

ГАЗООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CH_3I С Ag-СОДЕРЖАЩИМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. С. А. Кулюхин*, М. П. Горбачева, И. А. Румер

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

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

Получена 28.08.2019, после доработки 17.10.2019, принята к публикации 24.10.2019

Исследованы ИК спектры газовой фазы, образующейся в процессах взаимодействия газообразного CH_3I с гранулированными сорбентами на основе SiO_2 и $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, содержащими различные соединения Ag и Ni. Установлено, что основными газообразными продуктами, образующимися при взаимодействии CH_3I с исследованными сорбентами на основе SiO_2 , являются CH_3NO_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$, CH_3OCH_3 , CO_2 и I_2 , а на основе $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ – CH_3NO_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$, CH_3OCH_3 , CH_3OH , CO_2 и I_2 . Возможно, что в продуктах взаимодействия также присутствует нитрометан CH_3NO_2 .

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

DOI: 10.31857/S0033831121010093

Одним из продуктов деления ядерного топлива, представляющим высокую экологическую опасность, является радиоактивный иод (далее – радиоиод). Многообразие химических форм и состояний окисления радиоиода требует специальных сложных систем для его локализации [1–3]. Среди летучих форм радиоиода наиболее труднолокализуемым соединением является иодистый метил (CH_3I), для локализации которого в условиях запроектных аварий на АЭС и на радиохимических производствах применяют неорганические сорбенты, содержащие в своем составе соединения серебра в количестве 8–12 мас% [4–6]. В работах [7, 8] 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 + 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.

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. В работах [9, 10] отмечено, что в результате взаимодействия CH_3I с AgNO_3 образуется метилнитрат CH_3NO_3 . В то же время присутствие других химических форм серебра в составе сорбентов может приводить к образованию других газообразных соединений. Данный вопрос особенно важен в условиях растворения нитридного топлива, когда может образоваться органическая форма радиоактивного иода, а именно, CH_3I , содержащая не только радионуклиды иода, но и ^{14}C . При его локализации на композитных материалах в газовую фазу будут поступать различные органические соединения ^{14}C , которые необходимо удалять из газовой фазы. В связи с этим представляет интерес выяснить состав газовой фазы, образующейся в процессах взаимодействия газообразного CH_3I с гранулированными сорбентами

Таблица 1. Данные о содержании химических форм Ag и Ni в синтезированных сорбентах

Сорбент	Содержание, мас%			
	AgNO ₃	Ag ₂ O	Ag ⁰	NiO
SiO ₂ -7AgAз	7.0 ± 0.3	—	—	—
SiO ₂ -7Ag-Амк	—	3.0 ± 0.2	4.0 ± 0.4	—
SiO ₂ -7AgГГ	1.7 ± 0.1	—	5.3 ± 0.4	—
SiO ₂ -3.5AgГГ-3.5AgAз	4.2 ± 0.2	—	2.8 ± 0.3	—
SiO ₂ -2Ag8Ni-NH ₃	1.0 ± 0.1	—	1.0 ± 0.1	8.0 ± 0.6
Al ₂ O ₃ -7AgAз	7.0 ± 0.4	—	—	—
Al ₂ O ₃ -7AgГГ	2.1 ± 0.2	—	4.9 ± 0.5	—
Al ₂ O ₃ -3.5AgГГ-3.5AgAз	4.0 ± 0.3	—	3.0 ± 0.3	—
Al ₂ O ₃ -2Ag8Ni-NH ₃	1.0 ± 0.1	—	1.0 ± 0.1	8.0 ± 0.6

на основе SiO₂ или g-Al₂O₃, содержащими различные соединения серебра. Это и составило цель данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали крупнопористый гранулированный силикагель марки КСКГ (ГОСТ 3956-76) с размером гранул 1–3 мм и g-Al₂O₃ (ТУ 2163-004-81279872-01) в виде шариков диаметром 3–8 мм. Все соли, щелочи и кислоты, использовавшиеся в работе, были марки х.ч.

На основе КСКГ и g-Al₂O₃ были синтезированы следующие сорбенты: SiO₂-7AgAз, SiO₂-7AgГГ, SiO₂-7Ag-Амк, SiO₂-3.5AgГГ-3.5AgAз, SiO₂-2Ag8Ni-NH₃, Al₂O₃-7AgAз, Al₂O₃-7AgГГ, Al₂O₃-3.5AgГГ-3.5AgAз и Al₂O₃-2Ag8Ni-NH₃.

Сорбенты SiO₂-7AgAз и Al₂O₃-7AgAз синтезировали путем пропитки неорганических матриц водным раствором AgNO₃ с последующим кондиционированием на воздухе при 383 К в течение 4 ч.

Сорбент SiO₂-7Ag-Амк получали путем однократной обработки матрицы аммиачным раствором AgNO₃ (объем жидкой фазы взят из расчета 60% объема твердой фазы), высушиванием при 297–303 К на воздухе и кондиционированием на воздухе при 573 К в течение 4 ч [11, 12].

