

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА  
ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

---

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Л-33

На правах рукописи

536.422:539.16:546.831.4

ЛЕБЕДЕВ

12-85-859

Вячеслав Яковлевич

ЗАХВАТ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА И НИОБИЯ  
ПРИ ОСАЖДЕНИИ ТЕТРАХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ  
ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Специальность 02.00.14 - Радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре радиохимии и химической технологии химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор

И.В.Мелихов

Научный консультант:  
кандидат химических наук

С.С.Бердонос

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук, профессор  
доктор химических наук, профессор

Д.Н.Сутлобов  
В.И.Цирельников

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Академии наук СССР.

Защита состоится "\_\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1986 г. в \_\_\_\_\_ час на заседании специализированного совета К 053.05.61 при МГУ им. М.В.Ломоносова по адресу: 119899 ГСП Москва В-234, Ленинские горы, МГУ, химический факультет, кафедра радиохимии и химической технологии, корпус радиохимии, аудитория № 308.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Автореферат разослан "\_\_\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1985 г.

Ученый секретарь специализированного совета  
кандидат химических наук

В.И.Коробков

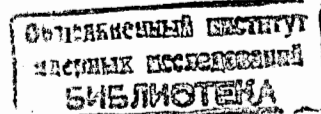
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время заметно повышение интереса к сублимационно-десублимационным методам очистки и разделения летучих веществ, что объясняется рядом преимуществ этих методов (экологичность, простота аппаратного оформления и др.) перед другими методами разделения и очистки. Большое значение сублимационно-десублимационные методы имеют в радиохимии. В настоящее время рассматривается как перспективная сухая переработка твэлов, основанная на разделении летучих продуктов их хлорирования. На использовании сублимации и десублимации основан метод газовой термохроматографии, получивший в последнее время широкое распространение как экспрессный метод разделения и очистки многих радионуклидов.

Однако во всех работах в данной области рассматриваются только конкретные аспекты проведения очистки тех или иных продуктов, а без внимания остается механизм формирования десублимата, элементарные стадии захвата примеси осадком, анализ форм, в виде которых примесь переходит в твердую фазу, и т.д. Кроме того, отсутствие единой методической схемы исследования не позволяет выявить все возможности эффективного проведения очистки летучих соединений.

В связи со стоящей перед промышленностью задачей интенсификации производственных процессов и широкого внедрения передовых технологий актуальной задачей является разработка методической схемы анализа сублимации и десублимации летучих веществ и поведения при этом примесей.

Объектом нашего исследования служил тетрахлорид циркония - важный промежуточный продукт при получении циркония реакторной чистоты по хлоридной схеме. Из примесей, которые сопутствуют цирконию, были выбраны железо и ниобий, причем их исходными формами были  $FeCl_3$  и  $NbOCl_3$  - те формы, которые реально образуются при хлорировании циркониевого сырья. Эти формы при повышенных температурах нестабильны, и выяснение влияния их нестабильности на захват примесей также представляется актуальной задачей.



Цель работы заключалась в разработке методической схемы изучения сублимации и десублимации, выявлении основных закономерностей формирования твердых фаз летучих соединений из пересыщенного пара, в исследовании условий образования десублиматом метастабильных аморфных и слабо кристаллических фаз, в изучении их свойств и иерархической структуры, в выявлении форм, в виде которых примесь переходит в твердую фазу макрокомпонента и определении параметров, характеризующих как равновесный, так и неравновесный захват примеси твердой фазой и связи захвата примеси с условиями формирования десублимата.

Научная новизна работы состоит в том, что разработана методическая схема исследования процесса десублимации из потока пересыщенного пара, позволяющая разграничить поверхностные и объемные явления образования твердой фазы, а также выявить онтогенез твердой фазы. Обнаружено, что при десублимации веществ, твердая фаза которых имеет цепочечную структуру, при определенных условиях возможно образование метастабильных аморфных фаз с аномальными физико-химическими свойствами (повышенной по сравнению с кристаллическими фазами плотностью, пониженной летучестью и т.д.).

Установлено, что захват примесей, испытывающих обратимое термическое разложение, твердой фазой тетраоксида циркония происходит преимущественно в одной форме. Разработан метод синтеза новых соединений  $\text{FeZrCl}_6$  и  $\text{FeHfCl}_6$  основанный на использовании активной формы  $\text{FeCl}_2$ , образующейся при термическом разложении  $\text{FeCl}_3$ . Впервые определены физико-химические характеристики этих соединений (параметры элементарной ячейки, плотность, термическая устойчивость и др.).

Практическая ценность. Предложенная методическая схема изучения сублимационно-десублимационных процессов может быть использована при исследовании процессов выделения десублимата и его глубокой очистке в самых разных системах, включая очистку материалов для атомной промышленности от реакторных ядов и высокорadioактивных примесей. Разработан новый способ глубокой очистки  $\text{ZrCl}_4$  от примеси железа, основанный на удержании примеси железа в несорбируемой форме  $\text{FeCl}_3$  за счет введения в газовую фазу свободного хлора.

