

Установка для определения растворимости радиоактивных веществ при повышенных температурах и давлениях

В. В. Иваненко, Г. Н. Колодин, Б. Н. Мелентьев, Л. А. Памфилова

Определение растворимости труднорастворимых веществ при повышенных температурах и давлениях связано со значительными экспериментальными трудностями. Процесс отбора пробы при температурах выше температуры кипения раствора весьма сложен и вносит искажения в исследуемую систему. Если же проба отбирается после охлаждения раствора, то результат определения может быть неверным вследствие зависимости растворимости от температуры и возможного выпадения некоторого количества вещества из раствора.

Учитывая, что при малой растворимости веществ необходимы достаточно чувствительные аналитические методы и что объем пробы, взятой при повышенной температуре, не может быть большим, наиболее эффективным методом изучения растворимости является метод радиоактивных индикаторов.

Сконструированная Я. И. Ольшанским установка, предназначенная для определения растворимости труднорастворимых синтетических радиоактивных веществ, не требует отбора проб в процессе опыта. Для определения растворимости измеряют радиоактивность раствора, т. е. используют высокочувствительный метод счета радиоактивности.

Основной частью установки является кварцевая ампула, имеющая форму удлиненной замкнутой петли (рис. 1). Такая форма позволяет перемешивать находящийся в ампуле раствор путем периодического поворачивания ее на 90° (в плоскости петли) и возвращения ее в вертикальное положение. Ампула снабжена двумя кварцевыми фильтрами 1, между которыми помещается исследуемое вещество 2, и двумя патрубками: для снаряжения твердым веществом а и раствором б.

После наполнения ампулы патрубки запаиваются. При поворачивании ампулы в горизонтальное положение часть раствора перетекает из правого колена ампулы в левое. После возвращения ампулы в вертикальное положение уровень раствора в левом колене становится выше на 8—10 см, чем в правом, что и создает разность давлений, обеспечивающую фильтрацию раствора*. Так происходит циркуляция раствора в ампуле.

В проведенных опытах использовались кварцевые ампулы, выдерживающие нагревание до 200°C , и растворы с $\text{pH} \leq 8$. Вполне реально применение ампул из ниобия, титана и других материалов, способных выдержать более высокое давление и более щелочные растворы.

* Разность уровней зависит от коэффициента заполнения ампулы раствором.

Рис. 1. Кварцевая ампула с фильтрами.

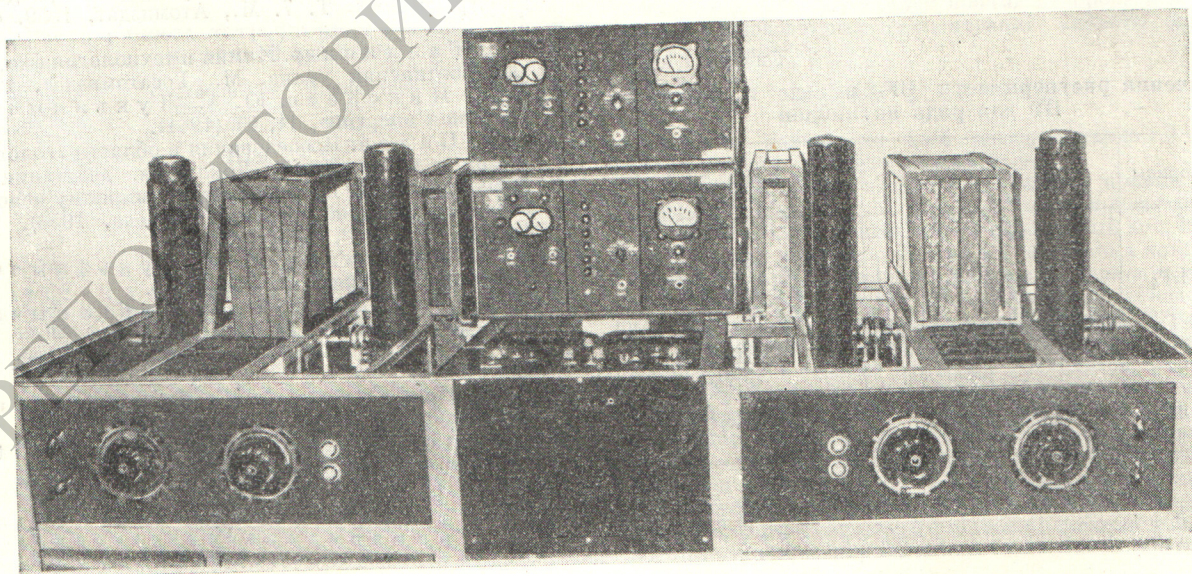
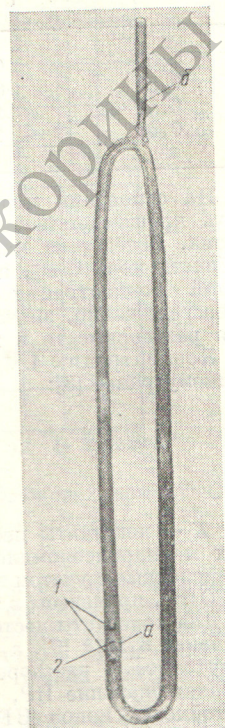


