

Ж 53
А92

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ СССР

Атомная энергия

Ежемесячный журнал
год издания двенадцатый

АТОМИЗДАТ ■ МОСКВА ■ 1968

Том 24 ■ Июнь ■ Вып. 6

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. И. АЛИХАНОВ, А. А. БОЧВАР, А. П. ВИНОГРАДОВ, Н. А. ВЛАСОВ (зам. главного редактора),
И. Н. ГОЛОВИН, Н. А. ДОЛЖЕЖАЛЬ, А. П. ЗЕФИРОВ, В. Ф. КАЛИНИН, Н. А. КОЛОКОЛЬЦОВ
(зам. главного редактора), А. К. КРАСИН, А. И. ЛЕЙПУНСКИЙ, В. В. МАТВЕЕВ, М. Г. МЕЩЕ-
РЯКОВ, М. Д. МИЛЛИОНЩИКОВ (главный редактор), П. Н. ПАЛЕЙ, Д. Л. СИМОНЕНКО,
В. И. СМЕРНОВ, В. С. ФУРСОВ, В. В. ШЕВЧЕНКО.

СОДЕРЖАНИЕ

СТАТЬИ

| | |
|--|-----|
| Н. В. Губкин, Д. Т. Десятников, И. К. Руднева. Преимущество применения метода подземного выщелачивания урана в условиях обводненных пластовых месторождений | 511 |
| А. И. Зубов, Г. Н. Котельников. Жильные твердые битумы в урановом месторождении | 514 |
| М. Х. Ибрагимов, А. В. Жуков. Метод расчета неравномерностей температур в пучках твэлов, охлаждаемых жидкими металлами | 520 |
| М. Н. Ивановский, Ю. В. Милованов, В. И. Субботин. О характере зависимости коэффициента теплоотдачи при капельной конденсации от температурного напора | 523 |
| И. Т. Мишев, М. Г. Христова. Исследование концентрации радиоактивного газа Ag ⁴¹ в воздухе, выбрасываемом через трубу реактора ИРТ-1000 | 530 |
| И. А. Кондуров, А. И. Егоров, Д. М. Каминер, Е. М. Коротких, А. М. Никитин. Измерение сечений захвата нейтронов радиоактивными ядрами Co ^{58m} , Cu ⁶⁴ и Sc ⁴⁶ | 533 |
| В. И. Белоглазов, Ю. М. Базаев, А. К. Вальтер, В. А. Вишняков, Ф. С. Гороховатский, И. А. Гришаев, Ю. И. Добродобов, Е. В. Еременко, А. И. Зыков, В. М. Кобезский, В. В. Кондратенко, Г. Ф. Кузнецов, Н. И. Мочешников, В. Б. Муфель, В. И. Мякота, В. В. Петренко. Линейный ускоритель электронов на 2 Гэв. Физико-технического института АН УССР | 540 |
| В. Б. Красовицкий, В. И. Курилко, М. А. Стржемечный. Нелинейная теория взаимодействия модулированного пучка с плазмой | 545 |
| Ю. В. Скворцов, Э. И. Юрченко. Движение пролетных частиц в системе с минимумом В | 549 |
| Ф. В. Кондратьев, Г. В. Синютин. Исследование работы цезиевого термоэмиссионного преобразователя с вольфрамовым катодом | 553 |
| В. С. Кессельман. Аналитические соотношения для расчета глубины проникновения ионов в вещество | 557 |

АННОТАЦИИ ДЕПОНИРОВАННЫХ СТАТЕЙ

| | |
|---|-----|
| М. П. Леончук. Расчет переходных режимов парогенератора на ЦВМ | 364 |
| С. А. Козловский, В. С. Кызьюров, А. А. Сметанин. Определение потока быстрых нейтронов детектором ZnS(Ag) + флексиглас и детектором Бассона | 564 |
| В. А. Брисман, В. П. Савина. Исследование объемных полей поглощенных доз нейтронных излучений в полиэтиленовом образце | 565 |
| В. А. Брисман, В. П. Савина. Экспериментальное исследование объемных полей поглощенных доз реакторного γ -излучения в полиэтиленовом образце | 566 |
| В. П. Громов, Ю. Ф. Зубов, Д. Б. Подднеев. Рассеяние быстрых нейтронов железными и алюминиевыми барьерами | 567 |

