

3-426

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



P6 - 4130

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

Т.С.Зварова, Ю.Т. Чубурков, И.Звара

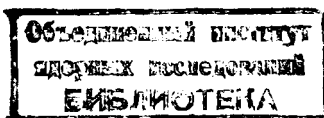
БЫСТРОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ  
НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ III-V ГРУПП  
КОНДЕНСАЦИЕЙ И АДСОРБЦИЕЙ  
ЛЕТУЧИХ ХЛОРИДОВ  
ИЗ ГАЗОВОГО ПОТОКА НА ТЕМПЕРАТУРНОМ  
ГРАДИЕНТЕ

1968

Р6 - 4130

Т.С.Зварова, Ю.Т. Чубурков, И.Звара

БЫСТРОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ  
НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ III-V ГРУПП  
КОНДЕНСАЦИЕЙ И АДсорбЦИЕЙ  
ЛЕТУЧИХ ХЛОРИДОВ  
ИЗ ГАЗОВОГО ПОТОКА НА ТЕМПЕРАТУРНОМ  
ГРАДИЕНТЕ



Использование различий в летучести безводных хлоридов позволяет разрабатывать методики разделения некоторых элементов, обладающие рядом преимуществ, таких как быстрота, возможность осуществления непрерывного режима анализа и отсутствие балластных веществ. Эти преимущества очень важны для многих радиохимических задач, особенно при химическом выделении короткоживущих изотопов. В работах<sup>/1-3/</sup> было показано, что для разделения можно использовать адсорбцию или конденсацию хлоридов из газового потока, составными частями которого являются азот и пары "хлорирующего носителя". В качестве последнего использовались или хлорирующие вещества, такие как тионилхлорид, или некоторые летучие хлориды переходных металлов. Эти химически активные агенты во-первых, постоянно поддерживают микрокомпонент в определенной химической форме, во-вторых, адсорбируясь на поверхности газового тракта, модифицируют ее, т.е. уменьшают и выравнивают адсорбционную способность /1,2/.

Целью настоящей работы было изучение возможности периодического разделения некоторых смесей элементов путем хлорирования препарата газообразными агентами с последующей адсорбцией и конденсацией паров из потока газа в трубке с градиентом температуры. Так как для работы с хлоридами необходимо изготавливать аппаратуру из стекла или кварца (хлорирование проводится при  $> 300^{\circ}$ , вещества обладают корродирующим действием), у которых следует ожидать сложные адсорбционные свойства, то большое внимание уделялось дальнейшему изучению модифицирующего действия носителей.

## Описание установки

Опыты проводились на установке, показанной рисунком 1. Стекляная трубка 1 (пирекс) с внутренним диаметром 7 мм и длиной 1600 мм помещалась в трубчатых печах 2-8, с помощью которых устанавливался нужный температурный режим. Печи 5-8 были посажены на медную трубку и создавали падение температуры в направлении движения газа. Температура в печах 2-4 выбиралась в зависимости от используемого в эксперименте хлорирующего вещества. Температурный режим контролировался термопарами.

Через установку пропускали технический азот, расход которого измерялся реометром 9 и изменялся в опытах от 26 до 10 мл/мин. Газ осушался в ловушке 10, охлаждаемой жидким азотом через хладопровод. Поток газа насыщался парами хлорсодержащих веществ. Для этого в случае, если были  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ , азот барботировал через жидкость в сосуде 11 при комнатной или повышенной температуре. При использовании твердых веществ -  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  - они загружались в стеклянную трубку 12, которая вставлялась в основную трубку 1. Веществом заполнялся только участок трубки, находящийся в печи 2, остальная часть трубки 12 оставалась свободной. В печи 2 устанавливалась температура, при которой давление насыщенного пара данного вещества в 2-3 раза превышало требуемое в опыте. В печи 3 температура соответствовала необходимой упругости пара. Возникшее на этом участке переизбытие снималось конденсацией части паров и далее газ поступал с известным содержанием хлорирующего вещества - носителя.

Стеклоянная трубка 1 перед опытом промывалась последовательно соляной кислотой, водой, спиртом и затем высушивалась в печах в течение 1-2 часов.

