

На основании проведенного исследования можно найти зависимость величины коэффициента обогащения от условий приготовления образца. Поскольку уравнение (3) справедливо только для образцов высотой $h=0,22$ см, зависимость K от T для любой высоты образца h запишется в виде

$$\frac{K}{18 \frac{h_1 + 0,5}{h_2 + 0,5}} + \frac{T}{100} = 1. \quad (5)$$

Отсюда

$$K = 25(h + 0,5)(1 - 0,01T). \quad (6)$$

Подставим значение K из формулы (6) в выражение (2):

$$C_0 = 4,3 \cdot 10^{-7} \frac{N}{K \cdot S} = 4,3 \cdot 10^{-7} \frac{N}{25(h + 0,5)(1 - 0,01T)S} = 1,7 \cdot 10^{-8} \frac{N}{(h + 0,5)(1 - 0,01T)S}. \quad (7)$$

В том случае, если измерение числа следов α -частиц производится в течение t минут, активность C_0 в *кюри/л*) определяется формулой

$$C_0 = 1,7 \cdot 10^{-8} \frac{N}{(h + 0,5)(1 - 0,01T)S \cdot t}. \quad (8)$$

Формула (8) проверена для растворов гексогидрата уранилнитрата в дистиллированной воде

в диапазоне концентраций $3,17 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-10}$ *кюри/л*. При этом отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по формуле (8) не превышало 15%. Применение формулы (8) для определения концентраций других α -активных солей в воде требует дополнительной проверки.

Таким образом, можно считать установленным, что вымораживание α -активностей, растворенных в воде, позволяет определять α -загрязненность воды без выпаривания до концентраций $5 \cdot 10^{-10}$ *кюри/л*. Следует ожидать, что подобным способом можно производить обогащение и β -активных растворов.

Проведенные исследования позволяют надеяться, что метод вымораживания может быть применен для очистки высокоактивных сточных вод.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность В. И. Попову за помощь в работе.

Поступило в редакцию 24 IV 1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Гусев, В. И. Попов, Д. П. Осанов, Измерения α -загрязнений воды с помощью диффузионной камеры (Сборник работ кафедры дозиметрии и защиты МИФИ) (в печати).
2. М. Кюри, Радиоактивность. Гостехиздат, 1947.
3. H. Carvalho, Phys. Rev. 78, 330 (1950).

Фиксация азота при действии ионизирующих излучений

С. Я. Пшежецкий, М. Т. Дмитриев

Современное развитие ядерной энергетики выдвигает задачу разработки различных методов использования энергии ядерных превращений. Реакция прямого окисления азота под действием излучений и частиц с большой энергией может явиться одним из путей использования атомной энергии.

Нами были изучены основные закономерности реакции окисления азота под действием электронного удара и γ -излучения. В качестве источника излучений были использованы электронно-лучевая трубка на 2 кв, линейный ускоритель на 200 кв и изотоп Co^{60} активностью 1400 *кюри*.

Проведенные измерения скорости образования окислов азота в зависимости от продолжительности облучения, состава газовой смеси, давления и температуры привели к установлению следующего уравнения скорости реакции:

$$V = KP_{N_2} \cdot P_{O_2}, \quad (1)$$

где V —скорость реакции; K —константа; P_{N_2} и P_{O_2} —парциальные давления азота и кислорода.

Уравнение (1) выполняется при давлении $\sim 0,1$ и ~ 760 мм рт. ст.

Энергия активации реакции составляет $7,5 \pm 1$ ккал/моль при низких давлениях и около 2 ккал/моль при атмосферном давлении.

Как было установлено [1], [2], реакция начинается при энергии электронов, равной 16,2 эв, что соответствует потенциалу появления молекулярных ионов азота N_2^+ . Существенное ускорение реакции наблюдается при энергии электронов 24 эв. Это может быть связано с образованием атомарных ионов и атомов азота в первичном процессе. Константа скорости реакции пропорциональна величине функции ионизации азота. Определяющая роль процессов ионизации азота подтверждается также опытами, в которых положительные ионы выводились из сферы реакции на зонд. При этом скорость реакции окисления падает.

Эти результаты и данные о кинетике реакции указывают на следующий механизм реакции образования окислов:

Основные процессы образования химически активных частиц:

1. $N_2 \longrightarrow N_2^+ + e (N_2^{*+} + e, N_2^{*+} + 2e).$
2. $N_2 \longrightarrow N^+ + N + e (N^+ + N^{*+} + e, N^{*+} + N^{*+} + e).$
3. $N_2 \longrightarrow N_2^* \rightarrow N^+ + N (N^* + N^*).$
4. $N_2^+ + e \rightarrow N^* + N (N_2^+ + [e] \rightarrow N^* + N).$

Главнейшие реакции активных частиц:

5. $N_2^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + NO$.
6. $N_2^{+*} + O_2 \rightarrow NO_2^+ + N$.
7. $N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2O^+ + O$.
8. $N + O_2 \rightarrow NO + O$.
9. $N + O_2 + M \rightarrow NO_2 + M$.
10. $N_2 + O + M \rightarrow N_2O + M$.

