

На правах рукописи

Оствальд Роман Вячеславович

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $UF_6 - IF_5 - BrF_3$

Специальность 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск – 2004

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Жерин Иван Игнатьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук В. А. Хохлов

кандидат химических наук В. Н. Митькин

Ведущая организация: Институт молекулярной физики РНЦ

«Курчатовский институт», г. Москва

Защита диссертации состоится 21 декабря 2004 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета ДС 212.025.03 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 2.

С диссертацией можно ознакомиться в научной технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55.

Учёный секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук, доцент

Жерин И. И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одним из наиболее перспективных и интересных направлений в технологии неорганических фторидов является химия галоидных соединений фтора. Галогенфториды по своей химической активности не уступают фтору. Являясь неводными ионизирующими растворителями, галогенфториды проявляют сильное окислительное действие и обладают способностью вступать в реакцию с большинством соединений с образованием фторидов высших степеней окисления, при этом все процессы фторирования осуществляются при умеренных температурах и давлениях.

Одной из областей применения для этих соединений является область неводных методов переработки облученного ядерного топлива. Отработанное реакторное топливо состоит из U, Pu и продуктов деления (ПД). Применение неводных методов обеспечивает высокую степень отделения U от Pu и ПД. Однако в настоящее время переработка топлива с участием галогенфторидов не нашло широкого распространения вследствие недостаточной реализации программы развития АЭС на быстрых нейтронах.

Наряду с вышесказанным можно также определить и другую область применения галогенфторидов. С начала работы разделительных заводов появилась проблема накопления твердых радиоактивных отложений, образование которых обусловлено взаимодействием UF_6 с основными конструкционными материалами и влагой воздуха, которая неизбежно натекает в каскад аппаратов, так как разделительное оборудование работает под разрежением. Проблемы, связанные с образованием отложений в оборудовании, оказывают негативное влияние на эксплуатационные характеристики разделительных машин, приводят к потерям UF_6 и механическому разрушению оборудования.

В связи с этим весьма перспективным является метод, разработанный в ИМФ РНЦ «Курчатовский институт». Суть метода заключается в использовании смеси двух галогенфторидов – трифторида брома и гептафторида йода. Трифторид брома первым вступает во взаимодействие с соединениями урана, при этом образуется гексафторид урана и смесь брома и монофторида брома. Гептафторид йода, вступая во взаимодействие с продуктами реакции, регенерирует фторирующий агент – трифторид брома, восстанавливаясь до пентафторида йода. Преимущество использования смесей галогенфторидов по сравнению с применением чистых галогенфторидов состоит в том, что это позволяет поддерживать постоянной концентрацию основного фторирующего агента.

На Сибирском химическом комбинате совместно с ИМФ РНЦ «Курчатовский институт» успешно проведена промышленная апробация данного метода. В результате проведения процесса фторирования урансодержащих отложений, отделения легкой фракции (O_2 и HF) и отделения гептафторида йода образуется система $UF_6 - IF_5 - BrF_3$, которую необходимо разделить на индивидуальные компоненты.

Для выбора наиболее рационального и безопасного способа разделения указанной системы на отдельные компоненты необходимы полные дан-

ные о её физико-химических свойствах, в том числе и о равновесиях между конденсированной (твёрдой, жидкой) и паровой фазами.

Целью работы является изучение фазовых равновесий между конденсированной и паровой фазами в системах $UF_6 - BrF_3$, $UF_6 - IF_5$, $IF_5 - BrF_3$ и $UF_6 - IF_5 - BrF_3$, термодинамический анализ полученных диаграмм фазового равновесия конденсированная фаза – пар для этих систем. Результаты работы позволят оценить применимость дистилляционных и ректификационных методов разделения для системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$.

Научная и практическая значимость работы:

- впервые изучены диаграммы фазового равновесия конденсированная фаза – пар в тройной системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ и составляющих её бинарных системах в температурном интервале от 80 до 10 °С;
- проведён термодинамико-топологический анализ диаграмм фазовых равновесий в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$, построены дистилляционные линии открытого испарения в указанной системе, а так же проведён расчёт процесса дистилляции в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$.

Научные положения, выносимые на защиту:

- диаграммы состояния конденсированная система (жидкость – твёрдая фаза) – пар, а так же диаграммы состояния жидкость – пар в системах $UF_6 - BrF_3$, $UF_6 - IF_5$, $IF_5 - BrF_3$ и $UF_6 - IF_5 - BrF_3$;
- структура диаграмм фазовых равновесий твёрдое – жидкость – пар в гетерогенных системах с ограниченной растворимостью наиболее летучего компонента.

Апробации работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на 13 различных конференциях: на Международной студенческой научно-практической конференции «Полярное сияние-2002. Ядерное будущее: безопасность, экономика и право» (г. С-Петербург, 28 января – 3 февраля 2002 г.); на VIII, XI и X Международной научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых учённых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 8-12 апреля 2002 г.; г. Томск 7-11 апреля 2003 г.; г. Томск, 29 марта – 2 апреля 2004 г.); на II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г. Томск, 26-28 ноября 2002 г.); на I Международном сибирском семинаре INTERSIBFLUORINE (г. Новосибирск, 2-4 апреля 2004 г.); на отраслевой научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики» (г. Северск, 20-23 мая 2003 г.); на Международной научно-практической конференции «Современные проблемы атомной науки и техники» (г. Снежинск, 9-14 июня 2003 г.); на III Научно-технической конференции «Научно-инновационное сотрудничество» (г. Москва, 2004 г.); на X Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых учёных ВНКСФ (г. Москва, 28 марта – 8 апреля 2004 г.); на Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» (г. Томск, 6-10 июня 2004 г.)

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 5-ти статьях в журна-

лах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, а так же в 7 сборниках докладов Российских и международных конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и библиографического списка использованной литературы. Работа изложена на 136 страницах, включает 15 таблиц, 54 рисунка и 7 приложений. Библиографический материал насчитывает 87 наименований.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и формулировке задач исследований, обосновании выбора экспериментальных и теоретических методов решения поставленных задач, анализе полученных данных и их интерпретации. Автор принимал непосредственное участие в проведении исследований и обработке экспериментальных данных, составлении отчетной документации, подготовке материалов докладов и публикаций, выводов и заключений по работе, выдаче рекомендаций для практического использования. Авторский вклад составляет более 50 %.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснованы актуальность выбранной темы диссертации, цели и задачи, научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Глава I. Литературный обзор

В главе I приведён анализ физико-химических свойств компонентов системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$. Так же проведён обзор литературных источников по методам синтеза гексафторида урана, пентафторида йода и трифторида брома.

Проведён анализ литературных данных по фазовым равновесиям в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$. В литературе подробно описано изучение фазовых равновесий в системах с участием гексафторида урана и других галогенфторидов. Для бинарных систем $UF_6 - BrF_3$, $UF_6 - IF_5$, $IF_5 - BrF_3$ и для трёхкомпонентной системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ приведены данные по растворимости гексафторида урана, однако литературных данных по фазовому равновесию между жидкостью и паром для системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ и её бинарных составляющих не обнаружено.

Большое внимание в главе I уделено математическим методам по обработке и расчёту данных о фазовом равновесии жидкость – пар. В данном разделе рассмотрены и проанализированы методики по расчёту состава равновесных фаз и коэффициентов активности для компонентов в бинарных и в многокомпонентных системах.

Применительно к системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ рассмотрены такие методы разделения, как кристаллизационные, сорбционные и дистилляционные. Все эти методы могут быть применены для разделения системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ или её бинарных составляющих. Вопросы, касающиеся разделения системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ методами сорбции и кристаллизации подробно рассмотрены в литературе. Для получения данных о возможности использования дистилляционных процессов разделения систем, в том числе сорбци-

онных, необходимы данные по фазовому равновесию между жидкостью и паром.

