

помощью счетчика МС-4. Она обусловлена зависимостью эффективности счетчика от энергии γ -квантов. При определении энергии γ -квантов, испускаемых радиоактивными образцами, установили, что их энергия лежит в интервале 0,4—2,5 Мэв. В этом интервале энергий ход с жесткостью для счетчика с медным катодом искажает истинные показания на 50 % [6].

Для всех изученных автором веществ отмечена тенденция к уменьшению энергии γ -излучения с увеличением интервала времени после облучения.

При сравнении мощности дозы γ -излучения наведенной активности материалов, из которых можно изготавливать крупногабаритные детали ускорителя или защитных устройств, необходимо учитывать фактор самопоглощения. При больших толщинах вещества (> 10 см) мощности доз γ -излучения (P) от различных материалов подчиняются в первом приближении соотношению

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{B_1}{B_2} \cdot \frac{q_1}{q_2} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1},$$

где q — удельный вес, г/см³; μ — коэффициент ослабления γ -излучения, см⁻¹.

Так, например, отношение мощности дозы γ -излучения наведенной активности для толстого образца из меди (М-3) к аналогичной величине для образца из диоралюминия (Д-16) составляет ~ 2 при шестидневной выдержке после облучения. В случае тонких образцов (толщиной меньше 1 см) при тех же условиях

это отношение определяется равенством

$$\frac{P_{М-3}}{P_{Д-16}} \simeq \frac{(B \cdot q)_{М-3}}{(B \cdot q)_{Д-16}} \simeq 7.$$

Таким образом, установлено, что в зависимости от вещества удельная активность изменяется от 15 до 700 мкг-экв Ra/г для малого времени после окончания облучения (~ 1 ч) и от 0,4 до 250 мкг-экв Ra/г для больших интервалов (1000 ч). При этом мощность дозы γ -излучения для сплавов на основе легких металлов (Al, Mg) в 2—7 раз меньше, чем для сплавов на основе более тяжелых (Fe, Cu). Существенный вклад в величину активности легких веществ вносит активация примесей.

В заключение автор выражает благодарность проф. В. П. Дзедзепову за постановку проблемы, а В. Н. Мехедову за постоянный интерес к работе.

Поступила в Редакцию 14/IX 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Афанасьев и др. «Медицинская радиология», № 1, 6 (1960).
2. Ю. Д. Прокошкин, А. А. Тяпкин. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 32, 177 (1957).
3. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии (заседания Отд. хим. наук). М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 132.
4. S. Rudstam. Phil. Mag., 46, 344 (1955).
5. А. Н. Мурин, И. А. Ютландов. «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», № 4, 408 (1957).
6. Радиационная дозиметрия. Под ред. Д. Браунелла. М., Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 203.



УДК 621.039.7

Зависимость химической стойкости и кристаллизационной способности стекломассы от состава и режима приготовления

Ю. Н. Голованов, Н. Е. Брежнева, С. Н. Озиранер, А. А. Еремин, В. Л. Зотов

Экспериментально показана возможность превращения гидроокисных осадков с радиоактивными изотопами в химически стойкую стекломассу, удовлетворяющую требованиям безопасного длительного хранения. Исследовано влияние состава стекломассы, а также температурных и радиационных воздействий на ее химическую стойкость. Определен оптимальный состав шихты, температура и время плавки для получения стекломассы, обладающей удовлетворительной химической стойкостью. Показано, что длительный отжиг стекломассы в интервале температур 350—900°С снижает ее химическую стойкость в кислой среде, свя-

занной с образованием кристаллической фазы. Дополнительное облучение при отжиге углубляет процесс кристаллизации, не влияя на его температурный интервал.

Очистка жидких отходов от продуктов деления часто осуществляется методом соосаждения последних на свежесформованных гидроокисах различных металлов. Длительное безопасное хранение сгущенной суспензии гидро-

окисей — сложная проблема. Еще сложнее из-за значительных абсолютных количеств продуктов деления вопрос хранения сбросов предприятий атомной промышленности и энергетики.

В последнее время большинство исследователей пришли к выводу, что условиям длительного безопасного захоронения лучше всего удовлетворяют химически и радиационно устойчивые стекловидные плавленые препараты, содержащие продукты деления [1—5].

Сравнение процесса остеклования радиоактивных отходов с процессом обычного стекловарения обнаруживает ряд существенных различий. Остеклованию подлежат радиоактивные пульпы, содержащие большое количество окислов тяжелых металлов (железа, кальция, урана и др.). Разбавление их большим количеством инертных присадок нежелательно, так как это увеличивает объемы плавленных концентратов, идущих на захоронение, и соответственно объемы хранилищ. В то время как высокая химическая стойкость некоторых марок промышленных стекол обуславливается высокой температурой плавления, специфика выплавки радиоактивных стекол (требующая дистанционного управления и особой надежности аппаратуры) заставляет искать методы и рецепты, которые обеспечили бы возможность выплавки химически стойких стекол при более низких температурах. В связи с этим важно изучить химическую, термическую и радиационную стойкость плавленных стекловидных препаратов с высоким содержанием окислов тяжелых металлов, выплавленных при относительно низкой температуре и минимальном количестве стеклообразующих присадок.

