

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПОСЛЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CH_3I С Ag-СОДЕРЖАЩИМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ

© 2020 г. С. А. Кулюхин^{a,*}, И. А. Румер^a, В. Б. Крапухин^a

^a Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

* e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 17.06.2019 г.

После доработки 17.06.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Исследованы ИК-спектры газовой фазы, образующейся в процессах взаимодействия газообразного CH_3I с гранулированными сорбентами на основе SiO_2 , содержащими различные соединения серебра. Установлено, что основными газообразными продуктами, образующимися при взаимодействии CH_3I с Ag-содержащими сорбентами на основе SiO_2 , являются $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$, CO_2 и I_2 .

Ключевые слова: иодистый метил, серебро, сорбенты, ИК-спектры, газовая фаза

DOI: 10.31857/S0044453720030140

История отдела радиохимии института неразрывно связана с решением основных задач атомной энергетики, а именно: безопасной эксплуатацией АЭС, безопасным обращением с облученным ядерным топливом и безопасным обращением с радиоактивными отходами.

В 2002 г. в результате реорганизации Института на базе двух лабораторий — лаборатории химии транскюриевых элементов (зав. лабораторией — лауреат Государственной премии, академик РАЕН, профессор, д.х.н. Николай Борисович Михеев) и лаборатории технологических процессов (зав. лабораторией — к.т.н. В.Б. Крапухин) была сформирована лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных элементов, которую возглавил д.х.н. Сергей Алексеевич Кулюхин. Одним из важных направлений деятельности лаборатории является разработка новых функциональных материалов, включая высокоэффективные сорбенты для локализации органических и неорганических форм радиоактивного йода в различных средах. Особое внимание уделяется созданию материалов для систем защиты окружающей среды при запроектных авариях на АЭС.

Неорганические сорбенты, содержащие Ag- NO_3 , находят широкое применение для локализации летучих соединений радиоактивного йода (далее — радиоiod) на объектах атомной энергетики. Одной из наиболее труднолокализуемых

летучих форм радиоiodа является иодистый метил (CH_3I), для локализации которого в условиях запроектной аварии на АЭС применяются неорганические сорбенты, содержащие в своем составе соединения серебра в количестве 8–12 мас. % [1–3].

Для локализации радиоiodа в виде I_2 , HI и CH_3I из парогазовой фазы в 2002–2006 гг. в ИФХЭ РАН разработан гранулированный сорбент на основе силикагеля КСКГ, содержащий нанометровые частицы соединений Ag (торговая марка “Физхимин”) [4, 5]. В работах [6, 7] исследована сорбция $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ из паровоздушной среды на неорганических сорбентах “Физхимин”, содержащих в своем составе нанометровые частицы соединений Ag или Ag и Ni. Установлено, что разработанные сорбенты, содержащие 5–6 мас. % Ag или 2 мас. % Ag и 4–10 мас. % Ni, имеют высокую сорбционную эффективность в отношении $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ (степень поглощения >99.9%). Эффективность сорбентов остается очень высокой (более 99.9%) при изменении различных параметров как сорбентов, так и среды. В августе 2007 г. в рамках международного российско-индийского контракта в области атомной энергетики выполнена поставка 720 кг сорбционного материала “Физхимин” для аварийных фильтров пассивной системы фильтрации, которые будут установлены на 1-м и 2-м блоках АЭС “Куданкулам” (Индия) [8–

