

5. Синева Н.М., Батунов В.В. Основы технологии и экономики ядерного топлива. М.: Энергоатомиздат, 1984.

деструктивного анализа. — Радиохимия, 2008, т. 50, № 4, с. 361—370.

Поступила в Редакцию 2.11.09

6. Макарова Т.П., Бибичев Б.А., Домкин В.Д. Исследование нуклидного состава отработавшего топлива реакторов ВВЭР-440, ВВЭР-1000 и РБМК-1000 методами

УДК 621.039 + 546.791.6

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСИ ФТОРУГЛЕРОДОВ В СИСТЕМЕ КОНДЕНСИРОВАННАЯ ФАЗА — ПАР НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА В РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ И В ПРОЦЕССЕ ИСПАРЕНИЯ

Соловьев Г.С., Сапрыгин А.В., Голик В.М., Елистратов О.В., Казанцев М.В.

(ОАО «Уральский электрохимический комбинат», г. Новоуральск, Свердловская обл.),

Селезнев В.Д. (Уральский гос. техн. ун-т — УПИ, г. Екатеринбург)

Фторуглероды — соединения со структурной формулой C_nF_m и молекулярной массой от 700 до 1000 а.е.м., существенно превышающей молекулярную массу гексафторида урана. Интерес к изучению двухфазных систем гексафторида урана с фторуглеродами обусловлен, с одной стороны, отбором небольших представительных проб из заполненных транспортных контейнеров и технологических емкостей в целях определения содержания фторуглеродов в гексафториде урана. С другой, желанием обеспечивать равномерное поступление примесей в газовой фазе при испарении гексафторида урана из контейнеров и емкостей в технологические системы заводов по разделению изотопов урана. Эти требования и предопределили задачи настоящего исследования.

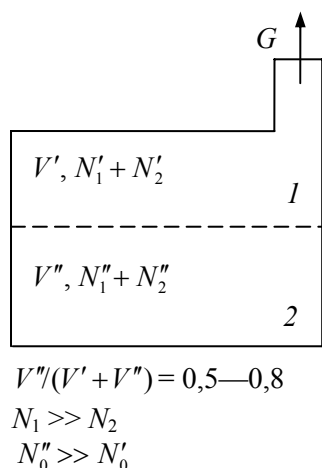
Двухфазные системы были изучены на калибровочных смесях гексафторида урана с фторуглеродами, приготовленных массовым и объемным способами. Аттестация смесей после приготовления осуществлялась разработанными в Центральной заводской лаборатории УЭХК методами анализа: термической деструкции фторуглеродов до тетрафторметана [1], масс-спектрометрическим методом с хемосорбцией гексафторида урана на фтористом натрии [2] и хромато-масс-спектрометрическим методом [3].

Методика эксперимента. Распределение фторуглеродов между фазами рабочего вещества изучали путем определения их содержания в газовой фазе над жидким или твердым гексафторидом урана. В некоторых опытах с жидким гексафторидом урана был использован ИК-спектрометрический метод анализа, который

позволял определять содержание фторуглеродов непосредственно в жидком гексафториде урана, находящемся в специально разработанной емкости со стенками из лейкосапфира [4].

Для проведения опытов емкости с калибровочными смесями, находящимися в жидком или твердом состояниях, подсоединяли к термостатированным вакуумным системам, обеспечивающим испарение смесей с заданным расходом, отбор гексафторида урана в газовый масс-спектрометр для анализа методом [2] и отбор проб путем конденсации газообразного гексафторида урана в отборники из никеля и фторопласта для последующего анализа методами [1, 3]. Температуру в вакуумной системе поддерживали равной 330—370 К для исключения конденсации или адсорбции фторуглеродов на внутренней поверхности коммуникаций. Плотность потока испарения гексафторида урана с единицы поверхности конденсированной фазы варьировали в диапазоне 10—20 г/(с·м²). Начальное заполнение емкостей калибровочными смесями, как показано на рис. 1, составляло от 50 до 80%. Высота конденсированной фазы в начальный момент времени составляла 0,05—0,15 м.

