

Исследование механизма улетучивания при высоких температурах рутения, соосажденного с различными осадками

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

Излагаются экспериментальные данные по изучению механизма улетучивания рутения при прокатке гидроокисей железа и хрома, а также двойных систем. Анализ экспериментальных результатов показывает, что процесс улетучивания рутения состоит из трех стадий: первой стадии, связанной с улетучиванием рутения, происходящего на поверхности частиц, и подчиняющейся мономолекулярной кинетике; второй стадии — переходной и третьей стадии — диффузионной. Процесс улетучивания рутения из двойных систем в значительной мере определяется диффузионной проницаемостью решетки спека.

Отверждение радиоактивных отходов в процессе локализации их в стекломассу, керамику, а также при высокотемпературном спекании их с различными присадками связано с заметным улетучиванием рутения и цезия [1—3]. Скорость и степень улетучивания зависят от условий, в которых обрабатываются отходы: температуры, времени, состава твердой и газовой фаз. Опубликованные по этому вопросу работы касаются только конкретных условий определенного технологического режима и не ставят задачу выяснения механизма и закономерностей процесса улетучивания.

Цель настоящего исследования — выяснить некоторые закономерности процесса улетучивания рутения, соосажденного на различных осадках, поступающих на отверждение при высоких температурах. Летучесть рутения обусловлена образованием газообразной четырехокиси и связана, следовательно, с процессом окисления.

Методика эксперимента

Суспензия исследуемых гидроокисей с соосажденным рутением (меченным Ru^{106}) высушивалась при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$. Высушенный порошок насыпался слоем $\sim 1,5$ мм в платиновую чашечку и на β -счетчике определялась его активность. После термообработки радиоактивность образца измерялась еще раз. Степень улетучивания определялась как процентное отношение разницы радиоактивности образца до и после термообработки к начальной радиоактивности.

Так как в процессе отверждения радиоактивных отходов шихта нагревается во времени,

был выбран следующий режим термообработки образцов: нагревание проводилось со скоростью $6,7^\circ\text{C}/\text{мин}$ и после достижения температуры 1200°C образец выдерживался 15 мин.

Улетучивание рутения из окисей железа и хрома

Опыты по разложению гидроокисей железа и хрома с соосажденным на них рутением и последующий нагрев образовавшихся окислов до 1200°C , проведенные в атмосфере аргона, показали полное отсутствие летучести рутения. В воздухе улетучивание рутения, связанное с образованием RuO_4 , становится заметным начиная с 750°C . Температура начала улетучивания практически одинакова как для Cr_2O_3 , так и для Fe_2O_3 .

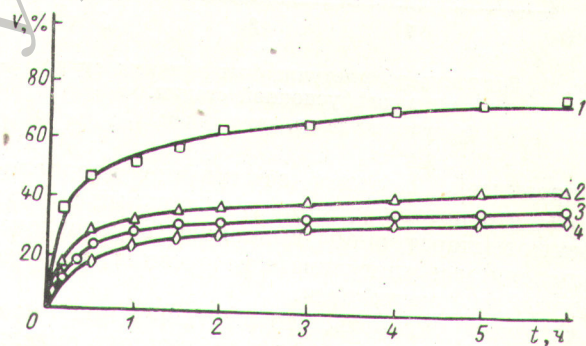


Рис. 1. Зависимость степени улетучивания рутения (v) от времени:
1 — Cr_2O_3 (1200°C); 2 — Fe_2O_3 (1200°C); 3 — Cr_2O_3 (1000°C);
4 — Fe_2O_3 (1000°C).

На рис. 1 представлена зависимость степени улетучивания рутения с окислов железа и хрома от времени при температурах 1000 и 1200°C . С повышением температуры потери рутения увеличиваются, причем это возрастание при улетучивании с Cr_2O_3 больше, чем при улетучивании с Fe_2O_3 .

Со временем скорость улетучивания уменьшается, причем, как видно из рис. 2, начиная с некоторого момента кривые в координатах $v - \sqrt{t}$ спрямляются, т. е. на этой стадии

имеет место диффузионная кинетика улетучивания. Это указывает на то, что лимитирующей стадией может быть либо диффузия кислорода внутрь частиц окисла, либо диффузия RuO_4 к их поверхности. Тангенс угла наклона прямых $\kappa = \text{tg } \gamma$ является функцией величины поверхности, градиента концентраций и коэффициента диффузии.