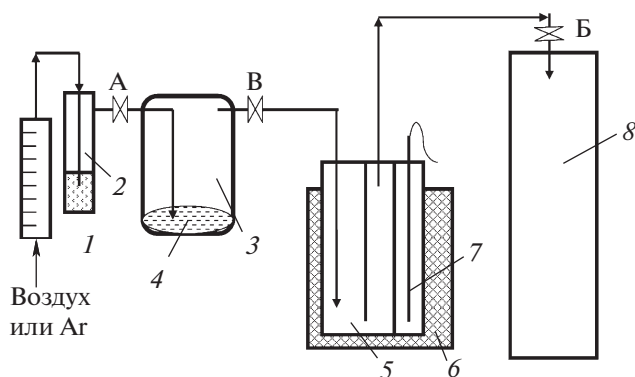


Рис. 1. Принципиальная схема установки, предназначенной для изучения состава газовой фазы, образующейся в процессе взаимодействия газообразного CH_3I с вышеуказанными сорбентами в потоке Ag или воздуха: 1 – ротаметр, 2 – гидрозатвор с глицерином, 3 – реакционная камера, 4 – жидкий CH_3I , 5 – реактор, 6 – печь шахтного типа, 7 – термопара, 8 – накопительная емкость для сбора продуктов реакций и непрореагировавшего CH_3I .

10]. Аналогов данной системы пассивной фильтрации в мире не существует. Работы проводились совместно с ФГУП “Атомстройэкспорт”, ФГУП “Красная звезда”, Физико-энергетическим институтом (г. Обнинск), ФГУП “Атомэнергопроект”, Обнинским центром науки и технологий, а также рядом других организаций Росатома. В настоящее время ведутся работы по изготовлению 800 кг данного сорбента для аварийных фильтров пассивной системы фильтрации, которые будут установлены на 3-й и 4-й блоки АЭС “Куданкулам” (Индия).

Несмотря на широкий диапазон исследований по локализации радиоиода на неорганических сорбентах, содержащих различные соединения серебра, в настоящее время в литературе отсутствуют данные о возможных газообразных продуктах, которые могут образоваться в результате взаимодействия CH_3I с неорганическими сорбентами, содержащими соединения серебра. Решение данного вопроса особенно важно, поскольку образующаяся органическая форма радиоиода, а именно, CH_3I , может содержать не только радионуклиды иода, но и ^3H . Кроме того, при растворении нитридного топлива в составе газообразных продуктов может также присутствовать ^{14}C . В результате локализации CH_3I на композитных материалах в газовую фазу будут поступать различные органические соединения, содержащие ^3H и ^{14}C , которые необходимо удалить из газовой фазы. Считается, что основным продуктом взаимодействия CH_3I с неорганическими сорбентами, содержащими AgNO_3 , является метилнитрат CH_3NO_3 [11, 12]. Однако не исключено образова-

ние других органических соединений. Учитывая вышесказанное, представляет интерес изучение состава газовой фазы, образующейся в процессах взаимодействия газообразного CH_3I с гранулированными сорбентами на основе SiO_2 , содержащими различные соединения серебра. Изучение данного вопроса и составило цель данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались сорбенты на основе силикагеля марки КСКГ (ГОСТ 3956-76) с размером гранул 1–3 мм следующих марок: $\text{SiO}_2\text{-7AgAz}$, $\text{SiO}_2\text{-7AgГГ}$, $\text{SiO}_2\text{-7Ag-Амк}$, $\text{SiO}_2\text{-3.5AgГГ-3.5AgAz}$ и $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$, синтез которых представлен в [4–7].

Сорбент $\text{SiO}_2\text{-7AgAz}$ содержит Ag(I) в виде AgNO_3 , сорбент $\text{SiO}_2\text{-7Ag-Амк}$ – в виде Ag_2O , сорбент $\text{SiO}_2\text{-7AgГГ}$ и $\text{SiO}_2\text{-3.5AgГГ-3.5AgAz}$ – в виде AgNO_3 и Ag^0 соответственно. Сорбент $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$ содержит Ni(II) в виде NiO и Ag(I) в виде AgNO_3 и Ag^0 соответственно.

Все соли, щелочи и кислоты, использовавшиеся в работе, были марки “х.ч.”.

Для изучения состава газовой фазы, образующейся в процессе взаимодействия газообразного CH_3I с вышеуказанными сорбентами в потоке Ag или воздуха, была использована установка, схема которой приведена на рис. 1. Установка состоит из: ротаметра (1), гидрозатвора с глицерином (2), реакционной камеры, в которую вводят жидкий CH_3I (3), реактора, в который помещают исследуемый композиционный материал (5), печи шахтного типа (6), термопары (7) и накопительной емкости для сбора продуктов реакций и непрореагировавшего CH_3I (8).

