

В работе [11] также приведена расчетная кривая  $\frac{S(\alpha, \beta)}{\alpha}$  для полиэтилена при  $\beta = 3,2$ , которая на рис. 8 сравнивается с полученной ранее экспериментальной зависимостью. Как видно из рисунка, между экспериментальными данными и теоретической кривой в общем нет согласия. Это указывает, по-видимому, на то, что выбранная модель для полиэтилена не совсем соответствует реальной картине.

В заключение авторы пользуются случаем выразить благодарность М. В. Пасечнику за искренний интерес к работе, В. И. Мостовому за предоставление установки для измерений и интерес к работе, О. И. Недропе за выполнение расчетов на электронно-вычислительной машине, Б. И. Горбачеву и А. Цыбульнику за помощь в проведении измерений и обработке экспериментальных данных.

Поступила в Редакцию 9/VI 1965 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Van Hove. Phys. Rev., **95**, 249 (1954).
2. G. Vineyard. Phys. Rev., **110**, 999, (1958).
3. М. Г. Землянов, Н. А. Черноплеков. Inelastic Scat. of Neutrons in Solids and Liquids. Vol. 1. Vienna, IAEA, 1963, p. 297.
4. P. Schofield. Phys. Rev. Letters, **4**, 239 (1960).
5. P. Egelstaff. Inelastic Scat. of Neutrons in Solids and Liquids. Vienna, IAEA, 1961, p. 25.
6. P. Egelstaff. Nucl. Sci. and Engng, **12**, 260 (1962).
7. P. Egelstaff, P. Schofield. Nucl. Sci. and Engng, **12**, 260 (1962).
8. J. Rud Nielsen, A. Woollett. J. Chem. Phys., **26**, 1391 (1957).
9. С. Лянг, С. Кримм, Дж. Сатерленд. В сб. «Физика полимеров», М., Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 225.
10. У. Слехтер. Там же, стр. 171.
11. D. Goldman, F. Federighi. Inelastic Scat. of Neutrons in Solids and Liquids. Vol. 1. Vienna, IAEA, 1963, p. 389.
12. M. Nelkin. Phys. Rev., **119**, 741 (1960).

## Исследование радиационной стойкости высококипящих углеводородов при реакторном облучении

И. КИШ, И. КОША-ШОМОДЬИ, И. КУЛЕШ, М. РОДЕР, Р. ШИЛЛЕР

Центральный научно-исследовательский институт физики Венгерской академии наук, Будапешт, Венгрия)

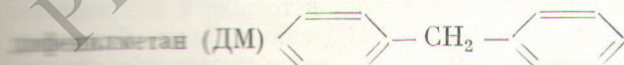
УДК 621.039.532.7:621.039.553.3

Исследована возможность использования органических веществ в качестве теплоносителей-замедлителей. Исследованы радиационно-химические превращения алкилдибензилов, радиационно-химические процессы и термодинамические равновесия в смесях дифенила и его алкилпроизводных, а также радиационно-термическая стойкость инертной смеси дифенил — дифенилметан в реакторной петле.

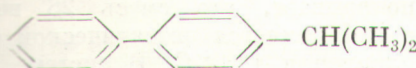
### Радиация алкилдибензилов

Основное внимание исследователей было уделено изучению влияния длины, расположения структуры алкильных цепей на радиационную стойкость алкилзамещенных дифенилов, а также определению степени защитного действия алкилзамещенного кольца на радиационное разложение ароматической группы.