При соосаждении микроколичеств рутения с гидроокисями железа и хрома часть рутения находится на поверхности частиц «несущих»

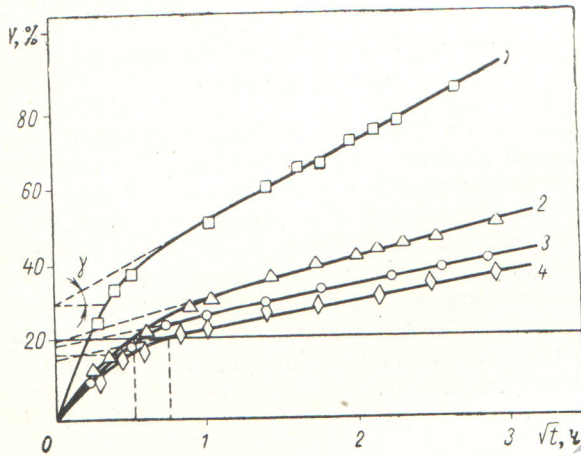


Рис. 2. Зависимость улетучивания рутения от времени в диффузионной стадии. Обозначения те же, что и на рис. 1.

гидроокисей. Поэтому естественно предположить, что потери рутения в начальный период высокотемпературной выдержки обусловлены окислением и улетучиванием рутения, находящегося на поверхности.

Следует учитывать, что выдержка при высоких температурах влияет и на несущие окислы (Fe_2O_3 и Cr_2O_3): происходит спекание, приводящее к уменьшению поверхности и, следовательно, уменьшающее долю «поверхностного» рутения.

Очевидно, чем быстрее и глубже спекание, тем меньшая часть поверхностного рутения окисляется до RuO_4 . Для проверки этого предположения были проведены опыты в следующих условиях.

Окислы, содержащие рутений, выдерживались разное время при температуре $1200^\circ C$ в атмосфере аргона, т. е. в условиях, когда окисление рутения исключено. Если за время такой термической обработки происходит спекание и уменьшается доля поверхностных атомов рутения, то скорость улетучивания в атмосфере

воздуха с таких предварительно прокаленных окислов на стадии поверхностного окисления должна быть тем меньше, чем глубже было спекание, т. е. чем больше продолжительность спекания образца и выше температура.

На рис. 3 показана зависимость улетучивания рутения за 10 мин (за время, заведомо меньшее перехода процесса в диффузионную область) от времени спекания τ . Из графиков видно, что спекание окисей практически заканчивается за 20 мин. Такое спекание окиси

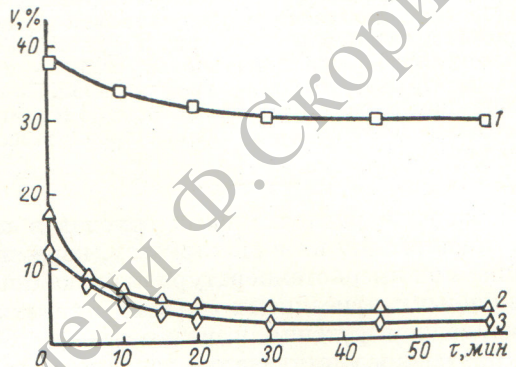


Рис. 3. Влияние времени предварительного спекания в аргоне на улетучивание рутения: 1 — Cr_2O_3 ($1200^\circ C$); 2 — Fe_2O_3 ($1200^\circ C$); 3 — Fe_2O_3 ($1000^\circ C$).

железа в аргоне при температуре $1200^\circ C$ снижает последующее улетучивание поверхностного рутения в воздухе при той же температуре в 4,2 раза (кривая 2), а улетучивание с окиси хрома в тех же условиях уменьшается всего на 19% (кривая 1). Это вполне понятно, так как температура плавления Fe_2O_3 составляет $1560^\circ C$, а Cr_2O_3 — $1990^\circ C$ [4].

Таким образом, улетучивание рутения в первый период (если пренебречь диффузией) зависит от начального содержания рутения на поверхности, соотношения скоростей спекания и окисления и от глубины спекания.

Стадия процесса улетучивания, связанная с окислением поверхностного рутения, идет относительно быстро и переходит в замедленную диффузионную стадию. Первая стадия формально может быть описана уравнением мономолекулярной кинетики

$$v = a(1 - e^{-bt}), \quad (1)$$

где a — доля рутения, способного окислиться до RuO_4 за время, пока диффузия не влияет существенно на скорость процесса; b — константа; v — улетучивание в долях от исходного содержания рутения.

