

# Окислительный гидролиз радиоаэрозолей CsI под действием парогазовой среды при его возгонке с металлической поверхности

© С. А. Кулюхин, Н. Б. Михеев, А. Н. Каменская, И. А. Румер,  
Н. А. Коновалова, **В. Л. Новиченко**

*Институт физической химии РАН, Москва*

Получено 09.01.2003

УДК 541.38+541.182+546.36+539.163+621.039

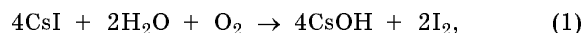
Исследовано поведение радиоаэрозолей CsI при их испарении в газовую фазу с платиновой подложки в среде аргона, воздуха и паровоздушной смеси. Установлено, что в процессе испарения в течение 10–12 мин в интервале температур 900–1570 К происходит окислительный гидролиз радиоаэрозолей CsI под действием кислорода воздуха и паров воды, в результате чего образуются аэрозоли CsOH и молекулярный иод. На основании изменения отношения количеств цезия и иода в различных фракциях показано, что в атмосфере аргона степень превращения CsI минимальна и объясняется присутствием следов кислорода и воды в системе. Окислительный гидролиз CsI значительно возрастает с увеличением содержания паров воды в парогазовом потоке. На степень окислительного гидролиза в газовом потоке помимо содержания паров воды и кислорода оказывает влияние исходное мольное отношение количеств CsI и кислорода.

В последнее время проблема извлечения и локализации летучих радионуклидов и радиоаэрозолей из газовой фазы приобрела особую важность в связи с авариями различной степени тяжести, периодически возникающими на предприятиях атомной промышленности. Одними из биологически наиболее опасных летучих соединений продуктов деления ядерного топлива, попадающих в окружающую среду при авариях на АЭС, являются радиоаэрозоли CsI. В связи с этим исследованиями поведения радиоаэрозолей CsI в парогазовой среде в настоящее время уделяется большое внимание [1–4]. Ранее нами было установлено, что при испарении CsI с платиновой поверхности в атмосферу аргона происходит образование аэрозолей с широким диапазоном размеров частиц (от сотен микрометров до 5–10 нанометров) [5, 6]. При этом показано, что в этих условиях аэрозоли сохраняют структуру CsI [7].

Однако присутствие кислорода и паров воды в газовой фазе может привести к заметной конверсии CsI. Так, в работе [3] отмечено, что при испарении CsI с поверхности кварца при 630–660 и 1200–1250°C в сухой воздух часть CsI реагирует с кислородом, что приводит к образованию I<sub>2</sub> и IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. При этом степень конверсии 100 мг CsI была незначительной и составляла около 10%. Авторы работы [8], исследовавшие возгонку CsI с поверхности кварца при температуре 1000–1200°C в ограниченный объем воздуха (~3.7 см<sup>3</sup>), содержащий ~0.15 см<sup>3</sup> кислорода, приводят величину конверсии, равную ~3%. Однако они считают, что увеличение количества кислорода в газовой фазе может заметно повысить степень конверсии CsI.

При одновременном присутствии в газовой фазе

больших количеств паров воды и кислорода при повышенной температуре возможна реакция окислительного гидролиза

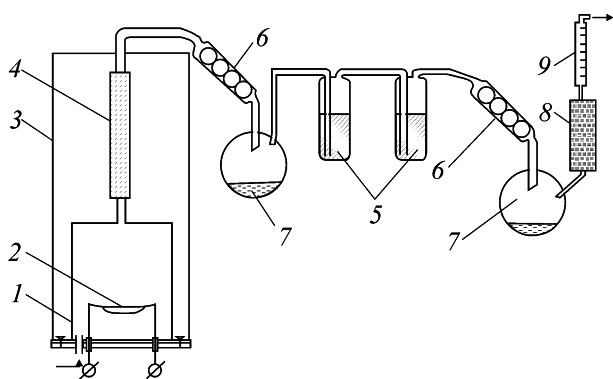


при которой может быть достигнуто практически полное окисление CsI, что приведет к многократному увеличению концентрации молекулярного иода.