Апробация работ. Результаты работы докладывались на Московском семинаре по теории и практике кристаллизационных процессов (1983 и 1985 гг.), на VI конференции по применению радионуклидов и ионизирующих излучений в научных исследованиях и народном хозяйстве (Свердловск, 1983 г.), на III Всесоюзной конференции по массовой кристаллизации и кристаллизационным методам разделения смесей (Черкассы, 1985 г.), на

УИ Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ (Горький, 1985 г.).

Публикации. Материалы диссертации освещены в восьми публикациях.

Объем работ. Диссертация состоит из введения, шести глав и выводов. Работа изложена на 157 страницах, содержит 30 рисунков и 22 таблицы. Библиография включает 122 работы советских и зарубежных авторов.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации (литературном обзоре) проанализированы опубликованные данные по механизму конденсации и по захвату примеси конденсированной фазой при ее формировании. Рассмотрен механизм конденсации на различных стадиях, а именно: гомогенная и гетерогенная нуклеация; тангенциальный и нормальный рост зародышей; коагуляция первичных частиц в различных режимах. Обсуждаются различные методы исследования дисперсного состава аэрозолей и выделенных конденсатов. Рассмотрение захвата примеси твердой фазой, формирующейся из пересыщенного пара, опирается на анализ захвата, отвечающего установлению в системе "пар-твердая фаза" термодинамического равновесия. В конце главы подведены итоги литературного обзора.

Во второй главе приведены сведения об использованных в работе реагентах, их синтезе и анализе десублиматов, а также об инструментальных физико-химических методах исследования. Заключительный раздел этой главы содержит изложение опытов по отработке методики исследования, которая проводилась с использованием модельных веществ - парадигматолоидбензолов.

Использованный в работе тетраоксид циркония готовили хлорированием металлического циркония реакторной чистоты с последующей трехкратной возгонкой продукта в сухом водороде. Оксихлорид ниобия  $\text{NbOCl}_3$ , меченный ниобием-95, синтезировали хлорированием смеси  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (содержащего  $^{95}\text{Nb}$ ) с сахарным углем, взятых в весовом отношении 1:3. Полученный оксихлорид очищали от примеси  $\text{NbCl}_5$  возгонкой в вакуумированной (~1 Па) ампуле. Синтез  $\text{FeCl}_3$ , меченного железом-55 или железом-57 (для целей массоблауэровской спектроскопии), проводили хлорированием металлического железа, содержащего соответствующую метку, с последующей трехкратной возгонкой продукта в токе сухого хлора. Для изучения состояния примесей ниобия и железа в твердых препаратах тетраоксида циркония по стандартным методикам были синтезированы нерадиоактивные

$NbCl_5$ ,  $NbOCl_3$ ,  $Nb_2O_7Cl$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeCl_2$ . Все работы с легко гидролизующимися галогенидами при комнатной температуре проводили в сухих камерах, осушаемых с помощью  $P_2O_5$ .

Для идентификации полученных препаратов проводили их анализ на металл и хлор.

Распределение примесей в системах пар-твердая фаза изучали с использованием радиоактивных индикаторов. Радиоактивность препаратов, содержащих ниобий-95, измеряли на радиометрической установке УА-У-100 со сцинтилляционным детектором  $NaI(Tl)$ , а препаратов, содержащих железо-55, - на установке Mark-3, причем жидкостным сцинтиллятором служила смесь жидкости ЕС-8 с этанолом (объемное отношение 1:0,15).

Для изучения морфологии твердой фазы  $ZrCl_4$ , выделившейся из пара, использовали сканирующие электронные микроскопы S-405 А и JESM-35cf. Рентгенофлуоресцентная приставка к электронному микроскопу JESM-35cf марки "Kevex X-ray" позволила выполнить анализ локального состава некоторых образцов конденсата.

Рентгенофазовый анализ различных препаратов по методу порошка был выполнен на дифрактометре ДРОН-2 (излучение  $Co-K\alpha_1$ ).

В случае галогенидов железа химические формы примеси в десублимате  $ZrCl_4$  были определены методом эффекта Мессбауэра. Источником излучения служил  $^{57}Co$  (Cu). Состояние ниобия в твердой фазе  $ZrCl_4$  определяли методом анализа химических сдвигов рентгеновских эмиссионных линий ( $K\alpha_1$ -линии ниобия) с применением кристаллодифракционного рентгенометра Кошуа конструкции Сумбаева.

Некоторые препараты подвергали термическому анализу на дериватографе OD-102 системы Паулик, Паулик и Эрдей. Изучение проводили в атмосфере аргона при скорости нагрева 5 градусов/мин и массах исходной навески 0,05-0,15 г. ИК-спектры ряда образцов снимали на приборе FIS-3 (Япония), причем для съемки готовили суспензии этих препаратов в вазелиновом масле.