Кварцевая лодочка 13 с радиоактивным веществом вставлялась в трубку 1 и помещалась в печь 4. Температура хлорирования была в пределах 350-450° в зависимости от применяемого хлорирующего вещества. Активность препаратов не превышала 5-7 мккюри. По мере хлорирования соединение улетало из лодочки и поступало с потоком газа на участок с температурным градиентом. Уменьшение уровня активности, отражающее скорость хлорирования, измерялось с помощью спинтилляционного

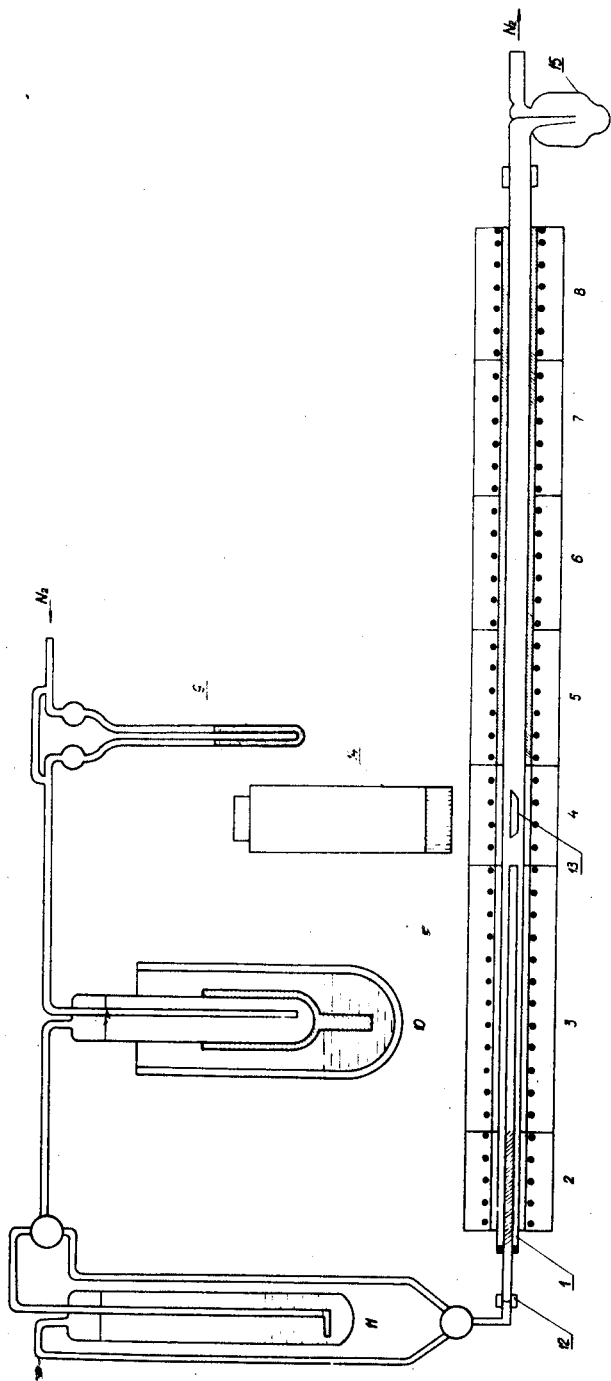


Рис.1. Схема экспериментальной установки. Объяснение в тексте.

счетчика 14 с кристаллом NaJ , импульсы с которого поступали на интенсиметр. Показания последнего записывались потенциометрическим самописцем ("кривая хлорирования").

После окончания опыта трубка вынималась из печей и измерялось распределение радиоактивности вдоль нее путем протягивания около сцинтилляционного счетчика с кристаллом NaJ , окруженного свинцовой защитой с щелью шириной 4 мм. Скорость счета регистрировалась самописцем. Таким образом определялось положение и форма зоны радиоизотопа на градиентном участке трубки.

Как правило, хлорирование велось до отгонки  $\geq 50\%$  активности и опыт прекращался, когда реакция хлорирования начинала замедляться.

По скорости хлорирования и расходу азота рассчитывалась парциальная упругость пара хлоридов разделяемых элементов в газовом потоке. Работа проводилась с изотопами  $^{181}\text{Hf}$  ,  $^{95}\text{Nb}$  ,  $^{182}\text{Ta}$  ,  $^{114\text{m}}\text{In}$  в качестве метчиков соответствующих элементов и с использованием  $\text{ZrCl}_4$  ,  $\text{NbCl}_5$  ,  $\text{AlCl}_3$  ,  $\text{TiCl}_4$  ,  $\text{TaCl}_5$  ,  $\text{SOCl}_2$  как хлорирующих соединений-носителей.