Результаты и их обсуждение. Исследования показали, что распределение фторуглеродов в двухфазных системах твердая фаза—газ и жидкость—пар на основе гексафторида урана в равновесных условиях соответствует закону Генри, т.е. содержание фторуглеродов над жидким или твердым гексафторидом урана прямо



Р и с. 1. Модель изучаемых двухфазных систем: 1, 2 — газовая и конденсированная фаза соответственно

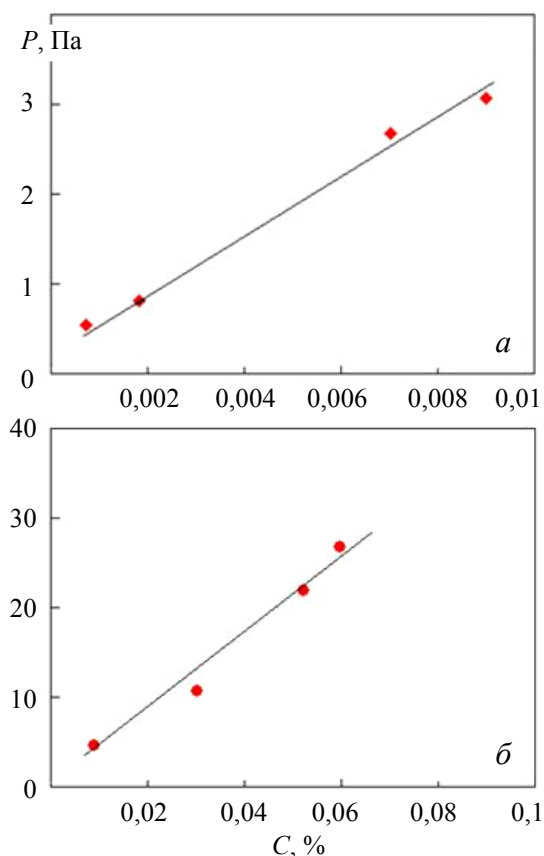
пропорционально их молярной доле в конденсированной фазе. Коэффициент растворимости (константа Генри) для систем твердая фаза—газ и жидкость—пар составил 33,3 и 41,3 кПа/мол. доля соответственно, т.е. при молярной доле фторуглеродов в конденсированной фазе гексафторида урана, равной 1%, парциальное давление фторуглеродов над твердым и жидким гексафторидом урана составляет 333 и 413 Па соответственно (рис. 2).

Близость констант Генри и сравнительно высокое отличие давления насыщенного пара для твердого и жидкого гексафторида урана при 300 и 360 К приводит к тому, что коэффициенты разделения (отношение концентрации фторуглеродов в газовой и конденсированной фазах) рассматриваемых двухфазных систем существенно отличаются. Связь константы Генри с коэффициентом разделения и отношение коэффициентов разделения рассматриваемых систем показывают следующее:

$$b_{\text{ж}} = \frac{P'_2}{C_2''} = \frac{\alpha_{\text{ж}} P'_2}{C_2'} = \frac{\alpha_{\text{ж}} P'_{1,\text{ж}}}{100};$$

$$\frac{\alpha_{\text{тв}}}{\alpha_{\text{ж}}} = \frac{b_{\text{тв}}}{P'_{1,\text{тв}}} \frac{P'_{1,\text{ж}}}{b_{\text{ж}}} \cong \frac{P'_{1,\text{ж}}}{P'_{1,\text{тв}}},$$

где $b_{\text{тв}}$, $b_{\text{ж}}$ — постоянная Генри для зависимостей растворимости фторуглеродов в твердом и жидком гексафториде урана соответственно, Па/мол. доля; $P'_{1,\text{ж}}$, $P'_{1,\text{тв}}$ — давление насыщенных паров над жидким и твердым гексафторидом урана соответственно, Па; C_2' , C_2'' — молярная доля фторуглеродов в газовой и твердой (или жидкой) фазе соответственно; $\alpha_{\text{тв}}$, $\alpha_{\text{ж}}$ —



Р и с. 2. Растворимость фторуглеродов $\mu = 630$ а.е.м. в твердом (а) и жидком гексафториде урана (б) при 300 и 360 К соответственно: ♦, ● — экспериментальные значения

равновесный коэффициент разделения смесей в системах твердая фаза—газ и жидкость—пар соответственно.

При исследованной температуре 300 и 365 К давление насыщенных паров гексафторида урана составляет около $1,3 \cdot 10^4$ и $3,5 \cdot 10^5$ Па соответственно. При этом равновесные коэффициенты разделения смесей отличаются примерно в 25 раз и для фракции фторуглеродов с $\mu = 630$ а.е.м. составляют 0,1 для жидкой и 2,5 для твердой фазы, что и подтверждается экспериментальными данными.

