

УДК 54–138+546.36+539.15

ВЫХОД ^{137}Cs В ГАЗОВУЮ ФАЗУ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ^{137}Cs С РАСПЛАВЛЕННЫМ СВИНЦОМ

© 2024 г. В. В. Кулемин*, И. А. Румер, Ю. М. Неволин, Е. П. Красавина, С. А. Кулюхин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

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

Получена 15.04.2022, после доработки 24.05.2023, принята к публикации 31.05.2023

Исследован выход ^{137}Cs в поток Ag при взаимодействии ^{137}CsI и $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ с расплавленным свинцом при температуре ~ 852 К. Установлено, что в процессе нагрева Pb^0 с ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и $^{137}\text{CsI}-^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ в газовый поток может перейти от 2 до 8% ^{137}Cs . На основании распределения ^{137}Cs по элементам системы газоочистки сделан вывод о том, что химический и дисперсный состав соединений, содержащих ^{137}Cs , в газовой фазе достаточно неоднороден. При этом летучие соединения ^{137}Cs , образующиеся при нагреве ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и $^{137}\text{CsI}-^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ с Pb^0 в газовом потоке при ~ 852 К, могут содержать как заряженные аэрозоли, так и аэрозоли без электрического заряда.

Ключевые слова: цезий-137, свинец, летучие соединения, аэрозоли

DOI: 10.31857/S0033831124010095

В настоящее время на площадке Сибирского химического комбината планируется возвести опытно-демонстрационный комплекс в составе энергоблока с реактором БРЕСТ-ОД-300 со свинцовым теплоносителем и замыкающих ядерный цикл производств по фабрикации и переработке топлива [1, 2]. Использование высококипящего (~ 2000 К), радиационно-стойкого, слабо активизируемого свинцового теплоносителя, инертного при контакте с водой и воздухом, исключает аварии с пожарами и взрывами [3, 4]. Кроме того, сочетание свойств тяжелого свинцового теплоносителя и плотного теплопроводного смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) топлива, используемого в реакторе, создает условия для достижения полного воспроизводства делящихся нуклидов в активной зоне и стабилизации размножающих свойств реактора. В результате возможна работа реактора при малом и стабильном запасе реактивности, исключены аварии с неконтролируемым ростом мощности, разрушением топлива и выбросом радиоактивности.

В процессе работы реактора в облученном ядерном топливе (ОЯТ) накапливаются продукты деления ядерных материалов, в том числе радионуклиды Cs. Если для оксидного топлива химические формы, в которых присутствует цезий в ОЯТ, достаточно хорошо исследованы [5–7], то для СНУП топлива они малоизучены. В соответствии с данными работы [8], в облученном СНУП топливе цезий присутствует в виде Cs I. Однако с учетом большего выхода цезия по сравнению с йодом при делении тяжелых ядер (приблизительно 9:1) возможно образование и других соединений цезия. Так, в работе [9] отмечено,

что в облученном СНУП топливе цезий может присутствовать либо в элементарном состоянии, либо в виде CsI и CsTe. При локальной разгерметизации тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) соединения цезия попадают в свинцовый теплоноситель, где могут либо вступать с ним в химическое взаимодействие с образованием различных соединений, либо оставаться в нем без изменений. При периодической обработке свинцового теплоносителя окислительно-восстановительными газовыми смесями летучие радиоактивные соединения могут попадать в газовую среду. Также они могут попадать в газовую среду при нормальной эксплуатации реактора и различных аварийных ситуациях. Во избежание попадания радиоактивных продуктов деления в окружающую среду на АЭС используется система очистки газовой фазы от радиоактивных веществ.

Несмотря на то что образование CsOH практически невозможно в условиях функционирования РБН со свинцовым теплоносителем, не исключена возможность попадания микроколичеств воды в результате межконтурной течи в парогенераторе. Появление микроколичеств воды может приводить к образованию CsOH в расплавленном свинце, которая может реагировать с CO_2 с образованием карбоната цезия.

В связи с вышеизложенным цель работы состояла в изучении выхода ^{137}Cs в газовую фазу в виде летучих продуктов взаимодействия расплавленного свинца с CsI, CsOH– Cs_2CO_3 и их смесью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Йодид цезия, азотная и плавиковая кислоты, используемые в работе, были марки х.ч. В работе применяли следующую смесь гидроксида и карбоната цезия: 67% CsOH и 33% Cs_2CO_3 . Данная смесь была получена в результате выдержки плава CsOH в течение 2 лет в атмосфере воздуха. Состав смеси определяли методом Уордера [10].

Металлический свинец (гранулы), используемый в работе, имел следующий элементный состав, (%): Pb 95.0, Sb 3.9, Sn 0.6, Bi 0.5. Состав свинца был определен методом рентгеновской флуоресценции (спектрометр Horiba XGT-7200, Япония).