### *Хлорирование*

Было найдено, что препараты изучаемых элементов хлорируются с заметной скоростью при  $500^\circ$ , если упругость пара тионилхлорида превышает 15 мм рт.ст. (температура насыщения -  $16^\circ\text{C}$ ).

Стадия хлорирования образцов во многом определяет эффективность разделения веществ, так как влияет на положение пиков на градиентном участке трубки. Разная скорость хлорирования создает в газе разную упругость пара микрокомпонента. При микрограммовых и меньших количествах вещества адсорбция на поверхности трубки не может достигать насыщения. Тогда с ростом скорости реакции хлорирования при одинаковом общем количестве отогнанного вещества пик должен смещаться в сторону высоких температур. Это наблюдалось при хлорировании тионилхлоридом  $^{181}\text{Hf}$  , когда образец содержал  $\approx 7$  мкг стабильного изотопа гафния. Увеличение упругости пара хлорида гафния в 3 раза приводило к смещению пика примерно на  $25^\circ$  (при температурах в области  $200^\circ$ ).

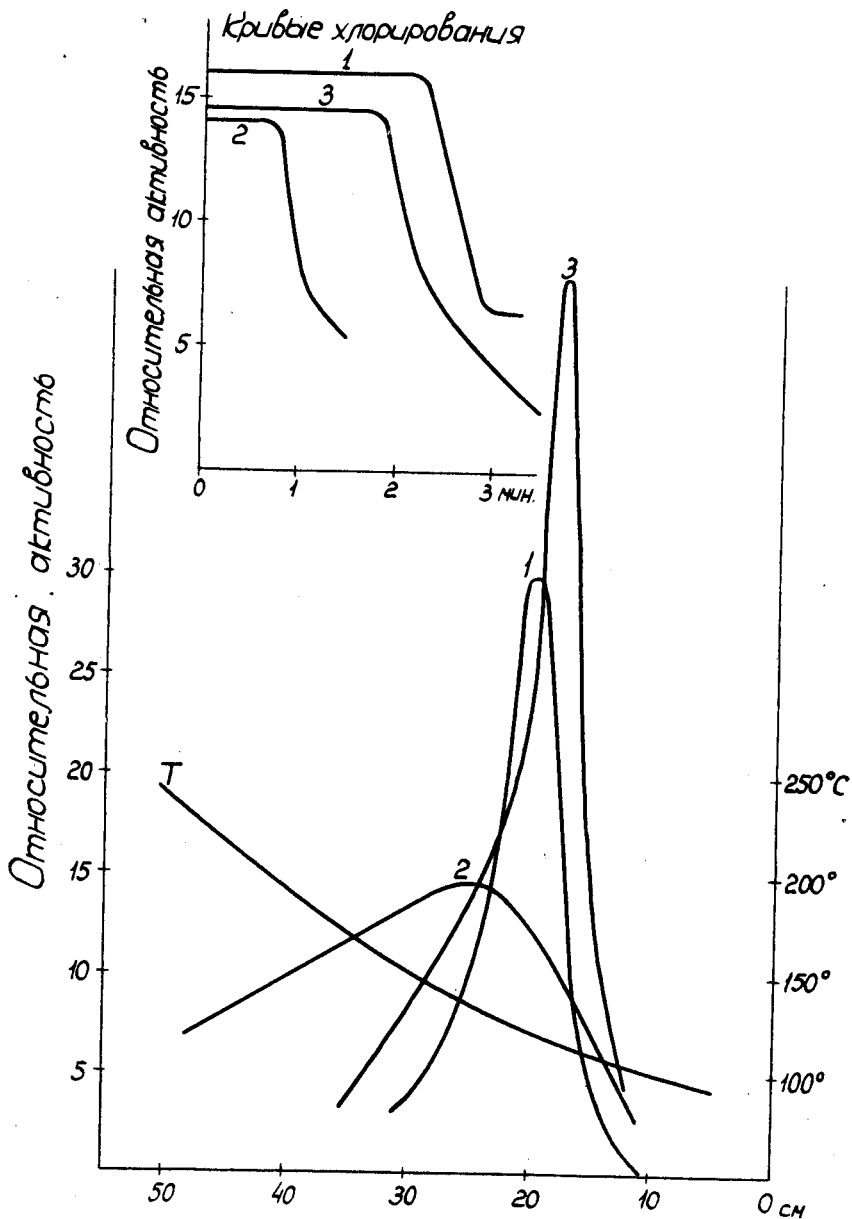


Рис.2. Адсорбция пятихлористого ниобия-95 в присутствии тионилхлорида на стекле (хлорирование при 500° в присутствии угля).

На положение пика по температуре влияет также равномерность скорости реакции и время от начала подачи хлорида-носителя до начала хлорирования ("начальный период"). Равномерность хлорирования была достигнута после того, как исходный раствор вместо простого высушивания в кварцевой лодочке стал наноситься на порошок активированного угля и после высушивания обрабатывался жидким  $\text{SOCl}_2$ . Процесс хлорирования при