1. Влияние состава стекломассы на ее химическую стойкость

В качестве модельной использовали суспензию, состоящую из гидроокиси железа, диурата натрия и гидроокиси кальция. Суспензию высушивали, растирали в порошок и смешивали в заданных соотношениях с различными стеклообразующими присадками. Отношение Fe_2O_3 , $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и CaO в высушенной суспензии составляло 1 : 2 : 1. Порошок высушенной суспензии со стеклообразующими присадками плавил до стекловидной массы при заданных температуре и времени. Готовый плав после охлаждения дробили и отбирали фракцию, оставшуюся между ситами № 8 и № 12. Химическую стойкость определяли зерновым методом [6].

Растворимость стекла рассчитывали по отношению уменьшения веса образца к его поверхности (г/см^2). В качестве коррозионных сред применяли 0,1 N HCl, воду и 0,1 N NaOH. Температура сред при испытаниях равнялась 90° С, время испытания 2 ч.

Подбор оптимального состава присадок для остеклования суспензии

В качестве основных стеклообразующих присадок для получения стекломассы были выбраны SiO_2 (песок) и Na_2O , вводимый в виде соды. Поскольку химическая стойкость стекломассы определяется составом стекла, температурой и временем плавления, первоначально необходимо было изучить зависимость химической стойкости от этих параметров с целью выбора оптимальных соотношений между стеклообразующей присадкой и порошком, подлежащим остеклованию, определения оптимального состава самой присадки. Зависимость растворимости стекла в 0,1 N HCl от содержания стеклообразующих присадок и температуры плавления (при времени плавки 2 ч) представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, химическая стойкость стекла при повышении температуры плавления с 1100 до 1200° С увеличивается в два-три раза

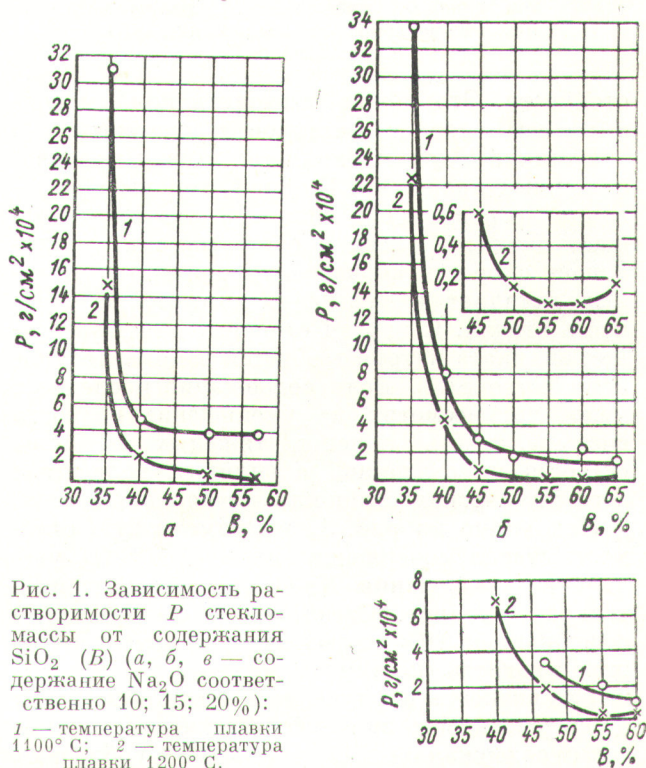


Рис. 1. Зависимость растворимости P стекломассы от содержания SiO_2 (B) (а, б, а — содержание Na_2O соответственно 10; 15; 20%): 1 — температура плавки 1100° С; 2 — температура плавки 1200° С.

Это связано с тем, что при 1100° С плав обладает большой вязкостью и не происходит полного провара стекломассы.

Из приведенных данных видно, что при содержании в плаве менее 40 % SiO_2 химическая стойкость резко уменьшается, это, вероятно, зависит от недостатка кремнезема для связывания окислов металлов, что подтверждается аналогией кривых рис. 1, в и 2. На рис. 2 показана зависимость растворимости стекла в 0,1 N растворе HCl от содержания в стекле SiO_2 .