Глава II. Экспериментальное изучение фазовых равновесий конденсированное состояние – пар в бинарных системах, состоящих из гексафторида урана, пентафторида йода и трифторида брома

Во второй главе диссертации приведена методика изучения фазового равновесия жидкость – пар статическим методом в изотермических условиях в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$. Данный метод был выбран для изучения системы исходя из возможности его применения к изучению гетерогенных фазовых систем, содержащих твёрдую фазу.

Суть статического метода заключается в установлении равновесия между конденсированной и паровой фазами в статических условиях (при постоянной температуре). После этого равновесные фазы подвергаются анализу.

Так же в главе II приведены результаты исследования равновесия конденсированное состояние – пар, методики расчёта состава пара равновесного с жидкостью, коэффициентов активности компонентов и термодинамической проверки в бинарных системах $UF_6 - IF_5$, $UF_6 - IF_5$ и $IF_5 - BrF_3$.

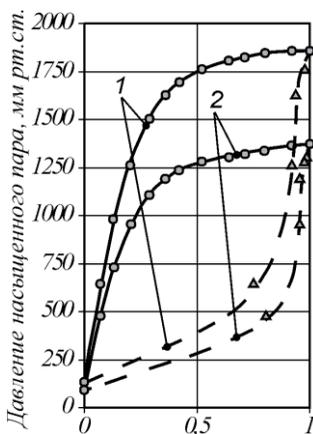
В бинарных системах $UF_6 - BrF_3$, $UF_6 - IF_5$ при температурах менее $64,4^\circ C$ гексафторид урана имеет ограниченную растворимость. Поэтому изучение фазового равновесия жидкость – пар в бинарных системах с гексафторидом урана при неограниченной

растворимости компонентов проводили при 80 и $70^\circ C$, а при более низких температурах $60 \pm 10^\circ C$ изучали фазовое равновесие конденсированное состояние – пар в присутствии кристаллов гексафторида урана.

Система $UF_6 - BrF_3$

Результаты изучения фазового равновесия жидкость – пар в системе $UF_6 - BrF_3$ при 80 и $70^\circ C$ представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, изучаемая система при 70 и $80^\circ C$ не имеет азеотропа. Отсутствие азеотропа и полная растворимость компонентов в системе $UF_6 - BrF_3$ при 80 и $70^\circ C$ указывает на возможность применения методов дистилляции и ректификации для разделения системы $UF_6 - BrF_3$ при данных температурах.

В системе $UF_6 - BrF_3$ обнаружено значительное положительное отклонение от закона Рауля, который описывает различие межмолекулярных свойств компонентов системы как меж-



Состав смеси, молярные доли UF_6
 Рис. 1. Диаграммы фазового равновесия жидкость – пар в системе $UF_6 - BrF_3$ при температурах:
 1 – $80^\circ C$; 2 – $70^\circ C$

- — — — — линия жидкости;
- — — — — линия пара;
- экспериментальные данные:
- - по составу жидкости;
- ▲ - по составу пара

ду разнородными молекулами, так и между молекулами одного вещества. Если разнородные молекулы в растворе взаимодействуют менее интенсивно, чем однородные, то это облегчает переход молекул из жидкой фазы в паровую (по сравнению с чистыми жидкостями) и будут наблюдаться положительные отклонения системы от закона Рауля.

Такое явление для системы $\text{UF}_6 - \text{BrF}_3$ можно объяснить с помощью анализа структуры молекул и свойств чистых компонентов системы. Молекула гексафторида урана имеет форму правильного октаэдра, все связи которого насыщены, дипольный момент молекулы гексафторида урана равен нулю. Поэтому единственным возможным видом взаимодействий в растворах содержащих UF_6 могут быть только дисперсионные (Лондоновские) взаимодействия и несмотря на высокую ионизирующую и комплексообразующую способность трифторида брома молекулярное взаимодействие молекул гексафторида урана с молекулами трифторида брома характеризуется меньшей интенсивностью по сравнению со взаимодействиями одинаковых молекул чистых веществ. Это приводит к более интенсивному переходу молекул из жидкой фазы в паровую.

Из рис. 1 так же видно, фазовое равновесие жидкость – пар в системе $\text{UF}_6 - \text{BrF}_3$ согласуется с основными классическим законам парожидкостных равновесий:

- парожидкостное равновесие в системе $\text{UF}_6 - \text{BrF}_3$ при постоянной температуре (70 или 80 °C) подчиняется первому закону Гиббса – Коновалова: пар относительно богаче гексафторидом урана, т.к. увеличение его содержания в растворе повышает общее давление пара при рассматриваемых температурах;
- увеличение содержания гексафторида урана в растворе приводит к обогащению им паровой фазы при обеих температурах, что согласуется со вторым законом Гиббса – Коновалова;
- парожидкостное равновесие в системе $\text{UF}_6 - \text{BrF}_3$ подчиняется первому закону Вревского, поскольку при повышении температуры пар обогащается трифторидом брома, обладающим большей мольной теплотой испарения, чем гексафторид урана.

Результаты исследования фазового равновесия конденсированное состояние – пар в системе $\text{UF}_6 - \text{BrF}_3$ в условиях ограниченной растворимости гексафторида урана в трифториде брома представлены на рис. 2.

Появление твёрдой фазы проявляется на экспериментальных зависимостях $P - x - y$ при постоянной температуре. На рис. 2 штрихпунктирной линией показана кривая растворимости, определённая по данным о равновесии жидкость – пар и отражающая зависимость давления насыщенного пара от состава насыщенных растворов при различных температурах. Полученные нами данные о растворимости UF_6 в BrF_3 сравнивались с данными о растворимости, полученными Фишером и Вогелем по результатам исследования равновесия жидкость – твёрдое. Сравнивались значения составов насыщенных растворов и соответствующие им значения коэффициентов активности. Показано, что данные по растворимости UF_6 в BrF_3 , полученные в

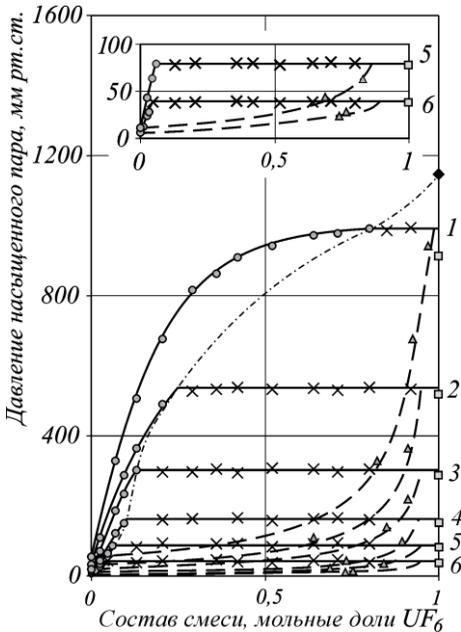


Рис. 2. Диаграммы фазового равновесия конденсированная фаза – пар в системе $UF_6 - BrF_3$ при следующих температурах:
 1 – 60 °С; 2 – 50 °С; 3 – 40 °С;
 4 – 30 °С; 5 – 20 °С; 6 – 10 °С

— — линия жидкости; — — — — линия пара;
 — · — · — линия растворимости UF_6 ;
 ● - экспериментальные данные по составу жидкости; ▲ - экспериментальные данные по составу пара; × - экспериментальные данные, характеризующие присутствие твёрдой фазы;
 ■ - упругость пара твёрдого UF_6 ; ◆ - тройная точка на P-T диаграмме состояния UF_6 (64 °С, 1137,9 мм рт.ст.)