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

| | |
|---|-----|
| Л. Н. Москвин, В. И. Портнягин. Влияние солей Na, K, Mg и Ca на экстракцию Ce и Y ДЭГФК из кислых растворов | 568 |
| М. К. Юг. Коррозия сталей и никелевых сплавов в расплавах натрийборсиликатных стекол при температурах 1000 и 1200°С | 570 |
| Г. Н. Маслов, Ф. Насыров, Н. Ф. Пашкин. Гамма-излучение при взаимодействии нейтронов с энергией 14 Мэв с ядрами атомов В, С, N, O, F, Al | 573 |
| Г. И. Михайлов, Л. П. Старчик. Анализ лития по выходу реакции Li ⁷ (α , α')Li ^{7*} | 575 |
| В. А. Толстиков, В. П. Королева, В. Е. Колесов, А. Г. Довбенко, Ю. Н. Шубин. Радиационный захват быстрых нейтронов ядрами Sn ¹²² , Sn ¹²⁴ и Sb ¹²¹ , Sb ¹²³ | 576 |
| Р. В. Джагацаниян, Ю. Г. Ляскин, Л. И. Хейфец, В. И. Косоротов, В. И. Мукосей. Расчет коэффициента полезного действия шарового источника β -излучения | 580 |
| О. В. Федоров. Слодково-молибдатный тип зоны окисления | 582 |



п 235609
225473/м

РЕПОЗИТОРИЙ Ф. СКОРИНЫ

Влияние солей Na, K, Mg и Ca на экстракцию Ce и Y Д2ЭГФК из кислых растворов

Л. Н. МОСКВИН, В. И. ПОРТНЯГИН

УДК 66.061.5

Выделение редкоземельных элементов и иттрия часто приходится проводить из растворов, содержащих большие количества солевых примесей. Для этого применяется метод экстракции ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК). Экстракция большинства элементов периодической системы Д2ЭГФК из растворов минеральных кислот изучена подробно [1, 2], данные же по экстракции из солевых растворов очень ограничены. Имеются сведения о влиянии некоторых катионов на экстракцию U и Fe³⁺ [3, 4], рассмотрена на модели возможность извлечения Sr и ряда редкоземельных элементов из жидких отходов радиохимических производств [5]. Настоящая работа посвящена изучению экстракции Ce и Y Д2ЭГФК из растворов, содержащих соли Na, K, Mg и Ca.

Экспериментальная часть

Очистка Д2ЭГФК. Техническую Д2ЭГФК кипятят в течение 10 ч с концентрированной HCl для разрушения эфиров пиррофосфорных кислот. Далее Д2ЭГФК переводили в натриевую соль нейтрализацией 1 M раствором Na₂CO₃. Избыток раствора сода отделялся. Остаток вдвое разбавляли дистиллированной водой и промывали эфиром для удаления следов 2-этилгексидового спирта, оставшегося после синтеза кислоты. Водный раствор натриевой соли Д2ЭГФК подкисляли соляной кислотой. При этом выделялся эфирный раствор Д2ЭГФК, содержащей примеси моно2ЭГФК. Эфир отгоняли при комнатной температуре под водоструйным насосом. Отделение М2ЭГФК осуществляли на распределительно-хроматографической колонке, заполненной пористым фторопластом-4. В сухую хроматографическую колонку вносили смесь ди- и монокислот, колонку промывали дистиллированной водой для удаления избытка органической фазы. Пропускание двухтрех свободных объемов колонки этиленгликоля обеспечивало количественное удаление из колонки М2ЭГФК. Д2ЭГФК вымывали диэтиловым эфиром и после его отгонки использовали в работе. Для того чтобы избежать влияния побочных процессов (сорбция на стекле и т. п.) на экстракционное распределение, в исходные водные растворы вводили соответствующие изотопные носители, концентрация которых составляла 0,13 мг/мл. Для определения коэффициентов распределения брались равные объемы водного раствора, содержащего изучаемый элемент, и раствора Д2ЭГФК в *n*-гептане. Пробы встряхивали в термостатированном сосуде. Коэффициенты распределения рассчитывали как

отношение активностей аликвот органической и водной фаз.