Увеличение содержания SiO_2 от 50 до 65 % мало сказывается на повышении химической

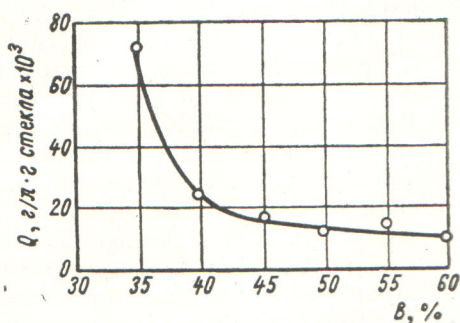


Рис. 2. Зависимость количества окислов тяжелых металлов (Q), перешедших в раствор, от содержания SiO_2 в стекломассе.

стойкости. Это можно объяснить полным связыванием окислов металлов в силикаты.

Влияние Na_2O проявляется в двух противоположных процессах. С одной стороны, образование легкоплавкого силиката натрия уменьшает вязкость плава и соответственно увеличивает скорость образования силикатов тяжелых металлов и повышает химическую стойкость стекла. С другой стороны, для образования силиката натрия требуется дополнительное количество SiO_2 . Если содержание последнего мало, то, несмотря на уменьшение вязкости системы, часть окислов тяжелых металлов остается не связанной в силикат, вследствие чего химическая стойкость плава понижается.

Как видно из рис. 1, на химическую стойкость стекол, содержащих менее 40 % SiO_2 , увеличение содержания Na_2O оказывает отрицательное влияние. Стекломассы с невысоким содержанием SiO_2 имеют относительно небольшую вязкость, поэтому влияние Na_2O на снижение вязкости и улучшение провара не имеет здесь решающего значения. Стекломассы с высоким содержанием SiO_2 (больше 60 %) обладают

очень высокой химической стойкостью и добавка до 20 % Na_2O практически на нее не влияет, так как содержание SiO_2 в 1,5 раза больше содержания, необходимого для полного связывания окислов тяжелых металлов.

Таким образом, при использовании в качестве присадок песка и соды для получения химически стойкого стекла оптимальным является соотношение порошков: присадка = 1 : 1,85 и содержание в стекле 50 % SiO_2 и 15 % Na_2O . Дальнейшее увеличение количества присадки мало сказывается на химической стойкости, но значительно увеличивает объем плава.

Данные рис. 1 показывают, что стекло одного и того же состава, выплавленное при разных температурах, отличается по химической стойкости. Необходимо было проверить, с чем связано снижение химической стойкости: с тем, что температура плавления 1100° С недостаточна для образования соответствующих силикатов, или с кинетическими осложнениями, обусловленными повышенной вязкостью стекла.

В табл. 1 приведены данные по растворимости стекла в зависимости от температуры и времени плавки.

Таблица 1

Зависимость растворимости стекла от времени и температуры плавки

Номер плавки	Содержание в плаве, %		Режим плавки		Растворимость, $\text{г/см}^2 \times 10^4$
	SiO_2	Na_2O	температура, °C	время, ч	
24	40	15	1100	2	7,8
68	40	15	1100	6	2,7
11	40	15	1200	2	4,5
15	45	15	1100	2	3,1
69	45	15	1100	6	0,9
10	45	15	1200	2	0,6
26	50	15	1100	2	1,8
70	50	15	1100	6	0,3
7	50	15	1200	2	0,15

Из этих данных следует, что увеличение времени плавки с 2 до 6 ч при 1100° С значительно повышает химическую стойкость стекол и тем больше, чем выше содержание в плаве SiO_2 и что химическая стойкость при заданном составе стекла и температуре плавки определяется кинетикой образования силикатов.

Изыскание возможности повышения химической стойкости и снижения температуры плавления стекла

Известно [7], что химическая стойкость промышленных стекол увеличивается при введении в шихту добавок Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 . Указанные окислы добавлялись к исследуемым нами шихтам за счет соответствующего уменьшения содержания SiO_2 , поскольку добавка, произведенная за счет уменьшения Na_2O ,

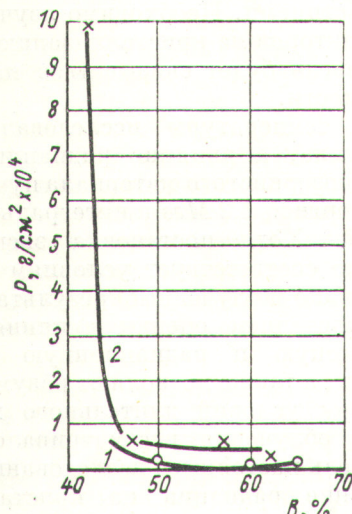


Рис. 3. Влияние добавки Al_2O_3 на растворимость стекломассы:

1 — без добавки Al_2O_3 ; 2 — с добавкой 3% Al_2O_3 .

привела бы к нежелательному повышению температуры плавления.

На рис. 3 показано влияние добавки Al_2O_3 на растворимость стекла в 0,1 N HCl. Как видно, добавление Al_2O_3 не только не улучшает химической стойкости стекла, но значительно ее ухудшает. Аналогичные результаты были получены и при добавлении других окислов за счет SiO_2 . Это можно объяснить тем, что исследуемые стекломассы по сравнению с техническими содержат значительно большее количество окислов тяжелых металлов и добавка других аналогичных окислов приводит к непроизводительному расходу кремнезема.