Сорбенты SiO₂-7AgГГ и Al₂O₃-7AgГГ синтезировали путем пропитки неорганических матриц водным раствором AgNO₃, высушиванием на воздухе при 383 К в течение 4 ч, обработкой раствором 2 моль/л гидразин-гидрата и высушиванием на воздухе при 453 К в течение 8 ч.

Сорбенты SiO₂-3.5AgГГ-3.5AgAз и Al₂O₃-3.5AgГГ-3.5AgAз синтезировали в несколько стадий. На первой стадии матрицы первоначально пропитывали водным раствором AgNO₃, содержащим 50% от требуемого количества Ag, и затем высушивали на воздухе при 383 К в течение 4 ч. Затем полученные прекурсоры обрабатывали раствором 2 моль/л гидразин-гидрата и высушивали на воздухе при 453 К в течение 8 ч. На следующей стадии полученные прекурсоры пропитывали водным раствором AgNO₃, содержащим 50% от требуемого количества Ag, с последующим высушиванием на воздухе при 383 К в течение 4 ч.

Сорбенты SiO₂-2Ag8Ni-NH₃ и Al₂O₃-2Ag8Ni-NH₃ синтезировали путем обработки неорганических матриц раствором нитратов Ag(I) и Ni(II), аммиаком и кондиционирования на воздухе при 573 К в течение 4 ч [13].

В табл. 1 приведены данные о содержании химических форм Ag и Ni в синтезированных сорбентах.

Для изучения состава газовой фазы, образующейся при взаимодействии газообразного CH₃I с вышеуказанными сорбентами в потоке Ar или воздуха, использовали установку, схема которой приведена на рис. 1. Установка состоит из ротаметра (1), гидрозатвора с глицерином (2), реакционной камеры (3), в которую вводят жидкий CH₃I (4), реактора (5), в который помещают исследуемый композиционный материал, печи шахтного типа (6), термопары (7) и накопительной емкости (8) для сбора продуктов реакций и непрореагировавшего CH₃I.

Эксперимент проводили следующим образом. В реакционную камеру (3) объемом 65 см³ помещали 0.7 мл CH₃I (~1600 мг), а в специально скон-

струированный реактор (5) объемом 100 см³ – 50 г исследуемого сорбента. Жидкий CH_3I вносили в реакционную камеру (3) либо на воздухе, либо в специальном герметичном боксе, заполненном Ar. Реакционную камеру (3) подсоединяли к гидрозатвору с глицерином (2) и реактору, помещенному в печь шахтного типа (6). В экспериментах с атмосферой Ar к ротаметру, установленному перед гидрозатвором, подсоединяли емкость с Ar. Выход из реактора (5) первоначально соединяли с форвакуумным насосом и при закрытых кранах А и В проводили откачивание воздуха из реактора в течение 2–3 мин. Затем закрывали кран Б, отсоединяли форвакуумный насос и подсоединяли к системе накопительную емкость (8) объемом 1400 см³ для сбора продуктов реакций и непрореагировавшего CH_3I . Накопительная емкость перед экспериментом вакуумировали с помощью форвакуумного насоса.

После подсоединения накопительной емкости сорбент нагревали до необходимой температуры. Помещали реакционную камеру в водянную баню с температурой 343–353 К. После достижения требуемой температуры сорбента открывали краны А, В и Б. В результате открытия кранов газовый поток, содержащий CH_3I , проходил через реактор с исследуемым сорбентом в накопительную емкость. Скорость газового потока регулировали краном А и поддерживали на уровне 0.2–0.3 л/мин. Через некоторое время скорость газового потока постепенно снижалась. При достижении в системе атмосферного давления опыт прекращали. Закрывали краны А и Б, отсоединяли накопительную емкость и убирали водянную баню из-под реакционной камеры. Зная общее время эксперимента и объем всей системы, рассчитывали среднюю скорость газового потока. Она находилась в диапазоне 0.15–0.2 л/мин.

Проводили отбор газовой фазы из накопительной емкости в кюветы для измерения ИК спектров. Спектрометрические газовые кюветы с окнами из КВг имели объем 125 см³ и длину оптического пути 100 мм. Помимо отбора проб из накопительной емкости также отбирали пробы 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. ИК спектры измеряли на спектрометре «Specord M 80». Перед измерением