При экстракции редкоземельных элементов концентрированными растворами Д2ЭГФК равновесие устанавливается после 10 сек встряхивания в руках [6]. С другой стороны, отмечалось [5], что при экстракции при комнатной температуре 0,2 M раствором Д2ЭГФК в керосине из модельных жидких радиоактивных отходов имеет место замедленное установление равновесия, которое не достигается даже через 8,5 ч. Поэтому нами были поставлены опыты по нахождению условий достижения равновесия при экстракции Ce и Y раствором Д2ЭГФК в *n*-гептане и четыреххлористом углероде. В обоих случаях скорость установления равновесия для растворов Д2ЭГФК в *n*-гептане гораздо выше, чем для растворов в четыреххлористом углероде. Данные о влиянии температуры на время достижения равновесия при экстракции 10%-ным раствором Д2ЭГФК в *n*-гептане Ce из 0,1 н. раствора HCl и Y из 0,5 н. раствора HCl представлены в таблице.

Изменение во времени коэффициентов распределения Ce и Y при экстракции 10%-ным раствором Д2ЭГФК в *n*-гептане из солянокислых растворов при различных температурах

| Время встряхивания | Коэффициент распределения | | | | |
|--------------------|---------------------------|------|-----------------|------|------|
| | Ce из 0,1 н. HCl | | Y из 0,5 н. HCl | | |
| | 20°C | 60°C | 20°C | 60°C | 80°C |
| 5 мин | 0,3 | 1,3 | 0,2 | 1,3 | 1,8 |
| 20 мин | 4,5 | 8,7 | 0,8 | 5,0 | 7,8 |
| 50 мин | 6,2 | 9,7 | 1,8 | 16,8 | 13,0 |
| 1,5 ч | 10,2 | 10,4 | 2,9 | 19,0 | 19,7 |
| 2,5 ч | 11,0 | 10,1 | 9,0 | 18,5 | 19,0 |

Видно, что при 20°С равновесие устанавливается крайне медленно, с повышением температуры до 60°С и выше скорость установления равновесия возрастает и остается практически постоянной. Заметим также, что при экстракции Y требуется большее время для достижения равновесия, чем в случае Ce. В дальнейшем для заведомого достижения равновесных условий все пробы встряхивали в течение 2—2,5 ч при 60°С. Наличие равновесия в системах подтверждалось также соответствием коэффициентов распределения, полу-

Обсуждение результатов

ченных при последовательном проведении опытов по экстракции и реэкстракции в тождественных условиях. Полученные зависимости коэффициентов распределения K_D церия и иттрия от концентрации Na, K, Ca и Mg при различной кислотности водного раствора представлены на рис. 1—3. Для оценки возможности экстраполяции этих данных для других условий экстракции была получена зависимость коэффициентов распределения от концентрации ДЭГФК в органической фазе при различном содержании солевых примесей в водном растворе (рис. 4).

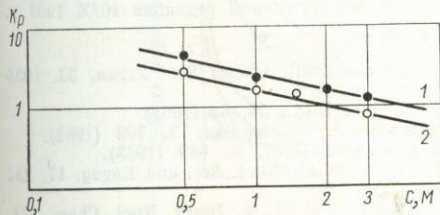


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения церия от концентрации NaCl (1) и KCl (2) в 0,1 н. растворе HCl при экстракции 10%-ным раствором ДЭГФК в *n*-гептане.

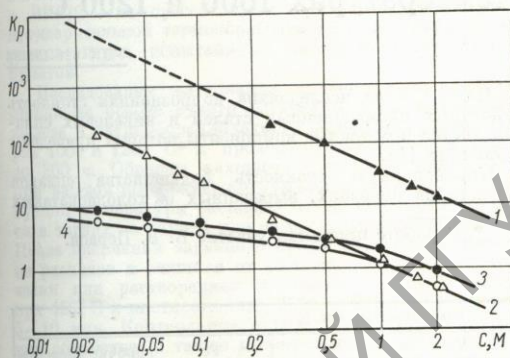


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения церия от концентрации $MgCl_2$ (1) и $CaCl_2$ (2) в 0,01 н. растворе HCl и в 0,1 н. растворе HCl соответственно (3) и (4) при экстракции 10%-ным раствором ДЭГФК в *n*-гептане.