Массу десублимата  $ZrCl_4$  в ряде случаев определяли спектрофотометрически в кислоте ( I моль/л HCl) среде с помощью пикрамина-ε (для комплекса пикрамина-ε с цирконием  $\lambda_{max} = 560$  нм). Предел обнаружения циркония этим реактивом равен 0,3 мкг.

Третья глава диссертации посвящена изложению результатов изучения сублимации и десублимации тетрахлорида циркония в потоке инертного газа-носителя и анализу свойств выделяющейся при разных условиях из пересыщенного пара твердой фазы.

Предварительно обсужден методический аспект исследования десублимации, предложена схема изучения этого процесса, позволяющая однозначно разграничить процессы объемной и поверхностной десублимации.

Эта схема включает следующие этапы:

1. Изучение зарождения, роста и агрегации частиц в пересыщенном паре (в объеме пара) без вмешательства в ход процесса.

2. Применение подложек с разными геометрическим и химическим рельефами; изучение связи свойств подложки с локальным составом и структурой всех морфологических форм десублимата.

3. Выявление влияния предварительной очистки и перегрева пара, а также геометрии системы на свойства конденсата.

В случае изучения десублимации  $ZrCl_4$  эксперименты проводили следующим образом. Тщательно осушенный и очищенный газ-носитель (гелий) проходил через вертикально расположенный слой  $ZrCl_4$ , нагретого до  $250^\circ C$ , при этом происходило насыщение гелия парами  $ZrCl_4$ . Далее пары  $ZrCl_4$  с током гелия проходили через зону перегрева, а затем поступали в термостатированную десублимационную трубку, причем, изменяя температуру стенок этой трубки (температуру  $T_{дес}$  поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ$ ), варьировали пересыщение пара  $ZrCl_4$ . В ряде опытов десублимационную трубку охлаждали жидким азотом. В десублимационной трубке происходило выделение твердой фазы  $ZrCl_4$ .

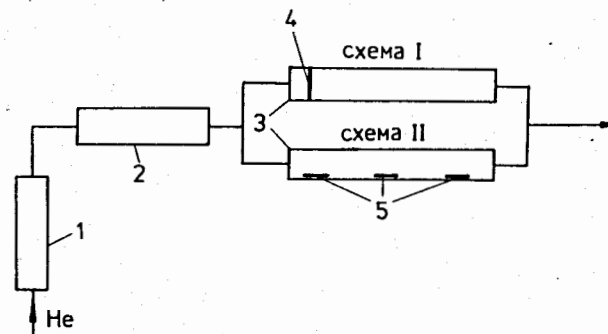


Рис. Схемы проведения опытов по десублимации  $ZrCl_4$ .  
1 - питатель с кристаллами  $ZrCl_4$ , 2 - зона перегрева,  
3 - десублимационная трубка, 4 - стеклянный фильтр,  
5 - стеклянная пластинка-подложка.

Опыты по изучению сублимации-десублимации  $ZrCl_4$  проводили по двум схемам (рис.). В случае схемы I внутри десублимационной трубки перпендикулярно потоку газа-носителя устанавливали тонкий стеклянный фильтр; в случае схемы II фильтр не устанавливали, а в нижней части трубки горизонтально размещали тонкие стеклянные пластинки-подложки

для сбора десублимата (размер пластинок 2x4 мм). Твердый  $ZrCl_4$ , выделенный на фильтре и на подложках, изучали на сканирующем электронном микроскопе с проведением локального элементного анализа. Результаты химического, локального и рентгенофазового анализа свидетельствовали об отсутствии продуктов гидролиза или каких-либо других примесей в осевшем тетрахлориде циркония.

Из анализа морфологии десублимата следует, что в изученных условиях с соизмеримыми скоростями происходит объемное и поверхностное выделение твердой фазы  $ZrCl_4$ . В десублимате наблюдались две основные фракции: "наросты" и "налет".

Наросты имеют форму, близкую к полусфере. Основание и центральная часть наростов составлены из пластин, иногда собранных в стопки. Периферия состоит из микрополусфер (средний диаметр 24 мкм), иногда полых внутри. Наросты образовались на поверхности подложек, так как их морфология не зависит от геометрии системы, от перегрева пара и т.д. Количественный анализ морфологии наростов привел к выводу, что на активных центрах поверхности стекла тетрахлорид циркония отлагается в виде аморфных полусфер, которые затем кристаллизуются за счет образования и спонтанного разрастания кристаллических участков, что приводит к распаду полусфер на кристаллические пластинки. У основания и центральной части нароста кристаллизация успевает пройти за время опыта более глубоко, чем на периферии, где между пластинами остаются аморфные участки, которые нарастают быстрее, чем кристаллические. В результате аморфные участки нарастают над кристаллическими и накрывают их, что приводит к окклюзии гелия. При последующей кристаллизации аморфных участков окклюдированный гелий собирается в "пузыри" и вытесняется в газовую фазу. В результате наблюдается феномен образования "лопнувших пузырей" из тетрахлорида циркония.