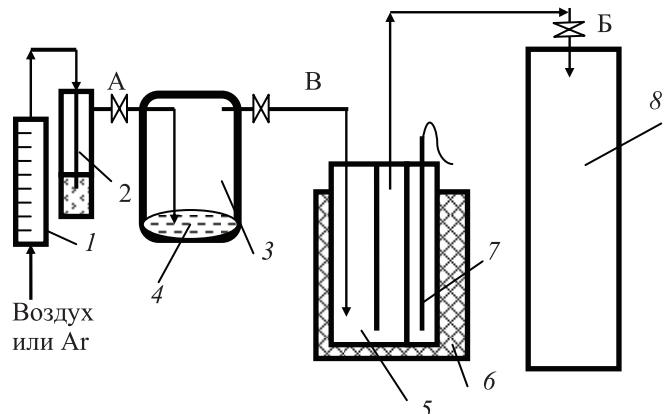
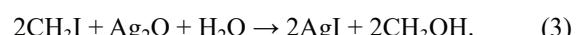
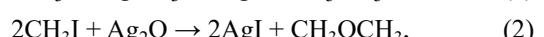


Рис. 1. Принципиальная схема установки, предназначенной для изучения состава газовой фазы, образующейся в процессе взаимодействия с сорбентами газообразного CH_3I в потоке Ar или воздуха 1 – ротаметр, 2 – гидрозатвор с глицерином, 3 – реакционная камера, 4 – жидкий CH_3I , 5 – реактор, 6 – печь шахтного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

ИК спектров давление в газовых кюветах доводили до атмосферного с помощью газообразного азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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



При этом считается, что основным продуктом взаимодействия CH_3I с неорганическими сорбентами, содержащими AgNO_3 , является метилнитрат CH_3NO_3 , образование которого описывается реакцией (1) [9, 10].

Кроме того, практически все сорбенты, за исключением $\text{SiO}_2\text{--7AgAз}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--7AgAз}$, содержат нанометровые частицы Ag^0 . Данные частицы могут способствовать протеканию следующей реакции:



В результате реакции образуются радикальные частицы CH_3^\cdot . Данные частицы могут вступать во взаимодействие с органическими продуктами реакций (1)–(3) с образованием более сложных соедине-

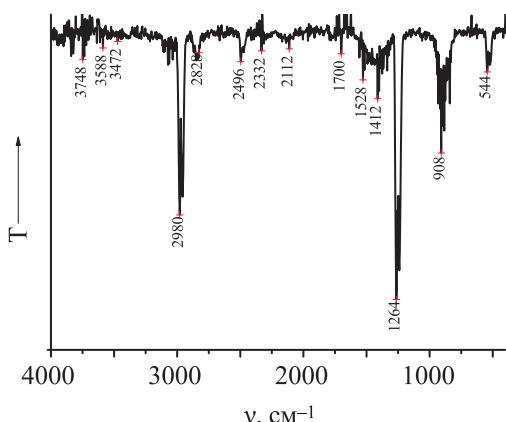


Рис. 2. ИК спектр газообразного CH_3I [14–16].

ний. Например, взаимодействие CH_3 с CH_3NO_3 или CH_3OH может привести к образованию этилнитрата $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ или этанола. 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 или $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, содержащими соединения Ag, в газовой фазе могут присутствовать метилнитрат CH_3NO_3 , этилнитрат $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$, нитрометан CH_3NO_2 , метанол, этанол, диметиловый эфир CH_3OCH_3 , 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 Γ' могут вступать в реакции либо между собой с образованием I_2 , либо с соединениями Ag с образованием AgI . Действительно, в

ряде экспериментов с $\text{SiO}_2\text{-7AgГГ}$, $\text{SiO}_2\text{-3.5AgГГ-3.5AgAз}$, $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7AgГГ}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3.5AgГГ-3.5AgAз}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2Ag8Ni-NH}_3$ в газовой фазе присутствовали пары I_2 . В таких экспериментах в накопительной емкости визуально наблюдали фиолетовое окрашивание газовой фазы.

Следует отметить, что пары I_2 также наблюдались при взаимодействии CH_3I с $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, не содержащим соединения Ag и нагретым до 423 К. Аналогичного эффекта с SiO_2 не наблюдалось.

Таким образом, в результате взаимодействия CH_3I с сорбентами на основе SiO_2 или $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, содержащими соединения Ag и Ni, а также чистым $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, не содержащим соединений Ag и Ni, в газовой фазе могут быть идентифицированы различные органические и неорганические соединения.

На рис. 2 приведен ИК спектр газообразного CH_3I [14–16]. В спектре присутствуют две интенсивные полосы при 2980 и 1264 cm^{-1} .

На рис. 3 и 4 приведены ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере Ar или воздуха после взаимодействия газообразного CH_3I с гранулированными SiO_2 и $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, а также Ag-содержащими сорбентами на их основе. Температура сорбентов SiO_2 и $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ составляла 423 К.

Анализ ИК спектров, приведенных на рис. 3, показал, что при пропускании газового 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, а, б, спектры 1а и 1б). никаких дополнительных газообразных продуктов не образуется.

