

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА ТЕХНЕЦИЯ ВОДОРОДОМ**И.И. Жерин, Е.И. Сачкова, Ю.Б. Торгунаков*, В.Ф. Усов, А.Ю. Водянкин***Томский политехнический университет,
ФГУП "Сибирский химический комбинат"

Приведены кинетические исследования восстановления TcO_2 водородом в реакторе проточного типа в интервале температур 700 - 790 °С. Показано, что реакция описывается уравнением топохимической кинетики с энергией активации $103,89 \pm 0,10$ кДж/моль. Выведено кинетическое уравнение реакции восстановления TcO_2 до металлического технеция в указанном интервале температур.

В процессе получения из отработанного ядерного топлива гексафторида урана последний содержит микропримеси радионуклидов, одним из которых является технеций в виде гексафторида. Для изучения способов выделения гексафторида технеция (TcF_6) из газового потока необходимо опытное (лабораторное) исследование синтезированной модельной смеси гексафторидов урана и технеция. Для этих целей проводили синтез гексафторида технеция фторированием металлического технеция, полученного из $TcO_2 \cdot 2H_2O$.

В монографии [1] подробно дан обзор по способу получения металлического технеция термодинамическим разложением его солей в токе водорода или инертной атмосфере, а также электрохимическим восстановлением пертехнетатов. О получении металлического технеция из промышленного диоксида технеция термическим разложением в токе водорода сказано несколько слов и приведены результаты анализов только лишь по примесям. Как были выполнены эти исследования и где опубликованы результаты, к сожалению, в литературе не найдено. В работе Коббла [2] отмечается, что при восстановлении водородом солей с 7 валентным технецием первая стадия протекает при температуре 200-225 °С до получения TcO_2 и только на второй стадии при температурах 600-800 °С в течении часа происходит восстановление до металла. Причём в атмосфере водорода получается спектрально чистый технеций, но кинетического анализа этого процесса не проводилось. Поэтому нами были проведены кинетические исследования процесса восстановления оксида технеция до металлического технеция в токе водорода из промышленного диоксида технеция.

Восстановление технеция из $TcO_2 \cdot 2H_2O$ проводили в два этапа на экспериментальной установке, схема которой изображена на рис.1. На первом этапе навеску $TcO_2 \cdot 2H_2O$ в никелевой лодочке 3 помещали в никелевый реактор и прокаливали при температуре 400 ± 3 °С в трубчатой печи 2 для удаления влаги. Выделяющую воду поглощали в предварительно взвешенную U-образную трубку, наполненную P_2O_5 (P_4O_{10}). Затем реактор продували слабым током осушенного на P_2O_5 аргона и охлаждали до комнатной температуры. Лодочку с TcO_2 помещали в эксикатор, а затем взвешивали в «сухом» боксе в атмосфере азота. По разности масс чистой лодочки и с навеской определяли массу выделившейся воды и сравнивали эту величину с массой воды, определенной по поглощению пентаоксидом фосфора. Баланс по воде составил $99,1 \pm 0,5$ % мас. от теоретического.

Полученный порошок диоксида технеция разделили на три части и проводили восстановление в протоке водорода при температурах 700, 750 и 790 ± 5 °С. Выбор температурного интервала объясняется тем, что при температуре ~ 900 °С диоксид технеция возгоняется [3]. Навеску TcO_2 в никелевой лодочке помещали в реактор, нагревали до 700 °С в слабом токе аргона (в склянке Дрекселя). Затем отключали аргон и пускали очищенный от влаги водород с такой же скорос-

тью. Схема реакции восстановления: $TcO_2 + 2 H_2 \rightarrow Tc + 2 H_2O$. Поэтому выход технеция определяли по массе выделившейся воды и поглощенной P_2O_5 через некоторые промежутки времени. Аналогично проводили реакции восстановления при температурах 750 и 790 °С.