Согласно уравнению (1), часть кривой, которая характеризуется мономолекулярной кинетикой, должна спрямляться в координатах

$$\ln(a - v) = \ln a - bt. \quad (1a)$$

Величина a определяется как ордината точки пересечения продолжения прямой с осью ординат в координатах $v - \sqrt{t}$ (см. рис. 2). Используя эти значения a , можно убедиться, что части кривых, связанные с первым периодом улетучивания, спрямляются в полулогарифмических координатах (рис. 4), т. е. кинетика улетучивания рутения описывается уравнением (1).

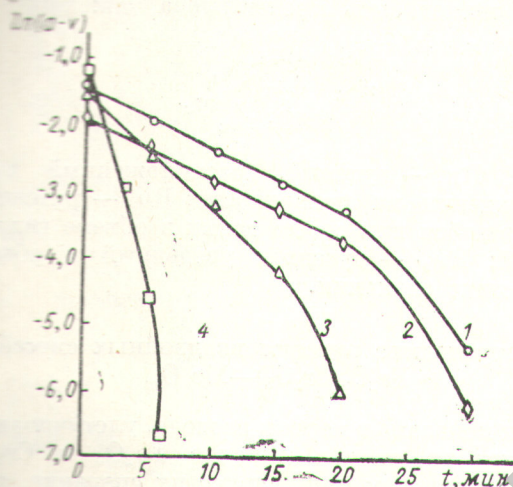


Рис. 4. Зависимость улетучивания рутения от времени в мономолекулярной стадии: 1 — Sr_2O_3 (1000°C); 2 — Fe_2O_3 (1000°C); 3 — Fe_2O_3 (1200°C); 4 — Sr_2O_3 (1200°C).

Сокращение этого периода при повышении температуры вызвано возрастанием скорости окисления и ускорением спекания. Малая спекаемость Sr_2O_3 определяет большую, чем в случае Fe_2O_3 , потерю рутения в обоих периодах.

Таким образом, потеря рутения в период его окисления на поверхности определяется двумя параллельно протекающими и противоположно направленными процессами: окислением и улетучиванием рутения, с одной стороны, и спеканием несущих окислов, уменьшающим долю рутения, расположенного на поверхности и способного к прямому окислению, — с другой. Величины a и b в уравнении (1) определяются константами скоростей этих конкурирующих процессов.

Как известно, взаимодействие микрокомпонента с основным веществом независимо от истинного порядка реакции формально протекает по реакции первого порядка [5]. Поэтому

легко показать, что в нашем случае уравнение (1) принимает вид

$$v = a \frac{k_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}], \quad (2)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей улетучивания и спекания соответственно; t — время; a — доля рутения, оказавшегося при соосаждении на поверхности.

Сравнивая (1) и (2), приходим к выводу, что в нашем случае

$$a = a \frac{k_1}{k_1 + k_2}; \quad b = k_1 + k_2. \quad (2a)$$

В случае предварительной выдержки в аргоне, как это было в опытах по определению величины спекания (см. рис. 3), уравнение (2) принимает вид

$$v = a e^{-k_2 \tau} \frac{k_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}], \quad (3)$$

где τ — время выдержки в аргоне, а остальные обозначения те же, что и в уравнении (2).

Действительно, кривые спекания спрямляются в полулогарифмических координатах, и тангенсы углов их наклона представляют собой величину константы скорости спекания k_2 (рис. 5). Изменение характера изучаемой зависимости при выдержках в атмосфере аргона

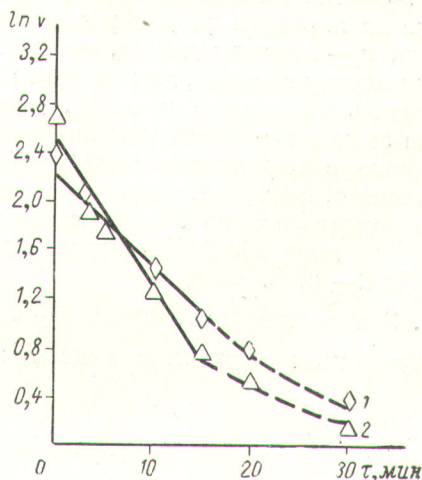


Рис. 5. Влияние времени предварительного спекания в аргоне на улетучивание рутения в координатах $\tau - \ln v$: 1 — Fe_2O_3 (1000°C); 2 — Fe_2O_3 (1200°C).