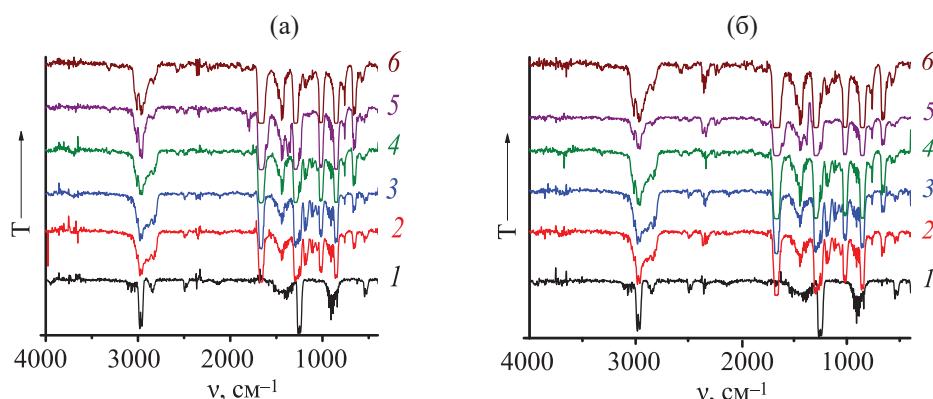


Рис. 3. ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере Ar (а) или воздуха (б) после взаимодействия газообразного CH_3I с сорбентами на основе SiO_2 . 1 – SiO_2 , 2 – $\text{SiO}_2\text{-7AgГГ}$, 3 – $\text{SiO}_2\text{-7AgAmk}$, 4 – $\text{SiO}_2\text{-3.5AgГГ-3.5AgAз}$, 5 – $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$,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

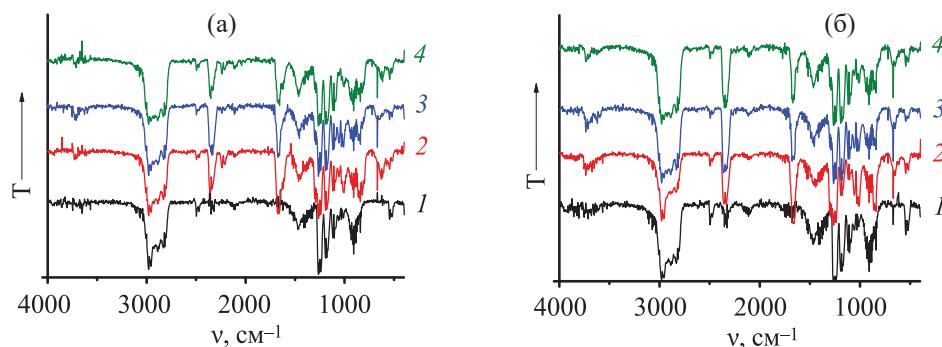


Рис. 4. ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере Ar (а) или воздуха (б) после взаимодействия газообразного CH_3I с гранулированными Ag-содержащими сорбентами на основе $\text{g-Al}_2\text{O}_3$. 1 – Al_2O_3 , 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{AgAз}$, 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{AgГГ}$, 4 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3.5\text{AgГГ-}3.5\text{AgAз}$.

В то же время в отличие от SiO_2 , не содержащего соединения Ag, при пропускании газового потока, содержащего CH_3I , через слой гранулированного $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, не содержащего Ag и нагреветого до ~ 423 К, в газовой фазе регистрируются полосы пропускания не только CH_3I , но и других соединений. При этом полосы пропускания в диапазоне 3040–2750 и 1220–900 cm^{-1} также присутствуют в ИК спектрах, зарегистрированных в опытах с Ag-содержащими сорбентами на основе $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4).

Учитывая возможность терморазложения CH_3I при пропускании газового потока через слой нагреветого $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, не содержащего соединения Ag, нельзя исключать участия продуктов терморазложения CH_3I в процессах образования различных газообразных соединений также и при взаимодействии CH_3I с Ag-содержащими сорбентами на основе $\text{g-Al}_2\text{O}_3$.

Пропускание газового потока, содержащего CH_3I , через слой сорбентов на основе SiO_2 или $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, содержащих соединения Ag, приводит к образованию газообразных продуктов, полосы пропускания которых отчетливо видны на ИК спектрах (рис. 3, а, б, спектры 2–6; рис. 4, а, б, спектры 2–4). При этом из рис. 3 и 4 видно, что как в Ar, так и в воздухе ИК-спектры во всех случаях содержат практически одинаковый набор полос пропускания, включая полосы CH_3I .

Близость ИК спектров газовой фазы для всех Ag-содержащих сорбентов на определенной матрице указывает на то, что во всех случаях в опытах с определенной матрицей образуются газообразные продукты, содержащие близкие функциональные группы.

Для идентификации в газовой фазе возможных продуктов взаимодействия CH_3I с Ag-содержащими сорбентами на основе SiO_2 или $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ было проведено сравнение полученных ИК спектров с ИК спектрами химических соединений, которые могут образовываться в процессе взаимодействия [14, 15]. Перед проведением сравнения в экспериментальных спектрах были исключены полосы, принадлежащие CH_3I (рис. 5, 6).