В работе использовали радионуклид ^{137}Cs без носителя, поставляемый ОАО «Изотоп» в виде раствора $^{137}\text{CsNO}_3$. Меченые препараты ^{137}CsI и $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ готовили путем смешивания раствора $^{137}\text{CsNO}_3$ с растворами йодида и смеси гидроксида и карбоната цезия (концентрация 70 мг/мл) с последующей кристаллизацией ^{137}CsI и $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$. Обозначения ^{137}CsI и $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ относятся не к чистым соединениям радионуклида ^{137}Cs , а к его меченым соединениям (удельная активность ^{137}Cs порядка 10^2-10^3 Бк/мг).

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Установка состояла из стеклянного реактора 1 диаметром 50 и высотой 330 мм, нижняя часть которого располагалась на глубину 130 мм внутри нагревательной печи шахтного типа 2. В нижнюю часть реактора 1 помещали алундовый тигель 3 со свинцом и соединениями цезия. Соединения ^{137}Cs помещали на дно тигля 3, а частицы свинца располагали над ними в верхней части тигля 3. В экспериментах массовое отношение воздушно-сухих соединений ^{137}Cs (CsI , $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$) или их смеси к Pb^0 изменялось в диапазоне от 1 : 10 до 1 : 30.

Для улавливания радионуклида ^{137}Cs , поступающего в газовую фазу в виде летучих продуктов взаимодействия его соединений с расплавленным свинцом при высоких температурах, установка содержала систему очистки газового потока. Данная система состояла из фильтра с тканью Петрянова 4, осадительной камеры 5, в которой осаждение аэрозольных частиц

происходило за счет резкого изменения направления их движения, барботеров с водой 6 (общее количество воды — 100 мл) и мембранного фильтра TRUMEM 7 с размером пор от 30 до 200 нм. Температуру процесса определяли с помощью термопары хромель — алюмель, расположенной непосредственно под днищем реактора 1 в точке его соприкосновения с тиглем 3.

Эксперимент проводили следующим образом. После загрузки соединений ^{137}Cs и металлического Pb в тигель 3 и его установки в реактор 1 к реактору подсоединяли систему газоочистки. Реактор устанавливали в шахтную печь и в течение 15 мин продували аргоном (марка ос.ч.) со скоростью 1.0 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Продув системы аргоном позволял полностью вытеснить воздух из системы и создавать в ней бескислородную атмосферу. После этого включали нагрев печи 2 и одновременно снижали скорость подачи аргона с 1.0 до 0.4 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Осуществляли медленный нагрев тигля 3 с соединениями ^{137}Cs и металлическим Pb , расположенного в реакторе 1, от ~ 298 К до ~ 852 К.

В процессе нагрева при температуре $\sim(470-616)$ К наблюдалось образование аэрозольных облаков, образование которых прекращалось при дальнейшем нагреве до температуры $\sim(640-735)$ К. В процессе нагрева газовый поток, содержащий летучие соединения ^{137}Cs , поступал в систему газоочистки и затем направлялся в атмосферу. После достижения в системе температуры ~ 852 К выключали нагрев шахтной печи, не прекращая продув аргона через реактор. После охлаждения установки проводили ее демонтаж. Извлекали тигель 3, обмывали реактор и соединительные шланги установки азотной кислотой. В обмывочных растворах определяли содержание ^{137}Cs .

Содержимое тигля 3 размалывали и кипятили вместе с частицами тигля в 100 мл 6 моль/л HNO_3 с добавлением 1 мл конц. HF до полного растворения свинца. Полученную суспензию фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Фильтрат помещали в пластиковые емкости для измерений и определяли в нем содержание ^{137}Cs . Размолотые остатки тигля 3 повторно кипятили в 100 мл 6 моль/л HNO_3 с добавлением 1 мл конц. HF , после чего жидкую фазу отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя полоса». Цикл кипячения частиц тигля — фильтрование проводили до полной дезактивации частиц тигля. Полноту смыва цезия с частиц тигля 3 контролировали радиометрически по активности ^{137}Cs в частицах тигля. Процесс удаления ^{137}Cs заканчивали после полного удаления радионуклида с частиц тигля. После каждого фильтрования образующихся суспензий бумажные фильтры также анализировали на содержание ^{137}Cs .

Содержание ^{137}Cs в различных фракциях измеряли методом гамма-спектрометрии с помощью $\text{Ge}-\text{Li}$ детекторов на многоканальном анализаторе.