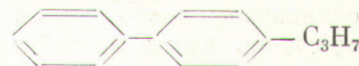
Синтезировались следующие соединения:



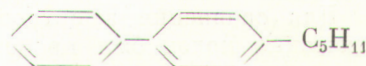
дипропилдифенил (ИПД)



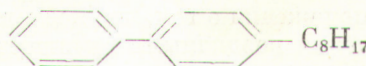
н-пропилдифенил (НПД)



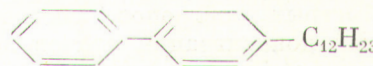
н-амилдифенил (АД)



н-октилдифенил (ОД)



н-додецилдифенил (ДД)



Применялись очищенные перекристаллизацией и перегонкой промышленные ДМ и ИПД; остальные соединения синтезировались из соответствующих спиртов и дифенила (Д) по методу Ромадана [1]. Чистота синтезированных продуктов ~90—95%. В качестве примесей присутствовали диалкилпроизводные. Облучение проводили в вертикальном канале ядерного

Начальные выходы газообразных продуктов и полимеров Таблица 1

Вещество	$G_{\text{газ}}$	$G_{\text{полимер}}$	$G_{\text{ад}}$	$\alpha$
Д	0,01	0,02	0,01	—
ДМ	0,09	0,56	0,56	—
ИПД	0,11	0,46	1,43	0,93
НПД	0,13	0,56	1,43	0,92
АД	0,25	0,62	2,03	0,88
ОД	0,82	1,31	2,78	0,70
ДД	2,1	2,31	3,36	0,36

Выход газообразных продуктов при реакторном и  $\gamma$ -облучении Таблица 2

Вид облучения	$G$	Дифенилметан	Бензол*	Толуол*	Дифенил*	Метилдифенил
$\gamma$ -Облучение	$G_{\text{газ}}$	0,047	0,075	—	—	0,056 (вычисл.)
	$G_{\text{H}_2}$	—	—	0,112	0,007	—
Реакторное облучение	$G_{\text{газ}}$	0,09	—	—	0,02	—
	$G_{\text{H}_2}$	—	0,153	0,16	—	—

\* По данным работы [3].

реактора ВВР-С при мощности 2 Мвт (тепл.) и температуре  $\sim 70^\circ \text{C}$ . Мощность дозы, измеренная калориметрическим способом, изменялась от 6 до  $9 \cdot 10^{21}$  эв/г·ч. Доля дозы от быстрых нейтронов составляла 20% общей величины дозы.

В табл. 1 представлены значения начальных выходов газообразных продуктов  $G_{\text{газ}}$  и полимеров  $G_{\text{полимер}}$ , рассчитанные на основе экспериментальных данных.  $G_{\text{полимер}}$  — число молекул исходных соединений, образующих продукты с молекулярным весом, большим молекулярного веса исходного вещества, при поглощении энергии 100 эв. Выход газообразных продуктов увеличивается с удлинением алкильной цепи. В случае ИПД и НПД, содержащих одинаковое число атомов углерода в боковой цепи, выход газообразных продуктов несколько меньше у соединений с разветвленной цепью.

Для сравнения защитного действия ароматических колец был произведен расчет аддитивных выходов газообразных продуктов  $G_{\text{ад}}$ , значения которых получили, исходя из предположения о том, что поглощение энергии излучения различными группами молекул происходит пропорционально их электронным долям, так как введение поправки на поглощение быстрых нейтронов, соответствующей объемной концентрации атомов водорода и углерода, не вносит значительных изменений.

Для количественной оценки влияния длины боковой цепи на вероятность внутримолекулярной миграции энергии использовался метод Молина [2]. Вероятность передачи энергии  $\alpha$  рассчитана по формуле

$$\alpha = \frac{G_{\text{ад}} - G_{\text{газ}}}{(G_{\text{D}} - G_{\text{A}}) \epsilon_{\text{D}}}$$

где  $G_{\text{A}}$  и  $G_{\text{D}}$  — выход газообразных продуктов ароматической и алифатической групп соответственно, а  $\epsilon_{\text{D}}$  — электронная доля алифатической цепи. Как следует из табл. 1, значение  $\alpha$  и соответственно защитное действие дифенильной группы значительно уменьшается с ростом длины боковой цепи. При сопоставлении значений выходов ИПД и НПД видно, что соединение с разветвленной цепью более радиационно стойко. Оценивая выходы газообразных продуктов (табл. 2), можно прийти к выводу, что, несмотря на разделенность двух ароматических колец молекулы ДМ, последний стабильнее бензола, толуола и метилдифенила.