Необходимо отметить, что ИК спектры газовой фазы, полученные после взаимодействия CH_3I с гранулированными Ag-содержащими сорбентами на основе $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, практически совпадают со спектрами, полученными для газовой фазы, образовавшейся после взаимодействия CH_3I с гранулированными Ag-содержащими сорбентами на основе SiO_2 . Единственное различие в ИК спектрах заключается в интенсивности полос пропускания.

ИК спектры газовой фазы для Ag-содержащих сорбентов на основе SiO_2 или $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ помимо полос поглощения в диапазоне 3060–2750 и 1220–900 cm^{-1} также содержат полосы в областях 2390–2290, 1720–1560, 1520–1390, 1340–1260, 890–780 и 740–530 cm^{-1} (рис. 5, 6).

На рис. 7 приведены ИК спектры $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ [14], CH_3NO_3 [9] и газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия газообразного CH_3I с сорбентами $\text{SiO}_2\text{-}2\text{Ag8Ni-NH}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7\text{AgГГ}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Ag8Ni-NH}_3$. Как видно из рис. 7, ИК спектр газовой фазы, образующейся после взаимодействия газообразного CH_3I с сорбентами $\text{SiO}_2\text{-}2\text{Ag8Ni-NH}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Ag8Ni-NH}_3$, содержит основное количество полос поглощения $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ и CH_3NO_3 , за исключением области 2300–2350 cm^{-1} .

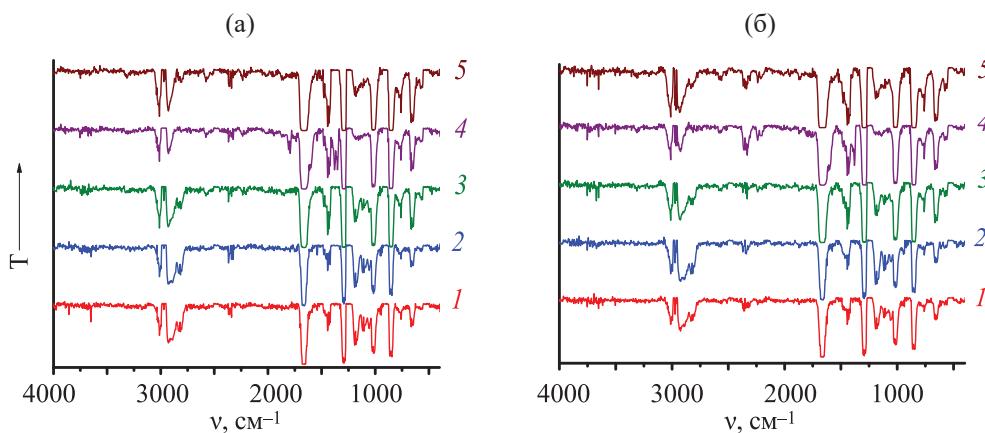


Рис. 5. ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере Ar (а) или воздуха (б) после взаимодействия газообразного CH_3I с Ag-содержащими сорбентами на основе SiO_2 . (после вычитания полос пропускания CH_3I). 1 – $\text{SiO}_2\text{--}7\text{AgГГ}$, 2 – $\text{SiO}_2\text{--}7\text{AgАмк}$, 3 – $\text{SiO}_2\text{--}3.5\text{AgГГ}\text{--}3.5\text{AgAз}$,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

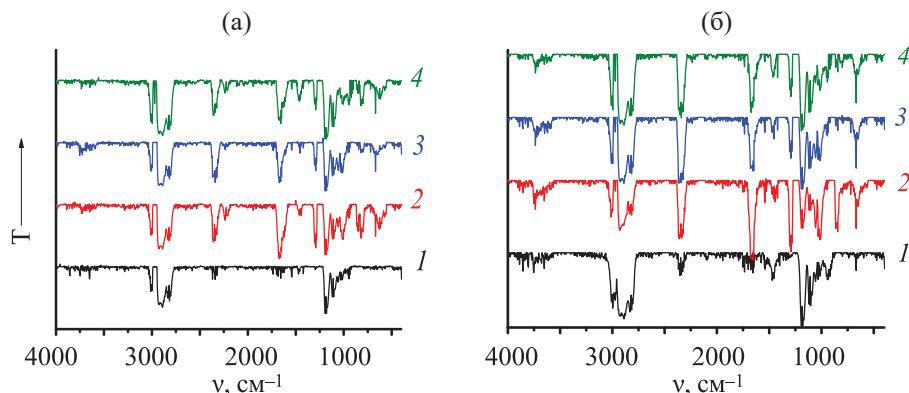


Рис. 6. ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере Ar (а) или воздуха (б) после взаимодействия газообразного CH_3I с гранулированными сорбентами на основе $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, как содержащими Ag, так и без него (после вычитания полос пропускания CH_3I). 1 – Al_2O_3 , 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}7\text{AgAз}$, 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}7\text{AgГГ}$, 4 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}3.5\text{AgГГ}\text{--}3.5\text{AgAз}$.