образом, точка L характеризует появление в системе трёх фаз: жидкость – насыщенный по гексафториду урана раствор – пар. Согласно правилу фаз Гиббса здесь система становится безвариантной. Состав и давление насыщенного пара описываются точкой M .

Образование кристаллов UF_6 становится возможным при условии равенства парциального давления гексафторида урана в растворе $P_{UF_6}^L$ упругости паров чистого твёрдого гексафторида урана $P_{UF_6}^{S0}$ в соответствии с законом Рауля. При дальнейшем увеличении содержания гексафторида урана в системе $UF_6 - BrF_3$ (линия LMR) давление насыщенного пара в системе остаётся постоянным. Состав насыщенного пара так же не будет изменяться

результате исследования равновесия жидкость – пар, достаточно хорошо согласуются с аналогичными, приведёнными в литературе.

На рис. 3 отдельно изображена диаграмма фазового равновесия между твёрдой, жидкой и паровой фазами в системе $UF_6 - BrF_3$ при 50 °С.

Структура диаграммы, представленной на рис. 3, представляет особый интерес, поскольку подобного рода диаграмм в литературе не найдено. Она построена по данным о фазовых равновесиях твердое – жидкость – пар, изучаемых при ограниченной растворимости наиболее летучего компонента системы – гексафторида урана.

При добавлении UF_6 к BrF_3 при изменении состава системы от точки K в направлении точки L давление насыщенного пара в системе $UF_6 - BrF_3$ возрастает. В точке L раствор становится насыщенным по UF_6 , жидкая фаза находится в равновесии с первыми кристаллами гексафторида урана. Таким

и будет соответствовать точке M , а всё избыточное количество гексафторида урана в системе будет переходить в твёрдую фазу и не будет влиять на парциальное давление гексафторида урана в растворе. Таким образом, часть диаграммы, ограниченная точками KLM , является областью парожидкостного равновесия и указывает на полную взаимную растворимость компонентов. Линия LMR (рис. 3) характеризует давление насыщенного пара в трёхфазной системе в области ограниченной растворимости UF_6 в BrF_3 и является линией трёхфазного равновесия, что согласуется с правилом фаз Гиббса.

Линии LN и MN получены с помощью экстраполяции к точке N , которая отвечает давлению пара гексафторида урана, находящегося в виде переохлаждённой жидкости. Значения величины давления насыщенного пара переохлаждённого жидкого гексафторида урана определяли экстраполяцией по уравнению для чистого жидкого UF_6 . В соответствии с законом Рауля (линия LN) в области LMN состояние гексафторида урана можно определить как переохлаждённую жидкость, то есть область LMN представляет гипотетическую область диаграммы равновесия между жидкой фазой с участием переохлаждённого жидкого гексафторида урана и паровой фазой. В этом случае кривая LN – линия жидкости, кривая MN – линия пара, которые являются логичным продолжением кривых KL и KM .

На рис. 3 точкой R обозначено давление пара над раствором, насыщенным по гексафториду урана в системе $UF_6 - BrF_3$ при $50^\circ C$. Согласно закону Дальтона:

$$P = P_{BrF_3} + P_{UF_6}, \quad (1)$$

где P – общее давление пара над раствором насыщенным по гексафториду урана (R рис. 3); P_{BrF_3} – парциальное давление трифторида брома в растворе насыщенном по гексафториду урана; P_{UF_6} – парциальное давление гексафторида урана в насыщенном растворе. При насыщении раствора гексаф-

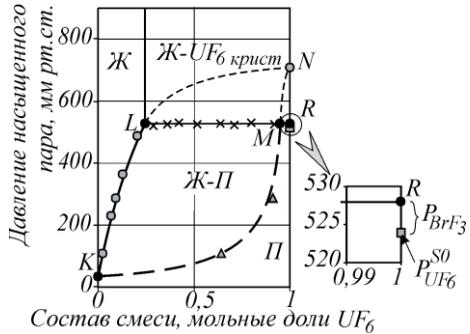


Рис. 3. Диаграмма фазового равновесия конденсированное состояние – пар в системе $UF_6 - BrF_3$ при $50^\circ C$

— — — линия жидкости; — — — линия пара; - - - - гипотетические границы областей сосуществования паровой и жидкой фаз в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при условии их полной взаимной растворимости; ● - экспериментальные данные по составу жидкости; ▲ - экспериментальные данные по составу пара; × - экспериментальные данные, характеризующие присутствие твёрдого UF_6 ; $P_{UF_6}^{S0}$ - упругость пара твёрдого

UF_6 ; P_{BrF_3} - парциальное давление BrF_3

R - давление пара над насыщенным по UF_6 раствору

торидом урана его парциальное давление равно упругости паров твёрдого гексафторида урана. Тогда закон Дальтона принимает вид:

$$P = P_{BrF_3} + P_{UF_6}^{SO}, \quad (2)$$

что согласуется с рис. 3.

Из уравнения (2) следует, что парциальное давление растворителя может быть определено как разность между общим давлением пара над насыщенным раствором и упругостью паров твёрдого трудно растворимого компонента.

Система $UF_6 - IF_5$

Полученные экспериментальные данные по изучению фазового равновесия жидкость – пар при 70 и 80 °С приведены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что изучаемая система при 70 и 80 °С не имеет азеотропа. Отсутствие азеотропа и полная растворимость компонентов в системе $UF_6 - IF_5$ при 80 и 70 °С указывает на применимость методов дистилляции и ректификации для разделения системы $UF_6 - IF_5$ при указанных температурах.

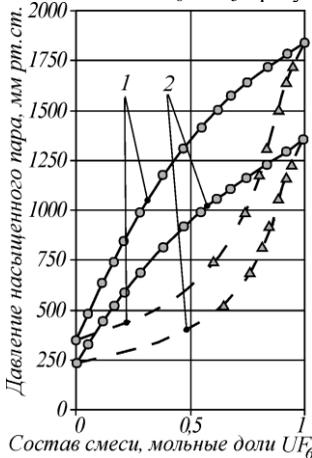


Рис. 4. Диаграммы фазового равновесия жидкость – пар в системе $UF_6 - IF_5$ при следующих температурах: 1 – 80 °С; 2 – 70 °С.

— — линия жидкости; - - - линия пара;
экспериментальные данные:

● - по составу жидкости; ▲ - по составу пара

Результаты исследования парожидкостного равновесия в системе $UF_6 - IF_5$ при 80 и 70 °С указывают на положительное отклонение системы от идеального поведения так же, как и в системе $UF_6 - BrF_3$. Как указывалось выше, характер отклонений от идеального поведения зависит от интенсивности и характера межмолекулярных взаимодействий в системах. Для системы $UF_6 - IF_5$, так же как и для системы $UF_6 - BrF_3$, можно сказать, что разнородные молекулы (молекулы UF_6 и IF_5) в растворе взаимодействуют с меньшей силой, чем молекулы однородного типа. Однако величина положительного отклонения в системе $UF_6 - IF_5$ меньше величина

отклонения в системе $UF_6 - BrF_3$.

Парожидкостное равновесие в системе $UF_6 - IF_5$ при 70 и 80 °С так же как и в системе $UF_6 - BrF_3$ подчиняется классическим термодинамическим законам парожидкостных равновесий.

Изучение равновесия жидкость – пар в системе $UF_6 - IF_5$, в случае, когда конденсированная фаза является гетерогенной, проводили при температурах от 60 до 10 °С с интервалом в 10 °С. Экспериментальные и рассчитанные данные по давлению насыщенного пара представлены на рис. 5. Рис. 5 иллюстрирует появление твёрдой фазы; область существования твёрдой

фазы описывается экспериментальными данными обозначенными точками «х». Линии, которые они описывают, являются линиями трёхфазного равновесия, согласно правилу фаз Гиббса в этом случае система становится невариантной. Штрихпунктирной линией показана кривая растворимости, описывающая зависимость давления пара насыщенного раствора от состава насыщенного раствора по UF_6 .