Налет состоит из микрочастиц, их первичных и вторичных агрегатов. Микрочастицы, составляющие налет, образовались в объеме пара, так как морфология налета зависит от перегрева пара. Кроме того, налетом оказываются запорошены все наросты. Средние размеры микрочастиц  $\langle a \rangle$ , составляющих налет, и их первичных агрегатов  $\langle R \rangle$  приведены в таблице I.

Скорость нуклеации микрочастиц во всем интервале изученных пересыщений  $s = 1,6-6$  не зависит от  $s$  и предварительного перегрева пара ( $T_{пер.}$ ). Следовательно, активными центрами, на которых происходит зарождение микрочастиц, служат стабильные (по отношению к перегреву) молекулы примеси, которые, вероятно, поступали в систему с гелием. Микрочастицы после зарождения ограничиваются и растут по механизму последовательного отложения слоев, причем слои зарождаются у вершин граней,

Таблица I. Данные о морфологии налета  $ZrCl_4$ .

Схема проведения опытов	$T_{пер.}$ , °C	$T_{дес.}$ , °C	$s$	$\langle a \rangle$ , нм	$\langle R \rangle$ , мкм
I	350	210	6,0	79	0,5
II	350	230	1,6	65	0,5
III	350	210	6,0	74	2,0
IV	850	210	6,0	55	0,5

о чем свидетельствует характер функции распределения  $\psi(a)$  микрочастиц по размеру  $a$ . Микрочастицы, перемещаясь в потоке пара, объединяются в агрегаты, орастаясь вначале активными гранями и формируя агрегаты пластинчатой формы, а затем - менее активными гранями, образуя вторичные агрегаты шарообразной формы, состоящие из пластин. В результате одновременного течения поверхностных и объемных процессов десублимат приобретает многоярусную иерархическую структуру, высший уровень которой составляют наросты и вторичные агрегаты микрочастиц, средний уровень - первичные агрегаты, сферы в объеме наростов, а низший уровень - микрочастицы.

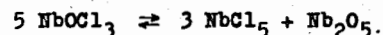
Методом рентгенофазового анализа установлено, что понижение температуры десублимационной трубки приводит к уменьшению степени кристаллическости десублимата, и при температуре жидкого азота полученный при десубликации  $ZrCl_4$  рентгеноаморфен. Свойства аморфного  $ZrCl_4$ , как следует из полученных данных, аномальны по отношению к кристаллическому  $ZrCl_4$ . Так, средние расстояния между атомами в аморфном  $ZrCl_4$  оказались меньше, чем в кристаллическом, что следует из сравнения пикнометрической плотности образцов ( $\rho_{аморфн.} = 2,98 \pm 0,15 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{кристаллич.} = 2,78 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ ). ИК-спектры аморфного и кристаллического  $ZrCl_4$  в общих чертах сходны. Это можно считать следствием того, что структура обоих образцов содержит одинаковые элементы - октаэдры  $ZrCl_2Cl_4/2$ . Однако полоса  $\nu_{\text{в}} \nu_{\text{в}} \nu_{\text{в}} Cl_3$  в случае аморфного  $ZrCl_4$  смещена в коротковолновую область на  $\Delta\nu = 10 \text{ см}^{-1}$ , что можно интерпретировать как результат небольшого укорочения некоторых связей  $Zr-Cl$ . С этим хорошо коррелирует понижение скорости испарения аморфного  $ZrCl_4$  по сравнению с кристаллическим (на кривой ДТА эндозащелка, отвечающий испарению, примерно на  $50^\circ\text{C}$  смещен в область высоких температур).

По данным электронно-микроскопического анализа аморфная фаза  $ZrCl_4$  состоит из сферических частиц (глобул) размером 1-3 мкм, собранных в однослойные первичные агрегаты, которые, в свою очередь, обра-

зуют округлые вторичные агрегаты. Эти сведения позволяют высказать следующие предположения о структуре и генезисе аморфного  $ZrCl_4$ . Аморфная фаза состоит из цепей октаэдров  $ZrCl_2Cl_{4/2}$ , ориентированных преимущественно параллельно друг другу и образующих глобулы. Цепи в глобулах расположены плотнее, чем в кристаллической фазе, но не имеют строгой ориентации. Концевые группы цепей сконцентрированы преимущественно в экваториальной части глобулы, что обуславливает ее анизотропию. Глобулы гомогенно зарождаются в паре и растут за счет присоединения отдельных молекул  $ZrCl_4$ . При столкновениях глобулы образуют агрегаты, которые позднее объединяются во вторичные агрегаты.