этом замедлился. Однако начальный период оставался нерегулируемым, а следовательно, молекулы полученного хлорида встречались в отдельных опытах с поверхностью, в разной степени покрытой носителем, что должно влиять на адсорбционные процессы. На рис.2 показаны кривые хлорирования и положение пиков на градиенте в опытах, когда хлорировался  $^{95}\text{Nb}$  тионилхлоридом. В опыте 2 из-за малого начального периода процесса хлорид ниобия адсорбировался на стекле, не бывшем практически в контакте с молекулами тионилхлорида. Видно, что адсорбция начинается при более высоких температурах.

В дальнейшем, чтобы исключить влияние начального периода, система перед опытом продувалась 10-15 минут азотом, содержащим пары носителя. Было установлено, что этого времени достаточно для насыщения поверхности, и дальнейшее увеличение времени предварительной продувки не приводит к изменению положения пика.

### *Влияние поверхности*

Стекло является наиболее подходящим материалом при работе с хлоридами. Экспериментально показано, что стекло разных сортов обладает разной адсорбционной способностью по отношению к хлоридам (рис.3) и даже стекло одного сорта имеет плоховоспроизводящиеся свойства. Для оценки возможности модификации поверхности стекла были проведены опыты по адсорбции хлорида ниобия в присутствии паров различных носителей, являющихся одновременно и хлорирующим веществом. Хлорировался препарат, полученный высушиванием в лодочке щавелевокислого раствора ниобия-95 (без носителя) без угля. Предварительного продувания рабочей газовой смеси не было. Результаты приведены на рис. 4.