Для системы $UF_6 - IF_5$ было проведено сравнение значений составов насыщенных растворов и соответствующих им коэффициентов активности, полученных при изучении парожидкостного равновесия, с литературными значениями, полученными при исследовании равновесия жидкость – твёрдое в рассматриваемой системе. Результаты этого сравнения указали на хорошую сходимость данных по растворимости UF_6 в IF_5 , полученных при исследовании равновесия конденсированное состояние – пар, с аналогичными данными, полученными при исследовании равновесия между жидкой и твёрдой фазами.

Подобно системе $UF_6 - BrF_3$, для системы $UF_6 - IF_5$ парциальное давление растворителя (IF_5) может быть определено как разность между общим давлением пара над насыщенным раствором в системе $UF_6 - IF_5$ и упругостью паров твёрдого трудно растворимого компонента (UF_6).

Система $IF_5 - BrF_3$

В отличие от бинарных систем с участием гексафторида урана в системе $IF_5 - BrF_3$ в температурном интервале 10 ± 80 °C компоненты системы имеют взаимную неограниченную растворимость. Изучение фазового равновесия жидкость – пар в данной системе проводили, как и в выше описанных системах, статическим методом при постоянной температуре.

Полученные экспериментальные данные по фазовому парожидкостному равновесию при всех температурах представлены на рис. 6. Парожид-

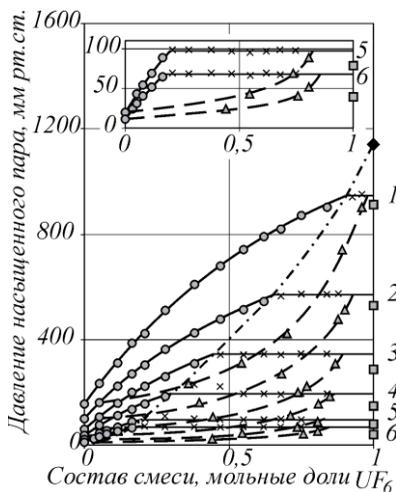


Рис. 5. Диаграммы фазового равновесия конденсированное состояние – пар в системе $UF_6 - IF_5$ при следующих температурах:

1 – 60 °C; 2 – 50 °C; 3 – 40 °C;
4 – 30 °C; 5 – 20 °C; 6 – 10 °C

- — — — — линия жидкости; — — — — — линия пара;
— · — · — · — линия растворимости UF_6 ;
● - экспериментальные данные по составу жидкости; ▲ - экспериментальные данные по составу пара; × - экспериментальные данные, характеризующие присутствие твёрдой фазы;
■ - упругость пара твёрдого UF_6 ; ◆ - тройная точка на P-T диаграмме состояния UF_6 (64 °C, 1137,9 мм рт.ст.)

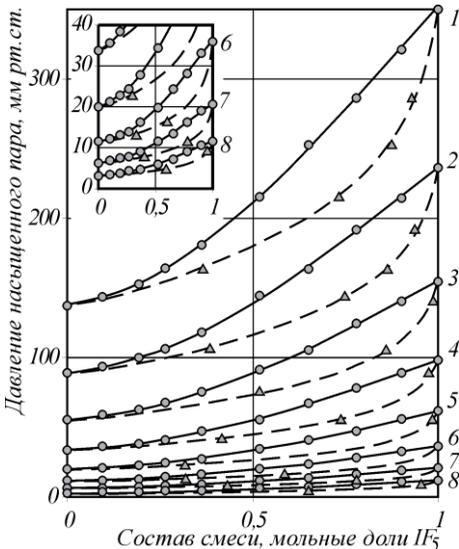


Рис. 6. Диаграммы фазового равновесия жидкость – пар в системе $IF_5 - BrF_3$ при следующих температурах:

1 – 80 °C; 2 – 70 °C; 3 – 60 °C; 4 – 50 °C;
5 – 40 °C; 6 – 30 °C; 7 – 20 °C; 8 – 10 °C

— — линия жидкости; — — — — линия пара;

● — экспериментальные данные по составу жидкости; ▲ — экспериментальные данные по составу пара

костное равновесие в системе $IF_5 - BrF_3$ подчиняется классическим законам парожидкостных равновесий.

Азеотропа в системе $IF_5 - BrF_3$ не обнаружено. Полная взаимная растворимость компонентов системы и отсутствие азеотропа указывает на возможность разделения системы $IF_5 - BrF_3$ с помощью методов дистилляции и ректификации при температурах более 10 °C, т.е. немногим выше температур плавления обоих компонентов.

Экспериментальное изучение равновесия жидкость – пар в системе $IF_5 - BrF_3$ показало, что во всей области составов система проявляет отрицательные отклонения от закона Рауля, что можно объяснить межмолекулярным взаимодействием BrF_3 и IF_5 в жидкой фазе. Это согласуется с резу-

льтатами исследований фазовых равновесий жидкость – твердое. Полная диаграмма состояния жидкость – твердое – пар системы $BrF_3 - IF_5$ показывает отсутствие образования соединений, однако совокупность физико-химических свойств компонентов (оба вещества полярны, подвержены ассоциации и самоионизации, являются сильными ионизирующими растворителями и комплексообразователями), также указывает на возможность взаимодействия между ними с образованием гетеромолекулярных сольватов или ионных ассоциатов.

Глава III. Изучение фазовых равновесий конденсированное состояние – пар в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$

В третьей главе диссертации представлены результаты исследования фазового равновесия в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ в температурном интервале 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 и 10 °C. Для системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$, так же как и для бинарных систем, содержащих UF_6 , характерна ограниченная растворимость UF_6 при температурах ниже 64,4 °C. Поэтому в данном подразделе в качестве типичных приведены результаты исследования равновесия конденсированного состояния – пар для двух температур: 80 °C для области полной растворимости компонентов и 50 °C – для ограниченной растворимости UF_6 в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$. На рис. 7 и 8 приведены эксперимен-

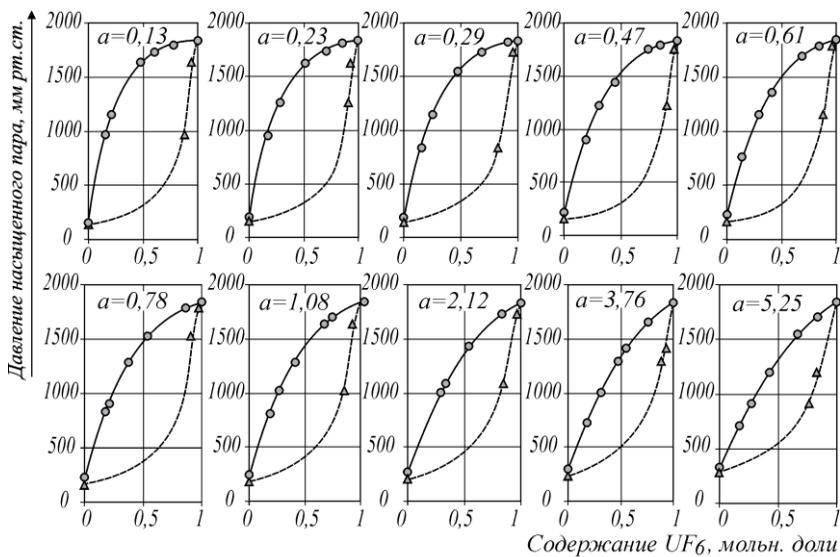


Рис. 7. Результаты исследования фазового равновесия жидкость – пар в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при $80\text{ }^\circ\text{C}$; $a_i = x(IF_5)/x(BrF_3)$

— - линия жидкости; --- - линия пара;

● - экспериментальные данные по содержанию UF_6 в жидкости;

▲ - экспериментальные данные по содержанию UF_6 в паре

тальные данные и расчётные зависимости давления насыщенного пара от состава раствора и состава пара в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при 80 и $70\text{ }^\circ\text{C}$ для каждой из десяти секущих.