Процессы, приводящие к гибели активных частиц:

11. $N_2^+ + O_2^- \rightarrow \vec{N}_2 + \vec{O}_2$.
12. $N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$.
13. $N_2^+ + NO \rightarrow N_2 + NO^+$.
14. $N + N + M \rightarrow N_2 + M$.
15. $N + NO_2 \rightarrow N_2 + O_2$.
16. $N_2^+ + [e] \rightarrow \vec{N}_2$.

Наши данные показывают, что при электронном ударе (до 100 эв) вероятность процесса 1 примерно в 10 раз больше вероятности процесса 2. Основными реакциями активных частиц являются процессы 5, 6, 8, 9. Реакции взаимодействия и разложения окислов азота мы здесь не рассматриваем. Константа скорости реакции уравнения (1) выражается следующим образом:

$$K = \frac{K_0 \cdot J}{E_{кр}} \sqrt{\frac{K_1 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot M \cdot P}} \cdot e^{-\frac{7500}{RT} E_{max}} \int_0 F(E) q(E) dE, \quad (2)$$

где K_0 —множитель пропорциональности; J —интенсивность облучения; $E_{кр}$ —потенциал ионизации молекулы азота; K_1 —эффективная константа процессов образования химически активных частиц; R —газовая постоянная; T —температура; α —коэффициент рекомбинации ионов; M —молекулярный вес азота; P —давление; $q(E)$ —функция ионизации азота; $F(E)$ —функция распределения излучения по энергии; E_{max} —максимальная энергия ионизирующих частиц.

Уравнения (1) и (2) позволяют анализировать зависимость процесса окисления от условий и характеристик излучения.

Уравнение (2) проверено при давлениях 0,1 и 760 мм рт. ст., энергии электронов 20–400 и $2 \cdot 10^5$ эв и температурах 0–200°С.

Константа скорости реакции не зависит от давления, если $\alpha \sim T/P$ (что имеет место при невысоких температурах и давлении до ~15 атм).

В таблице приведены некоторые из полученных в нашей лаборатории значений выходов двуокиси азота в зависимости от поглощенной энергии излучения в различных условиях.

Для сопоставления приводятся также данные, относящиеся к электрическим разрядам.

Из таблицы следует, что наибольшие выходы получаются при повышенной температуре и при низких давлениях. Это связано с конкуренцией между элементарными реакциями, приводящими к образованию окислов азота, процессами, приводящими к уничтожению активных частиц, и реакциями разложения окислов. Стационарная концентрация NO_2 при облучении воздуха быстрыми электронами (при 20–30°С) составляет 5,5–6%. Эта концентрация значительно выше равновесной концентрации при термической реакции.

Излучение		Состав смеси, кислород: азот	Давление мм рт. ст.	Температура, °С	Выход реакции, молекулы NO_2 на 100 эв
вид излучения	энергия кэв				
γ -излучение	≤ 1330	1:4	760	15–25	1,2
γ -излучение и быстрые электроны . .	200–1330	2:1*)	760	15–25	0,1–0,3
Медленные электроны	0,02–0,40	1:4	жидкая фаза $\leq 0,1$	~5	5÷6
Быстрые электроны	240	1:1	жидкая фаза	–183	1÷2
Быстрые электроны	200	1:1**)	760	40–50	2
Быстрые электроны	200	1:4**)	760	40–50	1,3
Быстрые электроны	200	0:1**)	760	40–50	0,2
Быстрые электроны	200	1:4	760	15–25	1,5
Быстрые электроны	200	1:4	760	~200	3÷3,5
Тихий разряд	≤ 6	2:1	1	< 50	2,5
Высокочастотный разряд	≤ 4	2:1	1	< 100	4,0
Высокочастотный разряд	≤ 15	1:1	760	< 200	1,7

*) В насыщенном водном растворе.

**) Над поверхностью воды.

Переход к жидкой фазе и низкой температуре не изменяет существенно выход реакции.

При облучении азота, растворенного в воде, или азота над водой получают сравнительно малые выходы окислов на поглощенную энергию. Близкие величины были получены Проскуринным с сотрудниками [3] и Гайсинским с сотрудниками [4] при окислении азота продуктами радиолиза воды в щелочных водных растворах.