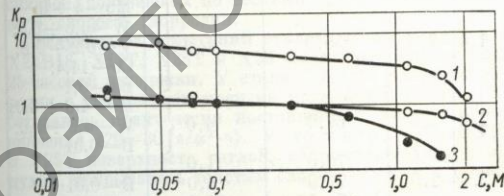


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения иттрия от концентрации $CaCl_2$ в 0,1 н. растворе HCl (1), $MgCl_2$ (2) и $CaCl_2$ (3) в 0,5 н. растворе HCl при экстракции 10%-ным раствором ДЭГФК в *n*-гептане.

Щелочные и щелочноземельные элементы снижают экстракцию редкоземельных элементов ДЭГФК и её растворами в прямой зависимости от значений их собственных коэффициентов распределения при экстракции ДЭГФК [1, 2]. Чем сильнее экстрагируется элемент ДЭГФК, тем в большей степени он снижает значения коэффициентов распределения Ce и Y. Изученные нами примеси в порядке ослабления их влияния на экстракцию церия можно расположить в ряд $Ca > Mg > K > Na$. Аналогичная картина наблюдается, по-видимому, и для иттрия, но количественные данные получены нами только для влияния на его экстракцию Ca и Mg. Присутствие солей K и Na в изучаемых условиях настолько незначительно сказывается на экстракции Y, что различия в значениях коэффициентов распределения лежат в пределах ошибок определения. Влияние примесей заметно ослабляется с увеличением кислотности раствора. Одновременно сглаживается различие в конкурирующем действии примесных ионов. Из сравнения зависимостей коэффициентов распределения Ce от концентрации Mg и Ca в 0,01 н. и 0,1 н. растворах HCl (см. рис. 2 и 3) видно, что в первом случае различие в значениях коэффициентов распределения при одинаковых концентрациях Mg и Ca составляет примерно 30—40, в 0,1 н. растворе HCl эта величина уменьшается до 1,3—1,6. Индивидуальность примесных ионов резко проявляется при их высоких концентрациях в растворе. Так, заметное различие между влиянием Mg и Ca на экстракцию Y из 0,5 н. раствора HCl проявляется только выше концентраций их 0,25 М.

С другой стороны, при высоких концентрациях примесных ионов ослабляется влияние концентрации ДЭГФК в органической фазе на коэффициенты распределения редкоземельных элементов (см. рис. 4).

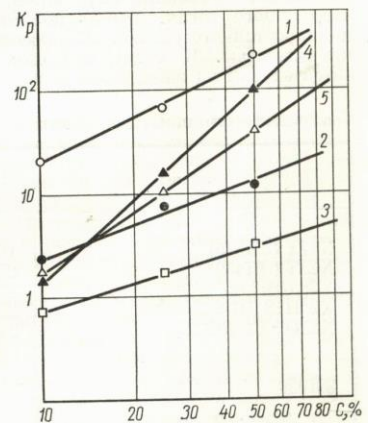


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения церия от концентрации ДЭГФК в *n*-гептане при экстракции из растворов:

- 1 — 0,1 М $CaCl_2$ в 0,01 н. HCl;
- 2 — 0,5 М $CaCl_2$ в 0,01 н. HCl;
- 3 — 1,5 М $CaCl_2$ в 0,01 н. HCl;
- 4 — 1 М NaCl в 0,1 н. HCl;
- 5 — модель морской воды ($MgCl_2$ — 0,05 М; $CaCl_2$ — 0,01 М; KCl — 0,01 М; NaCl — 0,46 М).

Угол наклона прямых, соответствующих зависимости K_p церия от концентрации ДЭГФК в *n*-гептане, уменьшается с увеличением концентрации примесных ионов в водном растворе. Поэтому экстраполяция полученных данных для экстракции 10%-ым раствором ДЭГФК в *n*-гептане на другие концентрации ДЭГФК затруднена при работе с концентрированными соевыми растворами.