На рис. 7 и 8 видно, что линия жидкости и линия пара не сходятся в одну точку при $x(UF_6)$ и $y(UF_6)$ равным нулю, т.к. при этих условиях система $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ переходит в систему $IF_5 - BrF_3$ и указанные выше точки относятся к линии жидкости и линии пара в системе $IF_5 - BrF_3$.

Из рис. 8 видно что при $50\text{ }^\circ\text{C}$ UF_6 в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ имеет ограниченную растворимость, что подтверждается экспериментальными данными обозначенными точками «х».

Одной из особенностей системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ является различный характер отклонений от закона Рауля в составляющих бинарных системах. В системах $UF_6 - BrF_3$, $UF_6 - IF_5$ – характер отклонений положительный, а в системе $IF_5 - BrF_3$ наблюдаются отрицательные отклонения. Для трёхкомпонентных систем следует учитывать, что факторы, влияющие на характер отклонений от идеального поведения, действуют в растворе одновременно, поэтому отклонения, наблюдаемые в трёхкомпонентных системах, являются результатом наложения противоположных по знаку отклонений, которые вносятся каждым компонентом.

Отклонения от идеального поведения, наблюдаемые в любых реальных системах при изучении фазовых равновесий в изотермических условиях, можно выразить как отношение общего давления насыщенного пара, наблюдаемого в изучаемой системе, к давлению идеального насыщенного

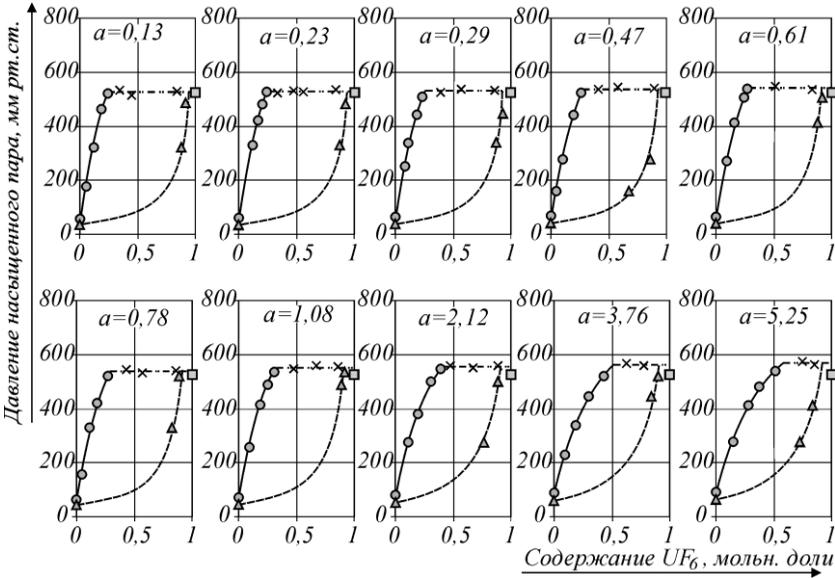


Рис. 8. Результаты исследования фазового равновесия жидкость – пар в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при $50\text{ }^\circ C$; $a_i = x(IF_5)/x(BrF_3)$

- — — линия жидкости; - - - линия пара; — · — · — линия растворимости UF_6 ;
 ● - экспериментальные данные по содержанию UF_6 в жидкости;
 ▲ - экспериментальные данные по содержанию UF_6 в паре;
 ✕ - экспериментальные данные, характеризующие присутствие твердой фазы;
 ■ - упругость пара твердого UF_6 при $50\text{ }^\circ C$

пара, рассчитанному по закону Рауля и аддитивному закону Дальтона. Таким образом, обозначив отклонение системы в целом от идеального поведения коэффициентом η , его можно выразить уравнением:

$$\eta = \frac{P}{P'}, \quad (3)$$

где P – давление насыщенного пара, наблюдаемое в реальной системе; P' – идеальное давление насыщенного пара в системе, рассчитываемое по закону Рауля. При этом очевидно, что если коэффициент отклонения больше единицы ($\eta > 1$), тогда реальное давление в системе превышает идеальное и отклонение в системе положительное, при $\eta < 1$ отклонение в системе от идеального поведения отрицательное.

Расчёт коэффициента отклонения η для системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ проводили по уравнению:

$$\eta = \frac{P_{UF_6}^0 \cdot x_{UF_6} \cdot \gamma_{UF_6} + P_{IF_5}^0 \cdot x_{IF_5} \cdot \gamma_{IF_5} + P_{BrF_3}^0 \cdot x_{BrF_3} \cdot \gamma_{BrF_3}}{P_{UF_6}^0 \cdot x_{UF_6} + P_{IF_5}^0 \cdot x_{IF_5} + P_{BrF_3}^0 \cdot x_{BrF_3}} \quad (4)$$

где соответственно $P_{UF_6}^0$, $P_{IF_5}^0$, $P_{BrF_3}^0$ – упругости паров чистых UF_6 , IF_5 и BrF_3 ; x_{UF_6} , x_{IF_5} , x_{BrF_3} – содержание UF_6 , IF_5 и BrF_3 в жидкой фазе, мольн. доли; γ_{UF_6} , γ_{IF_5} , γ_{BrF_3} – коэффициенты активности UF_6 , IF_5 и BrF_3 в растворе.

На рис. 9 выборочно представлены зависимости логарифмов коэффициентов отклонения η от состава трёхкомпонентной смеси при 80 (рис. 9 а) и 50 °С (рис. 9 б). Из рисунков видны области существования отрицательного отклонения в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ и область существования положительного отклонения от закона Рауля. При этом в случае преобладания гексафторида урана в конденсированной фазе в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ наблюдается положительное отклонение. Переход от положительного отклонения к отрицательному обусловлен преобладанием галогенфторидов в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$, поэтому свойства трёхкомпонентной системы в этой области близки к свойствам системы $IF_5 - BrF_3$.

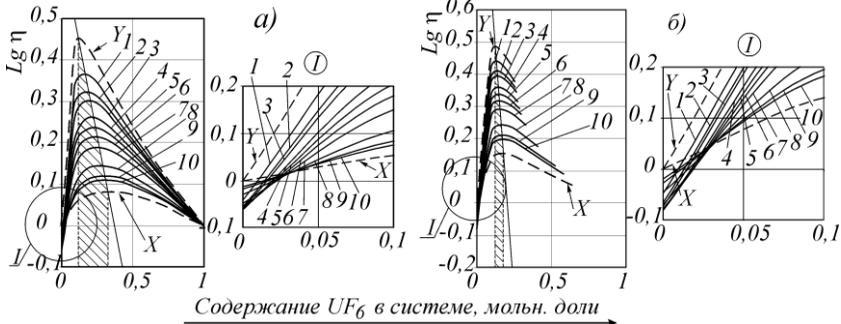


Рис. 9. Зависимость логарифма коэффициента отклонения η от содержания UF_6 в конденсированной системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ по секущим ($a_{1 \div 10} = x_{IF_5} / x_{BrF_3}$) при: а) 80 °С, б) 50 °С

1) $a_1=0,13$; 2) $a_2=0,23$; 3) $a_3=0,29$; 4) $a_4=0,47$; 5) $a_5=0,61$; 6) $a_6=0,78$; 7) $a_7=1,08$; 8) $a_8=2,12$; 9) $a_9=3,76$; 10) $a_{10}=5,25$; X – Зависимость $\lg \eta$ от содержания UF_6 в системе $UF_6 - IF_5$; Y – Зависимость $\lg \gamma \eta$ от содержания UF_6 в системе $UF_6 - BrF_3$; - область смещения максимумов функции $\lg \eta = f(x(UF_6))$ в зависимости от обогащения раствора пентафторидом йода

Из рис. 9 видна область смещения максимумов функции $\lg \eta = f(x(UF_6))$ по мере увеличения $a_i = x(IF_5)/x(BrF_3)$ в зависимости от обогащения раствора пентафторидом йода.