Снизить температуру плавки можно двумя способами: 1) снижением содержания в плаве SiO_2 и соответствующим повышением Na_2O ; 2) путем добавления к шихте веществ, снижающих вязкость плава и повышающих скорость диффузии компонентов и соответственно ускоряющих образование силикатов. Снижение со-

держания SiO_2 в плаве ниже 45—50 % резко снижает химическую стойкость стекломассы. Поэтому изыскание возможности снижения температуры плавки велось по линии подбора соответствующей добавки.

Наиболее эффективным плавлением является борный ангидрид. Известно явление борной аномалии свойств стекол [8]. С целью нахождения оптимального содержания B_2O_3 в плаве была проведена серия плавов с добавлением различного количества B_2O_3 , вводимого в шихту в виде борной кислоты за счет Na_2O . На рис. 4 приведены данные по растворимости в 0,1 N HCl стекломасс с добавкой B_2O_3 . Борный ангидрид

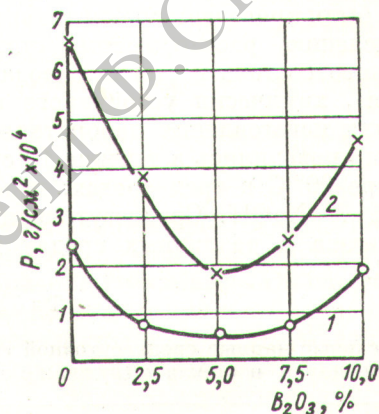


Рис. 4. Влияние добавки B_2O_3 на растворимость стекломассы:

1 — температура плавки 1050°С; 2 — температура плавки 1000°С.

положительно влияет только при добавлении его в количестве 5—6 %. Дальнейшее повышение B_2O_3 приводит к значительному снижению химической стойкости.

Как видно из табл. 2, добавка 5 % борного ангидрида за счет Na_2O снижает температуру

Таблица 2

Влияние содержания B_2O_3 и времени плавки на растворимость стекломассы

Номер плавки	Содержание в плаве, %			Режим плавки		Растворимость, г/см ² × 10 ⁴
	SiO_2	Na_2O	B_2O_3	температура, °С	время, ч	
26	50	15	—	1100	2	1,8
70	50	15	—	1100	6	0,3
73	50	10	5	1050	2	0,6
81	50	10	5	1050	6	0,36
7	50	15	—	1200	2	0,15

плавления стекломассы на 150°C без значительного ухудшения химической стойкости. На основании приведенных результатов были выбраны следующие оптимальные значения параметров:

Температура плавки	1050°C
Время плавки	3—6 ч
Отношение порошок/присадка	1 : 1,85
Состав присадки	77% SiO_2 ; 15,4% Na_2O ; 7,6 B_2O_3

Выплавленная стекломасса соответствует содержанию в плаве 50% SiO_2 ; 10% Na_2O и 5% B_2O_3 .

Для качественной оценки степени химической стойкости были проведены сравнительные опыты по определению растворимости стекломассы оптимального состава и стекла завода «Дружная Горка», химически устойчивого и применяемого для изготовления лабораторной посуды. Опыты проводились в течение 10 суток при температуре 90°C в трех средах: воде, 0,1 N HCl и 0,1 N NaOH. Среднесуточная растворимость плава в различных средах показана в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительные данные среднесуточной скорости растворения плава и стекла «Дружная Горка» (ДГ)

Сорт стекла	Среда	Скорость растворения, г/см ² ·сутки $\times 10^4$
Плав	Вода	0,87
Стекло ДГ	Вода	0,20
Плав	0,1 N HCl	2,1
Стекло ДГ	0,1 N HCl	0,006
Плав	0,1 N NaOH	0,72
Стекло ДГ	0,1 N NaOH	3,1

Таким образом, химическая стойкость плава в зависимости от среды может быть больше или меньше химической стойкости стекла ДГ: если в воде химическая стойкость плава и стекла ДГ соизмерима (химическая стойкость плава примерно в четыре раза меньше), то в 0,1 N HCl она меньше в 350 раз. В щелочной среде химическая стойкость плава в 4,5 раза выше. Это объясняется тем, что в плаве содержится большое количество окислов металлов, хорошо растворимых в кислоте, в то время как действие кислоты на стекло ДГ приводит к образованию на его поверхности защитного слоя геля кремниевой кислоты, замедляющего дальнейшее растворение стекла. Наоборот, в щелоч-

ной среде защитный слой геля кремниевой кислоты растворяется, вследствие чего растворимость стекла ДГ резко возрастает. В плаве, содержащем большое количество окислов металлов, в щелочной среде образуется защитный слой труднорастворимых гидроокисей.