Таким образом, при выделении церия и иттрия, а возможно, и других редкоземельных элементов экстракцией ДЭГФК из соевых растворов, содержащих примеси щелочных и щелочноземельных элементов, процесс экстракции выгоднее проводить при повышенной кислотности, когда влияние размеров и заряда посторонних ионов минимально. Уменьшение абсолютных значений коэффициентов распределения, наблюдаемое при повышении кислотности водного раствора, можно скомпенсировать, повышая концентрацию ДЭГФК в органической фазе.

Выводы

Изучена зависимость коэффициентов распределения Ce и Y при экстракции их растворами ДЭГФК в *n*-гептане из солянокислых соевых растворов, содержащих

ионы Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} . Установлено, что: а) влияние примесей на коэффициент распределения церия ослабевает в порядке $Ca > Mg > K > Na$, так же влияют Ca и Mg на коэффициент распределения иттрия; увеличение кислотности снижает избирательность такого влияния; б) увеличение кислотности водной фазы приводит к ослаблению влияния примесных ионов; в) увеличение концентрации примеси в водной фазе ослабляет влияние концентрации ДЭГФК в органической фазе на величины коэффициентов распределения.

Поступило в Редакцию 12/VI 1967 г.
В окончательной редакции 10/X 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Kimura. Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1038 (1960).
2. K. Kimura. Ibid., 34, 63 (1961).
3. Урбаньски. Nukleonika, 7, 703 (1962).
4. Урбаньски. Ibid., 8, 649 (1963).
5. D. Horner et al. Nucl. Sci. and Engng, 17, 234 (1963).
6. D. Peppard et al. J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 429 (1962).

Коррозия сталей и никелевых сплавов в расплавах натрийборсиликатных стекол при температурах 1000 и 1200 °С

М. К. ЮТ

УДК 620.193.93

При аппаратном оформлении непрерывного процесса остекловывания радиоактивных отходов, проводимого при температурах 1000—1200 °С в тигле с внешним обогревом, очень важно выбрать материал плавильного тигля. Тигель должен быть изготовлен из жаростойкого сплава, обладающего хорошей теплопроводностью. К числу подобных материалов относятся сплавы на железной и никелевой основах.

Нами* была исследована коррозионная стойкость некоторых промышленных сталей и никелевых сплавов, марки и основные компоненты которых приведены в таблице [1].

Коррозионную стойкость большинства сплавов изучали на образцах, вырезанных из холоднокатаных

* В работе принимал участие В. В. Первов.

Основные компоненты сплавов

| Сплавы | Компоненты, вес. % | | | | | |
|-------------------|--------------------|---------|---------|-----------|----------|--|
| | Cr | Al | Ti | Ni | Fe | прочие элементы |
| X17T (ЭИ645) | 16,0—18,0 | — | До 0,8 | — | Остальн. | — |
| X25T (ЭИ439) | 24,0—26,0 | — | До 0,8 | — | Остальн. | — |
| X28 (ЭИ349) | 27,0—30,0 | — | — | — | Остальн. | — |
| X23N18 (ЭИ417) | 22,0—25,0 | — | — | 17,0—20,0 | 59,0 | — |
| X25H20C2 (ЭИ283) | 24,0—27,0 | — | — | 18,0—21,0 | 53,0 | — |
| ЭИ929 | 9,0—12,0 | 3,6—4,5 | 1,4—2,0 | 55,0 | 5,0 | Si—2 ÷ 3; Mo—4 ÷ 6; W—4,5 ÷ 6,5; V—0,2 ÷ 0,8; Co—14,4; Ba—0,1 |
| XH67BMTЮ (ЭП202) | 17,0—20,0 | 1,0—1,5 | 2,2—2,8 | 67,0 | 4,0 | Mo—4,0 ÷ 6,0; W—4,0 ÷ 5,0; B—0,01 |
| XH70Ю (ЭИ652) | 26,0—29,0 | 2,6—3,5 | — | 70,0 | 1,0 | — |
| XH77ТЮР (ЭИ437Б) | 19,0—22,0 | 0,5—1,0 | 2,3—2,5 | 77,0 | 4,0 | B—0,01 |
| X28H48B5 (ЭИ319Л) | 26,0—30,0 | — | — | 48—52 | 20,0 | W—4,5 |
| XH60Ю (ЭИ559А) | 15,0—18,0 | 2,6—3,5 | — | 55—58 | ~ 16—20 | — |