больше 15 мин вызвано, очевидно, тем, что при столь длительном предварительном спекании мономолекулярная стадия заканчивается раньше, чем через 10 мин, и процесс протекает если не в диффузионной, то, по крайней мере, в переходной области.

По той же причине не спрямлялась в полулогарифмических координатах (см. уравнение (3)) и кривая спекания Cr_2O_3 при 1200°C (см. рис. 3).

Определив таким образом k_2 , по (2а) находим k_1 и α . Полученные значения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения постоянных α , b , k_1, k_2 и α , характеризующих кинетику улутучивания рутения

Me_2O_3	$T, ^\circ\text{C}$	α	b	k_1	k_2	α
Fe_2O_3	1000	0,16	0,09	0,02	0,07	0,72
Fe_2O_3	1200	0,21	0,17	0,05	0,12	0,71
Cr_2O_3	1000	0,19	0,40	—	—	—
Cr_2O_3	1200	0,30	0,53	—	—	—

Примечание. Ошибки в определении величин: k_1 —6%; k_2 —4%; α —18%.

Для двух параллельных мономолекулярных реакций в любой момент времени должно соблюдаться равенство

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{x_2}{x_1} = \frac{\alpha}{v_z} - 1, \quad (4)$$

где x_1 и x_2 — количества вещества, прореагировавшего по первой и второй реакциям соответственно; v_z — потеря рутения, соответствующая тому моменту времени, для которого можно точно указать количество рутения, улутучившегося на стадии мономолекулярной кинетики и уведенного с поверхности вследствие спекания. Время z , очевидно, приходится на середину переходного периода, и соответствующие значения v_z для 1000°C составляют 0,19, а для 1200°C — 0,23.

В табл. 2 представлены значения $\frac{k_2}{k_1}$ и $\frac{\alpha}{v_z} - 1$ для улутучивания рутения с окисла железа

Таблица 2

Значения k_2/k_1 и $\frac{\alpha}{v_z} - 1$ для улутучивания рутения с Fe_2O_3 при 1000 и 1200°C

$T, ^\circ\text{C}$	k_2/k_1	$\frac{\alpha}{v_z} - 1$
1200	2,2 ÷ 2,6	1,6 ÷ 2,4
1000	3,1 ÷ 3,8	2,6 ÷ 3,8

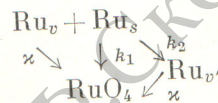
Примечание. Значения приведены с учетом ошибок опыта.

при 1000 и 1200°C . Из таблицы видно, что в пределах ошибки опыта равенство (4) соблюдается. Это позволяет считать, что константы k_1 и k_2 определены правильно.

Таким образом, улутучивание рутения во времени описывается уравнением

$$v = \alpha \frac{k_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] + \kappa \sqrt{t}, \quad (5)$$

где первый член характеризует первую стадию процесса, на которой потери рутения определяются мономолекулярной кинетикой, а второй — стадию диффузионной кинетики; общая схема может быть представлена так:



Здесь Ru_s — рутений, расположенный при соосаждении на поверхности; Ru_v — рутений, оказавшийся при соосаждении в объеме гидроксидов; Ru_v' — рутений, уведенный в объем вследствие спекания.

Улутучивание рутения из двойных смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Cr}_2\text{O}_3) - \text{Me}_n\text{O}_m$

Как показано в первом разделе, улутучивание рутения из чистых окислов Fe_2O_3 и Cr_2O_3 тем меньше, чем интенсивнее их спекание, так как оно уменьшает поверхность окислов и увеличивает область замедленной диффузионной кинетики. В свою очередь спекание происходит тем быстрее, чем больше дефектов в решетке окислов. С другой стороны, увеличение числа равновесных дефектов в решетке спека с повышением температуры должно облегчать диффузию реагирующих веществ внутри частиц твердого тела и, следовательно, ускорять улутучивание в диффузионный период процесса. Таким образом, скорость улутучивания будет прямо зависеть от температуры плавления соединения, образовавшегося в результате спекания двойной смеси.

Смесь окислов Fe_2O_3 и CaO вследствие большой реакционной способности обоих компонентов (реакция между CaO и Fe_2O_3 наблюдалась уже при 500°C [6]) в условиях нашего эксперимента приближается к равновесному состоянию, и потеря рутения однозначно определяется дефектами в решетке спека, т. е. связана с диаграммой состояния: чем ниже температура плавления, тем больше потери рутения, и наоборот (рис. 6). Пик улутучивания

соответствует наличию в системе жидкой фазы. Это понятно, так как при одинаковом характере связи рутения в твердой и жидкой фазах он должен диффундировать и выходить на поверхность в жидкой фазе значительно легче, чем в твердой.