Поскольку в настоящее время экспериментальные данные о поведении CsI в таких системах крайне ограничены, исследование процессов превращения радиоаэрозолей CsI под действием паровоздушной среды является весьма актуальной задачей. Целью данной работы было изучение окислительного гидролиза радиоаэрозолей CsI, образующихся в парогазовой среде при испарении иодида цезия с металлической поверхности в интервале температур 900–1570 К.

## Экспериментальная часть

В работе были использованы радионуклиды <sup>137</sup>Cs и <sup>131</sup>I без носителей, поставляемые ОАО «Изотоп» соответственно в виде азотнокислого раствора и раствора Na<sup>131</sup>I без носителя. Измерение радиоактивности нуклидов осуществляли методом γ-спектрометрии с помощью Ge-Li детекторов на многоканальном анализаторе фирмы Nokia. CsI, используемый в макроколичествах, был марки х.ч. Войлок из нержавеющей стали марки Bekipor WB с толщиной волокон 12 мкм и плотностью около 50 мг/см<sup>3</sup> поставлялся фирмой Bekaert Fibre Technologies (Бельгия) [9].



Установка для изучения окислительного гидролиза радиоаэрозолей CsI. 1 – реакционная камера, 2 – платиновый нагреватель, 3 – камера обогрева, 4 – колонка с металлическим войлоком, 5 – барботеры с раствором 0.05 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 6 – холодильник, 7 – сборник конденсата, 8 – комбинированный фильтр, 9 – ротаметр.

Для исследования процессов окислительного гидролиза радиоаэрозолей CsI использовали установку, схема которой приведена на рисунке. Установка состояла из реакционной камеры объемом  $450 \text{ см}^3$  и колонки диаметром 2.5 см и высотой 25.0 см, изготовленных из нержавеющей стали. Реакционную камеру и колонку герметично соединяли друг с другом и помещали в камеру обогрева, в которой во время эксперимента создавали необходимую температуру. Колонку заполняли войлоком массой около 20.0 г, толщина слоя которого была около 25.0 см. За колонкой следовала система локализации проскока аэрозолей и продуктов процесса окислительного гидролиза, которая состояла из конденсаторов, двух барботеров с раствором 0.05 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и комбинированного фильтра (фильтр Петрянова и бумажный фильтр с белой лентой). На выходе установки находились ротаметр и форвакуумный насос.

Предварительные эксперименты по выбору материала нагревателя для возгонки CsI показали, что нержавеющая сталь и никель подвергаются значительной коррозии при взаимодействии с CsI уже при температуре около 973 К. Это могло исказить результаты процесса окислительного гидролиза, поэтому в качестве нагревателя в данной работе использовали платину.

Эксперимент проводили следующим образом. Предварительно раствор, содержащий 1 мг CsI,  $\sim 5 \text{ мкКи } ^{137}\text{Cs}$  и  $\sim 50 \text{ мкКи } ^{131}\text{I}$ , упаривали досуха при температуре 50–70°C на нагревателе, представляющем собой лодочку, изготовленную из платиновой фольги толщиной 0.1 мм, размерами  $6 \times 36 \text{ мм}$ . При необходимости на лодочку насыпали дополнительно 100 мг CsI. После этого нагреватель помещали в реакционную камеру. Камеру герметизировали и присоединяли к ней ко-

лонку и систему локализации проскока радиоаэрозолей. Реакционная камера и колонка при пропускании через них потока аргона или паровоздушной смеси либо имели комнатную температуру, либо их нагревали до необходимой температуры с помощью высокопроизводительного термофена марки НАВЕ-2000 фирмы Atlas Copco Electric Tools (Германия). Эвакуацию парогазовой смеси из системы осуществляли с помощью форвакуумного насоса. После того как колонка и реакционная камера были выдержаны в токе исследуемой парогазовой смеси при необходимой температуре около 15 мин, начинали процесс испарения CsI с платинового нагревателя. Сначала температуру нагревателя постепенно в течение 2 мин поднимали до 473 К для удаления адсорбированной влаги с целью предотвращения разбрызгивания расплава, а затем постепенно в течение 2 мин повышали до 923 К для получения однородного расплава  $^{137}\text{Cs}^{131}\text{I}$  (температура плавления CsI 905 К). Предварительно было установлено, что такая методика обеспечивала полное достижение изотопного обмена в иодиде цезия. При этом уже при 900 К визуально наблюдали появление паров CsI. Для дальнейшей возгонки аэрозолей CsI температуру повышали до 1470–1570 К (температура кипения CsI 1553 К). Процесс возгонки, за которым наблюдали с помощью пирометра через специальное кварцевое окошко в стенке реакционной камеры, продолжался 10 мин. По окончании возгонки CsI парогазовую смесь пропускали еще 30 мин, не изменяя температуры в камере обогрева. Затем реакционную камеру и колонку охлаждали до комнатной температуры и проводили демонтаж установки.