В четвертой главе содержатся сведения по равновесному захвату примеси ниобия и железа твердой фазой  $ZrCl_4$ . Опыты по изучению сокристаллизации проводили с использованием двухсекционных стеклянных ампул. Концентрацию примеси в системе варьировали в пределах от 0,03-3,0 мольн.%, общее содержание примеси в ампуле постоянно было таким, чтобы при температуре сокристаллизации она не могла образовать собственную конденсированную фазу. Ампулу откачивали, запаивали, и в вертикальном положении помещали в солевой термостат (температура 240-310°C). Через определенное время ампулу извлекали и замораживали в жидком азоте. Содержание примеси в паре и в твердой фазе находили из данных радиометрических измерений. Массу макрокомпонента в паровой и твердой фазах находили, зная массу внесенного  $ZrCl_4$  и давление насыщенного пара  $ZrCl_4$  при температуре опыта. При обработке данных учитывали сделанный ранее в лаборатории вывод о том, что стационарное распределение примеси в таких системах соответствует установлению термодинамического равновесия.

Исходной формой примеси ниобия служил оксихлорид  $NbOCl_3$ . Разложение этого соединения при температуре сокристаллизации приводит к появлению двух новых форм примеси:



Методом анализа химических сдвигов рентгеновской  $K_{\alpha 1}$ -линии ниобия относительно металлического ниобия удалось показать, что ниобий захватывается твердой фазой  $ZrCl_4$  в виде одной формы —  $NbCl_5$  (для твердого раствора  $ZrCl_4$  с примесью ниобия значение сдвига  $\delta_{NbK_{\alpha 1}} = -(136 \pm 16)$  мэВ, для чистого  $NbCl_5$   $\delta_{NbK_{\alpha 1}} = -(137 \pm 5)$  мэВ).  $Nb_2O_5$  в твердой фазе  $ZrCl_4$  не обнаружен, видимо, из-за того, что он образуется при разложении  $NbOCl_3$  в паре и отлагается на стенках ампулы. Поэтому найденные из опытных данных значения эффективного коэффициента сокристаллизации  $D_{эфф.}$  характеризуют распределение двух форм примеси:  $NbCl_5$  и  $NbOCl_3$ . Для равновесного распределения двух летучих форм име-

ем:

$$D_{эфф.} = x D_{NbCl_5} + (1-x) D_{NbOCl_3}$$

где  $D_{NbOCl_3}$  и  $D_{NbCl_5}$  — равновесные коэффициенты сокристаллизации соответственно  $NbOCl_3$  и  $NbCl_5$ ,  $x$  — мольная доля  $NbCl_5$  в паре. Из данных по химическим сдвигам следует, что

$$(1-x) D_{NbOCl_3} \ll x D_{NbCl_5}$$

и

$$D_{эфф.} \approx x D_{NbCl_5}$$

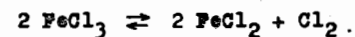
Рассчитанные из этого уравнения значения  $D_{NbCl_5}$  приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов сокристаллизации ниобия с  $ZrCl_4$ .

Температура, °C	Концентрация примеси ниобия в системе (мольн.%)			
	0,03		0,3	
	$D_{эфф.} \cdot 10^2$	$D_{NbCl_5}$	$D_{эфф.} \cdot 10^2$	$D_{NbCl_5}$
240	1,06±0,30	0,23	0,83±0,30	0,18
260	0,97±0,30	0,26	1,6±0,5	0,43
280	4,0±1,2	1,43	3,1±1,0	1,11
295	4,7±1,5	2,13	5,3±1,5	2,41
310	1,92±6,0	11,3	18,1±5,0	10,6

При сокристаллизации  $NbCl_5$  с  $ZrCl_4$  образуется твердый раствор дополнения. Молярный объем твердого раствора  $NbCl_5$  и  $ZrCl_4$  при варьировании концентрации примеси меняется значительно сильнее, чем того требует правило Ретгерса, что можно объяснить внедрением избыточного атома хлора в междоузлия решетки, непосредственно соседствующие с узлами, замещенными группой  $NbCl_4$ .

В случае сокристаллизации примеси железа исходная форма примеси  $FeCl_3$  также нестабильна при температурах, при которых изучалась сокристаллизация:



Однако особенность данной системы состоит в том, что диссоциацию  $FeCl_3$  можно подавить введением в паровую фазу несокристаллизующегося компонента — свободного хлора. Таким образом, захват примеси железа

твердым  $ZrCl_4$  оказалось возможным изучать как при соизмеримых количествах двух форм в системе ( $FeCl_2$  и  $FeCl_3$ ), так и при преобладании одной формы —  $FeCl_3$ .

