

УДК 541.14/15

Повышение радиационной стойкости органического теплоносителя с помощью антирадов

РОМАНЦЕВ М. Ф., МУЧИНСКИЙ Д. Я., ЛИВЕРТОВСКАЯ Т. Я., АСТРАТОВА Н. М., ГОРБАЧ В. А., КАКАБЕКОВ Г. Г.

Дифенильная смесь, содержащая 23,5 вес.% дифенила и 76,5 вес.% дифенилоксида, — наиболее широко распространенный теплоноситель [1]. Несмотря на относительно высокую радиационную стойкость компонентов смеси, под воздействием ионизирующих излучений протекают радиационно-химические процессы, приводящие к образованию различных продуктов, среди которых наибольшую часть составляют газообразные и полимерные продукты.

Известно, что радиационная стойкость некоторых органических теплоносителей может быть повышена с помощью антирадиационных добавок. В частности, введение в смесь терфенилов, бензопирена и некоторых других соединений замедляет образование газообразных продуктов и полимеров [2].

В настоящей работе исследовано влияние некоторых полифенилов на радиационную стойкость дифенильной смеси. Дифенильная смесь приготовлялась из дифенила

и дифенилоксида, подвергнутых предварительной дистилляции. Полифенилы — пирен и фенантрен марки «х. ч.» — дополнительно не очищались. Образцы облучались на гамма-источнике ^{60}Co при мощности дозы 42 рад/с в термостатируемых ампулах из нержавеющей стали Х18Н19Т. Перед облучением ампулы вакуумировались, заполнялись аргоном (0,5 ат) и заваривались.

Анализ газообразных продуктов проводился хроматографически на приборах ЛХМ-8м и ХЛ-69. Высокомолекулярные полимерные продукты определялись методом молекулярной разгонки. Продукты радиолитического разложения определялись методом газохроматографической разгонки.

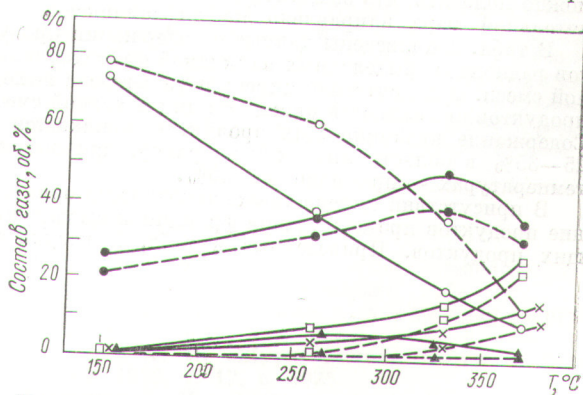
В табл. 1 приведены данные по накоплению газообразных продуктов при радиолитическом разложении дифенильной смеси. Как видно, введение пирена и фенантрена в дифенильную смесь замедляет образование газа. Однако если при 150° количество газа уменьшается на 20—30%, то при высоких температурах снижение происходит всего на 10%. Следует отметить, что газовыделение при облучении дифенильной смеси резко возрастает в интервале температур 330—370°С, что обусловлено развитием реакций радиационно-термического крекинга. Равные скорости газовыделения достигаются в при-

Выделение газообразных продуктов при радиолитическом разложении дифенильной смеси*, см³/мл

Таблица 1

| Система | Доза, Мрад | Температура, °С | | | | |
|--|------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 150 | 260 | 330 | 370 | 385 |
| Дифенильная смесь | 50 | 0,024 | 0,048 | 0,074 | 0,103 | 0,117 |
| | 100 | 0,050 | 0,081 | 0,124 | 0,187 | 0,250 |
| Дифенильная смесь + 1,5 вес.% фенантрена | 50 | 0,020 | 0,046 | 0,072 | 0,113 | 0,126 |
| | 100 | 0,041 | 0,081 | 0,100 | 0,159 | 0,229 |
| Дифенильная смесь + 2 вес.% пирена | 50 | 0,017 | 0,038 | 0,078 | 0,101 | 0,109 |
| | 100 | 0,036 | 0,068 | 0,117 | 0,165 | 0,223 |

* Относительная ошибка определения 5%.