Поскольку в уравнение (4) для расчёта коэффициента отклонения η входят коэффициенты активности компонентов, характеризующие поведение компонентов в растворе, то зависимость $\lg \eta = f(x_{UF_6})$ имеет смысл только в области полной растворимости гексафторида урана в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ (рис. 9 б).

Числитель уравнения (4), который описывает общее отклонение системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ от идеального поведения, состоит из трёх членов. Ка-

ждый из них включает в себя упругость пара чистого компонента – постоянную величину, концентрацию компонента в растворе и коэффициент активности этого же компонента. Последние имеют зависимости друг от друга, которые приведены на рис. 10 и 11 для всех компонентов системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при 80 °С (рис. 10) и при 50 °С (рис. 11) по всем десяти секущим.

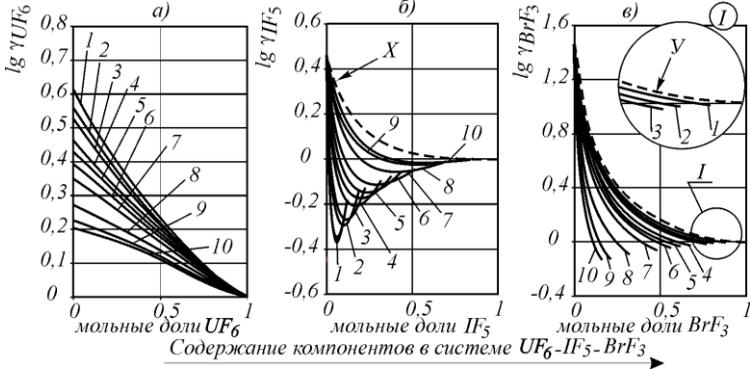


Рис. 10. Зависимости логарифмов коэффициентов активности индивидуальных компонентов системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ от их содержания в системе в растворе по секущим ($a_{1 \div 10} = x_{IF_5} / x_{BrF_3}$) при 80 °С:

- а) гексафторида урана; б) пентафторида йода; в) трифторида брома
 1) $a_1=0,13$; 2) $a_2=0,23$; 3) $a_3=0,29$; 4) $a_4=0,47$; 5) $a_5=0,61$;
 6) $a_6=0,78$; 7) $a_7=1,08$; 8) $a_8=2,12$; 9) $a_9=3,76$; 10) $a_{10}=5,25$

X – Зависимость $\lg \gamma (IF_5)$ от содержания IF_5 в бинарной системе $UF_6 - IF_5$;

Y – Зависимость $\lg \gamma (BrF_3)$ от содержания BrF_3 в бинарной системе $UF_6 - BrF_3$

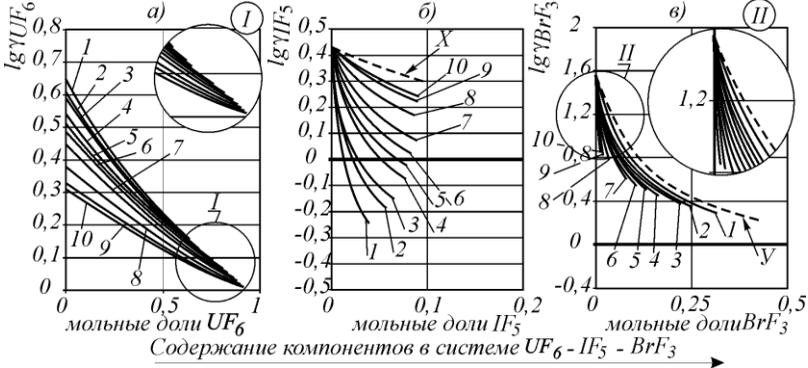


Рис. 11. Зависимости логарифмов коэффициентов активности индивидуальных компонентов системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ от их содержания в системе в растворе по секущим ($a_{1 \div 10} = x_{IF_5} / x_{BrF_3}$) при 50 °С:

- а) гексафторида урана; б) пентафторида йода; в) трифторида брома
 1) $a_1=0,13$; 2) $a_2=0,23$; 3) $a_3=0,29$; 4) $a_4=0,47$; 5) $a_5=0,61$;
 6) $a_6=0,78$; 7) $a_7=1,08$; 8) $a_8=2,12$; 9) $a_9=3,76$; 10) $a_{10}=5,25$

X – Зависимость $\lg \gamma (IF_5)$ от содержания IF_5 в бинарной системе $UF_6 - IF_5$;

Y – Зависимость $\lg \gamma (BrF_3)$ от содержания BrF_3 в бинарной системе $UF_6 - BrF_3$

Как видно из рис. 10 и 11 при обеих температурах во всём диапазоне концентраций гексафторида урана в жидкой фазе его коэффициенты активности имеют значения больше единицы ($\lg \gamma_{UF_6} > 0$), что для UF_6 указывает на его положительное отклонение от закона Рауля. Пентафторид йода имеет диапазоны концентраций в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$, при которых его коэффициенты активности имеют значения меньше единицы ($\lg \gamma_{UF_6} < 0$).

Однако при 50 °С, вследствие небольшого содержания (менее 20 мольн. %) пентафторида йода в насыщенном растворе в области отрицательного отклонения для IF_5 существуют только для 1, 2, 3, 4 и 5 секунды (рис. 11 б). Для трифторида брома при 80 °С также существуют составы, при которых его коэффициенты активности имеют значения меньше единицы, а при 50 °С вследствие небольших содержаний BrF_3 в насыщенном растворе функция $\lg \gamma_{BrF_3} = f(x_{BrF_3})$ имеет только положительные значения. Это говорит о положительном отклонении BrF_3 от закона Рауля при 50 °С в растворах, обедненных им.

Так же в главе III описаны изотермоизобарические сечения поверхности жидкости и сами поверхности кипящей жидкости для системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при температурах 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 и 10 °С. В качестве типичной на рис. 12 представлена поверхность кипящей жидкости в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при 80 °С.

Плавный ход линий изотермоизобарических сечений можно объяснить тем, что оба растворителя (IF_5 и BrF_3) в данной системе весьма близки по физико-химическим свойствам, таким – как температуры кипения, температуры плавления, полярность, ионизирующая и комплексообразующая способность. Из рисунков видно преобладание в летучести гексафторида урана по сравнению со смесью галогенфторидов. Это указывает на высокую эффективность дистилляционных методов для разделения изучаемой системы с точки зрения извлечения UF_6 .