### Фазовые равновесия

Поскольку температуры плавления алкилпроизводных дифенила низки, а их радиационная стабильность меньше, чем терфенилов, вызывает интерес исследование смесей из алкилдифенилов и чистых ароматических соединений. При этом к оптимальной смеси предъявляются следующие требования: пар, находящийся в равновесии с жидкой смесью, при конденсации должен быть жидкостью при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены диаграммы равновесия жидкость — пар и жидкость — твердое для систем Д — ИПД и Д — ДМ. Как видно, состав смесей Д — ДМ при испарении изменяется незначительно, в то время как паровая фаза смесей Д — ИПД значительно обогащается дифенилом. Определение температур плавления смесей во всем интервале концентраций показывает, что смесь 28 вес.% дифенила с ДМ является эвтектической с температурой плавления  $12,3^\circ \text{C}$ . В системе Д — ИПД при

концентрации дифенила, соответствующей его содержанию в эвтектической смеси системы Д — ДМ, температура затвердевания смеси 28°C. При более низком содержании дифенила смесь выходит в стеклообразном состоянии, не имея определенной точки плавления. Дальнейшее понижение температуры плавления может быть достигнуто путем создания многокомпонентных смесей, например при добавлении *o*- или *m*-терфенила к эвтектической смеси (Д — ДМ).

### Радиолиз бинарных смесей

Исследуемыми модельными системами были Д — ДМ и Д — ИПД. Из экспериментальных данных по накоплению газообразных и полимерных продуктов вычислялись значения радиационных выходов  $G$ , представленные на рис. 2. Очевидно, что величины радиационных выходов газа и полимера в грубом приближении пропорциональны электронным долям компонентов в смеси. Почти линейная зависимость

радиационно-химического выхода от электронной доли компонентов указывает на отсутствие передачи энергии между компонентами смеси. Однако согласно хроматографическому анализу [4] непревращенных смесей Д — ДМ состав смеси остается практически неизменным вплоть до дозы  $5 \cdot 10^9$  рад; следовательно, несмотря на аддитивное количество продуктов, в процессе радиолиза Д — ДМ в какой-то степени играет роль и взаимодействие между двумя компонентами. Как видно, полимеризация в смесях Д — ДМ протекает в большей степени, чем в Д — ИПД. Измерения зависимости кинематической вязкости и молекулярного веса от содержания высококипящего остатка (ВКО) показывают, что в смеси Д — ИПД образуются полимеры с более высоким молекулярным весом, что вызывает повышение кинематической вязкости (рис. 3).

Из сравнения исследованных систем видно, что смесь Д — ДМ имеет более низкую температуру плавления, меньшую вязкость и сравнительно низкое газообразование. Дальнейшее, более детальное изучение этой смеси в динамических условиях проводилось с помощью петли с циркулирующей жидкостью, встроенной в активную зону реактора.