Аналогичные опыты с ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и их смесью были проведены в отсутствие свинца. В этой серии экспериментов обмыв тигля 3

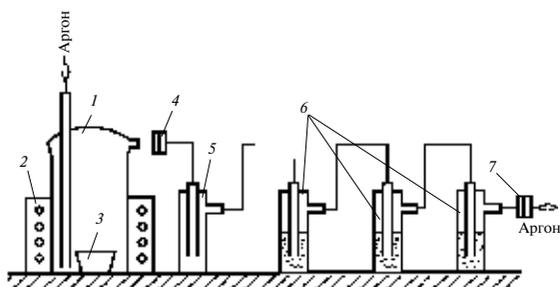


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — реактор, 2 — печь, 3 — алундовый тигель, 4 — фильтр Петрянова, 5 — ловушка, 6 — барботеры с водой, 7 — фильтр TRUMEM.

с соединениями цезия проводили последовательно дистиллированной водой и конц. HNO_3 .

Методом РФА были исследованы различные фазы, образующиеся в процессе нагревания Pb^0 с неактивными CsI , $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и Cs_2CO_3 в алундовом тигле. Нагревание проводили по методике, аналогичной представленной выше. Исследуемыми образцами из алундового тигля являлись порошки солей цезия, оставшиеся внутри тигля после проведения эксперимента, а также соскобы с нижней, верхней и боковых поверхностей застывшего плава Pb .

Кроме того, методом рентгеновской флуоресценции был исследован состав фаз, образующихся в газовой фазе и зафиксированных на предметных стеклах, закрывающих алундовый тигель с расплавом Pb^0 и солей цезия.

Порошковые рентгенограммы получали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS (Malvern Panalytical, Голландия) при следующих параметрах: излучение CuK_α (длина волны 1.542 Å), Ni фильтр, 40 кВ, 15 мА. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 c^{-1} и шаге сканирования 2θ , равном 0.011 град.

Спектры рентгеновской флуоресценции образцов на предметных стеклах регистрировали с использованием рентгеновского спектрометра-микроскопа Horiba XGT-7200, оснащенного трубкой с родиевым анодом при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 1.0 мА. Регистрацию спектров стекол проводили в режиме картирования с размером пятна возбуждения 10 мкм и шагом 50 мкм. Для анализа использовали интегральный спектр по всей площади образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены температуры плавления CsI , CsOH , CsHCO_3 , Cs_2CO_3 и Pb^0 , а также PbI_2 , PbO и CsPbI_3 [11–16].

Как видно из табл. 1, практически все исходные соединения, за исключением CsOH и Pb^0 , а также возможные продукты взаимодействия металлического Pb с соединениями цезия, за исключением PbI_2 , будут оставаться в кристаллическом состоянии при нагревании системы до $\sim 852 \text{ K}$.

В системе $\text{CsI}-\text{Pb}^0$ при температуре $\sim 852 \text{ K}$ CsI остается в кристаллическом состоянии, в то время как Pb^0

Таблица 1. Температура плавления CsI , CsOH , Cs_2CO_3 , CsHCO_3 , Pb^0 , PbO , PbI_2 и CsPbI_3 [11–16]

Вещество	$T_{\text{пл}}$, К	Вещество	$T_{\text{пл}}$, К
CsI	894	Pb^0	600
CsOH	615	PbO	1059
Cs_2CO_3	883	PbI_2	685
CsHCO_3	448	CsPbI_3	> 673 разл.

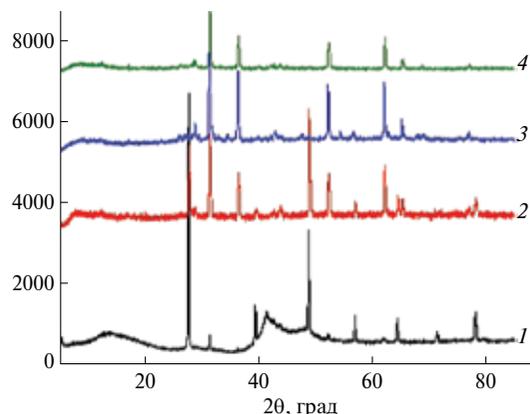
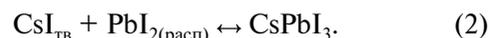
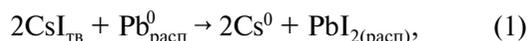


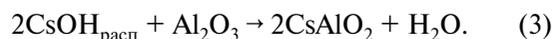
Рис. 2. Порошковая дифрактограмма образца, оставшегося в алундовом тигле (1), а также соскобов с нижней (2), верхней (3) и боковой (4) поверхностей застывшего плава после окончания экспериментов по нагреванию Pb^0 с неактивным CsI .