По данным мессбауэровской спектроскопии, во всем изученном температурном интервале (240–310°C) железо захватывается кристаллами  $ZrCl_4$  преимущественно в форме  $Fe(II)$ , хотя в отсутствие твердой фазы  $ZrCl_4$  степень разложения  $FeCl_3$  не превышает 10%. Таким образом, если свободный хлор в систему специально не введен, экспериментально определяемые значения  $D_{эфф.}$  отвечают распределению двух форм железа. В том же случае, когда диссоциация  $FeCl_3$  введением хлора подавлена, эксперимент позволяет найти значения, отвечающие сокристаллизации с  $ZrCl_4$  только формы  $FeCl_3$  ( $D_{FeCl_3}$ ) (табл.3).

Таблица 3. Значения коэффициентов сокристаллизации железа с  $ZrCl_4$ .

Температура, °C	$D_{эфф.}$	$D_{FeCl_3} \cdot 10^3$	$D_{FeCl_2} \cdot 10^{-6}$
240	0,21±0,04	2,6±0,3	1,3
260	0,59±0,15	3,0±0,9	3,5
280	1,47±0,25	3,8±1,1	7,9
295	0,58±0,15	23±3	2,8
310	1,60±0,40	43±13	7,5

Используя полученные данные, можно рассчитать и значения  $D_{FeCl_2}$ . При расчете учитывали, что

$$D_{эфф.} = (1 - \alpha) D_{FeCl_3} + \alpha D_{FeCl_2}$$

где

$$\alpha = \frac{P_{FeCl_2}}{(P_{FeCl_2} + P_{FeCl_3})}$$

$p$  — давление насыщенного пара соответствующего соединения.

Из данных рентгенофазового анализа твердых растворов сделан вывод, что  $FeCl_3$  и  $FeCl_2$  образуют при сокристаллизации с  $ZrCl_4$  твердые растворы внедрения (постоянство молярного объема твердой фазы при варьировании содержания примеси).

Установленный нами факт захвата примеси железа преимущественно в виде двухвалентного железа ( $D_{FeCl_3} \ll D_{FeCl_2}$ ) позволил предложить новый способ очистки  $ZrCl_4$  от примеси железа перекристаллизацией исходного "сырого" продукта в атмосфере, содержащей свободный хлор. При этом достигается снижение содержания примеси железа (при однократном проведении процесса) приблизительно в 10–100 раз.

Изучение состояния примеси железа в твердой фазе  $ZrCl_4$  позволило предположить образование между  $FeCl_2$  и  $ZrCl_4$  нового соединения  $FeZrCl_6$ . Прямой синтез, исходя из  $FeCl_2$  и  $ZrCl_4$ , не приводит к образованию такого соединения. Его удалось получить нагреванием при 300°C и остаточном давлении ~1 Па в течение 4–х ч эквимольной смеси  $FeCl_3$  и  $ZrCl_4$ . Образование  $FeZrCl_6$  в этих опытах можно объяснить тем, что  $FeCl_2$ , возникающий при разложении  $FeCl_3$ , обладает повышенной реакционной способностью и вступает в реакцию с  $ZrCl_4$ .

Состав полученного соединения установлен методом химического элементного анализа и подтвержден данными мессбауэровской и ИК-спектроскопии, термического анализа, а также результатами измерения магнитного момента. По данным рентгенофазового анализа,  $FeZrCl_6$  кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 0,9078 \pm 0,0009$  нм,  $b = 0,5827 \pm 0,0007$  нм и  $c = 1,0000 \pm 0,0012$  нм,  $z = 2$ ,  $\rho_{рентг.} = 2,26$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{шикл.} = 2,3$  г/см<sup>3</sup>.

По аналогичной методике получено соединение состава  $FeHfCl_6$ . Параметры орторомбической элементарной ячейки этого соединения  $a = 0,9051 \pm 0,0015$  нм,  $b = 0,5823 \pm 0,0010$  нм,  $c = 0,9993 \pm 0,0019$  нм и  $\rho_{рентг.} = 2,82$  г/см<sup>3</sup>. Все остальные характеристики  $FeHfCl_6$  близки к соответствующим характеристикам соединения, содержащего цирконий.

Пятая глава диссертации посвящена неравновесному захвату примесей ниобия и железа твердой фазой  $ZrCl_4$  из потока. Опыты проводили по следующей схеме. Поток газа-носителя гелия, насыщенный парами  $ZrCl_4$ , поступал в кварцевую камеру смешения, где смешивался с другим потоком гелия, содержащим пары примесного компонента. Далее смесь паров  $ZrCl_4$  и примеси переносилась (при  $Re \sim 12$ ) в десублимационную трубку (стены трубки термостатированы при  $T = 210^\circ C$ ), где происходило осаждение твердого  $ZrCl_4$  и захват примеси десублиматом. В некоторых опытах по изучению поведения примеси железа в паровую фазу вводили сухой свободный хлор.