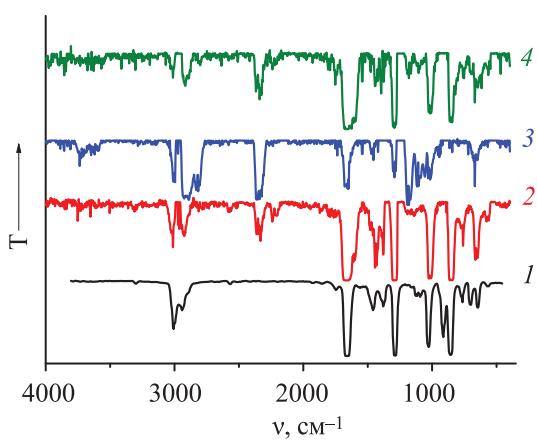


Рис. 7. ИК спектры $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ (1) [14] и газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия газообразного CH_3I с сорбентами $\text{SiO}_2\text{--}2\text{Ag8Ni-NH}_3$ (2), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}7\text{AgГГ}$ (3) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2\text{Ag8Ni-NH}_3$ (4).

В ИК спектре газовой фазы, образованной после взаимодействия CH_3I с сорбентами $\text{SiO}_2\text{--}2\text{Ag8Ni-NH}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2\text{Ag8Ni-NH}_3$, а также $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}7\text{AgГГ}$, также присутствуют полосы в диапазоне 2300–2350 cm^{-1} . Не исключено, что наличие данных полос может быть связано с частичным попаданием CO_2 из воздуха в кюветы для измерения ИК спектров. Однако следует отметить, что интенсивность пиков в данной области для сорбентов на основе SiO_2 и $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ различна. Для сорбентов на $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются более интенсивные пики по сравнению с аналогичными данными для сорбентов на основе SiO_2 . Присутствие интенсивных пиков для сорбентов на основе $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ позволяет предположить, что образование CO_2 в системе может быть связано с термическим разложением продуктов взаимодействия CH_3I с Ag-содержащими сорбентами.

Таблица 2. Основные полосы пропускания (см⁻¹) в экспериментальном ИК спектре газовой фазы, образующейся в результате взаимодействия CH₃I с Al₂O₃-7AgГГ, (получен в данной работе) и ИКспектрах предполагаемых органических соединений

Экспериментальный спектр	CH ₃ NO ₃ [17]	CH ₃ NO ₃ [18]	CH ₃ NO ₂ [14]	CH ₃ CH ₂ NO ₃ [15]	CH ₃ OCH ₃ [15]	CH ₃ OH [15]	C ₂ H ₅ OH [15]
3888, 3856, 3831, 3809, 3736						3695, 3674*	
—						3655	3663*
3648							
3620, 3604, 3596, 3588							
—							
3007							
2996							
2980*							
2959*							
2948							
2924*							
—							
2888*							
—							
2832							
2823*, 2804							
—							
—							
—							
2360*, 2356, 2341, 2332, 2324							
—							
1752							
1736, 1720							
1678*							
1656*							
1647, 1638, 1624							
—							
—							
1540							
—							
1473							
1464*							
1456							
1444							
1432							
1420							
—							
—							
1300*							
1292*							
1284							
1192*							
1180*							
1171*							
1117*							
1104*							
1089							
—							
1056*							
1032*							
1016*							
952, 944	1008*	1018					
				1087*			
					1094	1091	
							1054*
							1036*
							1014

Таблица 2 (продолжение)

Экспериментальный спектр	CH_3NO_3 [17]	CH_3NO_3 [18]	CH_3NO_2 [14]	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ [15]	CH_3OCH_3 [15]	CH_3OH [15]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [15]
937				932*		930*	
—				918	914*		
907*				906			
—							893*, 883, 874
864*				853	856*		
844*		844*			764*		
—							
720				720	702*		
693							
683							
676				672*			676
668*				662*			
656							
650		644*		655	647*	645*	
—					607	569	
568		568					
549, 520, 472, 432, 424							

* Отмечены пики с поглощением более 40%.

Подтверждением данного предположения служит близость ИК спектров газовой фазы, образованной в Ar или воздухе после взаимодействия CH_3I с сорбентами SiO_2 -2Ag8Ni-NH₃ и Al_2O_3 -7AgГГ (рис. 5, 6). Присутствие полос поглощения в области 2300–2350 cm^{-1} , характерных для CO_2 [14–16], в ИК спектрах газовой фазы, образующейся как в Ar, так и в воздухе после взаимодействия CH_3I с исследованными сорбентами, позволяет сделать вывод о том, что в условиях эксперимента происходит разложение органических соединений с образованием CO_2 .

Как отмечалось выше, для Ag-содержащих сорбентов на основе $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, за исключением Al_2O_3 -2Ag8Ni-NH₃, после взаимодействия с CH_3I в газовой фазе помимо CH_3NO_3 и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ присутствуют другие органические соединения.