находится в расплавленном состоянии. В данной системе возможно протекание следующих реакций:



Несмотря на то что вероятность протекания реакции (1) с образованием Cs^0 в условиях эксперимента ничтожно мала, не исключена возможность ее протекания с образованием PbI_2 [17]. Элементарный цезий может растворяться в расплаве свинца с образованием двойного сплава CsPb [14] и тем самым понижать вероятность выхода ^{137}Cs в газовую фазу. Следует отметить, что при температуре $\sim 852 \text{ K}$ в системе не будет присутствовать CsPbI_3 , температура разложения которого составляет $\sim 673 \text{ K}$ [13].

Для системы $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3-\text{Pb}^0$ при температуре $\sim 852 \text{ K}$ Cs_2CO_3 остается в кристаллическом состоянии, в то время как CsOH и Pb^0 находятся в расплавленном состоянии. Известно, что расплавленный CsOH активно реагирует практически со всеми металлами, за исключением Rh , а также с оксидами, включая Al_2O_3 и ZrO_2 [18]. Поскольку эксперименты проводили в алундовых тиглях, не исключено протекание в системе следующей реакции:



Следует отметить, что не исключено образование алюминатов цезия более сложного состава.

Образование паров воды может способствовать протеканию гидролиза как Cs_2CO_3 по реакции



так и CsHCO_3 , образующегося по реакции (4):



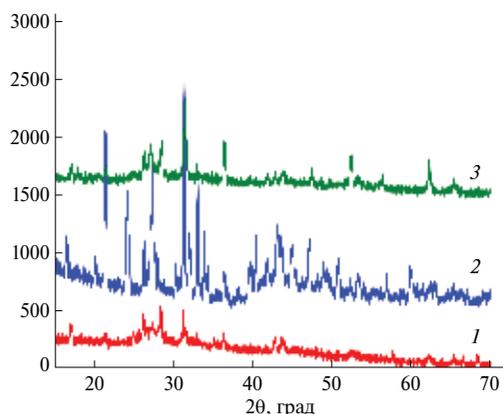


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма образца, оставшегося в алундовом тигле (1), а также соскобов с нижней (2), верхней (3) и боковой (4) поверхностей застывшего плава после окончания экспериментов по нагреванию Pb⁰ с неактивным CsOH–Cs₂CO₃.

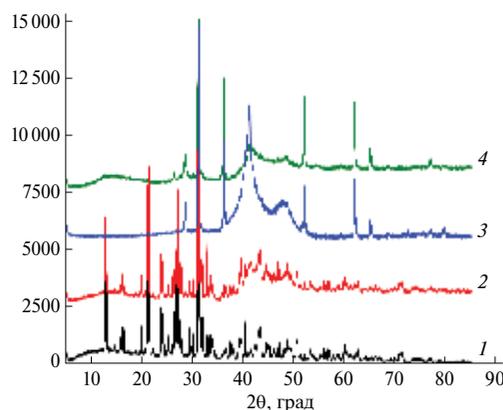
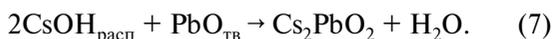


Рис. 4. Порошковая дифрактограмма образца, оставшегося в алундовом тигле (1), а также соскобов с нижней (2), верхней (3) и боковой (4) поверхностей застывшего плава после окончания экспериментов по нагреванию Pb⁰ с неактивными CsI, Cs₂CO₃ и CsOH–Cs₂CO₃.

Далее угольная кислота разлагается с образованием H₂O и CO₂.

Таким образом, в результате реакций (3)–(5) в системе CsOH–Cs₂CO₃–Pb⁰ возможно появление паров воды и CO₂, которые могут вступить в реакции с расплавленным Pb⁰. В результате в данной системе не исключено протекания следующих реакций:



Кроме того, не исключено образование карбонатов и оксидов свинца, а также п्लумбатов цезия более сложного состава.

На рис. 2–4 приведены дифрактограммы порошкообразных соединений, оставшихся в алундовом тигле, а также соскобов с нижней, верхней и боковой поверхностей застывшего плава после

окончания экспериментов по нагреванию Pb⁰ с неактивными CsI, Cs₂CO₃ и CsOH–Cs₂CO₃.

В табл. 2 приведены данные РФА-образцов из алундового тигля после проведения экспериментов по нагреванию Pb⁰ с неактивными CsI, CsOH–Cs₂CO₃ и Cs₂CO₃. Помимо порошкообразных соединений, оставшихся в тигле, также приведены данные для соскобов с нижней, верхней и боковых поверхностей застывшего плава.

Анализ порошковых дифрактограмм показал, что в системе происходит образование новых фаз. При этом, помимо основных фаз, имеющих отчетливые, достаточно интенсивные рефлексы в дифрактограммах, в системах присутствуют примеси различных по составу сплавов Pb–Bi, Pb–Sb, Bi–Sb, а также оксидов Sb и Bi, имеющих небольшие по интенсивности рефлексы.