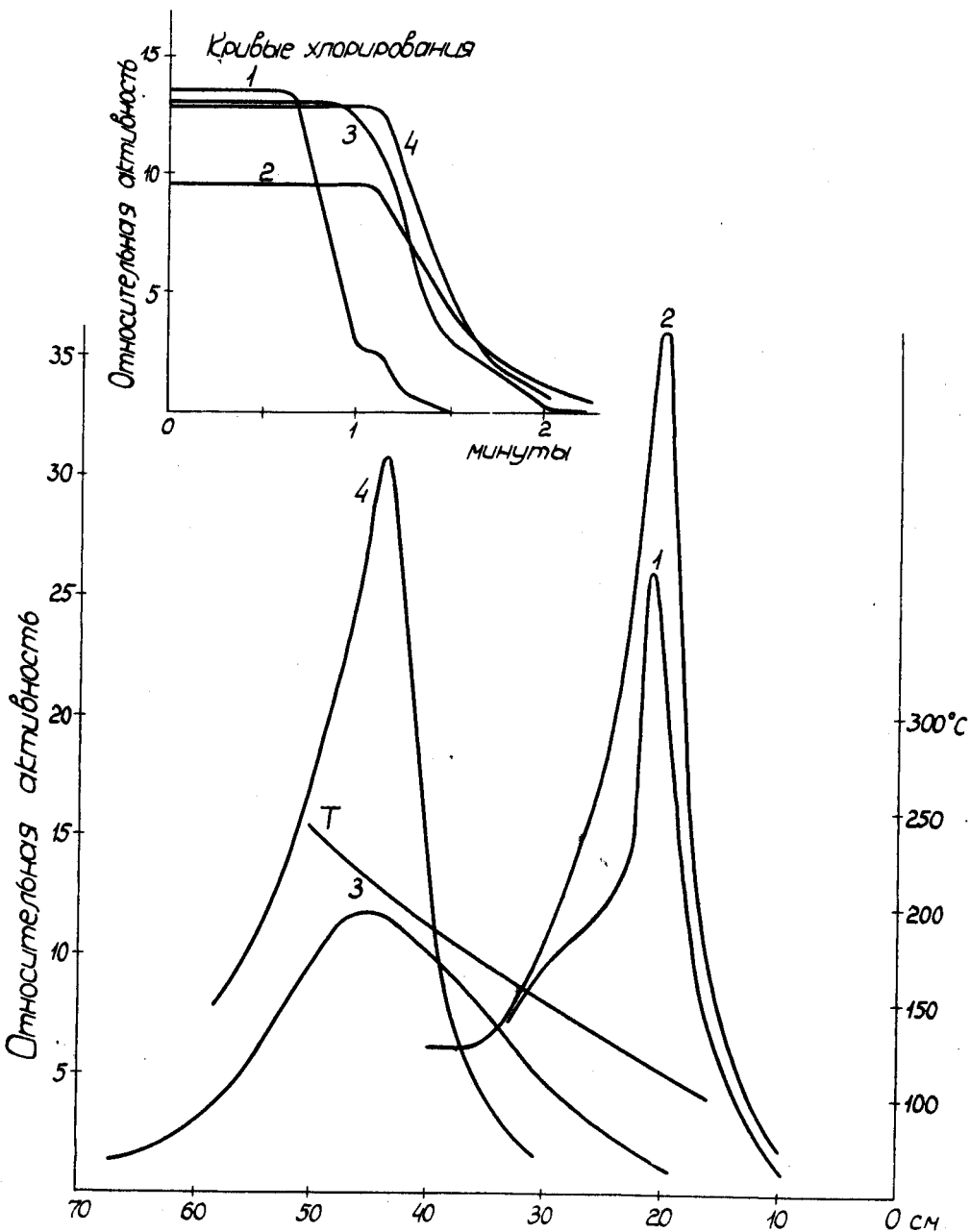


Рис.3. Адсорбция пятихлористого ниобия-95 в присутствии тионилхлорида на разных поверхностях. 1 - пирекс, 2 - молибденовое стекло, 3 - кварц, 4 - стекло № 23.