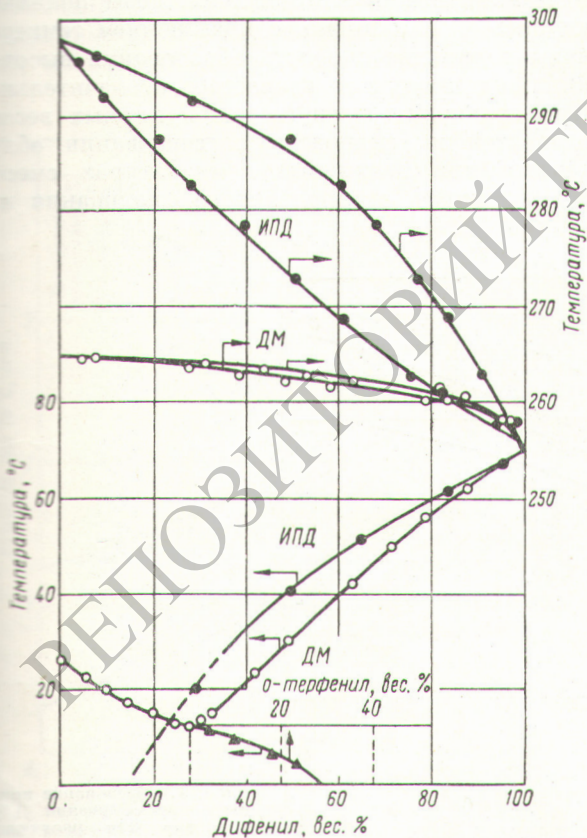


Рис. 1. Температура плавления и равновесие жидкость-пар в системах Д—ДМ (*o*-терфенил) и Д—ИПД.

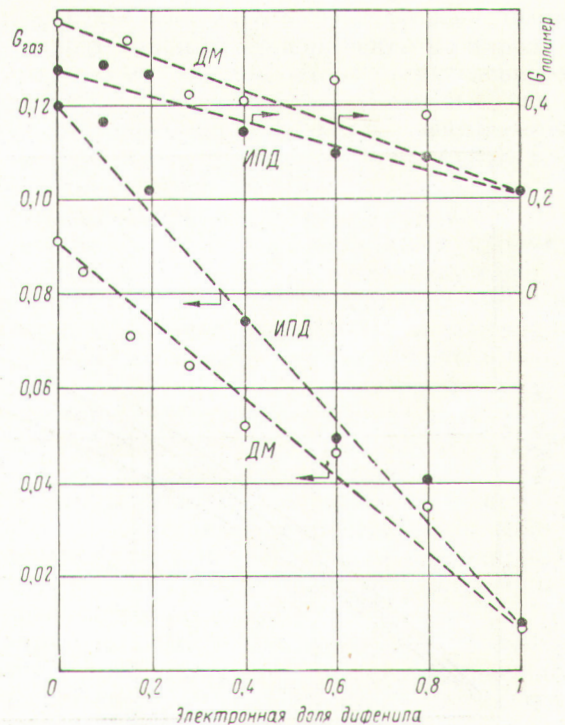


Рис. 2.  $G_{\text{газ}}$  и  $G_{\text{полимер}}$  в смесях Д—ИПД и Д—ДМ.

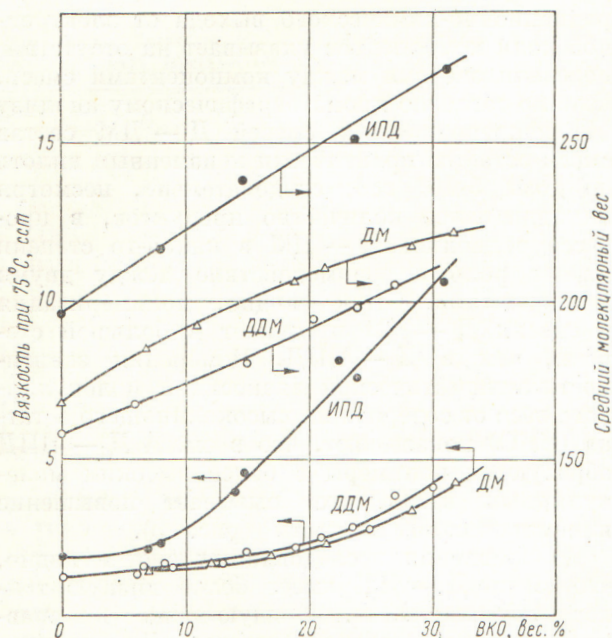


Рис. 3. Кинематическая вязкость и средний молекулярный вес облученных ИПД, ДМ и ДДМ.

### Радиолиз эвтектической смеси Д — ДМ в реакторной петле

Петлевая установка [5] представляет собой трубу Фильда из нержавеющей стали, в которой циркуляция теплоносителя обеспечивается погружным насосом. Для дополнительного обогрева служат электрические нагреватели. Средний объем циркулирующей жидкости 7 л, а объем жидкости, находящейся внутри активной зоны, 0,7 л. В петлевых опытах была применена технически чистая эвтектическая смесь Д — ДМ (ниже она будет обозначаться ДДМ). Эксперименты продолжительностью до 350 мин каждый проводились при температуре 115, 185, 245 и 350°С. При температуре 350°С опыты осуществлялись под давлением технического азота 6 — 8 атм. Мощность дозы в петле 22 Мрад/ч.

