

ванных газоохлаждаемых реакторов, кипящих реакторов и канальных реакторов большой мощности. Только выбросы в атмосферу ^{35}S усовершенствованных газоохлаждаемых реакторов вносят существенный вклад (24%) в облучение населения. Выбросы трития тяжеловодных ядерных реакторов формируют основную дозу на критическую группу населения.

Ранжирование по вкладу в облучение населения позволяет сформировать основные дозообразующие радионуклиды, определяющие более 95% эффективной дозы для каждого типа реактора, включая эксплуатируемые в нашей стране РБМК и ВВЭР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спиридонов С.И., Карпенко Е.И., Шарпан Л.А. Ранжирование радионуклидов и путей облучения по вкладу

- в дозовую нагрузку на население, формирующуюся в результате выбросов атомных электростанций. — Радиационная биология. Радиоэкология, 2013, с. 401—410.
2. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств в 2012 г. Обнинск, НПО «Тайфун», 2013. 344 с.
3. European Commission Radioactive Discharges Database for Collecting, Storing, Exchanging and Dissemination of Information on Radioactive Discharges (RADD). Brussels, 2013.
4. Rosnick R. CAP88-PC Version 4.0 User Guide. Trinity Engineering Associates, Inc. 8832 Falmouth Dr. Cincinnati, OH 45231-5011, 2014. 276 p.
5. Pasquill F. The estimation of the dispersion of windborne material. — Meteorol. Mag., 1961, v. 9, p. 33—49.
6. On standardised information on radioactive airborne and liquid discharges into the environment from nuclear power reactors and reprocessing plants in normal operation. — J. European Union, 2004, № 2, p. L2/36—L2/46.

Поступила в редакцию 7.10.15

УДК 621.039.7

ГЕМИОКСИД АЗОТА, СВОЙСТВА, СПОСОБЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

Кулюхин С.А. (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва),
Устинов О.А., Шадрин А.Ю., Воскресенская Ю.А. (АО «ВНИИНМ», г. Москва)

Гемиоксид азота (закись азота, оксид диазота) N_2O представляет интерес с точки зрения охраны окружающей среды. Его разрушающее воздействие на озоновый слой атмосферы и в создании парникового эффекта очевидно. Эмиссия N_2O в атмосферу достигает ~12,7 млн т, из них около 35% обусловлены антропогенным происхождением (тепловые электростанции, автомобильный транспорт, некоторые химические производства, сельское хозяйство) [1]. В ядерной энергетике N_2O образуется при растворении нитридного топлива в азотной кислоте в процессе гидрометаллургической переработки или в операциях денитрации, в первом случае его количество достигает 1 моля на 1 моль нитрида урана [2—4].

Физико-химические свойства. Гемиоксид азота — бесцветный газ, температура плавления -91°C , кипения $-88,5^\circ\text{C}$ [5]. При комнатной температуре он малоактивен. Основные химические свойства N_2O наиболее полно представлены в работе [6].

N_2O реагирует с парами азотной кислоты с образованием азотно-кислого аммония. Азотистая кислота взаимодействует с оксидом диазота с образованием NO . В жидкой фазе при 25°C N_2O восстанавливается хлоридом олова, хлоридом титана и сульфитом натрия до аммиака, гидроксилamina и азота соответственно. Гемиоксид азота реагирует с металлами. Порошок магния в контакте с водой и N_2O реагирует с выделением водорода, цинковые опилки реагируют аналогично — водород и азот выделяются совместно с небольшим количеством аммиака. При комнатной температуре N_2O восстанавливается железом во влажной среде с образованием азота и водорода. Цинк, кадмий, марганец, олово, свинец медленно окисляются N_2O при температуре $550\text{—}650^\circ\text{C}$, кобальт и никель — при 230°C , железо — при $<170^\circ\text{C}$. Натрий и калий с N_2O при нагревании образуют пероксид и нитрит соответствующего металла. При 200°C N_2O реагирует с оксидом натрия с образованием нитрата натрия и азота. Аналогичная реакция протекает при температуре, $^\circ\text{C}$: с диоксидом

бария 500—600, оксидом марганца 350, диоксидом вольфрама 450, монооксидом молибдена <500, оксидом олова 400, монооксидом меди 350, диоксидом свинца 200, диоксидом урана 450.