Эксперимент проводили следующим образом. В реакционную камеру (3), объемом 65 см^3 , помещали 0.7 мл CH_3I (~1600 мг), а в специально сконструированный реактор (5), объемом 100 см^3 , 50 г исследуемого сорбента. Подсоединяли реакционную камеру к гидрозатвору с глицерином (2) и реактору, помещенному в печь шахтного типа (6). Выход из реактора (5) соединяли с накопительной емкостью объемом 1400 см^3 для сбора продуктов реакций и непрореагировавшего CH_3I (8). Накопительная емкость перед экспериментом была предварительно вакуумирована с помощью форвакуумного насоса.

После сбора установки всю систему при закрытых кранах А и В подсоединяли к форвакуумному насосу и проводили откачивание воздуха или аргона из системы в течение 2–3 мин. Закрывали кран В, отсоединяли форвакуумный насос и подсоединяли к системе накопительную емкость

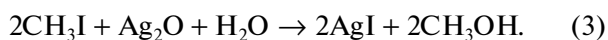
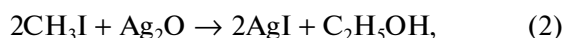
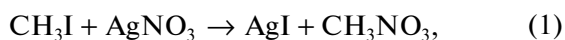
для сбора продуктов реакций и непрореагировавшего CH_3I (8).

После монтажа установки проводили нагрев сорбента до необходимой температуры. После достижения требуемой температуры, открывали краны *В* и *Б*. Одновременно реакционная камера помещалась в водяную баню с температурой 343–353 К. В результате открытия крана *Б* начиналась эвакуация газовой фазы из системы в накопительную емкость со скоростью 0.2 дм³/мин. При этом газовый поток, содержащий CH_3I , проходил через реактор с исследуемым сорбентом в накопительную емкость. Через 5 мин открывали кран *А* и доводили давление в системе и накопительной емкости воздухом (или Ar) до атмосферного. Закрывали краны *А* и *Б*, отсоединяли накопительную емкость и убрали водяную баню из-под реакционной камеры.

Проводили отбор газовой фазы из накопительной емкости в кюветы для измерения ИК-спектров. Спектрометрические газовые кюветы с окнами из KBr имели объем 125 см³ и длину оптического пути 100 мм. Помимо отбора проб из накопительной емкости, также проводили отбор проб газовой фазы в ИК-спектрометрические кюветы непосредственно из системы. Перед измерением ИК-спектров газовой фазы из накопительной емкости и системы проводили контрольную регистрацию фоновых ИК-спектров используемых кювет. Измерение ИК-спектров проводили на спектрометре “Spexord M 80”. Перед измерением ИК-спектров давление в газовых кюветах доводили до атмосферного с помощью газообразного азота.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе локализации CH_3I на исследуемых Ag -содержащих сорбентах возможны следующие реакции:



Кроме того, сорбенты, при синтезе которых использовался гидразин гидрат или NH_3 , содержат нанометровые частицы Ag^0 . Данные частицы могут выступать катализаторами следующей реакции:



В результате реакции образуются радикальные частицы CH_3^\bullet . Данные частицы могут вступать во взаимодействие с органическими продуктами реакций (1)–(3) с образованием более сложных соединений. Например, взаимодействие CH_3^\bullet с

CH_3NO_3 может привести к образованию этилнитрата $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$. Кроме того, взаимодействие данных радикальных частиц с кислородом воздуха может привести к образованию формальдегида. Таким образом, в результате взаимодействия CH_3I с сорбентами на основе SiO_2 , содержащим соединения Ag , в газовой фазе могут присутствовать метилнитрат CH_3NO_3 , этилнитрат $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$, метанол, этанол, формальдегид и другие органические соединения. Кроме того, разложение органических соединений при высоких температурах в присутствии исследованных сорбентов может привести к появлению в газовой фазе CO_2 .

Радикальные частицы I^\bullet могут вступать в реакции либо между собой с образованием I_2 , либо с соединениями Ag с образованием AgI . Действительно, в ряде экспериментов с $\text{SiO}_2\text{-7Ag}$, $\text{SiO}_2\text{-3.5Ag}$ и $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$ в газовой фазе присутствовали пары I_2 .