При температуре облучения 185—245°С выход газообразных продуктов  $G = 0,07$ , а водород составляет примерно 90% всего газа. Величина накопления полимерных продуктов в зависимости от поглощенной дозы показана на рис. 4. Как видно, с повышением температуры радиолиза скорость образования высококипящих продуктов возрастает незначительно. При сравнении средних молекулярных весов, вязкостей и температур затвердевания облученных при различных температурах смесей в зависимости от процентного содержания по-

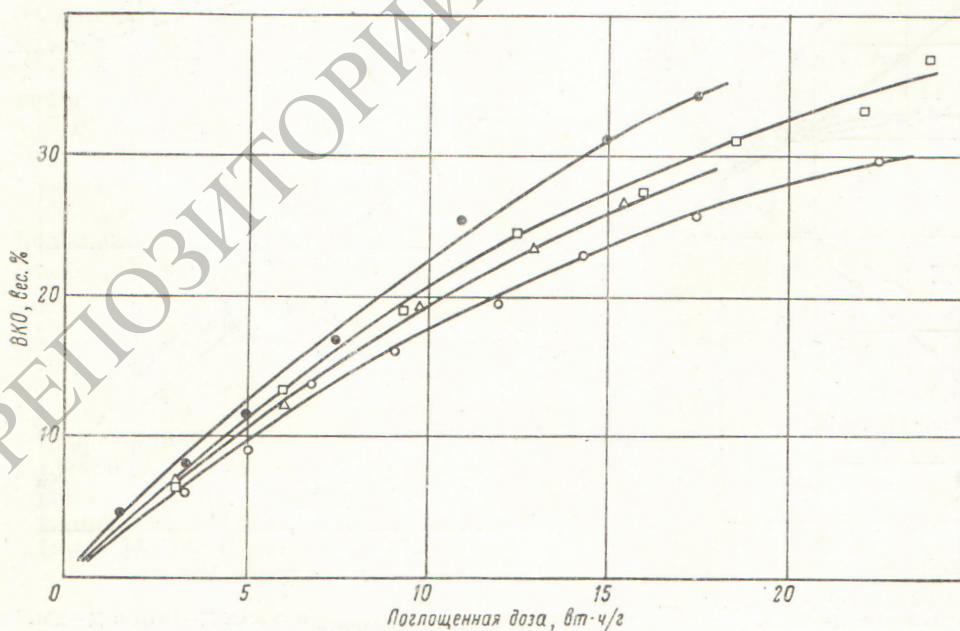


Рис. 4. Образование полимера при облучении ДДМ в петле при различных температурах:

● — 350°С; □ — 245°С;  
△ — 185°С; ○ — 115°С.

лимерных продуктов найдено, что средний молекулярный вес и вязкость облученных смесей, содержащих равные количества полимеров, тем меньше, чем выше температура облучения (рис. 5). Для выяснения влияния температуры исследовался пиролиз исходной и облученной смеси ДДМ.

Пиролиз смеси ДДМ изучался в интервале температур 350—470° С. На рис. 6 представлена начальная скорость образования газообразных и полимерных продуктов пиролиза в зависимости от температуры нагрева. Как видно, выше температуры 400° С термическое разложение ускоряется и, по-видимому, начинается цепной пиролитический процесс. Энергия активации термического распада ДДМ равна 57 ккал/моль. При радиоллизе состав газообразных продуктов с накоплением полимерных продуктов практически не изменяется. При пиролизе с увеличением времени нагрева изменяется и состав газообразных продуктов, т. е. значительно уменьшается концентрация водорода (от 90 до 50%) и увеличивается доля углеводородов. Средний молекулярный вес высококипящих продуктов пиролиза ДДМ меньше, чем при радиоллизе, так как, с одной сторо-