При нагревании N_2O начинает разлагаться при 520 °С, при 900 °С разлагается полностью. Конечные продукты разложения — азот и кислород, но протекает и вторичная реакция с образованием NO. Водород и аммиак при наличии металлов платиновой группы при 150—200 °С восстанавливают N_2O до элементарного азота. Аналогично действуют монооксид углерода и углеводороды. Аммиак и его производные (карбамид, меламина, циануровая кислота и др.) способны восстанавливать оксиды азота в среде кислорода (селективно).

Как видно из табл. 1, 2, органические растворители, вода, гидразингидрат и раствор бихромата калия в серной кислоте хорошо поглощают N_2O .

Т а б л и ц а 1. Растворимость N_2O в некоторых жидких средах при 25 °С [6]

Среда	Растворимость, моль/л
H_2O	0,02—0,03
HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4	0,025
Этанол	0,12
Ацетон	0,25

Т а б л и ц а 2. Поглощение N_2O в водных растворах при 20—25 °С (линейная скорость газового потока 0,5 см/с, время контакта газ—жидкость 10 с, $[N_2O]_{исх}$ 1,5—2,1 мМ [7])

Водный раствор, моль/л	Поглощение	
	Объем на объем жидкости	моль/л
H_2O	0,24	0,01
12 HNO_3	0,096	0,004
7,2 HNO_3	0,0072	0,0003
24 NH_4OH	0,12	0,005
1,0 $NaOH$	0,144	0,006
1,0 $N_2H_4 \cdot nH_2O$	0,24	0,01
0,5 $(NH_2)_2CO$	0,151	0,0063
0,1 н. $KMnO_4$	0,055	0,0023
0,1 н. $KMnO_4$ + 12 HNO_3	0,065	0,00273
0,2 $UO_2(NO_3)_2$	0,0072	0,0003
0,1 н. $K_2Cr_2O_7$	0,401	0,0167
Насыщенный $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной H_2SO_4	0,497	0,0207

Гемииоксид азота поглощается различными сорбентами. Максимальная ленгмюровская емкость некоторых сорбентов, $см^3/г$: биоуголь BC-286 $54,7 \pm 0,8$, активированный уголь AC-775 $72,7 \pm 2,1$, Al_2O_3 ($S_{уд}$ 175 $м^2/г$) $12 \pm 0,9$, SiO_2 ($S_{уд}$ 205 $м^2/г$) $8,5 \pm 0,4$ [8].

Анализ позволил сделать следующее заключение.

Растворимость N_2O в некоторых жидких органических и неорганических средах высокая, но в результате пропускания газового потока, содержащего радиоактивные вещества, возможно образование большого объема жидких радиоактивных отходов, в том числе пожаро- и взрывоопасных. При этом надежное фиксирование N_2O не гарантировано. Обработка N_2O жидкими реагентами-восстановителями приводит к образованию азота, гидроксиламина или аммиака. Кинетические параметры процессов неизвестны, но очевидно, что обезвреживание N_2O из газовых потоков, содержащих радиоактивные вещества, этими способами также приводит к образованию большого объема отходов и появлению вторичных газовых выбросов. Восстановление N_2O металлами и его взаимодействие с оксидами металлов при нагревании перспективны как реальные решения обезвреживания, но связаны с непрерывным расходом реагентов, что в условиях радиохимического производства вызывает технологические трудности. Использование газов-восстановителей (водород, аммиак, монооксид углерода, углеводороды) при наличии катализаторов позволяет обезвреживать N_2O при ~400 °С, но при этом не решается проблема пожаро- и взрывобезопасности. Использование традиционных углеродсодержащих сорбентов не решает задачи прочного удержания N_2O . Кроме того, их использование сохраняет вопросы, связанные с пожаробезопасностью. Разложение N_2O при нагревании не требует реагентов, но температура протекания процесса высокая (900 °С и более) и требует большого расхода электроэнергии. Применение катализаторов существенно снижает температуру протекания процесса разложения N_2O и, по-видимому, является наиболее оптимальным вариантом его обезвреживания.