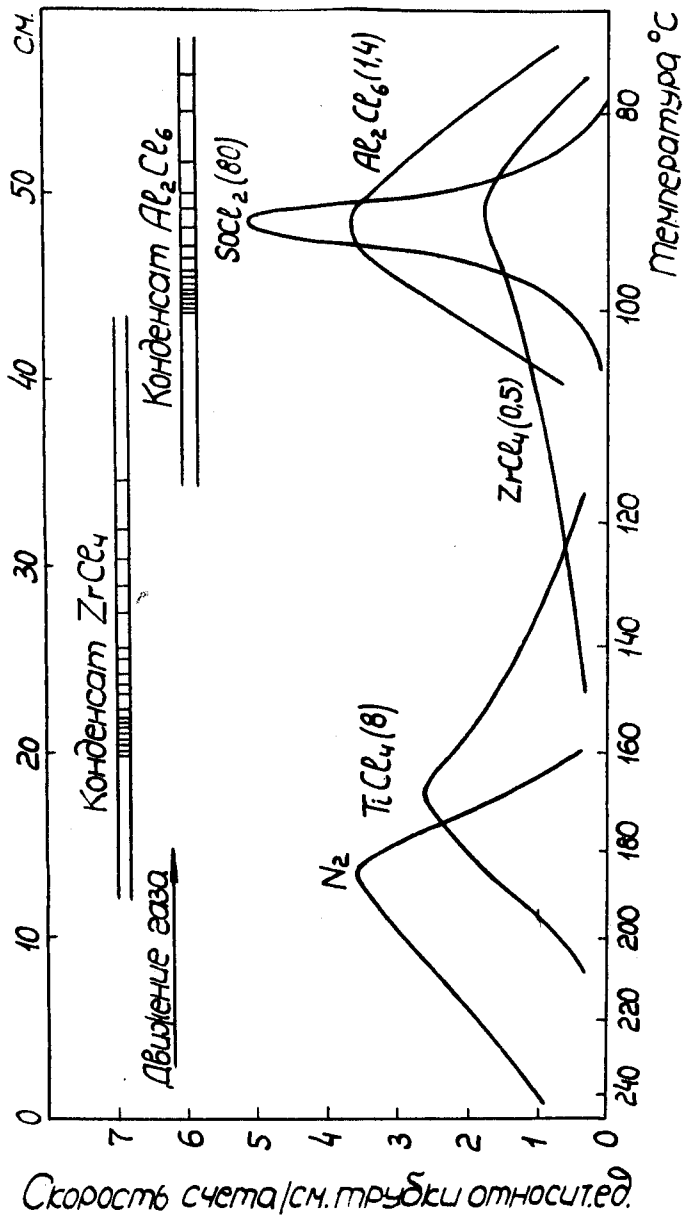


Рис. 4. Адсорбция пятихлористого ниобия-95 в присутствии различных хлоридов. В скобках около формулы носителя указаны парциальные упругости паров в газовом потоке (мм рт. ст.).

Пик при  $190^{\circ}$  получен при очень быстром хлорировании тионилхлоридом и начальном периоде, близком к нулю. Поэтому можно считать, что хлорид ниобия адсорбировался на практически чистой стеклянной поверхности.

Видно, что эффективность носителя как модификатора поверхности связана с его летучестью. Менее летучие хлориды более эффективны в качестве носителей, удерживающих микрокомпонент в газовой фазе. Это значит, что чем выше температура кипения носителя, тем ниже по температуре располагается зона адсорбции на градиентном участке трубки. Для смещения пиков до одной и той же температуры в случае, если имеются низкокипящие носители, необходимо применять упругость паров, во много раз превосходящую упругость паров более высококипящих соединений. Так, на рис. 4 пик радиоактивного ниобия располагается в области  $90^{\circ}$  при работе с  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Упругость пара тионилхлорида в рабочей смеси в этом случае более чем в 100 раз превосходит упругость пара  $\text{ZrCl}_4$ . К тому же парциальное давление  $\text{ZrCl}_4$  в области пика при  $90^{\circ}$  равно всего  $\approx 0,001$  мм рт.ст.).

Хлористый алюминий также имеет более высокое содержание вещества в рабочей смеси, чем четыреххлористый цирконий. Совпадение пика хлорида ниобия с началом зоны конденсации  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  можно объяснить тем, что  $\text{NbCl}_5$  образует с  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  твердые растворы /4/. Если увеличить упругость пара  $\text{TiCl}_4$ , то можно и в этом случае ожидать смещение пика к более низкой температуре.

Полученные результаты полностью согласуются с выводами, сделанными в работе /1/ при изучении скорости транспортировки микроколичеств хлоридов по тракту, находящемуся при постоянной температуре,

#### *Разделение смесей элементов*

Пик радиоизотопа, адсорбированного на участке с градиентом температуры, можно разделить на высокотемпературную (поднимающуюся в направлении понижения температуры) и низкотемпературную (падающую) ветви. Как видно из постановки эксперимента, в случае постоянства ско-

рости хлорирования на протяжении опыта следует ожидать, что высокотемпературная ветвь будет отображением изобары адсорбции. При идеальной динамике сорбции, т.е. при мгновенном установлении равновесия и в отсутствие продольной диффузии должен наблюдаться резкий обрыв зоны и пик должен быть несимметричным. В реальных условиях пик всегда несколько размыт в низкотемпературную сторону и имеет сравнительно симметричную форму. В изложенных ниже расчетах, как правило, определялись значения теплоты адсорбции из участка высокотемпературной ветви примерно на половине высоты пика.

Теплота адсорбции является основной характеристикой адсорбции и ее значение позволяет оценить возможность разделения веществ адсорбцией на градиенте и путем газовой хроматографии. Для расчета теплоты адсорбции по экспериментальным данным удобно воспользоваться уравнением изобары в форме /5/:

$$\frac{N_s}{N_r} = \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{3/2} 10^{-13} e^{Q/RT}$$

где  $N_s$  - концентрация хлорида на поверхности при данной температуре,  $N_r$  - концентрация хлорида в газе,  $M$  - молекулярный вес хлорида,  $Q$  - теплота адсорбции.