На рис. 8 представлены ИК спектры CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OCH_3 , CH_3NO_2 , CH_3NO_3 и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$, а также для сравнения ИК-спектр газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия CH_3I с Al_2O_3 -7AgГГ. Как видно из рис. 8, спектр газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия CH_3I с Al_2O_3 -7AgГГ (спектр 5), достаточно сложен и включает полосы пропускания, характерные для CH_3NO_3 , CH_3OCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$, CO_2 , CH_3OH и CH_3NO_2 [14–16].

Для сравнения в табл. 2 приведены основные полосы поглощения с интенсивностью более 5% в экспериментальном ИК спектре газовой фазы, образующейся в результате взаимодействия CH_3I с Al_2O_3 -7AgГГ (получен в данной работе), и спектрах предполагаемых газообразных органических соединений. Жирным шрифтом выделены полосы соединений, наблюдаваемые в экспериментальном ИК спектре. Следует отметить, что не все интенсивные полосы, характерные для индивидуальных соединений, присутствуют в экспериментальном ИК спектре. Так, для $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ из 12 полос пропускания с интенсивностью более 40% [15] в эксперименталь-

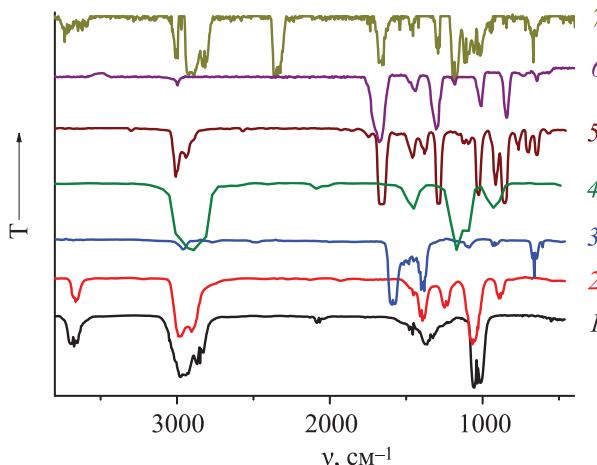


Рис. 8. ИК спектры CH_3OH (1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2), CH_3NO_2 (3), CH_3OCH_3 (4), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ (5) и CH_3NO_3 (6) [9, 14–16] и газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия CH_3I с Al_2O_3 -7AgГГ (7).

ном спектре присутствует 9 полос, для CH_3OH из 5 полос – 3 [15], для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ из 7 полос – 2 [15] и для CH_3NO_2 из 9 полос – 6 [14]. Для CH_3NO_3 и CH_3OCH_3 в экспериментальном спектре присутствует все полосы поглощения с интенсивностью более 40% [15, 17, 18].

Сравнение экспериментальных ИК спектров со спектрами предполагаемых органических соединений, приведенными в работах [9, 14, 15], показало, что газовая фаза, образованная в результате взаимодействия CH_3I с Ag-содержащими сорбентами на основе SiO_2 и $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, содержит сложную смесь газообразных продуктов, таких как метилнитрат CH_3NO_3 , этилнитрат $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$, диметиловый эфир CH_3OCH_3 , CH_3OH и, возможно, CH_3NO_2 [9, 14, 15]. Отсутствие большого количества интенсивных полос $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в экспериментальном ИК спектре позволяет сделать вывод об его отсутствии в продуктах взаимодействия CH_3I с Ag-содержащими сорбентами. Таким образом, можно утверждать, что основными газообразными продуктами взаимодействия CH_3I с Ag-содержащими сорбентами на основе SiO_2 и $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ являются CH_3NO_3 , CH_3OCH_3 и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ [9, 14]. Анализ относительного содержания продуктов взаимодействия CH_3I с Ag-содержащими сорбентами в газовой фазе может составить цель отдельного исследования.

Поскольку сорбенты, предназначенные для локализации CH_3I , должны сохранять свою эффективность в широком интервале температур, нами на примере $\text{SiO}_2\text{-}2\text{Ag8Ni-NH}_3$ был исследован состав газовой фазы, которая образуется в атмосфере воздуха при взаимодействии CH_3I с исследуемыми сорбентами в интервале температур 293–423 К.

На рис. 9 приведены ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия газообразного CH_3I с $\text{SiO}_2\text{-}2\text{Ag8Ni-NH}_3$, в зависимости от температуры сорбента. Перед анализом спектров было произведено вычитание полос пропускания CH_3I . Как видно из рис. 9, ИК спектры, полученные в экспериментах с $\text{SiO}_2\text{-}2\text{Ag8Ni-NH}_3$, имеющего температуру в диапазоне 343–423 К, близки между собой, хотя и наблюдаются некоторые различия. Так с увеличением температуры $\text{SiO}_2\text{-}2\text{Ag8Ni-NH}_3$ до 423 К в ИК спектрах появляются новые полосы в области 2300 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к CO_2 [16].