Рис. 2. Общий вид установки для определения растворимости радиоактивных веществ.

Снаряженная ампула укрепляется на свинцовом вкладыше и в строго фиксированном положении помещается в нагреватель. Для защиты счетчика от исходного радиоактивного вещества вкладыш изготавливается из свинца.

На рис. 3 представлена принципиальная электрическая схема части установки с двумя нагревателями. Реле времени смонтировано на двух лампах 6ПЗ (L_1 и L_2) и двух реле (P_1 и P_2) с током срабатывания 10–20 ма и сопротивлением обмотки 3600–4000 ом

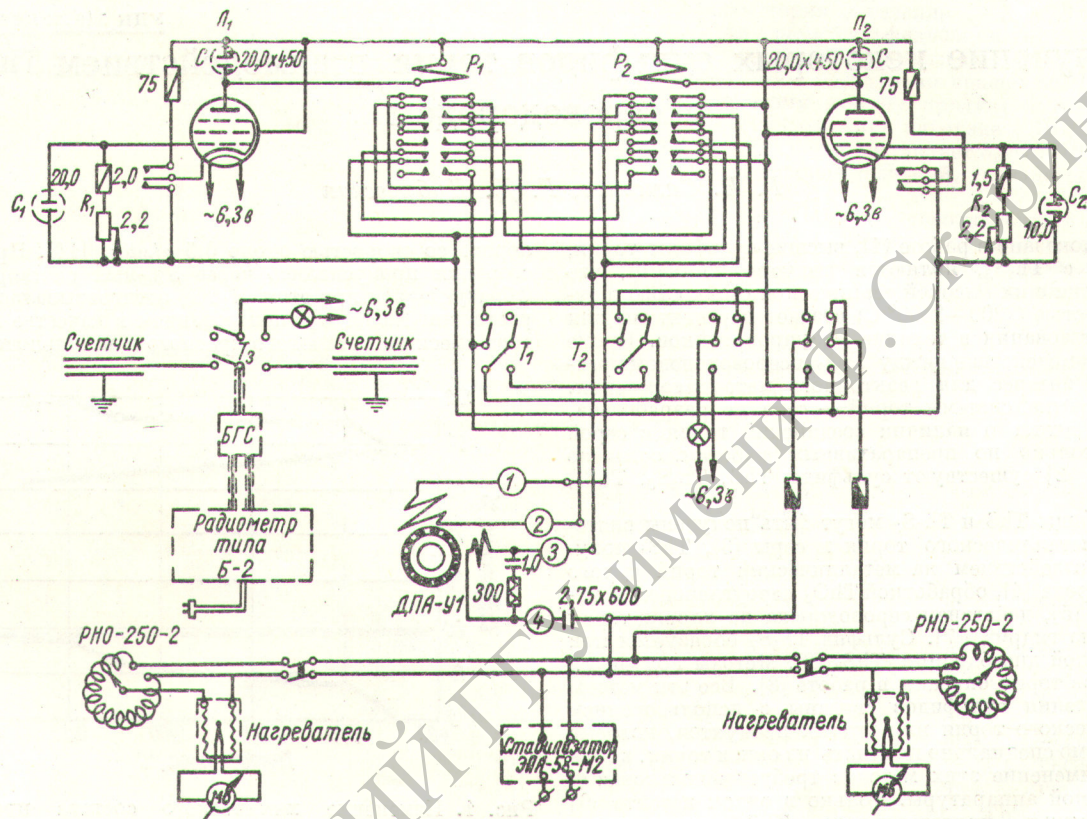


Рис. 3. Принципиальная схема электрической части установки.