Применение этого уравнения для оценки теплоты адсорбции, несомненно, оправдано в случае адсорбции микроколичеств вещества (т.е. при малом заполнении поверхности) на модифицированной (т.е. почти гомогенной) поверхности.

Для температур в пределах высокотемпературной ветви зоны  $N_s$  и  $N_r$  можно рассчитать, исходя из того, что площадь под пиком соответствует общему количеству введенного микрокомпонента.

$N_s$  пропорционально относительной активности на данном элементарном участке трубки.  $N_r$  рассчитывается по времени хлорирования и расходу азота. При помощи приведенного выше уравнения можно вычислить некоторое эффективное значение теплоты адсорбции, так как в таком методе расчета содержится ряд упрощающих допущений. Тем не менее, величины  $Q$ , полученные при варьировании побочных факторов эксперимента (продолжительность опыта, диаметр трубок, скорость газа, величина градиента и т.п.), хорошо воспроизводятся.

Данные о теплотах адсорбции различных хлоридов на стекле в присутствии носителей, полученные в настоящей работе, приведены в табл.1.

Таблица 1

Элементы	Модификатор поверхности	Температура °C	Q ккал
Nb	Чистое стекло 1)	200°	23,5
Nb	SO Cl <sub>2</sub>	100°	18,0
Hf	SO Cl <sub>2</sub>	190°	22,3
Hf	SO Cl <sub>2</sub> + Nb Cl <sub>5</sub> 2)	225°	23,0
Ta	SO Cl <sub>2</sub>	120°	20,0
In	SO Cl <sub>2</sub>	330°	29,0
Th	SO Cl <sub>2</sub> + Nb Cl <sub>5</sub>	430°	36,7
Th	SO Cl <sub>2</sub> + Zr Cl <sub>4</sub> 2)	400°	32,6
U	SO Cl <sub>2</sub> + Zr Cl <sub>4</sub>	380°	31,8
Pa	SO Cl <sub>2</sub> 3)	300°	29,5
Pa	SO Cl <sub>2</sub> + Nb Cl <sub>5</sub>	300°	29,1

1) Хлорирование проводилось тионилхлоридом, но начальный период практически был равен нулю, поэтому полученное Q можно отнести к чистой стеклянной поверхности.

2) Упругости паров NbCl<sub>5</sub> и ZrCl<sub>4</sub> равны соответственно 2 мм рт. ст. и 0,1 мм рт. ст.

3) Температура насыщения парами SO Cl<sub>2</sub> была равна 50°C.

Данные таблицы относятся к поверхности стекла, предварительно насыщенной парами носителей.

Полученные значения теплот адсорбции для хлоридов гафния, ниобия и индия согласуются с результатами, полученными другими методами /6/.

Как видно из приведенного уравнения, при температурах 200-300° разница в теплоте адсорбции в 2-3 ккал/моль приводит к примерно де-

