A.A. Jonke, N.H. Levitz et al.
51. **Fluorination of plutonium dioxide by fluorine.** — J. Nucl. Sci. Technol., 1974, v. 11, N 9, p. 403 / M. Iwasaki, N. Ishikawa, A. Takahashi, T. Sakurai.
52. **Florin A.E., Tannenbaum I.R., Lemons J.E.** Preparation of plutonium hexafluoride and identification of plutonium (VI) oxyfluoride. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, v. 2, N 5—6, p. 368.

53. **Gendre R.A.** A préparation de l'hexafluorure de plutonium.—Rapport GEA-2161, 1962.
54. **Henrion P.N., Leurs A.** Kinetics of the reaction of UO_2 , NpO_2 and $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ with fluorine and its chlorine derivatives. — J. Nucl. Mater., 1971, v. 41, N 1, p. 1.
55. **Indrissi R.** Contribution a l'étude d'interface réactionnelle en cinétique hétérogène fluorination de monocristaux de UO_2 . — Rapport CEA-R-4200, 1971.
56. **Iwasaki M.** Kinetic of the fluorination of uranium dioxide pellets by fluorine. — J. Nucl. Mater., 1968, v. 38, N 25, p. 216.
57. **Iwasaki M.** Kinetic studies of fluorination of uranium oxides by fluorine. I. The fluorination of U_3O_8 and UO_3 . — J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, v. 26, N 11, p. 1853.
58. **Iwasaki M., Sakurai T.** Fluorination of uranium compounds by bromine trifluoride vapor. I. Fluorination of U_3O_8 . — J. Nucl. Sci. Technol., 1965, v. 2, N 6, p. 225.
59. **Iwasaki M., Sakurai T.** Kinetic studies of fluorination of uranium carbides by fluorine. I. The fluorination of uranium monocarbide. — J. Nucl. Sci. Technol., 1965, v. 2, N 11, p. 432.
60. **Iwasaki M., Sakurai T.** Kinetic studies of fluorination of uranium, carbides by fluorine. II. Fluorination of uranium, dicarbide. — Ibid., 1967, v. 4, N 5, p. 249.
61. **Iwasaki M., Sakurai T.** Fluorination of UO_2 and U_3O_8 by gaseous bromine trifluoride. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, N 7, p. 2189.
62. **Jarry R.L., Davis W.Jr.** Conversion of uranium compounds to uranium hexafluoride by means of chlorine trifluoride. Part III. Fluorination of the uranium oxides at 60, 100 and 140°C. — USAEC Report K-847, 1951.
63. **Jarry R.L., Steindler M.J.** Reaction of gaseous bromine pentafluoride with uranium compounds I. The kinetics of the reactions with UF_4 and UO_2F_2 . — J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, N 7, p. 1591.