Из табл. 2 видно, что CsI и Cs₂CO₃ не полностью концентрируются в верхнем слое на расплаве свинца, а распределяются по системе между верхней

Таблица 2. Данные РФА порошкообразных образцов из алундового тигля, соскобов с нижней, верхней и боковых поверхностей застывшего плава

Система	Состав фазы			
	порошкообразный образец	соскоб с нижней поверхности застывшего плава	соскоб с верхней поверхности застывшего плава	соскоб с боковой поверхности застывшего плава
CsI–Pb ⁰	CsI [19]; Pb ⁰ [20]; Pb _{3.2} Bi _{0.8} [21]	CsI; Pb ⁰ ; Pb _{3.2} Bi _{0.8} ; Pb _{0.8} Sb _{0.2} [22]; Bi _{0.9} Sb _{0.1} [23]	Pb ⁰ ; Pb _{3.2} Bi _{0.8} ; Pb _{0.8} Sb _{0.2} ; Pb _{0.1} Sb _{0.9} [24]; Bi ₂ O ₃ [25]	Pb ⁰ ; Pb _{3.2} Bi _{0.8} ; Pb _{0.8} Sb _{0.2} ; Sb ₂ O ₅ [26]
CsOH–Cs ₂ CO ₃ –Pb ⁰	–	Cs ₂ CO ₃ ·3H ₂ O [27]; Pb ⁰ ; Pb ₃ O ₄ [28]; Cs ₂ Al ₂₂ O ₃₄ [29]; Bi ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₅	Cs ₂ CO ₃ ·3H ₂ O; Pb ⁰ ; Pb ₃ O ₄ ; Pb ₃ CO ₅ [30]; Cs ₂ PbO ₃ [31]; Cs ₂ Pb(OH) ₆ [32]; Pb _{3.2} Bi _{0.8} ; Bi ₂ O ₃	Pb ⁰ ; Pb ₃ O ₄ ; Cs ₂ Pb(OH) ₆ ; Pb _{3.2} Bi _{0.8} ; Pb _{0.8} Sb _{0.2} ; Pb ₂ O ₅
Cs ₂ CO ₃ –Pb ⁰	Cs ₂ CO ₃ [33]; Cs ₂ CO ₃ ·3H ₂ O; CsHCO ₃ [34]; Pb ⁰ ; Pb _{3.2} Bi _{0.8} ; Bi ₂ O ₃ ; Sb ₂ O ₅	Cs ₂ CO ₃ ; Cs ₂ CO ₃ ·3H ₂ O; CsHCO ₃ ; Pb ⁰ ; Pb _{3.2} Bi _{0.8} ; Pb _{0.1} Sb _{0.9} ; Bi ₂ O ₃	Pb ⁰ ; PbO [35]; Pb _{3.2} Bi _{0.8} ; Pb _{0.1} Sb _{0.9} ; Sb ₂ O ₅	Pb ⁰ ; PbO; Pb _{3.2} Bi _{0.8} ; Pb _{0.1} Sb _{0.9} ; Sb ₂ O ₅

* Курсивом выделены примесные фазы.

и нижней частью плава. Такое распределение солей может положительно влиять на удержание ^{137}Cs в тигле. Действительно, как показал анализ спектров рентгеновской флуоресценции предметных стекол, покрывающих тигли в процессе нагрева Pb^0 с неактивными CsI , $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и Cs_2CO_3 , количество цезия на них изменялось в следующем ряду: $\text{CsI} < \text{Cs}_2\text{CO}_3 \ll \text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$. При этом на покровном стекле из опыта с $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$ помимо цезия также присутствовали следы свинца. В системах с CsI и Cs_2CO_3 свинец на покровных стеклах отсутствовал.

Образование фаз $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и CsHCO_3 связано, по-видимому, с гидратацией и гидролизом Cs_2CO_3 во время хранения алундового тигля на воздухе после экспериментов. Следует отметить, что для системы $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3-\text{Pb}^0$ в алундовом тигле после экспериментов не зафиксировано весовых количеств порошкообразных образцов. По-видимому, в результате взаимодействия расплавленной CsOH с материалом тигля и Pb^0 образуются алюминаты и плюмбаты цезия, которые образуются на поверхности тигля и плава.

Как отмечалось выше, давление паров практически всех соединений в исследованных системах, за исключением PbI_2 , будет невелико и не превысит 1 мм рт. ст. [11–16], поэтому можно было ожидать крайне низкий выход ^{137}Cs в газовую фазу в процессе нагрева солей цезия с расплавом Pb^0 .

В табл. 3 приведены значения распределения ^{137}Cs по различным частям экспериментальной установки.