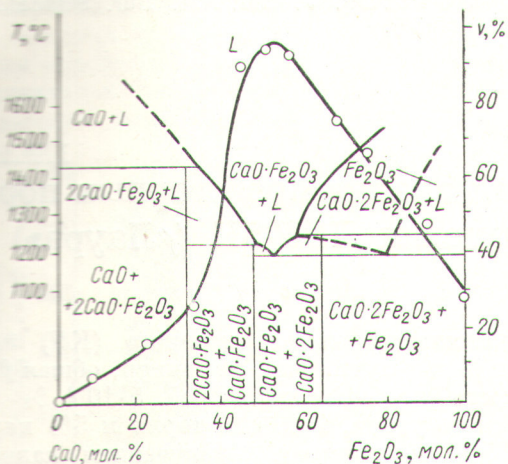


Рис. 6. Улетучивание рутения в двойной системе $Fe_2O_3 - CaO$.

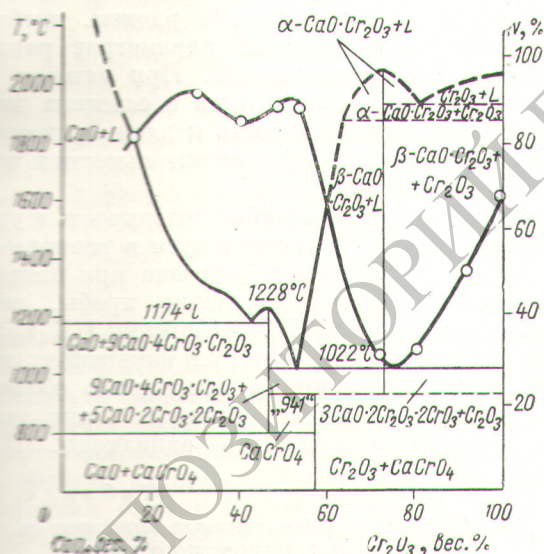


Рис. 7. Улетучивание рутения в двойной системе $Cr_2O_3 - CaO$.

Добавка CaO к Cr_2O_3 также, очевидно, уменьшает потери рутения в период окисления на поверхности. В этой смеси период «покрышки» обнаруживается уже при $300^\circ C$, причем покрывающим компонентом является более реакционноспособная CaO [7]; по-видимому,

и в этом случае достигается состояние, близкое к равновесному.

Однако в такой смеси наблюдается сдвиг экстремальных значений улетучивания относительно экстремумов на кривой ликвидуса (рис. 7).

Минимум потерь рутения в системе $Fe_2O_3 - SiO_2$ (рис. 8) указывает, по-видимому, на то, что внедрение Fe_2O_3 в решетку SiO_2 , которое происходит при $575^\circ C$ (температура $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения кварца) [8], наиболее интенсивно протекает при молекулярном соотношении компонентов 1 : 1.

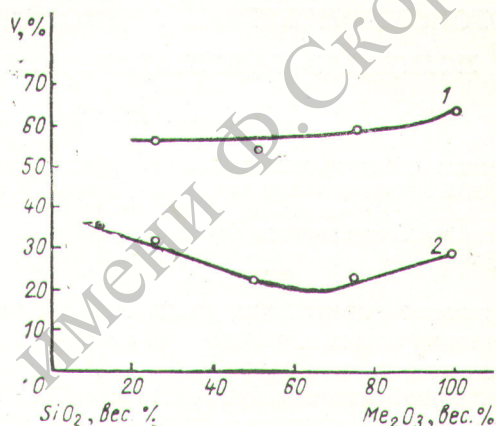


Рис. 8. Улетучивание рутения в двойной системе $SiO_2 - Me_2O_3$:

1 — $SiO_2 - Cr_2O_3$; 2 — $SiO_2 - Fe_2O_3$.

В системе $SiO_2 - Cr_2O_3$ компоненты не взаимодействуют и потери рутения практически не зависят от состава (см. рис. 8).

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. В атмосфере аргона не наблюдается улетучивания рутения, соосажденного с гидроксидами железа и хрома; в воздухе улетучивание рутения начинается при $750^\circ C$ как с окисла железа, так и с окисла хрома.