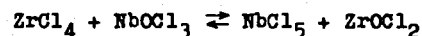
Массу выделившегося на разных участках зоны десублимации  $ZrCl_4$  определяли спектрофотометрически, содержание примеси в тетрахлориде циркония находили по данным радиометрических измерений. Зная концентрацию  $ZrCl_4$  и примесного компонента в паровой фазе (до начала осаждения), рассчитывали по уравнению Дернера-Госкинса эффективный коэффициент захвата  $\lambda_0$ . Типичные результаты, характеризующие значения  $\lambda_0$  в зависимости от пересыщения  $S$ , приведены в таблице 4. Из данных мессбауэровской спектроскопии следует, что примесь железа при осаждении из потока захватывается осадком преимущественно в виде двухвалентного железа. Преимущественный захват  $Fe(II)$  твердой фазой подтверждают также данные по уменьшению захвата примеси железа осадком при введении

Таблица 4. Данные по захвату примесей ниобия и железа твердой фазой  $ZrCl_4$  при разных исходных пересыщениях макрокомпонента.

Исходная форма примеси					
$^{95}NbOCl_3$		$^{55}FeCl_3$ (без $Cl_2$ )		$^{55}FeCl_3$ (с $Cl_2$ )	
s	$\lambda_9 \cdot 10^2$	s	$\lambda_9 \cdot 10^2$	s	$\lambda_9 \cdot 10^2$
18	4,0 $\pm$ 1,1	12	9 $\pm$ 2	23	5,1 $\pm$ 1,1
21	6,2 $\pm$ 1,3	14	12 $\pm$ 2	25	7,3 $\pm$ 1,6
29	6,1 $\pm$ 1,3	55	9 $\pm$ 2	35	5,0 $\pm$ 1,1
120	3,1 $\pm$ 1,1	128	10 $\pm$ 2	169	4,9 $\pm$ 1,1
246	3,7 $\pm$ 1,1	155	11 $\pm$ 2	192	5,5 $\pm$ 1,2

в паровую фазу свободного хлора, что приводит к подавлению реакции термического разложения  $FeCl_3$ . В результате снижения массовой доли  $FeCl_2$  в системе изменяется значение  $\lambda_9$  в опытах, проведенных с использованием свободного хлора. Из полученных данных следует, что состояние железа в осадке неравновесно.

Сделать однозначный вывод о формах захвата примеси ниобия твердой фазой  $ZrCl_4$  с помощью того же метода, который был использован при изучении равновесной сокристаллизации, оказалось невозможно из-за низкого содержания ниобия в получаемых при десублимации образцах, которое значительно ниже предела обнаружения метода. Поэтому суждения о формах захвата примеси ниобия осадком сделаны на основе анализа кинетической модели захвата примеси осадком. Так как при варьировании  $s$  в значительных пределах (более чем на порядок) значения  $\lambda_9$  были постоянны, то можно заключить, что происходит захват только одной формы примеси, причем массовая доля этой формы примеси в паре постоянна. Можно предположить, что в присутствии большого избытка  $ZrCl_4$  в газовой фазе за счет реакции между  $ZrCl_4$  и  $NbOCl_3$  образуется  $NbCl_5$ :



и именно  $NbCl_5$  переходит в десублимат.

В шестой главе диссертации подведены основные итоги работы и обобщены наблюдаемые закономерности и явления.

#### Выводы

1. Предложен методический подход к изучению механизма сублимационно-десублимационных процессов, позволяющий выявить роль объемного

и поверхностного фазовыделения, проследить онтогенез десублимата и поведение микропримесей при этом. Подход включает проведение сублимационно-десублимационных экспериментов по специальным схемам и последующий морфологический анализ твердой фазы с использованием сканирующей электронной микроскопии, а также радиометрические измерения содержания примеси в исходном продукте и десублимате. Этот подход был опробован на примере исследования сублимационной очистки  $ZrCl_4$  от примесей ниобия и железа, меченных радионуклидами ниобий-95 и железо-55 с целью получения циркония реакторной чистоты.

2. При десублимации  $ZrCl_4$  в условиях потока объемная и поверхностная нуклеации происходят с соизмеримыми скоростями. Объемная нуклеация приводит к формированию кристаллических микрочастиц, а поверхностная - к появлению первоначально аморфных образований, которые в ходе опыта кристаллизуются и образуют полые сферообразные формы. Эти процессы в сочетании с агрегацией и адгезией кристаллических частиц обуславливают многоуровневую иерархическую структуру десублимата.

3. Получена аморфная форма  $ZrCl_4$ , которая имеет повышенную плотность ( $\rho = 2,98 \pm 0,15$  г/см<sup>3</sup>) по сравнению с кристаллической формой и характеризуется пониженной скоростью испарения.

4. Примесь ниобия и железа захватывается осадком тетрахлорида циркония преимущественно в одной форме. В случае исходной формы ниобия  $NbOCl_3$  примесь захватывается в виде  $NbCl_5$  с образованием твердого раствора дополнения, а в случае исходной формы железа  $FeCl_3$  - в виде  $FeCl_2$  с образованием твердого раствора внедрения.

