

СОВЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ВАЗАИМОПОМОЩИ

ПОСТОЯННАЯ КОМИССИЯ ПО СОТРУДНИЧЕСТВУ В ОБЛАСТИ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ В МИРНЫХ ЦЕЛЯХ



VI. СИМПОЗИУМ СТРАН-ЧЛЕНОВ СЭВ
«ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПЕРЕРАБОТКИ
ОБЛУЧЕННОГО ТОПЛИВА И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ»

22-25 АПРЕЛЯ 1985 г.
г. Пиештяны, ЧССР

НОМЕР
ДОКЛАДА

РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ ДИКАРБОЛЛИДА КОВАЛЬТА В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Р. Чех, Ф. Мацашек, Л. Мател, Й. Куруц*, П. Рачай

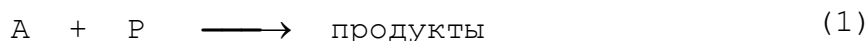
Кафедра ядерной химии, Университет им. Коменского,
Братислава, ЧССР.

*Химический институт, Университет им. Коменского,
Братислава, ЧССР.

Авторадиолиз растворов с высокой объемной активностью, которые входят в процессы сепарации в ядерной технологии, является очень интересной проблемой теоретической и прикладной радиационной химии именно потому, что обыкновенно касается особых явлений радиолиза двухфазных систем. Решение некоторых вопросов специфических явлений радиолиза двухфазных систем хотели бы мы показать на результатах нашей работы.

Мы занимались радиолизом системы, в которой водную фазу представляет вода или азотная кислота, органической фазой будет смесь нитробензола с углеводородом /галогенированным/, которая служит растворителем цезиевой соли дикарболлида кобальта. Об ее необыкновенной радиационной устойчивости мы говорили на симпозиуме в 1977 г., в г. Марианске Лазне /1/.

Диффузионная зависимость радиационно-химической деструкции субстрата А радикалами Р в двухфазной системе жидкость-жидкость по схеме



Наблюдается, если реакция (1) проходит преимущественно в одной, реактивной фазе а прекурсор II радикалов Р



или сам субстрат А поступает из второй, неактивной, фазы, которая таким образом является резервуаром прекурсора /например, воды в органической фазе/, или субстрата /экстрагента в водной фазе/. В наших работах /2, 3/ мы предложили модель для расчета радиационных выходов при различных реактивных фазах и заключаем, что специфичность радиолиза грубодисперсных двухфазных систем состоит в транспорте малорастворимых субстратов, или источников атакующих активных частиц. В перемешиваемых системах должно всегда наблюдаться правило аддитивности /3/ парциальных выходов радиолиза G_I и G_{II} в фазах I и II соответственно:

$${}_T G = W_I \cdot G_I + z \cdot W_{II} \cdot G_{II} \quad (3)$$

где W_I и W_{II} - объемные доли фаз, и ${}_T G$ - общий выход радиолиза

$${}_T G = \frac{n}{f \dot{D} V_T} \quad (4)$$

/n - количество молей образовавшегося или разложившегося продукта, V_T - общий объем системы, \dot{D} - мощность дозы в фазе I, f - фактор пересчета, z - коэффициент плотности электронной плотности фаз/.

В случае диффузионного режима радиолиза должна наблюдаться /21/ зависимость выхода от толщины неперемешиваемой фазы и независимость от объемного состава обозначает полубесконечные диффузионные слои. В случае диффузионного режима радиолиза двухфазных систем независимость от объемного состава обозначает полубесконечные диффузионные слои. В случае кинетического режима радиолиза двухфазных систем независимость от объемного состава может наблюдаться для ${}_T G$ только в случае одинаковых реактивных фаз / $G_I + G_{II}$ /.

Как проявляется двухфазность на механизме радиолиза

экстракционной системы с дикарболидом кобальта?

На основе наших работ /4 - 10/, в которых мы показали, что летучими продуктами радиолиза смесей нитробензол- CCl_4 являются C_2Cl_4 , хлорбензол и хлорнитробензолы, мы проследили, как меняется качественный и количественный состав продуктов в присутствии водной фазы. В этом составе возникали 2 типа продуктов: растворимые в органической и растворимые в водной фазе. Основным и единственным продуктом в водной фазе, который мы определили, были ионы Cl^- . Зависимости их выходов на составе смеси, объемного отношения смеси и водной фазы и концентрации HNO_3 в водной фазе показаны на рис. 1 - 3. На рис. 4 и 5 показаны выходы продуктов растворимых в органической фазе, к которым принадлежит также нитрометан, появляющийся только в присутствии HNO_3 . Эти зависимости показывают, что двухфазность и нами исследованные факторы имеют значительное влияние на качественный и количественный состав продуктов. Кроме того, нам удалось обнаружить еще нитро-, динитро- и нитрозофенолы и эти результаты будут опубликованы в ближайшем будущем.