Для проведения анализа дистилляционного разделения системы необходимы данные по содержанию компонентов системы в паровой фазе. С этой целью в главе III приведена графическая интерпретация полученных экспериментальных и рассчитанных данных по фазовому равновесию жидкость – пар в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$, приведенных выше. В результате получены

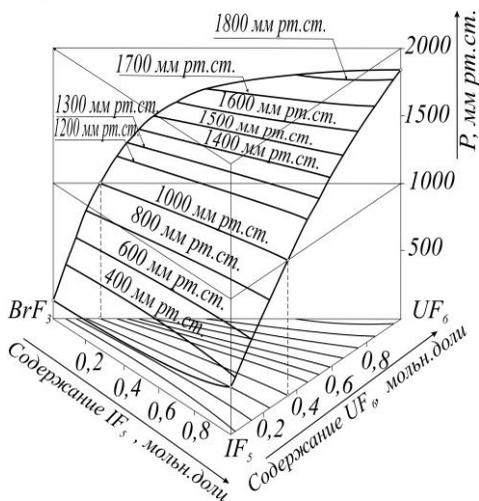


Рис. 12. Поверхность кипящей жидкости в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при 80 °С

линии постоянного содержания UF_6 и IF_5 в паровой фазе при 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 и 10 °С. На рис. 13 в качестве типичных представлены линии постоянного содержания UF_6 и IF_5 в паровой фазе системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$. содержание третьего компонента, BrF_3 , можно определить из условия:

$$y_{UF_6} + y_{IF_5} + y_{BrF_3} = 1. \quad (5)$$

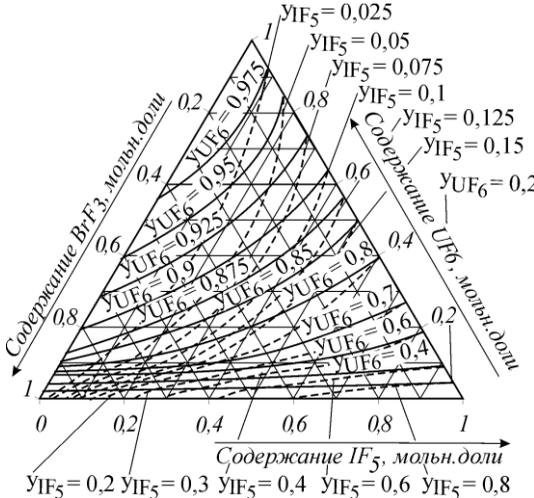


Рис. 13. Линии постоянного содержания UF_6 и IF_5 в паровой фазе в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при 80 °С

системой $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ любого состава.

Глава IV. Рекомендации по применению результатов исследования в технологии разделения системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$

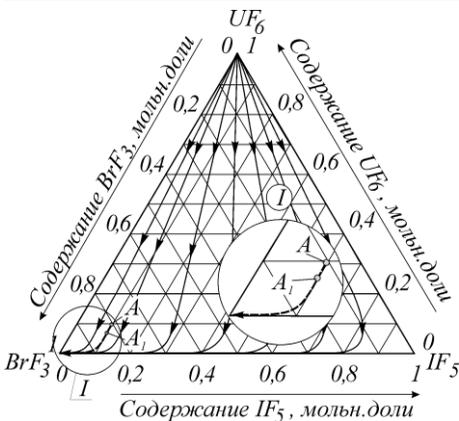


Рис. 14. Линии открытого испарения в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при 80 °С
 ← — кривые открытого испарения
 ← — линия дистилляции

Полученные диаграммы, подобные приведённой на рис 13, описывают изменение состава насыщенного пара в зависимости от состава жидкости. Они могут быть использованы не только для расчётов процессов разделения системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ методами дистилляции, но и для расчёта других технологических процессов, где необходимы данные о составе паровой фазы, находящейся в равновесии с конденсированной

BrF_3

В четвёртой главе диссертации проведена более детальная оценка процесса разделения системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ на индивидуальные компоненты методами простой дистилляции. Описана методика и проведён расчёт дистилляционных линий открытого испарения для системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при 80 и 70 °С, а так же расчёт дистилляционной линии для тройного следующего состава: $x_{UF_6} = 0,094$ мольн. доли; $x_{IF_5} = 0,099$

мольн. доли; $x_{\text{BrF}_3} = 0,806$ мольн. доли.

Линии открытого испарения для 80 и 70 °С, а так же дистилляционные линии для 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 и 10 °С представлены в диссертации. В качестве типичных на рис. 14 представлено семейство линии открытого испарения, а так же дистилляционная линия для системы $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ при 80 °С.

Состав исходной смеси для дистилляционного разделения (указанный выше) является точка A рис. 14. После отгонки 5 моль паровой фазы, исходя из 100 моль исходной смеси, состав кубового остатка смещается в точку A_1 . Таким образом в результате отгонки паровой фазы состав кубового остатка смещается к чистому трифториду брома.

В отличии от линий дистилляции, кривые открытого испарения описывают изменение состава кубового остатка в общем случае, а не для конкретного состава.

Выводы

В целом по результатам диссертационной работы можно сделать следующие выводы:

1. Статическим методом изучены фазовые равновесия жидкость – пар и твёрдое – жидкость – пар в бинарных системах $\text{UF}_6 - \text{BrF}_3$, $\text{UF}_6 - \text{IF}_5$, $\text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ и в тройной системе $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ при температурах 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 и 10 °С.
2. В бинарной системе $\text{UF}_6 - \text{BrF}_3$ при 70 и 80 °С обнаружено значительное положительное отклонение от закона идеального поведения. Фазовое равновесие в данной системе согласуется с классическими термодинамическими законами по фазовым парожидкостным равновесиям. Азеотроп в системе $\text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ при 80 и 70 °С отсутствует.
3. В бинарной системе $\text{UF}_6 - \text{IF}_5$ при 70 и 80 °С так же обнаружено положительное отклонение от идеального поведения, однако величина этого отклонения несколько меньше чем для системы $\text{UF}_6 - \text{BrF}_3$. Фазовое равновесие жидкость – пар в системе $\text{UF}_6 - \text{IF}_5$ при 80 и 70 °С подчиняется классическим законам термодинамики парожидкостных равновесий. Азеотропа в системе $\text{UF}_6 - \text{IF}_5$ при 80 и 70 °С не обнаружено.
4. В бинарной системе $\text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ в температурном интервале 80÷10 °С наблюдается отрицательное отклонение от закона идеального поведения. Это можно объяснить значительными межмолекулярными взаимодействиями в системе $\text{IF}_5 - \text{BrF}_3$. Во всём температурном интервале фазовое парожидкостное равновесие подчиняется классическим термодинамическим законам. Азеотропа в системе $\text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ при температурах от 80 до 10 °С не обнаружено.
5. Результаты исследования фазового равновесия в бинарных урансодержащих системах ($\text{UF}_6 - \text{BrF}_3$, $\text{UF}_6 - \text{IF}_5$) при температурах 60, 50, 40, 30, 20 и 10 °С указали на ограниченную растворимость гексафторида урана в трифториде брома и пентафториде йода в данном температурном интервале.

Полученные данные по парожидкостному равновесию растворимости гексафторида урана в системах $\text{UF}_6 - \text{BrF}_3$, $\text{UF}_6 - \text{IF}_5$ сравнивались с аналогичными данными по взаимной растворимости приведёнными в литературе.

Результаты этого сравнения указывают на хорошую сходимость полученных нами данных по растворимости UF_6 с литературными, что позволяет сделать вывод о возможности определения растворимости трудно растворимого компонента в бинарной системе по данным о парожидкостном равновесии в этой системе.

Показана возможность определения парциальных давлений растворителя в бинарных системах $\text{UF}_6 - \text{BrF}_3$, $\text{UF}_6 - \text{IF}_5$, с ограниченной растворимостью UF_6 , по данным о равновесии конденсированное состояние – пар в этих системах.