5. При температуре 240-310°C определены равновесные коэффициенты сокристаллизации  $D$   $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$  и  $NbCl_5$  с  $ZrCl_4$ . Значения  $D$  остаются практически постоянными при уменьшении концентрации примесей от 1 до  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  мольн.% и характеризуют распределение примеси, содержащей радионуклид без носителя. Захват радионуклидов железо-55 и ниобий-95 при десублимации  $ZrCl_4$  в потоке газа-носителя (температура 210°C) подчиняется уравнению Дернара-Госкинса с  $\lambda_9 Fe-55 = 0,10 \pm 0,02$  и  $\lambda_9 Nb-95 = 0,046 \pm 0,005$ .

6. Предложен новый способ глубокой очистки  $ZrCl_4$  от примеси железа, в частности, от радионуклидов железа, основанный на удержании примеси железа в несорбируемой десублиматом форме  $FeCl_3$  за счет подавления диссоциации  $FeCl_3$  введением в систему избыточного свободного хлора. Способ дает возможность получить  $ZrCl_4$  с содержанием железа  $10^{-4}$  масс.% и ниже, что значительно превышает современные требования к реакторному цирконии.

7. Выявлен новый путь синтеза неустойчивых соединений, заключающийся в том, что один из реагентов, участвующих в синтезе, при нагревании за счет разложения переходит в новую валентную форму, взаимо-



действие которой со вторым реагентом и приводит к образованию нового соединения. Так,  $\text{FeCl}_2$ , образующийся при разложении в газовой фазе  $\text{FeCl}_3$ , реагирует с  $\text{ZrCl}_4$  или  $\text{HfCl}_4$  с образованием соответственно  $\text{FeZrCl}_6$  и  $\text{FeHfCl}_6$ .

Материалы диссертации отражены в следующих работах:

1. Бердоносков С.С., Лебедев В.Я., Мелихов И.В. Изучение сокристаллизации примеси пара- $^{36}\text{ClCl}_2\text{C}_6\text{H}_4$  с пара- $\text{I}_2\text{C}_6\text{H}_4$  в системе пар-твердое тело. Радиохимия, 1980, т.22, № 3, с.321-326.
2. Лебедев В.Я., Бердоносков С.С., Мелихов И.В. Исследование равновесной сокристаллизации из пара изоморфной ( $\text{NbOCl}_3$ ) и неизоморфной ( $\text{FeCl}_3$ ) примеси с кристаллами  $\text{ZrCl}_4$ . Теор. основы хим.технологии, 1983, т.17, № 5, с.714.
3. Лебедев В.Я., Бердоносков С.С., Мелихов И.В. Сокрысталлизация примеси  $\text{NbOCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3$  с  $\text{ZrCl}_4$  в системе "пар-твердая фаза". Применение радионуклидов и ионизирующих излучений в научных исследованиях и народном хозяйстве. Часть I. Радиохимич. секция: Тез. докл. научно-технич. конференции, Свердловск, НТО, 1983, с.15-17.
4. Бердоносков С.С., Лебедев В.Я., Мелихов И.В. Реакции с переносом электрона при сублимационно-десублимационной очистке галогенидов металлов. УП Всесоюз. конференция по методам получения и анализа высокочистых веществ. Тез. докл. в 2-х ч., г.Горький: Ин-т химии АН СССР, 1985, ч.1, с.37-38.
5. Бердоносков С.С., Лебедев В.Я. Равновесный и неравновесный захват примеси твердой фазой из пара. III Всесоюзная конференция по массовой кристаллизации и кристаллизационным методам разделения смесей. Тез. докладов, г.Черкассы, отд. НИИТХИМа, 1985, с.57-58.
6. Лебедев В.Я., Бердоносков С.С., Мелихов И.В., Фабричный П.Б. Новое соединение  $\text{FeZrCl}_6$ . Вестн. Моск. ун-та, Химия, 1984, т.25, № 6, с.672.
7. Лебедев В.Я., Бердоносков С.С., Батраков Д.Ф., Храпцов К.Г., Мелихов И.В. Сокрысталлизация из газовой фазы, сопровождающаяся разложением исходной формы примеси. I. Сокрысталлизация  $^{95}\text{NbOCl}_3$  и  $^{95}\text{NbCl}_5$  с  $\text{ZrCl}_4$ . Радиохимия, 1985, т.27, № 6, с.765-771.
8. Лебедев В.Я., Бердоносков С.С., Мелихов И.В., Фабричный П.Б. Сокрысталлизация из газовой фазы, сопровождающаяся разложением исходной формы примеси. II. Сокрысталлизация  $^{55}\text{FeCl}_2$  и  $^{55}\text{FeCl}_3$  с  $\text{ZrCl}_4$ . Радиохимия, 1985, т.27, № 6, с.771-774.

Рукопись поступила в издательский отдел  
28 ноября 1985 года.