В наших работах /11 - 17/ мы показали, что основным процессом протекающим при радиолизе цезиевой соли дикарболида кобальта в органических растворителях являются реакции замещения промежуточными и молекулярными продуктами растворителя на карборановой клетке дикарболида. Результатом этих реакций в присутствии галогенуглеводородов будут галогензамещенные дикарболида, между которыми имено дибромзамещенные производные имеют удивительную радиационную устойчивость.

В двухфазных системах дикарболидный анион уже не так устойчив. Основными продуктами замещения являются гидроксиды и дигидроксипроизводных дикарболида /в водной фазе/ с радиационными выходами соответственно 1,7 и 0,7 молекул/100 еВ.

Кроме того, от дозы 300 кДж кг^{-1} наблюдается распад структуры дикарболида вследствие, по нашему мнению, реакции гидратированного электрона с центральным атомом кобальта.

В двухфазных системах повышается выход радиационной деструкции с 2,3 /для водного раствора/ на 4 молекулы/100 еВ, если органической фазой будет CCl_4 . На выходы ионов Cl^- и хлорбензола присутствие дикарболида не имеет практически никакого влияния /18 - 22/.

Заклучение:

В наших работах с 1977 г. до сих пор мы показали на примере экстракционной системы с дикарболидом кобальта, что при исследованиях по радиационной химии двухфазных систем мы должны внимательно учитывать не только начальный состав обеих фаз, да тоже объемы фаз и появляющиеся во время облучения продукты. Радиационная химическая устойчивость дикарболида кобальта в органической фазе высока и не вызывает никаких опасений. Главной причиной незначительного разложения дикарболида в водной фазе являются, по видимому, окислительно-восстановительные реакции. В присутствии галогенуглеводородов происходит галогенизация дикарболидного аниона, чем его устойчивость еще повышается.

Литература:

1. Мател Л., Мацашек Ф., Чех Р. > Исследования в области переработки облученного топлива. Т. II. ЧСКАЭ, Прага 1977, с. 162.
2. Macášek F. Čech R.: Radiat. Phys. Chem., 23, 4 /1984/ 473.
3. Macášek F.: Radiat. Phys. Chem. 23, 4 /1984/ 481.

4. Kuruc J., Čech R.: Radiochem. Radioanal. Letters, 57 /1983/ 169.
5. Čech R., Chrenčíková H., Širáňová V., Kuruc J., Macášek F.: J. Radioanal. Nucl. Chem., 86 /1984/ 337.
6. Kuruc J.: J. Radioanal. Nucl. Chem., 82 /1984/ 93.
7. Mátel L., Čech R.: Radiochem. Radioanal. Letters, 28 /1977/ 67.
8. Mátel L., Čech R., Macášek F., Heřmánek S., Plešek J.: Radiochem. Radioanal. Letters, 29 /1977/ 317.
9. Mátel L., Čech R., Macášek F., Heřmánek S., Plešek J.: Radiochem. Radioanal. Letters, 35 /1978/ 241.
10. Mátel L., Macášek F., Kamenistá H.: Radiochem. Radioanal. Letters, 46 /1981/ 1.
11. Macášek F.: Report CHÚ UK-OJCH-3/75, Bratislava 1975.
12. Macášek F.: Report CHÚ UK-OJCH-1/76, Bratislava 1976.
13. Macášek F., Mátel L., Kyrš M.: Radiochem Radioanal. Letters, 35 /1978/ 247.
14. Macášek F.: Report CHÚ UK-OJCH-2/79, Bratislava 1979.
15. Mátel L., Macášek F., Rajec P., Heřmánek S., Plešek J.: Polyhedron, 1 /1982/ 15.
16. Macášek F.: Report CHÚ UK-OJCH-1/80, Bratislava 1980.
17. Kovař M., Kaniansky D., Mátel L., Macášek F.: J. Chromatogr., 243 /1982/ 144.
18. Čech R.: Report CHÚ UK-OJCH-1/81, Bratislava 1981.
19. Čech R.: Report CHÚ UK-OJCH-1/82, Bratislava 1982.
20. Čech R.: Report CHÚ UK-OJCH-1/83, Bratislava 1983.
21. Macášek F., Čech R., Mátel L.: Proceedings of ISEC'83, Paper No 10a-Nuclear Extraction Processes-III, p. 68, Denver, USA 1982.
22. Čech R.: Report CHÚ UK-OJCH-1/84, Bratislava 1984.