2. Исследование кристаллизационной способности стекломассы

При хранении стекломасса за счет радиоактивного распада будет разогреваться и облучаться β -частицами. Необходимо изучить влияние этих факторов на кристаллизацию, которая в свою очередь будет сказываться на химической стойкости.

Влияние температуры исследовалось путем отжига стекла, а влияние радиации — облучением мелкозернистого материала пучком электронов с энергией 1,2 Мэв и интегральной дозой 10^{25} эв/см². Хотя постановка эксперимента и не вполне соответствует условиям хранения стекла, однако полученные результаты могут служить критерием оценки влияния состава на термическую и радиационную стойкость стекломассы, а также позволяют разумно подойти к выбору условий длительного хранения.

Влияние облучения рассматривалось в работе [2]. Цель настоящего исследования — изучить влияние радиации на кристаллизацию в зависимости от состава стекла. Мы ограничились изучением влияния содержания SiO_2 (как основной присадки) на кристаллизацию стекломасс, полученных сплавлением порошка пульпы с песком и содой при температуре 1100°C в течение 2 ч; охлаждение стекломасс после плавки производили на воздухе. Все выплавленные стекломассы содержат наряду с окислами металлов по 15 вес.% Na_2O и переменное (от 35 до 50 вес.%) количество SiO_2 .

Влияние температуры на кристаллизацию

Выплавленные стекломассы имели однородный аморфный характер, что указывало на хороший провар. Их отжигали при различных температурах в течение 3 ч и изучали рентгенографически. В каждой серии рентгенограмм интенсивность самой сильной линии принималась за 10. На рисунках показаны только наиболее интенсивные линии.

Результаты опытов по кристаллизации различных стекол в зависимости от температуры приведены в табл. 4, из данных которой видно, что все исследованные стекломассы обладают

Таблица 4

Кристаллизация стекломассы при различных температурах отжига*

Номер стекло- массы	Содержа- ние SiO_2 в плаве, %	Температура, °C								
		300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
1	35	—	—	—	+	+	+	+	+	—
2	40	—	—	—	—	+	+	+	+	—
3	45	—	—	—	—	+	+	+	—	—
4	50	—	—	—	—	—	+	—	—	—

* Появление кристаллической фазы отмечено знаком +, ее отсутствие знаком —.

способностью к температурной кристаллизации, причем, чем выше содержание SiO_2 в стекломассе, тем в меньшем температурном интервале кристаллизация проявляется. Анализ рентгенограмм кристаллизованных стекол показал, что природа кристаллической фазы одинакова и не зависит от состава стекломассы и температуры отжига.

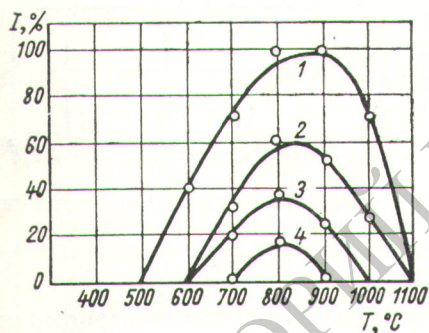


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности линий I на рентгенограммах от температуры отжига (T) при различном содержании SiO_2 , %: 1 — 35; 2 — 40; 3 — 45; 4 — 50.

На рис. 5 приведена зависимость степени кристаллизации от температуры отжига для разных стекломасс, причем за меру кристаллизации принята относительная интенсивность линий на рентгенограммах.

Влияние радиации на кристаллизацию

Ячейка со стекломассой охлаждалась ниже температуры, соответствующей порогу наступления температурной кристаллизации. Температура стекломассы, измеряемая вмонтирован-

ной в ячейку термопарой, во время излучения составляла $\sim 160^\circ \text{C}$. Как видно на рентгенограммах облученных образцов стекломассы, ни одна из проб стекла не кристаллизуется под воздействием одного β -излучения. Интересно было проследить влияние облучения на способность к кристаллизации при более высоких температурах, т. е. в интервале температурной кристаллизации. В табл. 5 приведены результаты этих опытов.

Таблица 5

Кристаллизация стекломассы при облучении в течение 3 ч

Номер стекломассы	Содержание SiO_2 в плаве, %	Температура, °C		
		400	600	800
1	35	—	+	+
2	40	—	—	+
3	45	—	—	+

Сравнение данных табл. 4 и 5 показывает, что облучение не влияет на температуру начала кристаллизации стекломасс. Стекла, не подвергающиеся кристаллизации под действием температурного фактора, не испытывают ее и при дополнительном влиянии облучения. И наоборот, стекла, кристаллизующиеся под действием