Таким образом, в результате взаимодействия CH_3I с сорбентами на основе SiO_2 , содержащими соединения Ag , в газовой фазе могут присутствовать различные органические и неорганические соединения.

На рис. 2 приведен ИК-спектр газообразного CH_3I [13]. В спектре присутствуют две интенсивные полосы при 2980 и 1264 см⁻¹.

На рис. 3 приведены ИК-спектры газовой фазы, образующейся после взаимодействия газообразного CH_3I с гранулированным SiO_2 и Ag -содержащими сорбентами на его основе из Ar или воздуха. Температура сорбентов и SiO_2 составляла ~423 К.

Анализ ИК-спектров показал, что при пропуске воздушного потока, содержащего CH_3I , через слой гранулированного SiO_2 , нагретого до ~423 К, в газовой фазе регистрируются только полосы, характерные для CH_3I (рис. 3, спектр 1б). Никаких дополнительных газообразных продуктов не образуется.

В то же время пропускание газового потока, содержащего CH_3I , через слой сорбентов на основе SiO_2 , содержащего соединения Ag , приводит к образованию газообразных продуктов, полосы которых отчетливо видны на ИК-спектрах (рис. 3, спектры 2а–6а, 2б–6б). При этом из рис. 3 видно, что как в Ar , так и в воздухе ИК-спектры во всех случаях содержат практически одинаковый набор полос поглощения, включая полосы CH_3I .

Для идентификации возможных продуктов взаимодействия CH_3I с Ag -содержащими сорбентами на основе SiO_2 было проведено сравнение полученных ИК-спектров с ИК-спектрами химических соединений, которые могут образовываться в процессе взаимодействия [13–15]. Перед про-

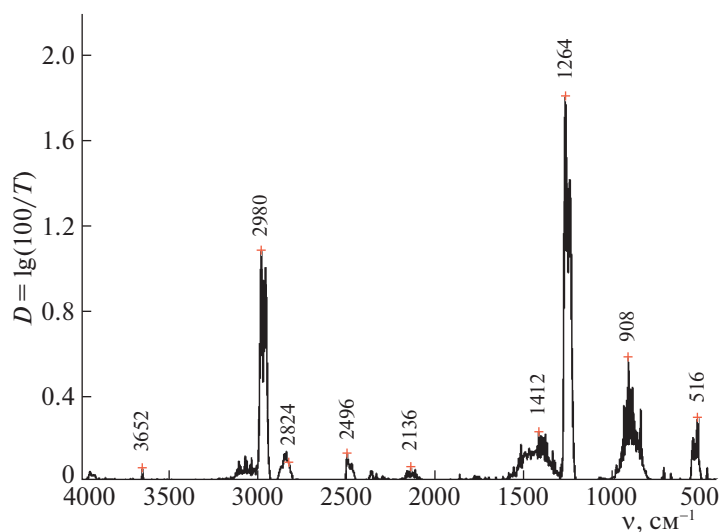


Рис. 2. ИК-спектр газообразного CH_3I [13].