Как следует из табл. 3, во всех экспериментах основная часть ^{137}Cs (от ~92 до ~97.5%) остается в тигле. При этом в экспериментах с участием ^{137}CsI (опыты 1–3, 7, 8) количество ^{137}Cs , оставшееся в тигле после опыта, увеличивается с ростом количества Pb^0 . В то же время в экспериментах с $^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ количество в тигле после эксперимента практически одинаково (~98%), независимо от количества Pb^0 (опыты 4–6). В отсутствие Pb^0 (опыты 9–11) ~98–99% ^{137}Cs остается в тигле. При этом аэрозоли появляются при температурах ~773–823 К, что превышает температурный интервал появления аэрозолей при наличии в исходной смеси Pb^0 .

Таблица 3. Распределение ^{137}Cs по различным частям экспериментальной установки

Номер опыта	Количество, г			Массовое отношение	Содержание, %*					
	Pb^0	^{137}CsI	$^{137}\text{CsOH}-^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$		тигель	стенки реактора	фильтр Петрянова	осадительная камера	барботеры с водой (сумма трех барботеров)	Фильтр TRUMEM
1	7.0	0.70	–	10:1	92.4 ± 2.4	2.9 ± 1.5	1.8 ± 1.4	1.2 ± 0.2	1.7 ± 0.3	0.05 ± 0.01
					–	36.4 ± 3.4	19.2 ± 9.8	18.1 ± 5.5	25.6 ± 7.5	0.7 ± 0.2
2	14.0	0.70	–	20:1	96.6 ± 2.5	1.1 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.9 ± 0.4	1.2 ± 0.9	0.03 ± 0.01
					–	37.6 ± 11.8	5.7 ± 0.2	26.6 ± 0.8	29.1 ± 12.6	1.0 ± 0.2
3	21.0	0.70	–	30:1	97.3 ± 1.4	0.6 ± 0.3	0.2 ± 0.1	1.0 ± 0.5	0.9 ± 0.7	0.01 ± 0.01
					–	24.1 ± 3.2	8.0 ± 1.1	40.1 ± 5.4	27.6 ± 9.4	0.2 ± 0.2
4	7.00	–	0.70	10:1	98.0 ± 0.6	1.1 ± 0.4	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.2	0.01 ± 0.01
					–	55.8 ± 2.6	3.6 ± 3.6	27.3 ± 6.0	13.0 ± 4.7	0.4 ± 0.4
5	14.0	–	0.70	20:1	98.5 ± 0.2	0.6 ± 0.2	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.02 ± 0.01
					–	44.4 ± 5.0	4.9 ± 4.9	35.8 ± 1.3	13.6 ± 1.2	1.4 ± 0.1
6	21.0	–	0.70	30:1	98.0 ± 0.2	0.8 ± 0.3	0.2 ± 0.1	0.5 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.05 ± 0.01
					–	44.7 ± 3.4	10.5 ± 0.8	24.7 ± 5.4	17.1 ± 2.1	3.1 ± 0.8
7	7.00	0.70	0.70	10:1:1	96.5 ± 0.3	2.2 ± 0.5	0.3 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.05 ± 0.05
					–	62.7 ± 2.7	8.3 ± 0.6	22.7 ± 0.4	5.3 ± 1.4	1.2 ± 1.2
8	21.0	0.70	0.70	30:1:1	97.4 ± 0.3	1.4 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.04 ± 0.02
					–	53.6 ± 3.0	18.9 ± 0.1	18.9 ± 0.1	7.1 ± 2.4	1.4 ± 0.5
9	0	0.70	–	–	98.23 ± 0.15	0.50 ± 0.06	0.07 ± 0.03	0.83 ± 0.21	0.15 ± 0.02	0
					–	32.9 ± 2.9	4.3 ± 1.1	53.0 ± 2.6	9.8 ± 0.7	0
10	0	–	0.70	–	97.53 ± 0.14	1.93 ± 0.06	0.11 ± 0.01	0.41 ± 0.04	0.015 ± 0.009	0.016 ± 0.008
					–	77.9 ± 1.57	4.4 ± 0.2	16.5 ± 0.8	0.6 ± 0.3	0.6 ± 0.3
11	0	0.70	0.70	–	99.28 ± 0.12	0.37 ± 0.04	0.084 ± 0.02	0.20 ± 0.03	0.051 ± 0.034	0.011 ± 0.006
					–	52.4 ± 4.0	11.6 ± 0.7	28.1 ± 0.9	6.5 ± 3.6	1.4 ± 0.6

Образование аэрозолей при нагревании смеси металлического Pb с ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ – $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и ^{137}CsI – $^{137}\text{CsOH}$ – $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ в токе аргона связано, по-видимому, с протеканием следующих процессов. Сначала происходят высокотемпературные твердофазные реакции Pb^0 с вышеуказанными соединениями цезия. Затем после образования расплава металлического свинца при температуре $\sim 600\text{ K}$ ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ – $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и ^{137}CsI – $^{137}\text{CsOH}$ – $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ концентрируются на его поверхности в виде тонкого слоя закристаллизованной или расплавленной соли ^{137}Cs .