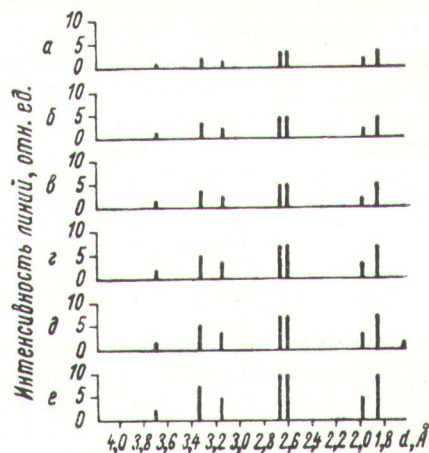


Рис. 6. Влияние облучения на кристаллизацию стекломасс с различным содержанием SiO_2 ($T = 800^\circ \text{C}$; $\tau = 3$ ч):

а, в, д — 45; 40; 35% SiO_2 соответственно (отжиг); б, г, е — то же (отжиг + облучение).

температурного фактора, кристаллизуются и при дополнительном влиянии облучения.

На рис. 6 представлены результаты рентгеновского исследования образцов, подвергнутых

отжигу и отжигу с одновременным облучением при температуре 800° С. Анализ рентгенограмм показывает, что природа кристаллической фазы одинакова и не зависит от того, подвергается образец облучению или нет. Иными словами, облучение не вызывает качественных изменений в процессе кристаллизации. Это относится ко всем видам стекломассы.

Интересно сравнить рентгенограммы каждого вида стекломассы, подвергшейся отжигу и одновременно отжигу с облучением при одинаковой температуре. Линии на рентгенограммах образцов, испытанных одновременно отжиг с облучением, более интенсивны, чем аналогичные линии на рентгенограммах образцов, испытанных только отжиг. По-видимому, облучение способствует более глубокой кристаллизации по сравнению с кристаллизацией, обусловленной одним температурным фактором.

Природа кристаллической фазы

Рентгенограммы отдельных компонентов шихты стекломассы качественно отличны от рентгенограмм кристаллической фазы, выпадающей в процессе расстеклования. Из этого следует, что кристаллическая фаза представляет собой сложное соединение, состоящее из нескольких компонентов стекломассы.

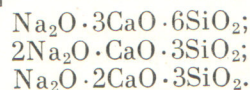
Первоначально были проведены исследования с целью установления того компонента порошка пульпы, который определяет природу кристаллической фазы. Для этого были выплавлены стекломассы, в которых два компонента порошка пульпы полностью заменялись третьим. Состав этих стекломасс следующий:

- | | | |
|---------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| 1) 35% SiO ₂ ; | 15% Na ₂ O; | 50% CaO; |
| 2) 35% SiO ₂ ; | 15% Na ₂ O; | 50% Fe ₂ O ₃ ; |
| 3) 50% SiO ₂ ; | 15% Na ₂ O; | 35% CaO; |
| 4) 50% SiO ₂ ; | 15% Na ₂ O; | 35% Fe ₂ O ₃ . |

Рентгенограммы этих образцов представлены на рис. 7. Анализ показал, что рентгенограммы стекломасс, содержащих в своем составе окись кальция, качественно сходны с рентгенограммами стекломасс (рис. 8), в которых произошла кристаллизация. Это дает основание предположить, что компонент шихты стекломассы, определяющий природу кристаллической фазы, — окись кальция.

Следующий этап исследования — выяснение состава кристаллической фазы. Для этого были выплавлены все возможные составы кристаллических фаз тройной системы CaO — SiO₂ — Na₂O. К таким кристаллическим соединениям

относятся [9]



Результаты рентгеновского исследования образцов указанных соединений представлены на рис. 8. Сравнение этих рентгенограмм рис. 8

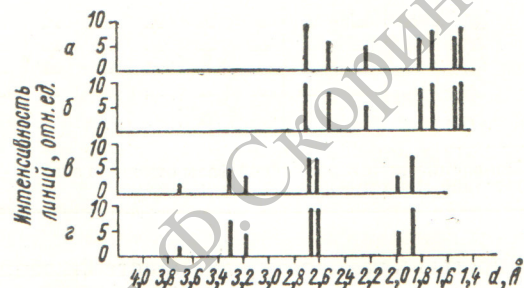


Рис. 7. Диаграммы межплоскостных расстояний продуктов кристаллизации стекол различного химического состава:

а — 50% SiO₂, 15% Na₂O, 35% Fe₂O₃; б — 35% SiO₂, 15% Na₂O, 50% Fe₂O₃; в — 50% SiO₂, 15% Na₂O, 35% CaO; г — 35% SiO₂, 15% Na₂O, 50% CaO.

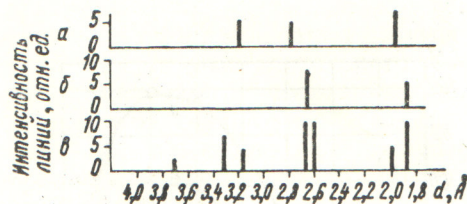


Рис. 8. Диаграммы межплоскостных расстояний кристаллических фаз тройной системы:

а — Na₂O · 3CaO · 6SiO₂; б — 2Na₂O · CaO · 3SiO₂; в — Na₂O · 2CaO · 3SiO₂.