После демонтажа все внутренние части установки обмывали водой, объединяли фракции колонки и системы локализации проскока и по количеству радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{131}\text{I}$  определяли содержание цезия и иода в камере и объединенной фракции. Отсюда рассчитывали массовое отношение Cs/I, которое для кристаллического CsI составляет величину, равную 1.04. При этом отклонение от теоретической величины в сторону увеличения указывало на обогащение фракции цезием, а в сторону уменьшения – на увеличение в данной фракции количества иода. Таким образом, по изменению массового отношения Cs/I можно было оценить степень протекания окислительного гидролиза в исследуемой системе.

### Результаты и обсуждение

Чтобы выяснить влияние воды и кислорода на превращение CsI, были выполнены эксперименты по поведению радиоаэрозолей в среде аргона, воздуха и паровоздушной смеси при концентрации в ней паров воды до 93 об%. В табл. 1 пред-

**Таблица 1.** Зависимость распределения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{131}\text{I}$  от состава газовой фазы при возгонке 1 мг CsI с платинового нагревателя для различных фракций\* в процессе окислительного гидролиза (исходная температура камеры 403–423 К)

Номер фракции	Содержание, %		Массовое отношение Cs/I
	$^{137}\text{Cs}$	$^{131}\text{I}$	
Аргон			
1	30.71	30.15	1.02
2	69.29	69.85	0.99
Воздух (3–4 об% $\text{H}_2\text{O}$ )			
1	32.76	29.65	1.10
2	67.24	70.35	0.95
Паровоздушная смесь (93 об% $\text{H}_2\text{O}$ )			
1	50.56	38.97	1.30
2	49.44	61.03	0.81

\* Фракция 1 – реакционная камера; фракция 2 – объединенная (колонка, конденсаторы, барботеры, фильтр); то же в табл. 2–4.

**Таблица 2.** Зависимость распределения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{131}\text{I}$  от температуры реакционной камеры при возгонке 1 мг CsI в воздухе с платинового нагревателя для различных фракций в процессе окислительного гидролиза

Номер фракции	Содержание, %		Массовое отношение Cs/I
	$^{137}\text{Cs}$	$^{131}\text{I}$	
Исходная температура камеры 293 К			
1	42.98	32.91	1.31
2	57.02	67.09	0.85
Исходная температура камеры 403–423 К			
1	32.76	29.65	1.10
2	67.24	70.35	0.95

ставлены результаты опытов, в которых температура реакционной камеры (далее просто камера) была около 403–423 К. Из таблицы видно, что при испарении 1 мг CsI в токе аргона около 30% радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{131}\text{I}$  локализируются в камере, оставаясь частично на нагревателе, стенках и дне камеры. Около 70% радионуклидов задерживаются на колонке и в системе локализации проскока продуктов окислительного гидролиза. При этом массовое отношение Cs/I в камере оказалось близким к 1.04. Эти данные свидетельствуют о том, что в среде аргона степень окислительного гидролиза весьма незначительна и связана, по-видимому, с присутствием в системе примесей воды и кислорода. Величина отношения Cs/I в объединенной фракции несколько меньше 1, что указывает на преобладание в них иода, образующегося в результате окисления иодид-иона до  $\text{I}_2$ .