Нагреватель состоит из медной трубы, снабженной нихромовой обмоткой и асбестовой изоляцией, и находится в кожухе, охлаждаемом проточной водой с помощью медных трубок, припаянных снаружи.

Радиоактивность раствора измеряется счетчиком, помещенным для уменьшения внешнего фона в свинцовую защиту. Температура раствора измеряется хромель-алюмелевой термопарой, укрепленной вместе с ампулой внутри нагревателя так, что спай термопары находится у фильтров.

Установка для изучения растворимости имеет четыре нагревателя (рис. 2), разделенных блоками свинцовой защиты толщиной 120 мм. Стабилизированное напряжение подается на нагреватели через автотрансформаторы типа РН0-250-2, которые регулируют температуру. Регистрация температуры производится милливольтметрами типа МПП-254. Поворачивание нагревателей осуществляется двумя двигателями типа ДПА-У1, которые периодически включают с помощью реле времени. Реле отрегулировано таким образом, что нагреватели с ампулами находятся пять минут в вертикальном и одну минуту в горизонтальном положении,

с двухрядными контактами (по девять контактов в ряду). Зазор между контактами 3 мм. Реле питаются переменным током 220 в. Параллельно обмоткам реле включены конденсаторы (С) для сглаживания пульсаций тока. Выдержка в вертикальном и горизонтальном положении осуществляется цепями R_1C_1 и R_2C_2 . В случае неисправности реле времени автоматически отключается. При этом включение двигателей для поворачивания нагревателей производится тумблерами T_1 и T_2 . Тумблер T_3 предназначен для переключения установки Б-2 с одного счетчика на другой.

С помощью описанной установки проведено несколько серий опытов по определению растворимости Ag_2S [1] и Fe_2O_3 [2] в водных растворах различной кислотности при температурах до 200° С.

Установка допускает полную автоматизацию процесса определения растворимости. Для записи радиоактивности раствора предполагается использовать самописцы, а для поддержания заданной температуры — автоматические терморегуляторы.

Поступило в Редакцию 22/II 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Ольшанский, В. В. Иваненко, А. В. Хромов. «Докл. АН СССР», № 2, 124 (1959).

2. В. В. Иваненко и др. В кн. «Труды VI совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 96.

Получение некоторых сульфидов тория взаимодействием ThO_2 с сероводородом

УДК 546.221:621.039.53

Г. В. Самсонов, Г. Д. Дубровская

Как показано в работе [1], высшие сульфиды тория, начиная с Th_2S_3 , являются полупроводниками, что в сочетании с их высокой термической стойкостью и тугоплавкостью ($2200-2500^\circ\text{C}$) создает перспективы для их использования в технике полупроводников. Кроме того, взаимодействие между ThO_2 и сероводородом представляет интерес для реакторного материаловедения. Диаграмма системы торий — сера не разработана, поэтому судить о наличии соединений тория с серой можно только по препаративным работам, согласно которым [2] существуют сульфиды ThS , Th_2S_3 , ThS_2 , Th_4S_7 .

Сульфиды ThS и Th_2S_3 могут быть получены синтезом из металлического тория и серы [3], ThS_2 получается воздействием на металлический торий сухого сероводорода [4], обработкой ThO_2 сероуглеродом с водородом [5], действием сероводорода на хлорид тория [6] или на гидрид [7]. Сульфид Th_4S_7 образуется при термической диссоциации ThS_2 [2]. Методы получения сульфидов тория описаны в работе [8]. Все эти методы приготовления сульфидов связаны с использованием металлического тория или других продуктов, которые необходимо специально получать из окиси тория, кроме того, применение этих методов требует использования специальной аппаратуры. Только в одном патенте [9] рекомендуется приготавливать ThS_2 нагреванием окиси тория в присутствии углерода в токе H_2S , в работе [10] приведены предварительные данные по взаимодействию окиси тория с сероводородом.