Анализ экспериментальных данных о распределении различных фторидов металлов и фреонов между жидкой и паровой фазой [5—7], в том числе полученных для бинарных растворов гексафторида урана с фторуглеродами позволил получить следующее выражение для равновесных коэффициентов разделения предельно разбавленных растворов на основе гексафторида урана:

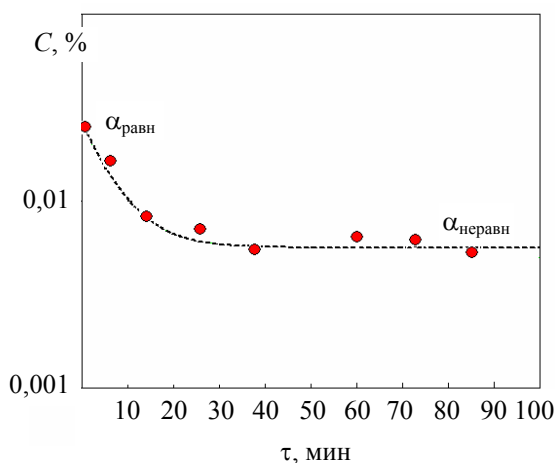
$$\alpha_{\text{ж}}(V_{02}, P_{02}, P_{01}, T) = P_{02}/P_{01} \times \exp \left[0,470139 + 2846320 \frac{V_{02}}{T} - 12,3704 \frac{V_{02}P_{02}}{T} \right],$$

где P_{02} , P_{01} — давление насыщенного пара чистого растворенного вещества и гексафторида урана при температуре T , Па; V_{02} — молярный объем чистого жидкого растворенного вещества, м³; T — температура раствора, К.

Это выражение с погрешностью не более 35% описывает 90% всех полученных в настоящей работе и [5—7] экспериментальных коэффициентов разделения в предельно разбавленных растворах на основе гексафторида урана для соединений, критическая температура которых меньше температуры раствора (~365 К).

Равновесный коэффициент разделения для предельно разбавленного раствора на основе гексафторида урана с фторуглеродами молекулярной массой ~1000 а.е.м. ($V_{02} = 5 \cdot 10^{-4}$ м³, $P_{02} \approx 15,5$ Па, $P_{01} \approx 3 \cdot 10^5$ Па при 365 К), полученный в соответствии с данным выражением, составляет ~0,003.

Изучение динамики изменения содержания фторуглеродов показало, что при выбранной скорости испарения гексафторида урана равновесие, установившееся в обеих системах до начала испарения, нарушается. На рис. 3 показано изменение коэффициента разделения во времени после начала испарения твердого гексафторида урана из емкости начальным заполнением 55% с плотностью потока 13 г/(с·м²).



Р и с. 3. Изменение молярной доли фторуглеродов в газовой фазе при испарении из твердой фазы калибровочной смеси гексафторида урана с молярной долей фторуглеродов 0,007% ($\mu = 630$ а.е.м.): $\alpha_{\text{равн}}(\tau = 0) = 2,5$; $\alpha_{\text{нерав}} = 1$

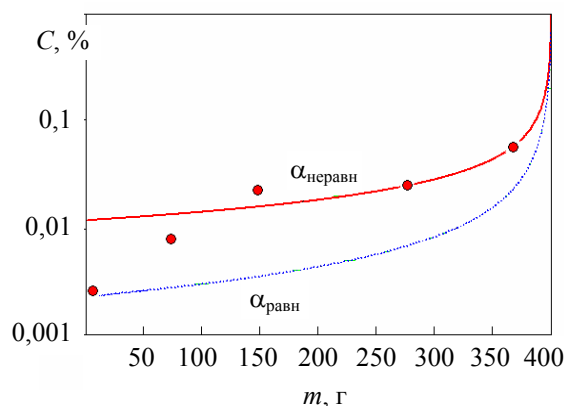
Начальное состояние системы — равновесное ($\alpha_{\text{ТВ}} = 2,5$). После отвода гексафторида урана за ~30 мин коэффициент разделения достигает значения, близкого к единице, и далее не изменяется. Причиной такого изменения коэффициента разделения является концентрационная поляризация примеси в поверхностном слое твердого гексафторида урана, обусловленная низкими коэффициентами переноса в твердой фазе.

Для предельно разбавленных жидких растворов гексафторида урана с фторуглеродами молекулярной массой 630 а.е.м. равновесный коэффициент разделения составляет $\alpha_{\text{ж}} = 0,1$. В процессе испарения растворов это приводит к преимущественному относительному испарению молекул гексафторида урана, причем накапливаемая вследствие этого на границе фаз примесь фторуглеродов за счет молекулярной и конвективной диффузии эффективно размешивается в жидком гексафториде урана и накапливается в остатке раствора (рис. 4).

В работе [5] приводится следующая формула для описания изменения содержания примеси во время испарения образца при заданном коэффициенте разделения α :

$$C'_2(t) = C'_2(0)(1 - m_t/m_0)^{\alpha-1}; m_t = G_{\text{УФ}_6} t, \quad (1)$$

где $C'_2(t)$, $C'_2(0)$ — концентрация молекул примеси в газовой или жидкой фазе в начальный момент и в момент времени t ; m_0 — начальная масса смеси; m_t — масса удаленной с расходом



Р и с. 4. Изменение молярной доли фторуглеродов в паре при испарении из жидкой фазы калибровочной смеси гексафторида урана первоначальной массой 400 г и молярной долей фторуглеродов 0,032% ($\mu = 630$ а.е.м.): $\alpha_{\text{равн}} = 0,09$; $\alpha_{\text{нерав}} = 0,36$

G_{UF_6} газовой фазы на момент времени t . Экспериментальные значения $C'_2(t)$, полученные при испарении раствора гексафторида урана с фторуглеродами молекулярной массой 630 а.е.м., удовлетворительно соответствуют формуле (1) с $\alpha = 0,36$, который в 3,6 раза превышает равновесный коэффициент разделения.