6. В системе $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ при 80 и 70 °С изучена зависимость коэффициентов активности компонентов системы $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ от содержания этих компонентов в жидкой фазе. Сформулировано понятие коэффициента η отклонения от идеального поведения для системы $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ и изучена его зависимость от состава системы. Результаты указали на различный характер отклонений от идеального поведения для системы $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$. Построены объёмные диаграммы фазового равновесия жидкость – пар в тройной системе $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$. Получены данные о составе паровой фазы в виде линий постоянного содержания UF_6 и IF_5 в паровой фазе системы $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$.

Показана возможность о применения дистилляционных методов и ректификационных методов для разделения тройной системы $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ на индивидуальные компоненты при 80 и 70 °С.

7. В температурном интервале от 60 до 10 °С гексафторид урана имеет ограниченную растворимость в системе $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$. Для данного температурного интервала в указанной системе изучено трехфазное гетерогенное равновесие между твердой, жидкой и паровой фазами, а так же изучена зависимость коэффициентов активности компонентов системы $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ от содержания этих компонентов в жидкой фазе и описан коэффициент η отклонения от идеального поведения. Показано, что во всём температурном интервале 60 ÷ 10 °С система имеет различный характер отклонений от идеального поведения.

Построены объёмные диаграммы фазового равновесия конденсированное состояние – пар в тройной системе $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$. Построены линии постоянного содержания UF_6 и IF_5 в паровой фазе системы $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$.

Выделены области полной растворимости гексафторида урана в системе $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ при температурах от 60 до 10 °С, где возможно применение ректификационных методов для разделения системы $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ на индивидуальные компоненты. Для разделения системы $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ в области существования кристаллов гексафторида урана применимы только дистилляционные методы либо ректификационные при повышенном давлении.

8. Проведённый термодинамикотопологический анализ позволяет судить о ходе процесса дистилляции в системе $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$. На основании этого были построены дистилляционные линии открытого испарения для системы $\text{UF}_6 - \text{IF}_5 - \text{BrF}_3$ при температурах 80 и 70 °С.

Во всём температурном интервале (80-10 °С) проведён расчёт процесса дистилляции для системы $UF_6 - IF_5 - BrF_3$. По полученным дистилляционным линиям можно сделать вывод о том, что в ходе дистилляционного разделения конденсированная фаза обедняется гексафторидом урана, состав кубового остатка при этом стремится к чистому трифториду брома.

ПЕРЕЧЕНЬ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Амелина Г.Н., Жерин И.И., Оствальд Р.В. и др. Объёмные свойства IF_5 и BrF_3 . Сообщение 1. Давление насыщенного пара IF_5 // Известия Томского политехнического университета. Тематический выпуск. «Проблемы и перспективы технологии атомной промышленности». – Томск: ТПУ, 2002. – Т.305. – Вып.3. – С. 252-263.
2. Амелина Г.Н., Жерин И.И., Оствальд Р.В. и др. Объёмные свойства IF_5 и BrF_3 . Сообщение 2. Давление насыщенного пара BrF_3 // Известия Томского политехнического университета. Тематический выпуск. «Проблемы и перспективы технологии атомной промышленности». – Томск: ТПУ, 2002. – Т.305. – Вып.3. – С. 263-273.
3. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. и др. Равновесие жидкость – пар в системе гексафторид урана – пентафторид йода при температурах 343,15 и 353,15 К // Журнал «Химическая технология». – М., 2003 – №3 – С. 25-30.
4. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. Равновесие конденсированная фаза – пар в системе $UF_6 - BrF_3$ // Журнал «Известия Томского политехнического университета». – Томск: Издательство ТПУ, 2003. Том 306 – № 6 – С. 82–85.
5. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. и др. Равновесие жидкость – пар в системе пентафторид йода – трифторид брома // Журнал «Химическая технология». – М., 2004 – №2 – С. 28-31.
6. Liquid – vapour equilibria in the system $IF_5 - BrF_3$ at 343.15 and 353.15 K temperatures // Proc. of I Inter. Sib. Wor. «Advanced inorganic fluorides INTERSIBFLUORINE». – Novosibirsk: SD RAS, 2003. – P. 187-190.
7. Zherin I.I., Usov V.F., Ostvald R.V. Fluoride processes as perspective methods of irradiated nuclear fuel reprocessing // Proc. of IX Inter. conf. of stud. and young scient. «Modern technique and technologies». – Tomsk: TPU, 2002. – P. 196-198.
8. Шаманин И.В., Оствальд Р.В., Индык Д.В. Выбор численного метода для исследования равновесий жидкость – пар в изотермических условиях // Сборн. докл. IX Межд. научн.-практич. конф. студ., асп. и молод. учён. «Современные техника и технологии». – Томск: ТПУ, 2002. – С. 221-222.
9. Zherin I.I., Usov V.F., Ostvald R.V. Studying phase equilibrium liquid – vapor in the system $UF_6 - BrF_3$ with 343.15 and 353.15 K // Proc. of 9th Inter. scien. & practic. conf. of stud., post-grad. & young scietis. “Modern techniques and technologies”. – Tomsk, 2003. – P. 239-241.
10. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. Построение поверхности жидкости при изучении равновесия жидкость – пар в тройной системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ // Труды X Юбил. межд. научн.- практич. конф. студ., асп. и

- молод. учён. «Современные техника и технологии». – Томск: ТПУ, 2004. – Т. 2. – С. 276-277.
11. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. и др. Равновесие жидкость – пар в системе $UF_6 - BrF_3$ при $60\text{ }^\circ C$ // Сб. докл. межд. студ. науч.-практич. конф. «Полярное сияние-2002. Ядерное будущее: безопасность, экономика и право». – Санкт-Петербург, 2002. – С. 116-118.
 12. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. Равновесие жидкость – пар в системе $IF_5 - BrF_3$ при $50\text{ }^\circ C$ // Сборн. Докл. II Всерос. Науч. Конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск: ТПУ, 2002. – С. 80-83.
 13. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. и др. Равновесие жидкость – пар в системах, содержащих фториды урана, водорода и некоторых галогенов // Сборн. научн.трудов. III научно-технич. конф. «Научно-инновационное сотрудничество». – М: МИФИ, 2004. – С. 36-37.
 14. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. и др. Давления насыщенных паров трифторида брома и пентафторида йода // Сборн. научн.трудов. III научно-технич. конф. «Научно-инновационное сотрудничество». – М: МИФИ, 2004. – С. 42-43.
 15. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. и др. Равновесие жидкость – пар в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при температуре $353,15\text{ K}$ // Сборн. тез. докл. X-ой Всерос. научн. конф. студ. физ. и молод. уч. ВНКСФ – 10. – Москва, 2004. – Т. 1. – С. 353-354.
 16. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. Равновесие жидкость – пар в системе $IF_5 - BrF_3$ при $293,15\text{ K}$ // Сборн. научн.трудов. научно-практ. конф. «Современные проблемы атомной науки и техники». – Снежинск: СГФТА, 2003. – С. 241-243.
 17. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. и др. Линии дистилляции в системе $UF_6 - IF_5 - BrF_3$ при $80\text{ }^\circ C$ // Сборн. тез. Докл. Междунар. научно-практ. конф. «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности». – Томск: ТПУ, 2004. – С. 118.
 18. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. и др. Исследования фазового равновесия жидкость – пар в системе $UF_6 - IF_5$ при 70 и $80\text{ }^\circ C$ // Сборн. матер. отраслевой. научно-техн. конф. «Технология и автоматизация атомной энергетики». – Северск: СГТИ, 2003. – С. 20-21.
 19. Жерин И.И., Усов В.Ф., Оствальд Р.В. и др. Исследование равновесия жидкость – пар в системе $UF_6 - IF_5$ в присутствии твердой фазы // Материалы III Всерос. научн. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2004. – С. 171-172.