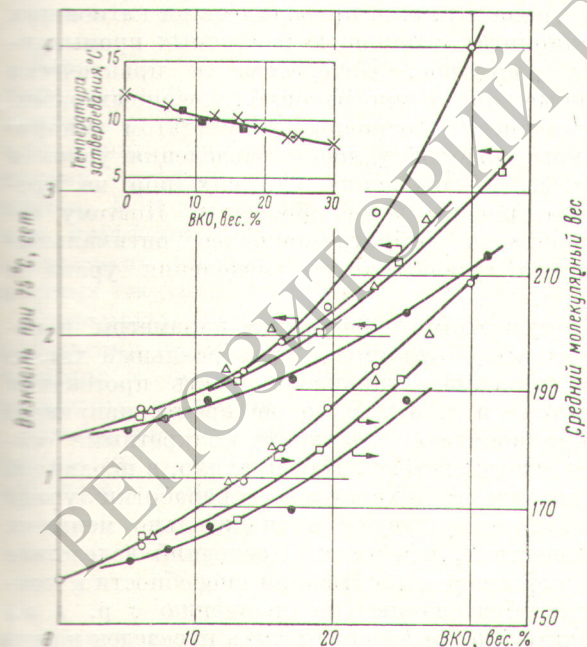


Рис. 5. Влияние температуры на точку плавления, динамическую вязкость и средний молекулярный вес смеси ДДМ, облученной в петле:

○—115°С; △—185°С; □—245°С;  
●—350°С; ×—115°С; ■—350°С.

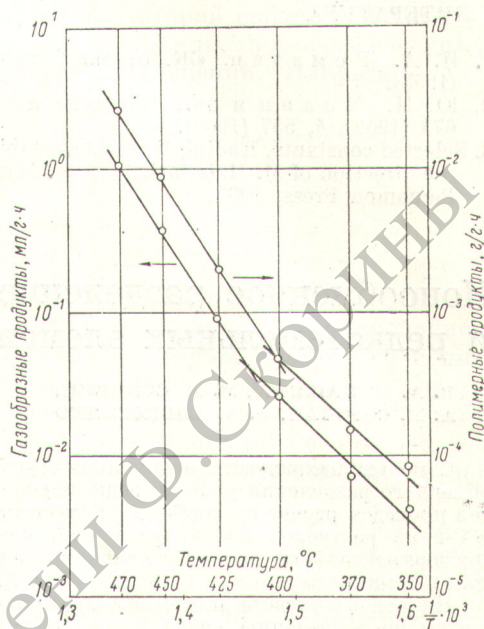


Рис. 6. Скорость образования газообразных и полимерных продуктов пиролиза ДДМ.

ны, радиоллиз способствует полимеризационным процессам, а с другой — уже образовавшиеся полимеры при высокой температуре распадаются. Это подтверждают эксперименты по пиролизу облученных смесей. После трехчасового нагрева при температуре 300° С смеси, содержащей 30% полимера, вязкость уменьшается приблизительно в два раза, что указывает на пиролитическую деструкцию полимеров.

Рассматривались возможности гидрогенизационной регенерации высококипящих продуктов радиолиза ДДМ. После регенерации смеси с начальным содержанием полимера 30% и вязкостью 3,86 сст при 300° С и давлении водорода 25 атм на молибден-никель-алюминий-кремнийокисном катализаторе получено 88% фракции, кипящей в интервале температур 164—272° С (температура кипения ДДМ 262° С), с вязкостью 1,41 сст.

Результаты опытов показывают, что ДМ может быть пригодным компонентом для понижения температур плавления в полифенильных смесях, используемых в качестве теплоносителей ядерных реакторов.

Авторы выражают благодарность Ф. Сабо, И. Матэ и Л. Варконьи за конструирование и эксплуатацию петли, а также Р. Гро за проведение дозиметрических измерений.