Зависимость состава газообразных продуктов радиолитического разложения дифенильной смеси от температуры (доза 100 Мрад):

— исходная дифенильная смесь; - - - в присутствии пирена; ○ — Н₂; ● — CO; □ — CH₄; × — C₂H₄; ▲ — C₂H₂ + CO₂.

Состав продуктов радиолитического распада, выделенных из жидкой фазы дифенильной смеси, вес. %

Таблица 2

| Фракции | Температура, °С | | | | |
|-------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| | 150 | 260 | 330 | 370 | 385 |
| Дифенильная смесь | | | | | |
| Низкокипящая * | 0,243 | 0,332 | 0,593 | 0,962 | — |
| Промежуточная ** | 0,073 | 0,113 | 0,180 | 0,256 | — |
| Высококипящая *** | 0,90 | 1,25 | 1,48 | 2,86 | — |
| Дифенильная смесь + 2% пирена | | | | | |
| Низкокипящая * | 0,160 | 0,273 | 0,491 | 0,783 | 1,443 |
| Промежуточная ** | 0,077 | 0,109 | 0,161 | 0,211 | 0,326 |
| Высококипящая *** | 0,76 | 1,12 | 1,45 | 1,90 | 4,10 |
| Дифенильная смесь + 1,5% фенантрена | | | | | |
| Низкокипящая * | 0,186 | 0,306 | 0,525 | 0,759 | 1,425 |
| Промежуточная ** | 0,127 | 0,120 | 0,169 | 0,218 | 0,387 |

* До 240° С; относительная ошибка определения 5—7%.
 ** 280—320° С.
 *** Выше 320° С.

сутствии добавок при температурах на 10—20° С более высоких, чем для исходной дифенильной смеси.

На рисунке показан состав газообразных продуктов радиолитического распада дифенильной смеси. Видно, что в области низких температур с наибольшим выходом образуется водород. Накопление СО — продукта распада дифенилоксида — ускоряется с повышением температуры, одновременно с этим снижается выход водорода.

Углеводородные газы образуются с меньшим выходом, однако с ростом температуры их содержание в общей смеси увеличивается, что указывает на ускорение процессов, связанных с разрывом ароматических колец. В присутствии пирена и фенантрена относительное содержание водорода в газе несколько возрастает, а содержание окиси углерода снижается, поэтому можно полагать, что защитное действие добавок в значительной мере направлено на дифенилоксид.

В табл. 2 приведены данные о содержании продуктов радиолитического распада, выделенных из жидкой фазы дифенильной смеси. В присутствии пирена и фенантрена выходы продуктов оказываются ниже, чем для исходной смеси. Содержание низкокипящих продуктов понижается на 25—35% в области низких температур; при высоких температурах — примерно на 20%.

В присутствии пирена также замедляется образование продуктов промежуточной фракции и высококипящих продуктов. Приведенные в табл. 2 результаты

получены при дозе 100 Мрад. Аналогичные закономерности наблюдались и при более низких дозах. Распад дифенильной смеси при дозе 100 Мрад не превышал 1,5 и 4% при 150 и 370° С соответственно.

Фенантрен, по-видимому, обладает несколько меньшим защитным действием. Следует также отметить, что фенантрен легко сублимируется и поэтому может частично попадать в промежуточную фракцию и оставаться в высококипящей фракции. Вследствие этого определение высококипящих продуктов и промежуточной фракции связано со значительными погрешностями.

Таким образом, результаты показали, что радиационная стойкость дифенильной смеси может быть повышена с помощью антирадиационных добавок, которыми, в частности, являются полифениловые углеводороды.

Поступило в Редакцию 9/IV 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Четкин А. В. Высокотемпературные теплоносители. М., «Энергия», 1971, с. 94.
2. Действие радиации на органические материалы. Сборник. М., Атомиздат, 1965, с. 277.