с рентгенограммами кристаллизованных стекломасс (см. рис. 6) показывает, что кристаллическая фаза, образующаяся в процессе расстеклования, соответствует составу Na₂O · 2CaO · 3SiO₂. Как и предполагалось, это соединение является сложным силикатом.

Влияние кристаллизации стекломассы на ее химическую стойкость

В решении проблемы остеклования радиоактивных отходов первостепенное значение имеет знание зависимости химической стойкости стекломассы от степени ее кристаллизации, так как это дает возможность определить температурные и химические условия среды, в которой должно быть организовано захоронение остеклованных радиоактивных отходов, гарантирующие минимальное выщелачивание

продуктов деления грунтовыми и атмосферными водами.

Для выяснения этой связи были поставлены следующие опыты. Стекломассу 4 отжигали при различных температурах в течение длительного времени (до 120 ч). После отжига определяли ее химическую стойкость. Результаты этих опытов представлены на рис. 9, 10, из которых следует, что с повышением температуры отжига до 800° С химическая стойкость уменьшается. Дальнейшее повышение до 1100° С приводит к увеличению относительной стойкости, так что стекло, отожженное при 300 и 1100° С столь же стойко, как и плавленное. Интересно отметить, что кривая на рис. 10 и соответствующая ей кривая на рис. 5 имеют один и тот же характер, причем максимумы на обеих кривых наблюдаются при 800° С. Это указывает на то, что уменьшение химической стойкости при отжиге или радиационном само-разогреве связано с выпадением кристаллической фазы. Для проверки этого была выплавлена чистая кристаллическая фаза $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ и проведено ее испытание на химическую стойкость.

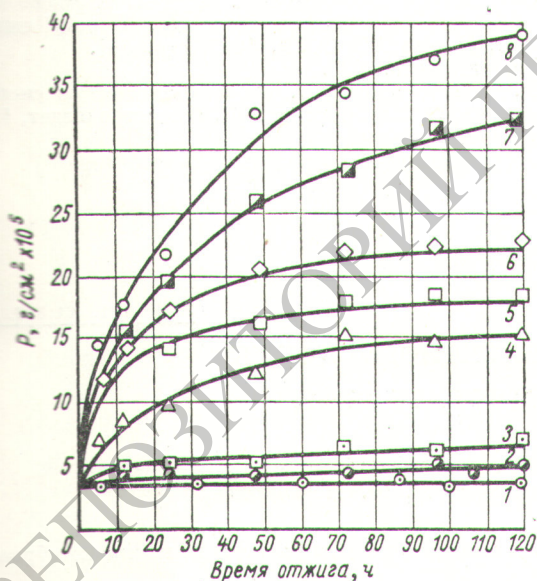


Рис. 9. Зависимость химической стойкости стекло-массы в 0,1 N HCl от времени отжига при различных температурах, °С:

1 — 1100; 2 — 350; 3 — 1000; 4 — 500; 5 — 650; 6 — 900; 7 — 700; 8 — 800.

Ниже показана химическая стойкость плавленных стекло-масс (продолжительность выщелачивания 2 ч; $t = 90^\circ \text{C}$):

Характеристика стекло-массы	Раствори- мость, г/см² × 10⁴
0,1 N HCl	
35% SiO ₂ (плав)	6,90
35% SiO ₂ (отжиг при 800° С в течение 3 ч)	12,75
35% SiO ₂ (облученное при 800° С в течение 3 ч)	19,20
45% SiO ₂ (плав)	1,45
45% SiO ₂ (отожженное)	2,25
Кристаллическая фаза	19,80
H₂O	
35% SiO ₂ (плав)	0,90
35% SiO ₂ (отожженное)	1,00
45% SiO ₂ (плав)	1,05
45% SiO ₂ (отожженное)	1,10
Кристаллическая фаза	1,40
0,1 N NaOH	
35% SiO ₂ (плав)	0,75
35% SiO ₂ (отожженное)	0,95
45% SiO ₂ (плав)	1,00
45% SiO ₂ (отожженное)	1,05
Кристаллическая фаза	1,10

Из приведенных данных видно, что химическая стойкость кристаллической фазы в 0,1 N HCl значительно меньше, чем у стекло-масс. Поэтому можно считать, что понижение химической стойкости стекла при отжиге связано с выпадением кристаллической фазы и кинетика кристаллизации стекла описывается кри-

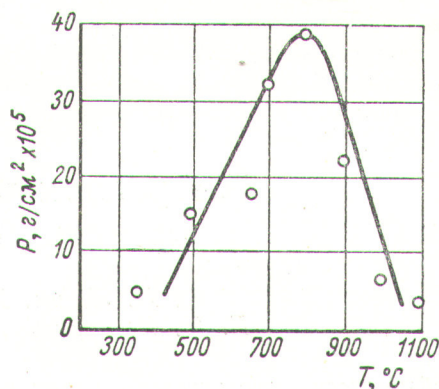


Рис. 10. Зависимость химической стойкости стекло-массы от температуры отжига (время отжига 120 ч).