64. **Jarry R.L., Steindler M.J.** Reaction of gaseous bromine pentafluoride with uranium compounds. III. The kinetics of the reactions with U_3O_8 , UO_2 and UO_3 . — J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, v. 30, N 1, p. 127.
- 64a. **Jarry R.L., Steindler M.J.** Reaction of gaseous bromine trifluoride with U_3O_8 . — J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, v. 31, N 6, p. 1847.
65. **Jonke A.A.** Reprocessing of nuclear reactor fuels by process based on volatilisation, fractional distillation and selective adsorption. — Atomic Energy Rev., 1965, v. 3, N 1, p. 3.
66. **Kinetic study of the reaction of powered U_3O_8 with chlorine trifluoride gas.** — In: USAEC Report EURAEC-1636, 1965, p. 20.
67. **Labaton V.Y.** Formation and disproportionation of intermediate uranium fluorides (with an appendix on rates of fluorination). — Industrial Group Report IGR-R/CA-193, 1956.
68. **Labaton V.Y., Johnson K.D.B.** The fluorides of uranium. III. Kinetic studies of the fluorination of uranium tetrafluoride by fluorine. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 10, N 1/2, p. 74.
69. **Labaton V.Y.** The fluorides of uranium. IV. Kinetic studies the fluorination of uranium tetrafluoride by chlorine trifluoride. — Ibid., p. 86.
70. **Laboratory investigations in support of fluid bed fluoride volatility processes.** Part IV. The fluid bed fluorination of U_3O_8 . — USAEC Report ANL-6763, 1963 / R.L. Jarry, A.V. Hariharam, G. Manevy e.a.
71. **Ibid.** Part I. The fluorination of uranium dioxide plutonium dioxide solid solutions. — USAEC ANL-6742, 1963. / R.L. Jarry, L.J. Anastasia, J. Fisher e.a.
72. **Low temperature fluorination of uranium oxides in 3-inch diameter fluid bed.** — J. Atomic Energy Soc. Japan, 1979, v. 21, N 4, p. 347 / M. Maeda, H. Kagami, R. Miyajima, E. Yagi.
73. **Luce M., Hartmanshenn O.** Reaction du trifluorure de chlore sur le fluorure d'uranyle. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, N 11, p. 2823.
74. **Luce M., Benoit R., Hartmanshenn O.** Reactions UF_4-ClF , UF_4-ClF_4 , UF_5-ClF , UF_5-ClF_3 . — Rapport CEA-R-3558, 1968.
75. **Machiels A.J., Olander D.R.** Molecular beam study of the kinetics of fluorine-uranium dioxide reaction. — High Temperature Sci., 1977, v. 3, N 1, p. 3.
76. **Maeda M., Yagi E.** Catalytic effect of fission products on the low temperature fluorination of uranium oxide with elemental fluorine. — Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1978, v. 14, p. 341.