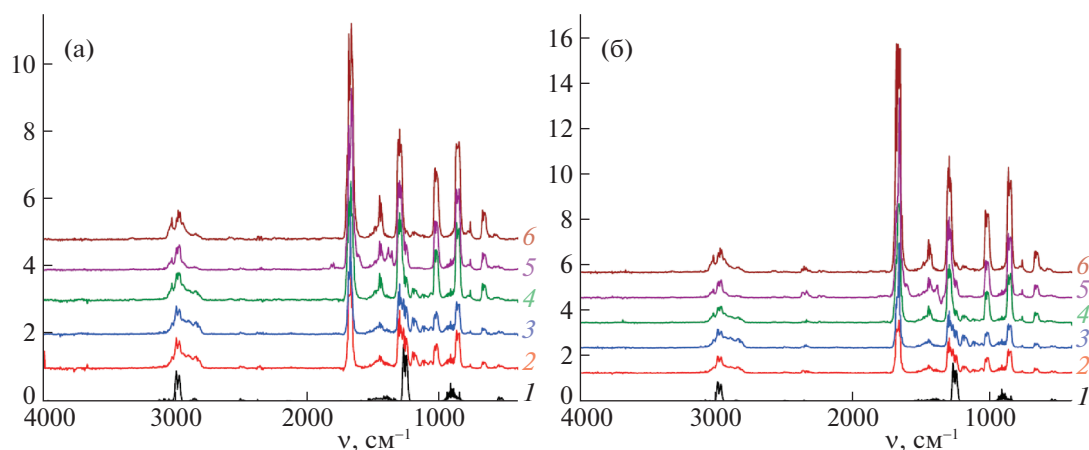


Рис. 3. ИК-спектры газовой фазы, образующейся после взаимодействия газообразного CH_3I с сорбентами на основе SiO_2 в атмосфере Ag (а) или воздуха (б): 1 – SiO_2 , 2 – $\text{SiO}_2\text{-7AgГГ}$, 3 – $\text{SiO}_2\text{-7AgАмк}$, 4 – $\text{SiO}_2\text{-3.5AgГГ-3.5AgАз}$, 5 – $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$, 6 – $\text{SiO}_2\text{-7AgАз}$.

ведением сравнения в экспериментальных спектрах были исключены полосы, принадлежащие CH_3I (рис. 4).

Сравнение экспериментальных ИК-спектров со спектрами предполагаемых органических соединений, приведенными в работах [13–15], показало, что основным продуктом взаимодействия CH_3I с Ag -содержащими сорбентами на основе SiO_2 является $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$, а не метилнитрат CH_3NO_3 .

На рис. 5 приведены ИК-спектры $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ (рис. 5а) [14] и газовой фазы, образующейся после взаимодействия газообразного CH_3I с сорбентом $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$ в атмосфере воздуха (рис. 5б). Как видно из рис. 5, спектры практически полно-

стью совпадают, за исключением области 2300–2350 cm^{-1} . В ИК-спектре газовой фазы, образованной после взаимодействия CH_3I с сорбентом $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$, присутствуют полосы в данном диапазоне. Наличие данных полос может быть связано как с образованием CO_2 в процессе взаимодействия, так и попаданием CO_2 из воздуха в кюветы для измерения ИК-спектров.

Однако близость ИК-спектров в Ag и воздухе (рис. 4) позволяет сделать заключение об отсутствии как протекания реакции (3), так и реакции образования формальдегида. При этом в обеих исследованных атмосферах в ИК-спектрах газовой фазы, образующейся после взаимодействия CH_3I с исследованными сорбентами, присутству-