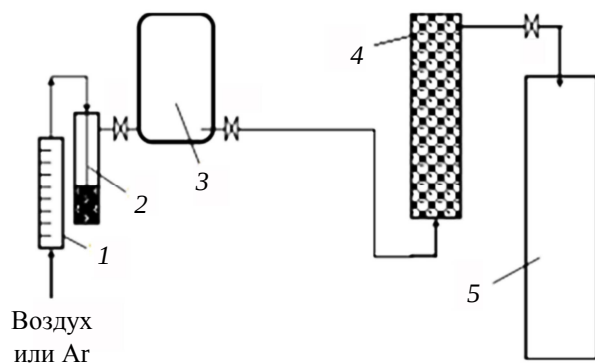
Анализ [9] свидетельствует, что в настоящее время в качестве катализаторов, пригодных для разложения N_2O , подробно исследованы чистые и смешанные оксиды разных металлов, металл-

содержащие композитные материалы, например, $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$, $\text{Rh}/\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag—Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и др., цеолиты, чистые металлы и др. Для технологических процессов применяются $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO—NiO}/\text{ZrO}_2$, $\text{Co}_2\text{AlO}_4/\text{CeO}_2$, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$, FeZSM-5, допированные иттрием цирконы, перовскиты, гексаалюминаты и некоторые другие материалы. Перечисленные катализаторы проявляли высокую каталитическую активность в газовых потоках с низким содержанием кислорода и паров воды при температуре выше 375 °С.

Следует отметить, что катализаторов, позволяющих разлагать N_2O в паровоздушном потоке при температуре ниже 350 °С, не найдено. В связи с этим цель исследований состояла в подборе и разработке катализаторов для разложения N_2O в паровоздушном потоке при температуре ниже 300 °С.

Экспериментальная часть. В работе исследовали гранулированные композиты на основе Al_2O_3 и SiO_2 , содержащие различные d -элементы (Ni, Cu, Co, Fe, Mn, Ag) в оксидной или металлической форме. Катализаторы получали обработкой матриц, содержащих нитратные соли металлов, аммиаком, гидразингидратом или гидроксиламином с последующим нагреванием при 300—700 °С. В некоторых случаях восстанавливали водородом при повышенной температуре.

Эксперименты по каталитическому разложению N_2O проводили на установке, схема которой показана на рис. 1. Исходное количество N_2O составляло 2,9 ммоль, масса композита 10 г, линейная скорость газового потока



Р и с. 1. Схема лабораторной установки для изучения каталитического разложения N_2O : 1 — ротаметр; 2 — гидрозатор с глицерином; 3 — реакционная камера с N_2O ; 4 — реактор с катализатором; 5 — накопительная емкость для сбора конечных газообразных продуктов

0,01 м/с, температура 150 и 250 °С, погрешность ее измерения в реакторе ± 3 °С, содержание N_2O в газовом потоке ~ 2 ммоль/л.

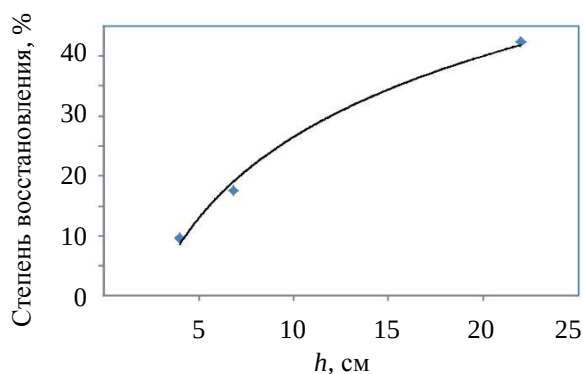
Кроме того, были проведены эксперименты по каталитическому разложению N_2O при наличии паров этанола. Для этого в установку, показанную на рис. 1, устанавливали барботер с этанолом между реакционной камерой с N_2O и реактором с катализатором. Кроме того, в систему дополнительно после реактора вводили барботер с водой для поглощения ацетальдегида, образующегося при восстановлении этанола при наличии исследованных катализаторов, и колонку с SiO_2 (для поглощения паров воды). Исходное количество N_2O составляло 1,1 ммоль, масса композита 15 г, линейная скорость газового потока 0,02 м/с, содержание N_2O в газовом потоке $\sim 0,8$ ммоль/л, этанола $\sim 31,9$ ммоль/л.

Содержание N_2O в газовой фазе определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрометре Specord M80 (Германия) с применением газовых кювет со стеклами из KBr и длиной рабочего пространства 100 мм. Количественную оценку содержания N_2O проводили по полосе $\nu = 2244 \text{ см}^{-1}$ ($\epsilon = 0,2244 \text{ моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) [10]. Погрешность измерения $\pm 10\%$.