2. Процесс улетучивания состоит из трех стадий — мономолекулярной, переходной и диффузионной.

3. Улетучивание рутения из двойных систем соответствует линии ликвидуса их диаграмм состояния. При этом минимальной температуре плавления соответствует максимальное улетучивание.

Поступила в Редакцию 2/X 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Durham. Advances in Nuclear Eng. V. I. Pergamon Press, p. 354, 1957.

2. П. В. Зимаков, В. В. Куличенко. «Атомная энергия», 10, 58 (1961).
3. Лендинг и др. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Избр. докл. иностр. ученых. т. V. М., Атомиздат, 1959, стр. 463.
4. Handbook of chemistry and physics, v. I. Cleveland, USA, 1956.
5. С. З. Рогинский. Acta physicochimica URSS, XIV, № 1 (1944).
6. J. Konarzewski. Roczn. Chem., 11, 516, 607 (1931).
7. Н. Н. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. М., Госстройиздат, 1961.
8. J. Hedvall, P. Sjoman. Z. angew. Chem., 47, 787 (1931).
9. E. Bunting. J. Res. Nat. Bur. Standards, 5, 325 (1930).

УДК 543.53

Многокомпонентный радиометрический анализ проб горных пород с помощью сцинтилляционной установки ЛСУ-5К («Лаура»)

А. Л. Якубович, Е. И. Зайцев, В. В. Аносов

Описаны спектрометрический метод и аппаратура для многокомпонентного анализа естественных радиоактивных элементов в горных породах и рудах с порогом чувствительности анализируемых элементов $n \cdot 10^{-4}\%$.

Раздельное определение урана, радия, тория и калия в образцах горных пород с содержанием радиоактивных элементов, близким к кларковому, приобретает актуальное значение при геохимических исследованиях и поисках месторождений радиоактивного и нерадиоактивного сырья.

Химические и радиохимические методы анализа слаборадиоактивных образцов весьма сложны и трудоемки.

В последнее время как в Советском Союзе, так и за рубежом проведены исследования по разработке методик радиометрического анализа слаборадиоактивных проб [1, 2].

Однако предложенные методики либо применимы в отдельных случаях, например для анализа проб с ненарушенным радиоактивным равновесием между ураном и радием, либо отличаются малой точностью и низкой производительностью.

В настоящей статье дано краткое описание методики четырехкомпонентного анализа слаборадиоактивных образцов, удовлетворяющей по своей точности и производительности требованиям геохимических поисков рудных месторождений.

Физические основы

Раздельное определение урана, радия и тория в слаборадиоактивных горных породах очень сложно из-за низкой концентрации анализируемых элементов и мешающего влияния калия,

радиоактивный изотоп которого (K^{40}) испускает β - и γ -лучи. Так, например, общая β -активность пробы, содержащей $5 \cdot 10^{-4}\%$ равновесного урана, $1 \cdot 10^{-3}\%$ тория и 5% калия, на 85% обусловлена β -излучением калия.

Для решения поставленной задачи в общем случае, т. е. для четырехкомпонентного анализа проб с неизвестным состоянием радиоактивного равновесия между ураном и радием, необходимы измерения четырех параметров радиоактивного излучения пробы. При каждом из этих измерений должна быть обеспечена максимальная чувствительность к данному компоненту при минимальной чувствительности к другим компонентам.

Высокая селективная чувствительность к урану (вернее к UX_1 , находящемуся в равновесии с ураном) может быть обеспечена при измерениях либо общего β -излучения пробы, либо γ -квантов с энергией 93 кэВ (фотопик UX_1) [3].

Из табл. 1 видно, что при измерениях как по β -лучам, так и при γ -измерении в области $95\text{—}110 \text{ кэВ}$ для урана, радия и тория доли излучения приблизительно одинаковы. Для

Таблица 1

Доли излучений радиоактивных компонентов (в эквиваленте равновесного урана)

Тип измерений	U	Ra	Th	K
γ -Измерения ($95\text{—}110 \text{ кэВ}$) . . .	0,235	0,765	0,352	$0,717 \cdot 10^{-4}$
β -Измерения . . .	0,488	0,512	0,260	$6,70 \cdot 10^{-4}$
γ -Измерения ($1,4\text{—}1,5 \text{ МэВ}$)	0,006	0,994	0,182	$10,950 \cdot 10^{-4}$