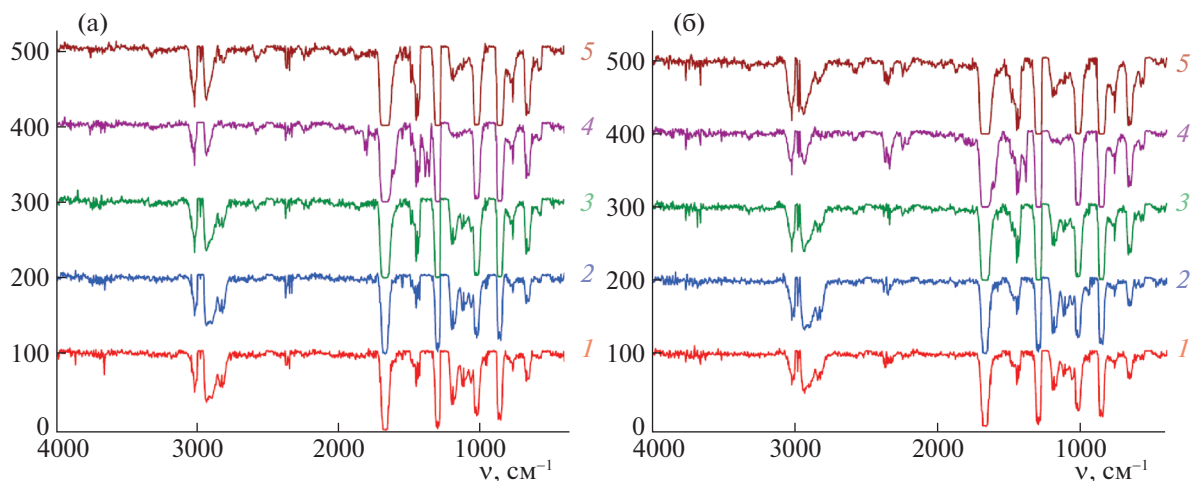


Рис. 4. ИК-спектры газовой фазы, образующейся после взаимодействия газообразного CH_3I с Ag-содержащими сорбентами на основе SiO_2 в атмосфере Ar (а) или воздуха (б) (после вычитания полос поглощения CH_3I): 1 – SiO_2 -7AgГГ, 2 – SiO_2 -7AgАмк, 3 – SiO_2 -3.5AgГГ-3.5AgАз, 4 – SiO_2 -2Ag8Ni-NH₃, 5 – SiO_2 -7AgАз.

ют полосы в области 2300 – 2350 см^{-1} , характерные для CO_2 [13]. То есть в условиях эксперимента происходит разложение органических соединений с образованием CO_2 .

Поскольку сорбенты, предназначенные для локализации CH_3I , должны сохранять свою эффективность в широком интервале температур, нами был исследован состав газовой фазы, которая образуется при взаимодействии CH_3I с исследуемыми сорбентами в интервале температур 293 – 423 К .

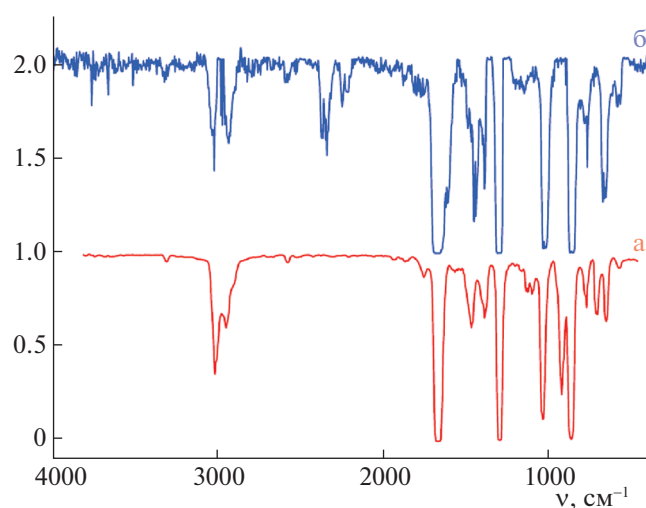


Рис. 5. ИК-спектры $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ (а) [14] и газовой фазы, образующейся после взаимодействия газообразного CH_3I с сорбентом SiO_2 -2Ag8Ni-NH₃ в атмосфере воздуха (б).

На рис. 6 приведены ИК-спектры газовой фазы после взаимодействия газообразного CH_3I с SiO_2 -2Ag8Ni-NH₃ в потоке воздуха в зависимости от температуры сорбента. Перед анализом спектров было проведено вычитание полос поглощения CH_3I .

Как видно из рис. 6, ИК-спектры, полученные в экспериментах с SiO_2 -2Ag8Ni-NH₃, имеющим температуру в диапазоне 343 – 423 К , близки между собой, хотя наблюдаются и некоторые различия. Так с увеличением температуры SiO_2 -2Ag8Ni-NH₃ до 423 К на ИК-спектрах присут-