Как видно из таблицы, переход от быстрых электронов к γ -излучению в опытах при атмосферном давлении не изменяет существенно выход реакции. Примерно такие же выходы были получены в ядерном реакторе.

Райт и др. [5] при облучении воздуха над водой при атмосферном давлении получили выход около одного атома связанного азота на 100 эв. Примак и Фукс [6] при облучении влажного воздуха при 1 атм и температуре 40° С получили выход, равный 3 атомам на 100 эв. Гартек и Доундс [7] получили при 140° С и 1 атм 2,5 молекулы NO_2 на 100 эв и при 175° С и 25 атм — 5 молекул NO_2 на 100 эв. Увеличение энергетического выхода реакции, по видимому, может быть достигнуто путем нейтрализации отрицательных ионов [8] или при сенсibilизации процессов образования атомов и ионов азота. Однако пока не имеется экспериментальных данных, указывающих на выход более 6 молекул NO_2 на 100 эв. Такой выход соответствует расходу 7000 кэв·ч на 1 т безводной азотной кислоты, что примерно соответствует аммиачному методу.

Радиационное окисление азота сможет приобрести техническое значение лишь в случае, если его можно будет осуществить с использованием основной части энергии процесса деления ядер, т. е. в ядерном реакторе.

Некоторым усложняющим фактором в этом случае является захват нейтронов азотом в результате реакции ${}^{14}_7\text{N} + n \rightarrow {}^{14}_6\text{C} + p$, что должно неблагоприятно сказываться на режиме работы реактора (эффективное сечение захвата нейтрона азотом $\sigma_N \approx 1,5 \cdot 10^{-24}$ см², а кислородом — $\sigma_O \approx 2,8 \cdot 10^{-28}$ см²).

В принципе азот может играть роль регулятора работы ядерного реактора, поглощая избыточные нейтроны. Его отрицательное влияние может быть до некоторой степени компенсировано частичной заменой им других поглотителей нейтронов. В то же время выделяющийся при каждом акте приведенной выше ядерной реакции протон имеет энергию ~600 кэв, что может дать ~10⁴ актов ионизации и, следовательно, ~10⁴ молекул двуокиси азота на один тепловой нейтрон, поглощенный азотом.

Захват нейтронов азотом, естественно, может быть уменьшен обогащением газовых смесей кислородом.

Поступило в редакцию 20 V 1957 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Пшежецкий, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии (отд. хим. наук). Изд. АН СССР, Москва, 1955, стр. 64.
2. С. Я. Пшежецкий, М. Т. Дмитриев, ДАН СССР 103, № 4, 647 (1955).
3. М. А. Проскурин, В. Д. Орехов, Е. В. Барелко, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии (отд. хим. наук). Изд. АН СССР, Москва, 1955, стр. 41.
4. C. Vermeil, M. Cottin, M. Haissinsky, J. Chim. Phys. 49, 437 (1952).
5. J. Wright, J. K. Linacre, W. R. Marsh, T. H. Bates, Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Paper 445, т. 7, N. Y., 1956, p. 560.
6. W. Primak, L. H. Fuchs, Nucleonics 13, № 3, 38 (1955).
7. P. Harteck, S. Dondes, Nucleonics 14, № 7, 22 (1956).
8. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, Тезисы докладов 1-го Всесоюзного совещания по радиационной химии. Изд. АН СССР, Москва, 1957, стр. 5.

Применение радиоактивных изотопов для изучения кинетики плавления скрапа и шлакообразования при скрап-рудном процессе

А. И. Осипов, Л. А. Шварцман, В. И. Алексеев, В. Ф. Суров, М. Л. Сазонов, М. Т. Бульский, С. А. Телесов, А. М. Скребцов, А. М. Оффенгенден, Л. Г. Гольдштейн, Ф. Ф. Свириденко

Задача совершенствования технологии сталеплавленного производства требует исследования кинетики плавления скрапа и изучения кинетики процесса шлакообразования.

Применение радиоактивных изотопов в варианте известного метода «изотопного разведения» дает принципиально новый способ изучения скорости плавления и шлакообразования и, что особенно важно, позволяет определить абсолютный вес шлака по ходу плавки.

Изучение кинетики плавления скрапа

Скорость плавления скрапа при опытных плавках в 130- и 350-тонных мартеновских печах определялась по уменьшению удельной активности проб металла, содержащих Co^{60} . В условиях сталеплавильной ванны этот индикатор не окисляется, не переходит в шлак и не улетучивается, что позволяет считать количество атомов Co^{60} в металле постоянным и проводить баланс числа импульсов. Для