На рис. 4 приведена также теоретическая зависимость $C'_2(t)$, соответствующая равновесному коэффициенту разделения $\alpha_{\text{ж}} = 0,1$. Очевидно, что в опыте существует переходный этап испарения, в течение которого коэффициент разделения изменяется от 0,1 до 0,36. По характеру теоретических кривых видно, что в конце процесса испарения содержание фторуглеродов может возрасти в 100 раз и более по сравнению с их средним начальным содержанием.

Сравнивая процессы испарения исследуемых смесей из жидкой и твердой фаз гексафторида урана, можно прийти к выводу, что для условий наименьшего разделения ($\alpha \rightarrow 1$) необходимо проводить испарение гексафторида урана из твердой, а не из жидкой фазы. При этом для минимизации эффекта начального отличия коэффициента разделения от 1 в начале процесса (см. рис. 3) необходимо проводить испарение при максимально возможной температуре, совместимой с наличием твердой фазы гексафторида урана.

Заключение. Исследования показали, что примеси фторуглеродов в двухфазных системах твердая фаза—газ и жидкость—пар на основе гексафторида урана распределяются в соответствии с законом Генри. При этом содержание фторуглеродов в газе над твердой фазой увеличивается относительно их содержания в конденсированной фазе (коэффициент разделения $\alpha_{\text{тв}} = 2,5$ для фторуглеродов с $\mu = 630$ а.е.м.), над жидкой уменьшается ($\alpha_{\text{ж}} = 0,1$ для фторуглеродов с $\mu = 630$ а.е.м.).

При плотности потока испарения гексафторида урана $10\text{--}20$ г/(с·м²) равновесное распределение фторуглеродов в двухфазных системах твердая фаза—газ и жидкость—пар, установившееся до начала испарения, существенно нару-

шается. При стационарном испарении твердой фазы в ее приповерхностном слое возникает концентрационная поляризация (обеднение фторуглеродами), которая приводит к коэффициенту разделения, близкому к единице. При стационарном испарении жидкой фазы возможность ее конвективного размешивания в значительной степени снимает концентрационную поляризацию и коэффициент разделения остается отличным от единицы ($\alpha_{\text{ж}} = 0,36$ для фторуглеродов с $\mu = 630$ а.е.м.). В этом случае в конце испарения содержание фторуглеродов может возрасти в 100 раз и более.

Представительный отбор пробы для определения содержания фторуглеродов необходимо осуществлять из жидкой фазы гексафторида урана, находящегося в транспортном контейнере или технологической емкости в равновесных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джаваев Б.Г., Елистратов О.В., Костюкова Л.В. Способ определения содержания перфторуглеродных соединений в гексафториде урана. Патент РФ № 2154028. — Бюл. «Изобретения и полезные модели», 2000, № 22, с. 389.
2. Джаваев Б.Г., Елистратов О.В., Казанцев М.В., Костюкова Л.В. Способ определения содержания органических примесей в гексафториде урана. Патент РФ № 2223483. — Там же, 2004, № 4, с. 605.
3. Сапрыгин А.В., Калашников В.А., Елистратов О.В. и др. Определение примесей в гексафториде урана с помощью газовой масс-спектрометрии. — Масс-спектрометрия, 2006, т. 3, № 1, с. 63—68.
4. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982.
5. Прусаков В.Н., Ежов В.К., Ефремов Е.А. Исследование равновесия жидкость—пар в системах с разбавленными растворами фторидов металлов в гексафториде урана. — Атомная энергия, 1976, т. 41, вып. 2, с. 98—101.
6. Сапрыгин А.В., Голик В.М., Израилевич И.С. и др. Определение растворимости нелетучих фторидов в жидком гексафториде урана. — Радиохимия, 1996, т. 38, вып. 6, с. 499—502.
7. Голик В.М., Израилевич И.С., Попков В.М. и др. Исследование распределения микроколичеств летучих фторидов в системе жидкость—пар на основе гексафторида урана. — Аналитика и контроль, 1999, № 3, с. 21—27.

Поступила в Редакцию 10.11.09

шается. При стационарном испарении твердой фазы в ее приповерхностном слое возникает