В среде воздуха массовое отношение Cs/I в ка-

мере уже заметно отличается от теоретической величины для соединения CsI. Это указывает на некоторое возрастание количества цезия в камере, что свидетельствует о большей конверсии CsI в среде воздуха. Увеличение количества цезия в камере по сравнению с экспериментом, проведенным в аргоне, связано с образованием гидрофильных аэрозолей CsOH [10]. Таким образом, из экспериментов в среде Ar и воздуха можно сделать вывод о том, что в процессе испарения CsI в среде воздуха в отличие от среды Ar помимо образования аэрозолей CsI наблюдается образование значительных количеств аэрозолей CsOH и  $\text{I}_2$ .

В паровоздушном потоке с содержанием паров воды ~93 об% количество цезия в камере возрастает до ~50%, тогда как количество иода составляет только ~39%. При этом массовое отношение Cs/I становится равным 1.30. Увеличение отношения Cs/I на ~25% по сравнению с теоретической величиной связано с повышением степени окислительного гидролиза CsI из-за присутствия большого количества паров воды, приводящих к образованию аэрозолей CsOH. В силу более высокой гидрофильности аэрозоли CsOH быстро гидратируются молекулами воды и осаждаются уже в камере до попадания на колонку. В то же время в объединенной фракции отношение Cs/I уменьшилось по сравнению с теоретической величиной на ~23%. По количеству  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{131}\text{I}$  в объединенной фракции можно сделать вывод о том, что при возгонке CsI в паровоздушной смеси, содержащей до 93 об% паров воды, образуется относительно большее количество молекулярного иода по сравнению с экспериментами в чистом воздухе. При этом массовое отношение Cs/I составляет величину 0.81. Такое поведение цезия и иода связано с различным содержанием кислорода в этих экспериментах. Так, в паровоздушной фазе относительное содержание кислорода по сравнению с воздухом меньше почти в 10 раз (~1.5 и 20 об% соответственно).

Представляло интерес выяснить влияние температуры в реакционной камере на поведение образующихся при возгонке аэрозолей CsI. С этой целью был проведен эксперимент в среде воздуха при комнатной температуре камеры, т.е. без предварительного ее нагрева термофеном. Следует отметить, что в процессе испарения CsI с разогретой платиновой лодочки температура в камере не превышала 373 К. При этом температура нижней части колонки, непосредственно контактирующей с реакционной камерой, не превышала 313 К. Как видно из табл. 2, в этих условиях количество цезия в камере увеличилось на ~10%, а иода на ~3% по сравнению с экспериментом, выполненным при температуре камеры, равной 423 К. При

**Таблица 3.** Зависимость распределения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{131}\text{I}$  от содержания паров воды в газовом потоке  $C$  для различных фракций при возгонке 100 мг CsI с платинового нагревателя в процессе окислительного гидролиза (исходная температура камеры 393–403 К)

Среда	$C$ , об%	Номер фракции	Содержание, %		Массовое отношение Cs/I
			$^{137}\text{Cs}$	$^{131}\text{I}$	
Воздух	3–4	1	47.89	44.62	1.07
		2	52.11	55.38	0.94
«	32.7	1	46.03	47.27	0.97
		2	53.97	52.73	1.02
«	50.5	1	40.55	42.68	0.95
		2	59.45	57.32	1.04
Аргон	52.3	1	35.44	32.55	1.09
		2	64.56	67.45	0.96

**Таблица 4.** Зависимость распределения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{131}\text{I}$  от исходного мольного отношения CsI и кислорода в воздушном потоке в процессе окислительного гидролиза при возгонке CsI с платинового нагревателя для различных фракций (исходная температура камеры 293 К)

Номер фракции	Содержание, %		Массовое отношение Cs/I
	$^{137}\text{Cs}$	$^{131}\text{I}$	
CsI : O <sub>2</sub> = 1 : 1100 (1 мг CsI)			
1	42.98	32.91	1.31
2	57.02	67.09	0.85
CsI : O <sub>2</sub> = 1 : 11 (100 мг CsI)			
1	48.62	48.33	1.01
2	51.38	51.67	0.99

этом отношении Cs/I в камере возросло на 20%. Это подтверждает факт образования аэрозолей CsOH в среде воздуха в процессе возгонки CsI при температуре 900–1570 К. Из-за низкой температуры в камере происходит более быстрая агломерация частиц CsOH и их осаждение на внутренних частях камеры. В то же время радиоид в виде I<sub>2</sub> успевает улететь в колонку и далее в систему локализации проскока продуктов окислительного гидролиза CsI. При этом массовое отношение Cs/I в объединенной фракции снижается до 0.85.