Поступила в Редакцию 11/V 1965 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Ромадан. «Ж. органич. хим.», 28, 413 (1958).
2. Ю. Н. Молини др. «Кинетика и катализ», 3, 674 (1962); 4, 557 (1963).
3. Selected constants, Radiolytic yields, established under the direction of M. Haissinsky and M. Magat. Oxford, Pergamon Press, 1963.
4. I. Kiss et al. Radiation Chemistry Proc. of the Tihany Symposium, 1962. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1964.
5. I. Kiss, F. Szabó. Доклад № 28/P/449, представленный на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).

## Ионообменное разделение урана и редкоземельных элементов

В. А. НИКАШИНА, М. М. СЕНЯВИН,  
А. М. СОРОЧАН, В. А. АЛЕКСЕЕНКО

УДК 543.544.6:546.791+546.65

С целью нахождения оптимальных условий ионообменного разделения урана и редкоземельных элементов проведен расчет их сорбции из смеси на катионите КУ-2 из растворов кислот различной концентрации. Экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами расчета.

На основе расчета проведены хроматографические опыты по разделению урана и р. з. э. из растворов соляной, азотной, хлорной, серной и плавиковой кислот. Найдены оптимальные условия их разделения.

При переработке урана основной задачей является отделение от него редкоземельных элементов (р. з. э.), обладающих большим сечением захвата нейтронов. Из применяемых для этой цели методов (пирометаллургия, фракционированная перегонка, осаждение, экстракция, ионный обмен и др.) сравнительно простым и универсальным является ионный обмен. Ионообменные методы извлечения урана из руд подробно описаны в работах [1—4].

Известны работы, посвященные специально ионообменному разделению урана и р. з. э. Так, например, было изучено [5] разделение урана и р. з. э. на катионите амберлит IR-120 с использованием соляной, азотной, щавелевой, лимонной и винной кислот. Авторы рекомендуют использовать для разделения урана и малых количеств р. з. э. 1 N щавелевую кислоту, которая десорбирует уран, а р. з. э. затем вымывать 5N соляной кислотой. На катионите амберлит IR-120 уран отделяли от р. з. э. 1 N соляной кислотой, затем 1,68N соляной кислотой вымывали р. з. э. [6]. Описано ионообменное разделение урана и р. з. э. 0,5—0,75 N раствором серной кислоты на катионите дауэкс-50 [7]. Для этих же целей применяли катионит амберлит IRC-50 в натриевой форме, с которого вымывали р. з. э. 0,03 M раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты

при рН, равном 5,4—5,9. Затем вымывали уран 10%-ным раствором серной кислоты [8].

Уран и р. з. э. можно разделять и на анионитах. В работе [9] описано разделение урана и р. з. э. на анионите дауэкс-1 из 1,0—1,5 N сернокислых растворов. В этих условиях сорбировалось 99% урана, р. з. э. проходили через колонку. Указывалось также на возможность разделения этих элементов на сильнокислотных анионитах с использованием 1—12 N соляной кислоты [10]. Как видно из приведенных данных, ионообменное разделение урана и р. з. э. проводилось на катионитах и анионитах с помощью различных промывающих растворов. Интересные и практически важные данные многих опубликованных работ, являющиеся в основном результатом эмпирического подбора условий разделения урана и р. з. э., к сожалению, до сих пор не проанализированы и не обобщены. Поэтому целесообразно выбрать наиболее оптимальные условия ионообменного разделения урана и р. з. э.

Как известно, некоторые параметры ионообменного опыта имеют универсальный характер (зернение, шивка, скорость протекания раствора и т. п.). В то же время, например, выбор ионита определяется конкретными особенностями системы. Как правило, в первичной и вторичной технологии переработки урана р. з. э. присутствуют в значительно меньших количествах, чем уран. Последний вследствие его амфотерности и высокой способности к комплексообразованию (по сравнению с р. з. э.) значительно легче может быть переведен в анионную форму. По этим причинам разделение урана и р. з. э. целесообразно проводить на катионитах. Кроме того, это повышает производительность процесса, так как всегда из