77. **Matcheret G.** Etude cinétique des réactions du fluor sur le tétrafluorure et sur le bioxyde de neptunium. — *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1969, v. 2, N 5, p. 249.
78. **Mecham W.J., Gabor J.D., Jonke A.A.** Pilot plant studies of a direct fluorination process applied to uranium dioxide reactor fuels. — *Chem. Engng Progr. Symp. Ser.*, 1964, v. 60, N 47, p. 76.
79. **Mise en évidence de nouvelles phases intermédiaires dans la fluoration in situ dans un diffluorure à la électrons rapides.** — *Compt. rend.*, 1970, v. 270, Ser. C, N 9, p. 765. / **R. Idrissi, T. Kikindai, B. Auguin, D. Vigner.**
80. **Nguyen-Nghi H.** Caractères cinétique de la réaction du trifluorure de chlore avec le tétrafluorure d'uranium. — *Compt. rend.*, 1963, v. 256, N 16, p. 3465.
81. **Otey M.G., Le Doux R.A.** $U_3O_5O_8$ — A new compound in the U—O—F system. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, v. 29, N 9, p. 2249.
82. **Plutonium hexafluoride.** — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, v. 2, N 5—6, p. 258 / **C.J. Mandberg, H.K. Rae, R. Hurst e.a.**
83. **Power Reactor Technology and Reactor Fuel Processing**, 1956, v. 10, N 2, p. 161.
84. **Rampy G.A.** The reaction of uranium dioxide with uranium hexafluoride. — *USAEC Report GAT-265*, 1959.
85. **Rampy G.A.** Fluorination of recovery oxide. — *USAEC Report GAT-L-366*, 1957; *NSA*, 1957, v. 11, N 7, p. 9267.
86. **Reactions $UF_4 + ClO_2F$ and $UF_5 + ClO_2F$.** — *Report CEA-R-3963*, 1970 / **R. Benoit, G. Besnard, O. Hartmanshenn e.a.**
87. **Reactor Fuel Processing**, 1965, v. 8, N 1, p. 26.
88. *Ibid.*, 1964, v. 7, N 4, p. 247.
89. **Reactor and Fuel-Processing Technology**, 1967, v. 10, N 4, p. 309.
90. *Ibid.*, 1968, v. 11, N 4, p. 216.
91. **Regeneration of ceramic fuels.** Final Report N3, 1964 (CEN, Mol, Belgium). *USAEC Report EURAEC-1479*.
92. **Reprocessing of irradiated fuels by volatilization.** Regeneration of ceramic fuels. — *Final Report*, 1967 (CEN, Mol, Belgium). *USAEC Report ANL-trans-590 (EURAEC-1694)*, 1968.
93. **Reprocessing of irradiated fuels.** — *Quarterly Report N 27*, 1967 (CEN, Mol, Belgium). *USAEC Report EURAEC-1920*, 1967.
94. **Reprocessing of irradiated fuels.** — *Quarterly Report N 25*, 1966 (CEN, Mol, Belgium). *USAEC Report EURAEC-1785*, 1967.
95. **Retraitement par fluorination de combustibles à base de bioxydes mixtes.** — In: *Plutonium Reactor Fuel*, Vienna, 1967, p. 505 / **J. Schmets, G. Camozzo, R. Heremans, G. Pierini.**
96. **Rosamassler W.R.** — *USAEC Report KY-L-362*, part 3, 1964; *Reactor Fuel Processing*, 1965, v. 8, N 3.
97. **Rude H., Benoit R., Hertmanshenn O.** Etude de fluoration ménagée sur les fluorures intermédiaires d'uranium. — *Rapport CEA-R-4205*, 4971.
98. **Sakurai T.** Comparison of the fluorinations of uranium dioxide by bromine trifluoride and elemental fluorine. — *J. Phys. Chem.*, 1974, N 12, p. 1140.
99. **Sakurai T.** On the rate controlling step of UF_4 — BrF_3 and U_3O_8 — BrF_3 reaction. — *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1970, v. 7, N 4, p. 176.
100. **Sakurai T., Iwasaki M.** Kinetics and mechanism of the reaction between bromine trifluoride vapor and uranium tetrafluoride. — *J. Phys. Chem.*, 1968, v. 72, p. 1436.
101. **Sakurai T., Takahashi A.** Fluorination of uranium dioxide by bromine — fluorine system. — *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1975, v. 12, N 5, p. 308.
102. **Schmets J.J.** Reprocessing of spent nuclear fuels by fluoride volatility process. — *Aromatic Energy Rev.*, 1970, v. 8, N 1, p. 3.
103. **Shimada S., Okumura I., Higashi K.** Experimental study on fluoride volatility process for thorium fuels. — *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1973, v. 10, N 11, p. 689.
104. **Shrewsbury R.C., Williamson E.L.** Chemistry of the chlorine trifluoride-uranium fluoride reaction. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, v. 28, N 11, p. 2535.
105. **Steindler M.J., Steidl D.V.** The fluorination of uranium dioxide. — In: *USAEC Report ANL-5924*, 1958, p. 28.
106. **Steindler M.J., Steidl D.V.** The fluorination of uranium dioxide. — In: *USAEC Report ANL-6029*, 1959, p. 73.