При дальнейшем нагревании системы над поверхностью слоя соли образуется микрослой насыщенного пара соединений ^{137}Cs , который под действием аргона удаляется в газовый поток. Удаление газового потока от зоны нагрева приводит к его охлаждению. При охлаждении газового потока происходит зародышеобразование аэрозолей в газовой фазе с последующим укрупнением частиц. Часть аэрозолей осаждается в реакторе, в то время как другая часть аэрозолей устремляется вместе с газовым потоком в систему газоочистки. При отсутствии в исходной смеси металлического Pb появление аэрозолей связано только с термическими свойствами CsI, CsOH и Cs_2CO_3 .

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что при нагревании смеси Pb^0 и Cs-содержащих веществ количество ^{137}Cs , перешедшее в газовую фазу, выше в экспериментах с участием ^{137}CsI при равном соотношении соли ^{137}Cs и Pb^0 (опыты 1 и 4). Введение $^{137}\text{CsOH}$ – $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ в систему приводит к снижению выхода ^{137}Cs в газовую фазу (опыт 7). Наблюдаемое снижение выхода ^{137}Cs в газовую фазу может быть объяснено более низкой температурой плавления CsOH и разложения Cs_2CO_3 [15]. Образование расплавленного CsOH способствует более полному протеканию химических реакций с Pb^0 с образованием веществ с низкими давлениями паров при температуре $\sim 850\text{ K}$. Карбонат цезия разлагается при температуре 883 K [15], что выше максимальной температуры, которая достигается в экспериментах. Таким образом, Cs_2CO_3 в системе находится в кристаллическом состоянии и практически не участвует в процессах образования аэрозолей. При этом Cs_2CO_3 , меченный ^{137}Cs , остается в тигле 3, поддерживая высокое содержание ^{137}Cs в последнем.

При нагревании соединений цезия в отсутствие Pb^0 содержание ^{137}Cs , перешедшего в газовую фазу, ниже, чем в аналогичных экспериментах с Pb^0 .

Распределение ^{137}Cs практически по всем элементам системы газоочистки (табл. 3) позволяет сделать вывод о том, что химический и дисперсный состав соединений, содержащих ^{137}Cs , в газовой фазе достаточно неоднороден. При этом локализация каждого вида соединений требует своего защитного устройства. Так, фильтр на основе ткани Петрянова с электростатическим зарядом волокон позволяет эффективно удерживать из газового потока аэрозоли, имеющие заряд [36–38]. В осадительной камере возможно

удержание крупных агрегатов, образующихся в результате коагуляции мелких частиц. В барботерах возможно удержание гидрофильных частиц. Наконец, крайне низкое количество ^{137}Cs на мембранном фильтре TRUMEM позволяет сделать вывод о высокой эффективности системы газоочистки, выбранной для улавливания летучих соединений ^{137}Cs .

ВЫВОДЫ

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. При нагревании появление аэрозолей в случае наличия в исходной смеси Pb^0 отличается от появления аэрозолей при отсутствии свинца.

2. В процессе нагрева ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ – $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и смеси ^{137}CsI – $^{137}\text{CsOH}$ – $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ с Pb^0 в газовый поток может перейти от 2 до 8% ^{137}Cs . При отсутствии свинца в поток переходит 1–2% ^{137}Cs , причем при более высоких температурах.

3. Летучие соединения ^{137}Cs , образующиеся при нагреве ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ – $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и смеси ^{137}CsI – $^{137}\text{CsOH}$ – $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ с Pb^0 в газовом потоке при $\sim 852\text{ K}$, могут содержать как заряженные аэрозоли, так и аэрозоли без электрического заряда.

4. Система газоочистки от продуктов реакций с ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ – $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ и смеси ^{137}CsI – $^{137}\text{CsOH}$ – $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ с расплавленным Pb^0 должна быть многостадийной и включать в себя различные фильтрующие устройства (фильтры грубой и тонкой очистки, фильтр Петрянова, барботеры с водой, осадительные камеры).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамов Е. О., Каплиенко А. В., Орлов В. В., Смирнов В. С., Лопаткин А. В., Лемехов В. В., Моисеев А. В. // Атом. энергия. 2020. Т. 129. № 4. С. 185–194.
2. Лемехов В. В., Петренко А. В., Яшкин А. В. // Сб. докладов отраслевой конф. «Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах». Томск, 11–12 октября 2018 г. С. 159–168.
3. Селезнёв Е. Ф. Кинетика реакторов на быстрых нейтронах / Под ред. А. А. Саркисова. М.: Наука, 2013. 239 с.
4. Жуков А. В., Кузина Ю. А., Белозеров В. И. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2011. Т. 3. С. 100–136.
5. Rand M. H. // Pure Appl. Chem. 1984. Vol. 56. N 11. P. 1545–1554.
<https://doi.org/10.1351/pac198456111545>