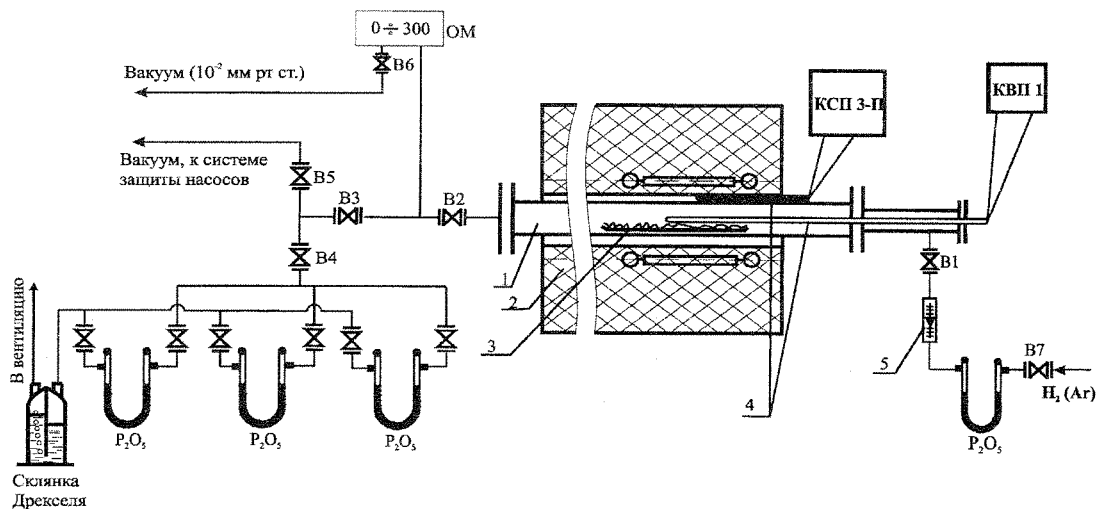


Рис. 1. Схема экспериментальной установки получения металлического технеция:

1 – реактор; 2 – трубчатая печь; 3 – никелевая лодочка; 4 – термопара ХА; 5 – ротаметр

Найденные зависимости степени восстановления технеция из его диоксида в интервале температур 700 – 790 °С от времени τ представлены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, реакция протекает без индукционного периода и практически полностью за 20 - 40 мин.

Полученные экспериментальные данные зависимости степени восстановления технеция α от времени обработаны по уравнению (1) топохимической кинетики [4], имеющему вид

$$K = \frac{1}{t} [1 - (1 - \alpha)]^{1/3} \quad (1)$$

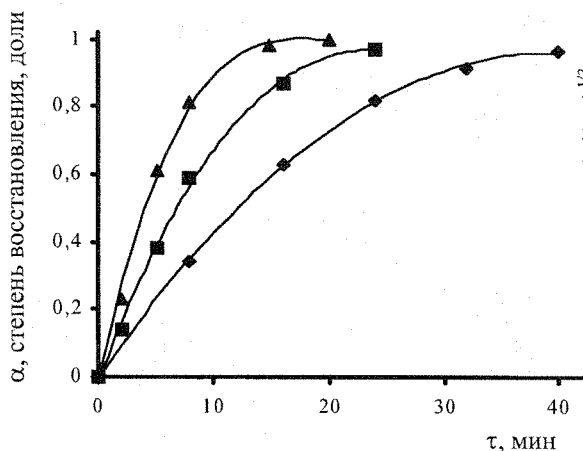


Рис. 2. Зависимость степени восстановления TcO_2 от времени протекания процесса (кр. 1), 750 (кр. 2) и 790 °С (кр. 3)

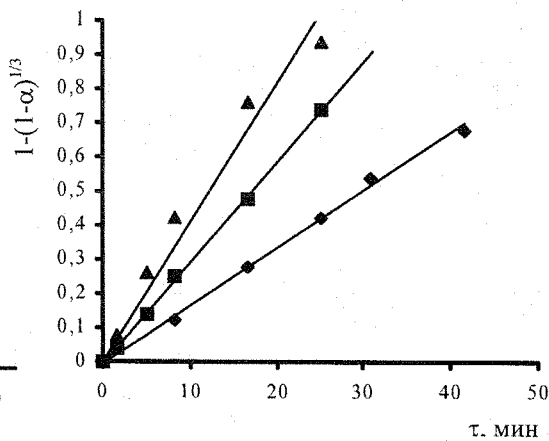


Рис. 3. Зависимость $[1 - (1 - \alpha)]^{1/3}$ от времени τ при 700 (кр. 1), 750 (кр. 2) и 790 °С (кр.3) τ при 700

и представлены на рис. 3 в виде зависимости $1-(1-\alpha)^{1/3} = f(\tau)$. Из рисунка видно, что экспериментальные данные удовлетворительно линеаризуются этим уравнением. По тангенсу угла наклона к прямым определены константы скорости реакции (K) при температурах 700 – 790 °С и представлены в таблице 1.

Зависимость константы скорости от температуры в аррениусовых координатах $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ представле-

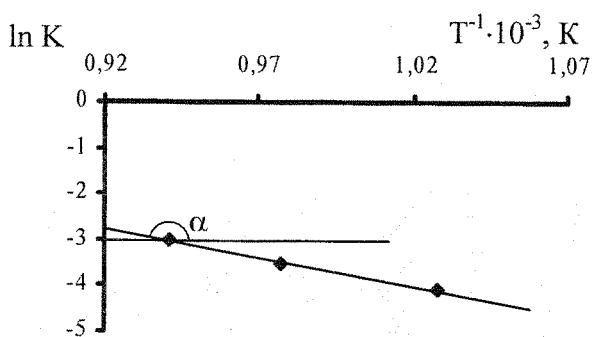


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

на на рис. 4. Найденные из графика энергия активации (E_a) и предэкспоненциальный множитель (k_0) представлены в таблице.