В настоящей работе исследовано взаимодействие окиси тория с сероводородом с целью установить возможность приготовления сульфидов тория с использованием простейшего исходного материала и простой аппаратуры.

Для исследования использовалась окись тория чистотой 99,8%, образцы которой весом 1 г помещались в фарфоровых лодочках в кварцевую трубку и нагревались в токе сероводорода, пропущенного для осушки через колонки с силикагелем и фосфорным ангидридом. Скорость тока сероводорода контролировалась реометром и составляла около 0,2 л/мин. Полученные при сульфидизации продукты охлаждались в токе сероводорода, тщательно растирались, перемешивались и анализировались на содержание $\text{Th}_{\text{общ}}$, $\text{S}_{\text{общ}}$ и $\text{S}_{\text{своб}}$. Определение тория производилось окислением продуктов сульфидизации до ThO_2 путем прокалывания при температуре $1000-1100^\circ\text{C}$ с периодической контрольной проверкой содержания тория с помощью осаждения щавелевой кислотой после растворения в царской водке. Для определения общего содержания серы проба продукта сульфидизации весом 0,15—0,2 г сжигалась при температуре $1200-1300^\circ\text{C}$ в токе кис-

лорода со скоростью около 0,5 л/мин. [11]. Продукты сгорания пропускались через 3%-ный раствор H_2O_2 . Образующаяся при этом H_2SO_4 оттитровывалась 0,1 N раствором NaOH с использованием в качестве индикатора смеси из метилового красного и метиленовой сини.

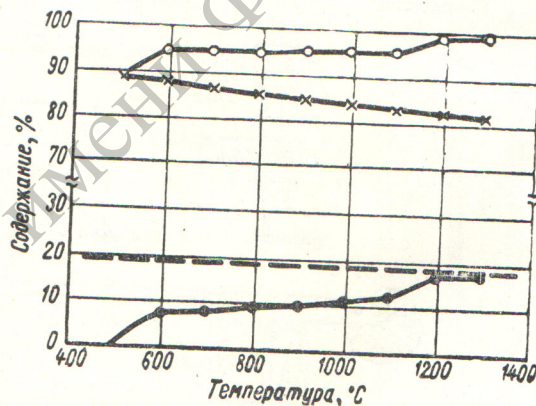


Рис. 1. Изменение химического состава продуктов взаимодействия окиси тория с сероводородом (при отсутствии углерода) в зависимости от температуры: ● — $\text{S}_{\text{общ}}$; × — $\text{Th}_{\text{общ}}$; ○ — $\text{Th}_{\text{общ}} + \text{S}_{\text{общ}}$; — — — $\text{S}_{\text{общ}}$, рассчитанное для соединения $\text{ThS}_{1,7}$.

Таблица 1

Химический и фазовый состав продуктов взаимодействия ThO_2 с H_2S в отсутствие углерода

Температура, °C	Химический состав, %					Фазовый состав
	$\text{Th}_{\text{общ}}$	$\text{S}_{\text{общ}}$	$\text{S}_{\text{своб}}$	$\text{Th}_{\text{общ}} + \text{S}_{\text{общ}}$	O (по разности)	
500	88	0	0	88	12	ThO_2
600	87,5	7,2	0,2	94,7	5,3	$\text{ThO}_2 + \text{ThOS}$
700	86,6	7,8	0,2	94,4	5,6	$\text{ThO}_2 + \text{ThOS}$
800	85,1	9,3	0,2	94,4	5,6	$\text{ThO}_2 + \text{ThOS}$
900	84,7	9,9	0,1	94,6	5,4	ThOS
1000	83,2	11,5	0,1	94,7	5,3	ThOS
1100	82,6	12,5	0,1	95,1	4,9	ThOS
1200	81,5	17,7	0,1	99,2	0,8	$\text{ThS}_{1,7}$
1300	81,3	17,9	0,1	99,2	0,8	$\text{ThS}_{1,7}$