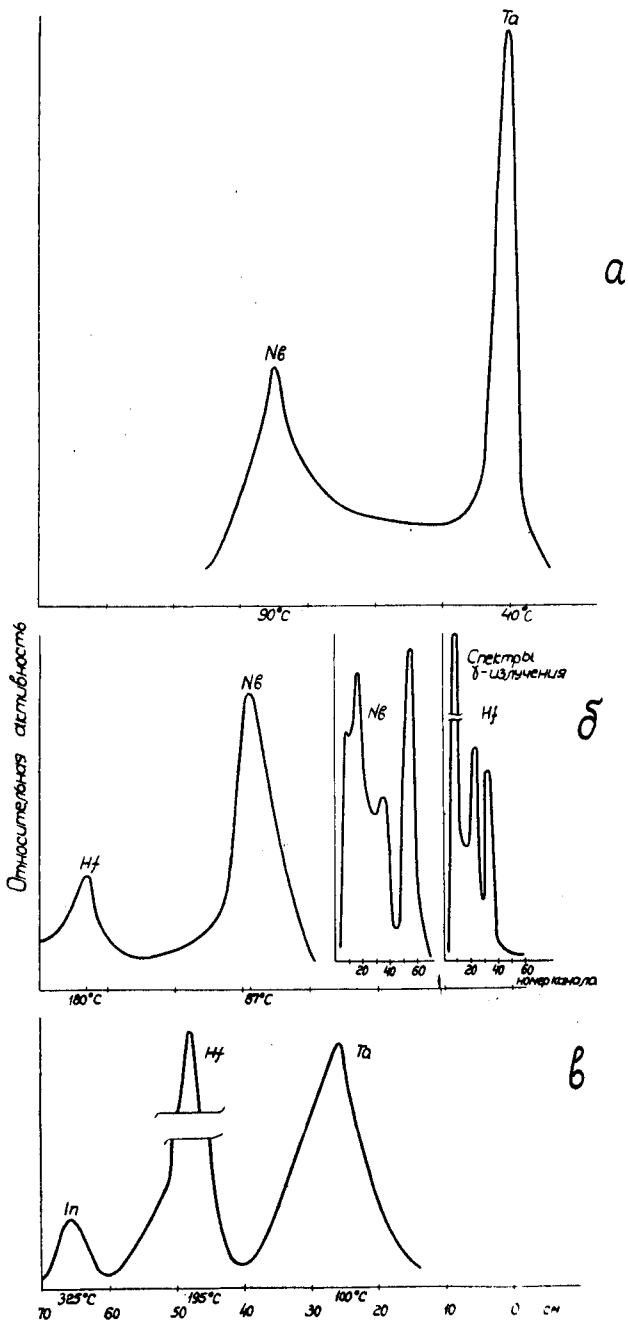


Рис.5. Разделение элементов при хлорировании смесей тионилхлоридом.  
 а) Nb - без носителя, Ta - 500 мкг; б) Hf - 70 мкг, Nb - без носителя; в) In - 400 мкг, Hf - 35 мкг, Ta - 500 мкг.

сятикратному изменению адсорбции при прочих равных условиях. Эту величину можно взять в качестве грубого критерия возможности разделения на градиенте смесей элементов в микроколичествах. Когда один из компонентов смеси имеется в макроколичестве и осаждается в основном путем конденсации пара, а не адсорбции, конденсация в трубке с градиентом температуры начинается в точке, где пар становится насыщенным /7/. В сторону уменьшения температуры количество сконденсированного вещества падает в соответствии с температурной зависимостью давления пара. Поэтому форма идеального "конденсационного" пика характеризуется обрывом со стороны высокой температуры и близка к зеркальному отображению "адсорбционного" пика.

Вышеописанная методика была применена для разделения некоторых смесей элементов III, IV и V групп. Опыты проводились в трубке, имеющей в градиентной части внутренний диаметр 1 мм. Применялось предварительное продувание азота с тионилхлоридом. Время хлорирования составляло во всех опытах < 30 минут. Результаты некоторых опытов показаны на рис. 5. В опыте б) взаимное загрязнение фракций элементов не превышает 1% по измерениям спектров  $\gamma$ -излучения.

Так как часто выделение радиохимических продуктов производится с применением лантана, проводились опыты по хлорированию смесей, содержащих 2 мг La. Было показано, что такое количество лантана в исходном образце на хлорирование и разделение не влияет.

Полученные результаты показывают значительные перспективы использования этого принципиально простого, не требующего сложной аппаратуры, метода, особенно для группового разделения элементов.

#### Л и т е р а т у р а

1. И. Звара, Т. С. Зварова, М. Крживанек, Ю. Т. Чубурков, *Радиохимия*, 8, 77 (1966).
2. И. Звара, Ю. Т. Чубурков, Т. С. Зварова, Р. Цалетка, *Препринт ОИЯИ Д6-3281, Дубна (1968)*.
3. J. Merinis *Theses. Universite de Paris (1966)*.

4. И. С. Морозов. Автореферат докторской диссертации. МИТХТ, М., (1962).
5. Я. де Бур. Динамический характер адсорбции И.Л., М., (1962).
6. И. Звара, Ю. Т. Чубурков, Р. Цалетка, М. Р. Шалаевский. Препринт ОИЯИ Р7-3583, Дубна (1968).
7. И. Звара, Л. К. Тарасов, Ж. неорганич. химии, 7, 2665 (1962).

Рукопись поступила в издательский отдел

4 ноября 1968 года.