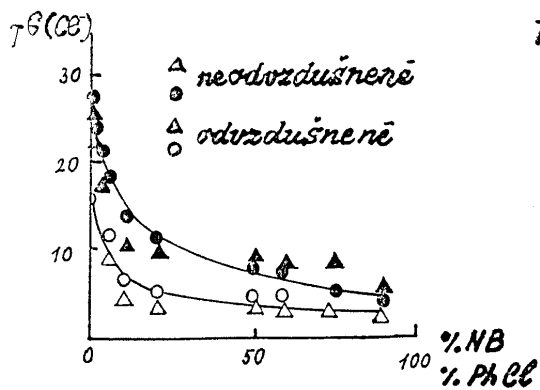


Рис. 1 Зависимость выхода от об. % нитробензола и хлорбензола

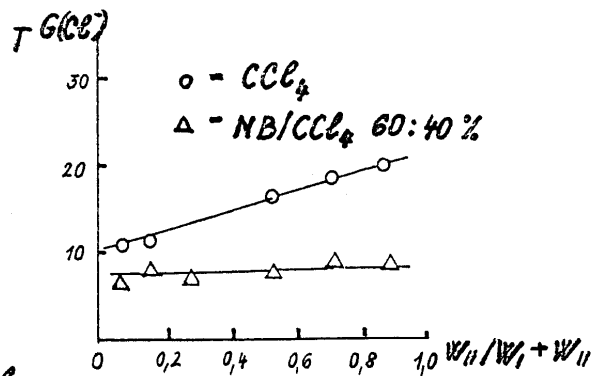


Рис. 2 Зависимость выхода от объема фаз

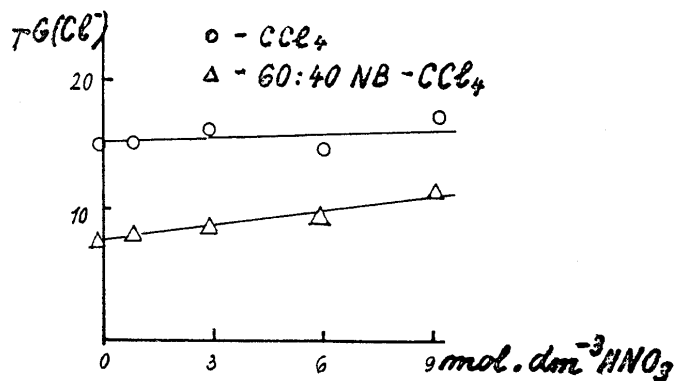


Рис. 3 Зависимость выхода Cl^- от концентрации кислоты

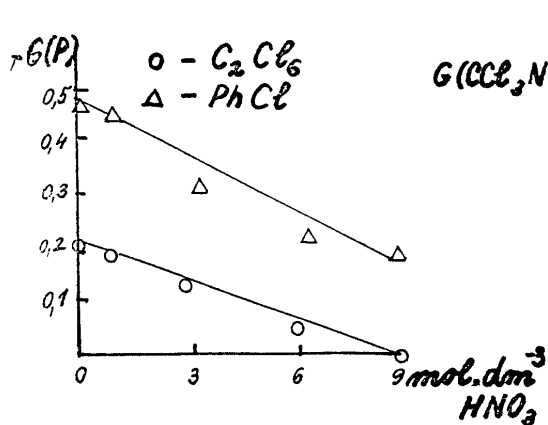


Рис. 4 Зависимость выхода продуктов от конц. кислоты

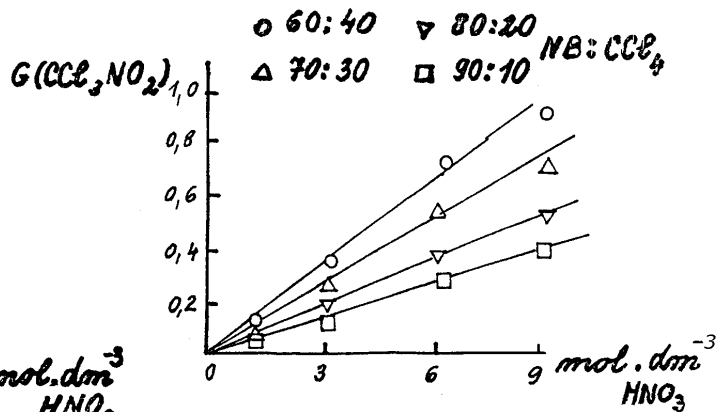


Рис. 5 Зависимость выхода нитрометана от конц. кислоты