Таблица

Кинетические параметры реакции восстановления Tc

Температура, К	k , мин ⁻¹	k_0 , мин ⁻¹	E_a , кДж/моль
973,15	0,0175	6375,2	103,83±0,10
1023,15	0,0300		
1063,15	0,0495		

Как видно из приведённых данных, кинетика процесса подчиняется топохимическому уравнению (2), характеризующему реакцию при помощи модели сокращающейся сферы [4]. Найденные кинетические характеристики (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) позволяют предположить, что твёрдый продукт (металлический технеций) не оказывает сопротивление диффузии газообразных реагентов, и скорость процесса лимитируется химической реакцией.

Степень восстановления TcO₂ водородом до металлического технеция в интервале температур 973-1063 К описывается кинетическим уравнением

$$(1-\alpha)^{1/3} = 1 - 6375,2 \cdot e^{-\frac{103830}{RT}} \cdot \tau, \quad (2)$$

где α – степень восстановления технеция, доли; T – температура процесса, К; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К); τ – время реагирования, мин.

Литература

1. *Спицын В.И., Кузина А.Ф.* Технеций. – М.: Наука, 1981. 147с.
2. *Cobble I.M. et al.* // I. Amel. Chem. Soc. V.74. P.1852 –1952.
3. *Руководство по неорганическому синтезу.* / Под ред. Г. Брауэра, М.: Мир, 1985. Т.5. с.1702.
4. *Будников П.П., Гистлинг А.М.* Реакции в смесях твёрдых веществ. – М.: стройиздат, 1965.

KINETIC OF TECHNETIUM DIOXIDE REDUCING BY HYDRIGEN

I.I. Zherin, E.I. Sachkova, Yu.B. Torgunakov*, V.F. Usov, A.Yu. Vodyankin

*Tomsk polytechnic university,
FSUE "Siberian chemical combine"

In work are adducing the kinetic research of TcO₂ reducing by hydrogen in running type reactor at the temperature spacing 700-790 °С. Is shown, that the reaction are described thopochemical kinetic equation

with activation energy $103,89 \pm 0,10$ kJ/mol. Described the kinetic equation of TcO_2 reducing by hydrogen at the temperature spacing 700-790 °C.

УДК 697.942.001.2

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

В.В. Бордунов, С.В. Бордунов, А.С. Ситников*, И.А. Соболев

Институт химии нефти СО РАН (г. Томск),

**Томский государственный педагогический университет*

В работе представлены экспериментальные исследования очистки воздуха волокнистыми материалами, полученными из отходов термопластов на установке безфильтрного формования волокон. Экспериментальные исследования показали, что волокнистый фильтр способен работать в широком диапазоне скоростей фильтрации. Предлагаемые волокнистые материалы по своим физико-химическим характеристикам выгодно отличаются от традиционно применяемых материалов и поэтому могут быть рекомендованы для использования в системах очистки воздуха от широкого круга загрязнителей природного и антропогенного происхождения.

Одной из важных задач в обеспечении радиационной безопасности обслуживающего персонала и окружающей среды предприятий атомной промышленности является очистка воздуха производственных помещений и вентиляционных систем. В настоящее время широкое применение на предприятиях атомной промышленности нашли волокнистые полимерные фильтрующие материалы для очистки воздуха от дисперсных частиц и аэрозолей. Фильтрующие полимерные материалы применяются в системах газоочистки перед выбросом газов в атмосферу и в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД).

Фильтрация – один из наиболее широко применяемых методов очистки загрязненных газовых выбросов при умеренных затратах. Данный метод остается вне конкуренции для обеспечения высокой эффективности улавливания очень мелких дисперсных частиц и аэрозолей, которые могут сорбировать на своей поверхности радионуклиды. Сравнительные данные по газоочистке приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительная характеристика основного оборудования газоочистки

№ п/п	Вид газоочистного оборудования	Скорость газа в активной зоне, м/с	Эффективность очистки (%)			Гидравлическое сопротивление, КПа
			До 1 мкм	1 ÷ 3 мкм	3 ÷ 10 мкм	
1	Электрофильтр	0,3 ÷ 1,5	75 ÷ 95	90 ÷ 99	98 ÷ 99	0,1 ÷ 0,3
2	Скруббер Вентури	50 ÷ 150	90 ÷ 97	95 ÷ 100	98 ÷ 100	5 ÷ 20
3	Волокнистые фильтры: -низконапорные -высокоскоростные	0,01 ÷ 0,1 1 ÷ 10	92 ÷ 99 50 ÷ 85	96 ÷ 100 85 ÷ 97	100 95 ÷ 100	0,5 ÷ 5,0 1,5 ÷ 8,0
4	Сетчатые пакеты	2,5 ÷ 4,5	20 ÷ 40	70 ÷ 90	90 ÷ 98	0,2 ÷ 1,0

Из приведенных данных видно, что низконапорная фильтрация газовых смесей с помощью волокнистых полимерных материалов является наиболее эффективным способом газоочистки.

При фильтрации загрязненных газов через слой волокнистого материала улавливание дисперсных частиц и аэрозолей происходит вследствие эффекта касания,