6. Морями К., Фуруя Х. // Атом. техника за рубежом. 1998. № 10. С. 20–26.
7. Kleuykamp H. // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 113. № 2–3. P. 221–246.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90460-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90460-X)
8. Бондаренко Г.Г., Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю., Якушкин М.М. // Металлы. 2011. № 6. С. 59–64.
9. Arai Y. Nitride fuel // Comprehensive Nuclear Materials / Ed. R.J.M. Konings. Elsevier, 2012. Vol. 3. Part 3.02. P. 41–54.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00050-1>
10. Петрашень В.И. Объемный анализ. М.; Л.: ГНТИ хим. литературы, 1946. 292 с.
11. Hill K.D., Gotoh M. // Metrologia. 1996. Vol. 33. N 4. P. 307–317.
<https://doi.org/10.1088/0026-1394/33/4/4>
12. Химия и токсикология. Базы данных // Электронный ресурс: <http://chemister.ru/Databse/databases.htm> (дата посещения: 19.05.2023)
13. Dastidar S. Structural, Thermodynamic and Photo-Physical Properties of Cesium Lead Halide Perovskites: PhD Thesis. Drexel Univ., 2018.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Металлургия, 1997. Т. 2. 1024 с.
15. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / Под общей ред. В. А. Рабиновича. Л.: Химия, 1977. 376 с.
16. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
17. Дубенков Н.Е., Васюхно В.П., Хачересов Г.А. // Ядерная и радиационная безопасность. 2021. № 1 (99). С. 5–13.
<https://doi.org/10.26277/SECNRS.2021.99.1.001>
18. Ngarayana I.W. Effect of Surface Oxidation in Cesium Chemisorption onto Nuclear Structural Materials: PhD Thesis. Nagaoka Univ. of Technology, 2022. 170 p.
19. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01–089–4257, Cs I.
20. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 03–065–2873, Pb.
21. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–061–6996, $\text{Pb}_{3.2}\text{Bi}_{0.8}$.
22. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–010–5612, $\text{Pb}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$.
23. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–019–2129, $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$.
24. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–064–8505, $\text{Pb}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}$.
25. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–009–4230, Bi_2O_3 .
26. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–015–3157, Sb_2O_5 .
27. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 98–041–1685, $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$.
28. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01–071–0562, Pb_3O_4 .
29. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00–023–0883, $\text{Cs}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$.
30. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00–011–0563, Pb_3CO_5 .
31. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00–026–0384, Cs_2PbO_3 .
32. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00–042–0749, $\text{Cs}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$.
33. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00–052–0462, Cs_2CO_3 .
34. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01–084–2364, CsHCO_3 .
35. JCPDS — Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01–085–1414, Pb O.
36. Кириш А.А., Будыка А.К., Кириш В.А. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. 52. № 5. С. 97–102.
37. Попов С.И., Петрянов И.В. // ДАН СССР. 1975. Т. 225. № 4. С. 868–870.
38. Филатов Ю.Н. Электроформирование волокнистых материалов (ЭФМ-процесс) / Под ред. В. Н. Кириченко. М.: Москва, 2001. 231 с.

RELEASE OF ^{137}Cs INTO THE GAS PHASE DURING THE INTERACTION OF ^{137}Cs COMPOUNDS WITH MOLTEN LEAD

V. V. Kulemin*, I. A. Rumer, Yu. M. Nevolin, E. P. Krasavina, and S. A. Kulyukhin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr., 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia
e-mail: kulemin@ipc.rssi.ru

Received April 15, 2022; revised May 24, 2023; accepted May 31, 2023

Abstract—The release of ^{137}Cs into an Ar flow during the interaction of ^{137}CsI and $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ with molten lead at a temperature of ~ 852 K was studied. During the heating of Pb^0 with ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$, and ^{137}CsI — $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$, from 2 to 8% of ^{137}Cs can pass into the gas flow. Based on the distribution of ^{137}Cs between the elements of the gas purification system, it was concluded that the chemical and disperse composition of compounds containing ^{137}Cs in the gas phase is quite heterogeneous. Volatile ^{137}Cs compounds formed upon heating ^{137}CsI , $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$, and ^{137}CsI — $^{137}\text{CsOH}$ — $^{137}\text{Cs}_2\text{CO}_3$ with Pb^0 in a gas flow at ~ 852 K can contain both charged aerosols and aerosols without electric charge.

Keywords: cesium-137, lead, volatile compounds, aerosols