выми, приведенными на рис. 9. Чем выше температура отжига, тем полнее кристаллизация и тем ниже химическая стойкость стекла в кислоте.

В нейтральной и щелочной средах химическая стойкость стекло-масс и кристаллической фазы примерно одинакова. Поэтому в данных

средах выпадение кристаллической фазы в процессе расстеклования стекломасс не отражается существенно на их химической стойкости.

Изменение содержания SiO_2 в пределах 35—45 % практически не сказывается на изменении химической стойкости стекол, подвергшихся кристаллизации в нейтральной и щелочной средах. Это связано с тем, что, хотя содержание SiO_2 и регулирует процесс кристаллизации, выпадающая кристаллическая фаза имеет такую же химическую стойкость, что и стекломасса. В кислых же средах повышенное содержание SiO_2 в стекломассе увеличивает химическую стойкость плавленных стекломасс и уменьшает их расстеклование. Этим объясняется то, что различие химической стойкости плавленных и отожженных стекломасс с 35 % SiO_2 значительно больше, чем стекломасс с 45 % SiO_2 . Следовательно, чем более кристаллизована стекломасса, тем меньшей химической стойкостью в кислой среде она обладает. В связи с этим интересно было проследить влияние на химическую стойкость стекломассы облучения при отжиге. Оказалось, что химическая стойкость к кислоте стекломассы с 35 % SiO_2 , облученной во время отжига при 800°C в течение 3 ч в 1,5 раза меньше чем стекломассы, подвергнутой только одному отжигу. Это еще раз подтверждает ранее сделанное предположение, что облучение углубляет процесс рас-

стеклования в области температурной кристаллизации, т. е. увеличивает количество выпадающей кристаллической фазы.

Поступила в Редакцию 10/IX 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Зимаков и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Докл. сов. ученых. Т. 4. М., Атомиздат, 1959, стр. 247.
2. П. В. Зимаков, В. В. Куличенко. «Атомная энергия», 10, 58 (1961).
3. Уотсон и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Избр. докл. иностр. ученых. Т. 9. М., Атомиздат, 1959, стр. 187.
4. Уотсон и др. Материалы конференции в Монако в 1959 г. Вена, МАГАТЭ, 1960, стр. 375; П. В. Зимаков, В. В. Куличенко. Там же, стр. 432.
5. Я. Ралкова, Я. Зайдл. Обработка и хранение радиоактивных отходов высокой активности. Материалы Симпозиума. Вена, 1962, докл. CM-31/20; Р. Бокко и др. Там же, докл. CM-31/25; М. Н. Эллиот и др. Там же, докл. CM-31/3 и CM-31/4; В. Э. Кларк, Х. В. Годби. Там же, докл. CM-31/12.
6. И. И. Китайгородский, С. М. Куровская. Химически устойчивое стекло для лабораторной посуды. М., Гостехиздат, 1930.
7. Стеклообразное состояние. Труды Третьего всесоюзного совещания. Под ред. Порай-Кошица. Л., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 441.
8. Там же, стр. 493.
9. Д. С. Белякин. Физико-химические системы силикатной технологии. М., Промстройиздат, 1954.



УДК 542. 61:546. 655

Экстракция четырехвалентного церия органическими растворителями

В. И. Левин, Г. В. Корпусов, Н. М. Манько,
Е. Н. Патрушева, Н. П. Прохорова, Г. Ф. Платнов

В работе рассмотрено окисление малых количеств церия и закономерности экстракционного выделения микроколичеств радиоактивного церия. Показано, что для окисления церия наиболее перспективно применение озона, поскольку он не вызывает загрязнения раствора посторонними ионами. Исследована экстракция Ce(IV) диэтиловым эфиром, нитрометаном и трибутилфосфатом и показано, что в первом случае церий экстрагируется в виде насыщенной цериевой кислоты $\text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$; при использовании нитрометана и ТБФ церий при низких концентрациях HNO_3 экстрагируется в виде нитрата, а при высоких — в виде $\text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.

Оценены величины констант комплексообразования Ce(IV) с нитрат-ионом.

Существующие методы отделения церия от трехвалентных редкоземельных элементов основаны на переводе его в четырехвалентное состояние. После окисления, осуществляемого тем или иным путем [1], церий отделяют, переводя его в другую фазу обычно в виде нерастворимого осадка гидроокиси, основной соли