107. **Steindler M.J., Steidl D.V.** Fluorination rate of uranium trioxide. — In: USAEC Report ANL-5959, 1959, p. 23.
108. **Steindler M.J., Steidl D.V.** Fluorination rate of uranyl fluoride. — In: USAEC Report ANL-5959, 1959, p. 21.
109. **Steindler M.J., Steidl D.V., Steunenberg R.K.** The fluorination of plutonium tetrafluoride and plutonium dioxide. — Nucl. Sci. and Engng, 1959, v. 6, N 4, p. 333.
110. **Steindler M.J., Steidl D.V.** Fluorination of plutonium tetrafluoride-uranium tetrafluoride mixtures. — In: USAEC Report ANL-5924, 1958, p. 25.
111. **Sur les produits provenant de la réaction de l'hexafluorure d'uranium gazeux sur tétrafluorure d'uranium solide.** — Bull. Soc. Chim. France, 1963, N 1, p. 72 / H. Nguyen-Nghi, P. Plurien, Baggioni-Escoubes, C. Eyraud.
112. **Trevorrow L.E., Riha J.G., Steindler M.J.** The formation and fluorination of lithium fluoro-plutonate (IV) compounds. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, N 9, p. 2875.
113. **Trevorrow L.E., Gerding T.J., Steindler M.J.** The fluorination of neptunium (IV) fluoride and neptunium (IV) oxide. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, v. 30, p. 2671.
114. **Uranium recovery from unirradiated reactor fuel elements. Volatile separation in inert fluidized beds.** — Ind. Engng Chem. Process Design and Develop., 1963, v. 2, N 2, p. 127./J.J. Reilly, W.H. Regan, E. Wirsing, L.P. Hatch.
115. **Vandenbussche G., Kikindai T.** Cinétique de fluoration de quelques composés de l'uranium. — Compt. rend., 1963, v. 256, N 22, p. 4657.
116. **Vandenbussche G.** Etude cinétique de la fluoration par le fluor de quelques composés de l'uranium et du plutonium. — Rapport CEA-R-2859, 1964.
117. **Vandersteene J., Heremans R.** Fluorination of PuF_4 by fluorine in a small scale fluidized bed. — Paper presented at the 4 European Symposium on Fluorine Chemistry. Ljubljana (Yugoslavia), 28 Aug. — 1 Sept., 1972.
118. **Vandersteene J., Heremans R.** On fluorination of UO_2 and $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ by fluorine in a small scale fluidized bed. — Paper presented at the International Symposium on Fluorine Chemistry. Durnham (G.B.), 18–23 July 1971.
119. **Yahata T., Iwasaki M.** Fluorination of uranium metal by fluorine gas. — J. Nucl. Sci. Technol., 1972, v. 9, N 6, p. 353.
120. **Yahata T., Iwasaki M.** Kinetic studies of the fluorination of uranium oxides by fluorine. II. The fluorination of UO_2 . — J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, v. 26, N 11, p. 1863.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Г л а в а 1. Общие кинетические закономерности гетерогенных реакций газ– твердое	5
1.1. Основные положения диффузионно-кинетической теории гетерогенного реагирования	5
1.2. Способы математического описания процессов гетерогенного реагирования различных кинетических типов.	12
Г л а в а 2. Методы исследования кинетики гетерогенных реакций газ – твердое	20
2.1. Общая характеристика методов исследования гетерогенных реакций . .	20
2.2. Способы обеспечения контролируемых условий протекания процесса	29
2.3. Методика обработки экспериментальных результатов.	35
2.4. Фтор и галогенфториды как фторирующие агенты	47
Г л а в а 3. Кинетика и механизм процессов фторирования соединений урана, плутония и нептуния	48
3.1. Кинетика и механизм фторирования соединений урана и плутония фтором	48
3.2. Кинетика и механизм фторирования соединений урана и плутония галогенфторидами	81
3.3. Кинетика и механизм фторирования соединений нептуния фтором и галогенфторидами	106
Г л а в а 4. Общие закономерности кинетики и механизма реакций фторирования соединений актинидов. Возможные методы управления этими процессами	109
Список литературы	122

**Валерий Иванович Щербаков
Владислав Алексеевич Зуев
Анатолий Викторович Парфенов**

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФТОРИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА,
ПЛУТОНИЯ И НЕПТУНИЯ ФТОРОМ И ГАЛОГЕНФТОРИДАМИ**

**Редактор В.К. Мелешко
Художественный редактор А.Т. Кирьянов
Технический редактор О.С. Быкова
Корректор С.В. Малышева
Оператор С.В. Быкова
ИБ 1157**

**Набор выполнен в Энергоатомиздате на Композере ИБМ-82. Подписано в печать
31.01.85. Т-00037. Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная №2. Печать офсетная. Усл. печ.
л. 8,0. Усл.кр.-отт. 8,25. Уч.-изд.л. 10,38. Тираж 492 экз. Заказ 298 Цена 1 р. 20 к.
Энергоатомиздат, 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10
Московская типография №9 Союзполиграфпрома при Государственном комитете
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
109033, Москва, Ж-33, Волочаевская ул., 40**