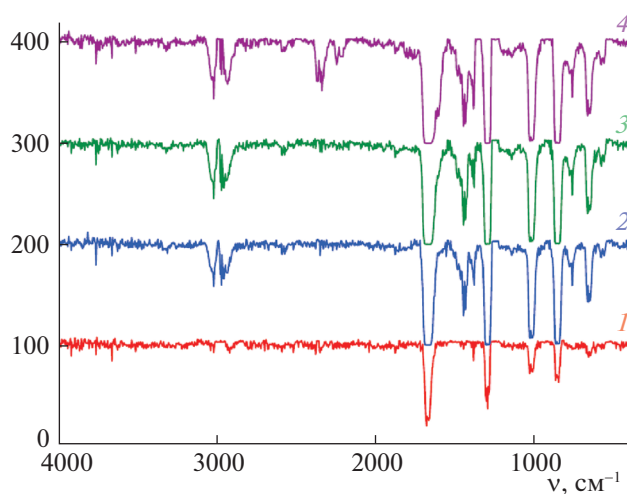


Рис. 6. ИК-спектры газовой фазы, образующейся при взаимодействии CH_3I в потоке воздуха с SiO_2 -2Ag8Ni-NH₃, в зависимости от температуры сорбента (после вычитания полос поглощения CH_3I): 1 – 293 К , 2 – 343 К , 3 – 383 К , 4 – 423 К .

ствуют дополнительные полосы в области 2300 см^{-1} , которые могут быть отнесены к CO_2 [13].

Важно отметить, что в экспериментах с сорбентом, имеющим комнатную температуру (293 К), ИК-спектры газовой фазы также содержат полосы новых газообразных соединений. Т.е., независимо от температуры Ag-содержащего сорбента на основе SiO_2 основным продуктом его взаимодействия с CH_3I является $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$. Кроме того, возможно образование CO_2 и молекулярного йода.

В заключение можно сделать вывод о том, что основными газообразными продуктами, образующимися при взаимодействии CH_3I с Ag-содержащими сорбентами на основе SiO_2 , являются $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$, CO_2 и I_2 . Знание основных газообразных продуктов позволит найти необходимое решение для создания систем защиты окружающей среды как на АЭС, так на заводах по переработке ОЯТ.

Проведенные исследования, связанные с изучением поведения радиоактивных элементов в газовой фазе и разработкой функциональных материалов для систем безопасности АЭС в случае проектных и запроектных аварий реактора, являются историческим продолжением и развитием работ, начатых в лаборатории в 1993 г. под руководством д.х.н. Н.Б. Михеева и члена-корреспондента РАН Игоря Витальевича Мелихова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулюхин С.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 10. С. 960.
2. State of the Art Report on Iodine Chemistry // Report NEA/CSNI. 2007. № R1. 60 p.
3. Insights into the Control of the Release of Iodine, Cesium, Strontium and Others Fission Products in the Containment by Severe Accident Management // Report NEA/CSNI. 2000. № R9. P. 43–75.
4. Кулюхин С.А., Михеев Н.Б., Каменская А.Н. и др. Сорбент для улавливания летучих форм радиоактивного йода на основе силикагеля: Патент РФ № 2346346 // Б.И. 2009. № 4.
5. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Румер И.А. Сорбент для улавливания летучих форм радиоактивного йода на основе силикагеля: Патент РФ № 2346347 // Б.И. 2009. № 4.
6. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 4. С. 353.
7. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А. и др. // Там же. 2015. Т. 57. № 3. С. 227.
8. Михеев Н.Б., Кулюхин С.А., Фальковский Л.Н., Решетов Л.А. // Тяжелое машиностроение. 2002. № 1. С. 45.
9. Kulyukhin S.A., Rumer I.A., Berkovich V.M. et al. // World J. Engin. Technol. 2017. V. 5. № 4B. P. 1.
10. Agrawal S.K., Chauhan A., Mishra A. // Nucl. Engin. Design. 2006. V. 236. P. 812.
11. Sakurai T., Takahashi A. // J. Nucl. Sci. Technol. 1988. V. 25. № 9. P. 753.
12. Гаспарян М.Д. Локализация летучих радионуклидов на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах в процессах обращения с РАО и ОЯТ: Автореф. дис. ... докт. тех. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 33 с.
13. База данных ИК-спектров. "IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH" // <http://www.ansyco.de>. Дата посещения: 07.05.2019 г.
14. База данных "NIST Standard Reference Database Number 69" // <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Дата посещения: 07.05.2019.
15. База данных ИК-спектров SDBSWeb // <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology). Дата посещения: 07.05.2019.