Помимо этого было изучено поведение аэрозолей CsI при увеличении количества испаряемого CsI с 1 до 100 мг. В табл. 3 приведены данные, полученные при возгонке CsI в воздухе и аргоне при различном содержании пара в газовой фазе. Из таблицы видно, что в аргоне даже при содержании в нем 52 об% паров воды процесс окислительного гидролиза протекает незначительно. Это отражается в практически постоянной величине отношения Cs/I в камере [ $\pm(3-7)\%$  от теоретической величины] в пароаргоновой среде, содержащей 52 об% пара, и воздухе при содержании паров воды 3–4 об%. Увеличение количества

паров воды до 33–50 об% приводит к осаждению значительных количеств радиоактивного йода (Cs/I < 1) уже в камере, возможно, из-за образования HI и HIO<sub>3</sub>. При этом в объединенной фракции заметно возрастает количество цезия (Cs/I > 1), что может быть связано с образованием аэрозолей CsOH·CsI, летучесть которых выше, чем летучесть чистых аэрозолей CsOH и CsI [11].

В табл. 4 приведены результаты экспериментов, позволяющие сравнить влияние исходного отношения количеств CsI и кислорода в воздушном потоке на поведение продуктов окислительного гидролиза. Испарение CsI с платинового нагревателя проводили в условиях, когда исходная температура камеры была комнатной. Из таблицы видно, что при возгонке 1 мг CsI (мольное отношение CsI : O<sub>2</sub> = 1 : 1100) отношение Cs/I в камере и объединенной фракции значительно отличается от теоретической величины. В случае же возгонки 100 мг CsI (мольное отношение CsI : O<sub>2</sub> = 1 : 11) оно в этих фракциях практически одинаково и близко к теоретическому значению.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что при испарении CsI с поверхности платинового нагревателя в паровоздушную среду при температуре 900–1570 К в результате взаимодействия аэрозолей CsI с кислородом воздуха и парами воды происходит окислительный гидролиз CsI с образованием CsOH и I<sub>2</sub> уже в течение 10–12 мин. Данный процесс зависит не только от содержания паров воды и кислорода в газовой фазе, но и от исходного мольного отношения CsI и кислорода в реакционной камере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 00-03-32692).

#### Список литературы

- [1] Jokiniemi J. // Aerosol Sci. Technol. 1990. Vol. 12. P. 891–902.
- [2] Paquette J., Torgenson D. F., Wren J. C., Wren D. J. // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 130. P. 129–138.
- [3] Бердоносков С. С., Баронов С. Б. // Радиохимия. 1999. Т. 41, N 5. С. 434–435.
- [4] Surakka J., Raunema T. // J. Aerosol Sci. 1991. Vol. 22, Suppl. 1. P. S845–S848.
- [5] Михеев Н. Б., Мелихов И. В., Кулюхин С. А. и др. // Радиохимия. 1996. Т. 38, N 5. С. 464–470.
- [6] Михеев Н. Б., Каменская А. Н., Кулюхин С. А. и др. // Радиохимия. 1994. Т. 36, N 4. С. 346–349.
- [7] Мелихов И. В., Михеев Н. Б., Кулюхин С. А., Козловская Э. Д. // Коллоид. журн. 2001. Т. 63, N 6. С. 808–815.
- [8] Бердоносков С. С., Ситова М. А. // Радиохимия. 1997. Т. 39, N 4. С. 342–343.
- [9] Leading the World in Metal Fibre Technology for Filtration // Materials from Bekaert Fibre Technologies (Belgium).
- [10] Andre B., Ducros G., Leveque J. P. et al. // Nucl. Technol. 1996. Vol. 114, N 1. P. 23–50.
- [11] Blackburn P. E., Johnson C. E. // J. Nucl. Mater. 1988. Vol. 154, N 1. P. 74–82.