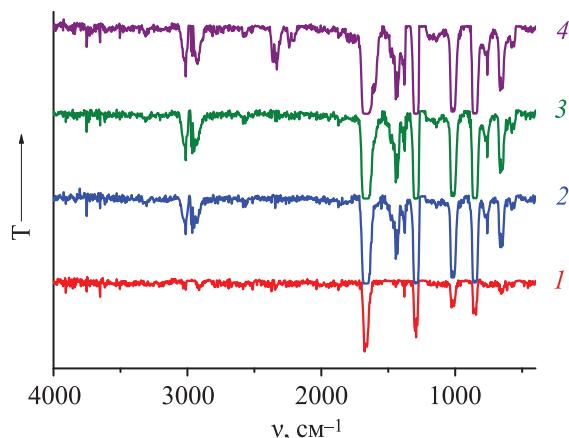


Рис. 9. ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха при взаимодействии CH_3I с $\text{SiO}_2\text{-}2\text{Ag8Ni-NH}_3$, в зависимости от температуры сорбента (после вычитания полос пропускания CH_3I). 1 – 293 К, 2 – 343 К, 3 – 383 К, 4 – 423 К.

Важно отметить, что в экспериментах с сорбентом, имеющим комнатную температуру (293 К), в ИК спектрах газовой фазы также присутствуют полосы новых газообразных соединений. Таким образом, независимо от температуры сорбента на основе SiO_2 , содержащего соединения Ag, основным продуктом его взаимодействия с CH_3I является не только CH_3NO_3 , но и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$. Кроме того, в газовой фазе могут присутствовать CO_2 и пары молекулярного I_2 . В случае сорбентов на основе $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ помимо CH_3NO_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ и CO_2 в газовой фазе также могут присутствовать CH_3OH и CH_3OCH_3 .

Поскольку CH_3OCH_3 , CH_3OH , CH_3NO_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ и CO_2 могут содержать ^{14}C , то необходима их локализация. Для локализации CO_2 и CH_3OH можно использовать сорбционные методы, причем в качестве поглотителей можно применять как твердые сорбенты, так и жидкие среды.

Для локализации CH_3NO_3 и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ можно использовать барботеры с различными водными растворами. Известно, что гидролиз CH_3NO_3 протекает с образованием CH_3OH и HNO_3 [19]. Можно предположить по аналогии, что гидролиз $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ будет приводить к образованию $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и HNO_3 . Образование спиртов при гидролизе CH_3NO_3 и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ позволит локализовать ^{14}C в растворе.

В заключение следует отметить, что системы очистки газовой фазы при переработке ОЯТ должны включать различные сорбционные модули, предназначенные для локализации как летучих соединений

радиоиода, так и продуктов взаимодействия CH_3I с Ag-содержащими сорбентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iodine Pathways and Off-Gas Stream Characteristics for Aqueous Reprocessing Plants—A Literature Survey and Assessment: Report INL/EXT-13-30119. 2013. 39 p.
2. Agrawal S.K., Chauhan A., Mishra A. // Nucl. Eng. Des. 2006. Vol. 236. P. 812.
3. Behaviour of Iodine Project: Report NEA/CSNI. 2011, N R11. 51 p.
4. Кулюхин С.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 10. С. 960.
5. State of the Art Report on Iodine Chemistry: Report NEA/CSNI. 2007, N R1. 60 p.
6. 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, N R9. P. 43–75.
7. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 4. С. 353.
8. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 227.
9. Sakurai T., Takahashi A. // J. Nucl. Sci. Technol. 1988. Vol. 25, N 9. P. 753.
10. Гаспарян М.Д. Локализация летучих радионуклидов на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах в процессах обращения с РАО и ОЯТ: Автореф. дис. ... д.т.н. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2016. 33 с.
11. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А. и др. Патент RU 2479347. Зарег. 20.04.2013. Приоритет от 19.03.2012.
12. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Румер И.А. Патент RU 2346347.
13. Кулюхин С.А., Михеев Н.Б., Каменская А.Н. и др. Патент RU 2346346.
14. База данных ИК спектров SDBSWeb. <https://sdbs.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology). Дата посещения: 05.10.2019.
15. База данных NIST Standard Reference Database Number 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Дата посещения: 05.10.2019.
16. База данных ИК спектров IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH. <http://www.ansyco.de>. Дата посещения: 05.10.2019 г.
17. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry / Eds H.J. Emeleus, A.G. Sharpe. New York: Academic, 1964. Vol. 6. P. 99.
18. Korolevich M.V., Sivchik V.V., Zhbankov R.G., Lastochkina V.A. // J. Appl. Spectrosc. 1986. Vol. 45, N 6. P. 1275–1280.
19. Эмануэль М.Н., Кнопре Д.Г. Курс химической кинетики (гомогенные реакции). М.: Высш. шк., 1969. С. 159.