Результаты и их обсуждение. Из табл. 3 видно, что при 250 °С разложение N_2O на чистом Al_2O_3 протекает в 20—40 раз медленнее, чем на композитах на его основе с нанесенными

Т а б л и ц а 3. Количество разложившегося N_2O , отнесенное к 1 см^3 композита, и степень разложения при 250 и 150 °С

Композит	Высота слоя, см	Количество разложившегося, 10^2 ммоль	Степень разложения, %
250 °С			
Al_2O_3	5	$7,3 \cdot 10^{-2}$	1,2
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ni}$	7,2	2,6	16,2
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cu}$	4,3	2,2	8,9
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}$	4,4	2,2	9,1
$\text{SiO}_2\text{—Ni}$	5,6	3,2	16,3
$\text{SiO}_2\text{—NiFe}$	5,5	1,8	8,9
$\text{SiO}_2\text{—Co}$	5,8	2,8	14,9
$\text{SiO}_2\text{—Mn}$	6	1,5	8,4
150 °С			
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ni}$	7,2	0,8	11
$\text{SiO}_2\text{—Cu}$	6	3,3	16,1



Р и с. 2. Степень разложения N_2O при 250 °С в зависимости от высоты слоя катализатора h

каталитическими добавками. Активность композитов на основе Al_2O_3 и SiO_2 почти одинаковая. Наибольшую каталитическую активность проявили Al_2O_3-Ni , SiO_2-Ni и SiO_2-Co . Дополнительно установлено, что Al_2O_3-Ni и SiO_2-Si проявляют активность и при 150 °С (см. табл. 3).

Для одного из исследованных композитов была снята зависимость степени разложения N_2O при 250 °С от высоты слоя катализатора. Как видно на рис. 2, степень разложения N_2O повышается с ростом высоты слоя катализатора, что является следствием увеличения времени контакта газовой фазы с катализатором.

Таким образом, из большого числа исследованных композитов выявлены материалы, на которых возможно каталитическое разложение N_2O при 150 и 250 °С и которые могут быть использованы при разработке технологии обезвреживания отходящих газов от N_2O .

Дополнительные исследования по каталитическому восстановлению при наличии газообразных восстановителей были направлены на повышение эффективности разложения N_2O . Для этого по аналогии с работой [11], в которой денитрация и восстановление N_2O осуществлялись парами метилового спирта, в качестве газообразного восстановителя выбран этанол. Разложение проводили над менее эффективными по предшествующим исследованиям и не вошедшими в табл. 3 катализаторами, содержащими серебро, при 250 °С. При этом существенным фактором, влияющим на эффективность разложения, оказалось кондиционирование (нагревание) композита при 700 °С.

Таблица 4. Количество разложившегося N_2O , отнесенное к 1 см³ композита, и степень разложения при 250 °С при наличии паров этанола

Композит	Высота слоя, см	Количество разложившегося, 10 ² ммоль	Степень разложения, %
С кондиционированием при 700 °С			
$Al_2O_3-AgNO_3$	7,4	5	73,8
Al_2O_3-Ag	7	4	52,7
$Al_2O_3-AgNO_3-Ag$	7	5,1	67,4
$Al_2O_3-2Ag8Ni$	6,8	5,5	70,3
Без кондиционирования			
Al_2O_3	7	0,27	4,8
Al_2O_3-Ag	6,5	1,5	18,5
$Al_2O_3-AgNO_3-Ag$	6,5	2	31,5
$Al_2O_3-2Ag8Ni$	6,4	1	12,4

Как видно из табл. 4, введение паров этанола в газовый поток приводит к незначительному увеличению степени разложения N_2O при наличии некондиционированных композитов. В то же время при наличии композитов, кондиционированных при 700 °С, степень разложения N_2O возрастает в 2—5 раз и во всех случаях превышает 50% (см. табл. 4). При этом следует отметить, что степень разложения N_2O при наличии композитов, содержащих 7% по массе серебра, не превышает степень разложения композита с 2 и 8% по массе серебра и никеля соответственно.

Таким образом, введение в газовый поток паров этанола позволяет резко увеличить степень разложения N_2O при наличии композитов, нагретых до 250 °С.

Выводы. Наиболее перспективным для обезвреживания является высокотемпературное каталитическое разложение N_2O . Экспериментально найдены эффективные катализаторы (Al_2O_3-Ni , SiO_2-Ni , SiO_2-Co), обеспечивающие разложение N_2O в количестве $(1,5-2) \cdot 10^{-2}$ ммоль на 1 см³ при исходном содержании N_2O ~2 ммоль/л и линейной скорости газового потока ~0,01 м/с.

Показано, что введение паров этанола в газовый поток, содержащий N_2O , обеспечивает каталитическое разложение N_2O в количестве $(4-5,5) \cdot 10^{-2}$ ммоль на 1 см³ композита при исходном содержании N_2O ~0,8 ммоль/л и линейной скорости газового потока ~0,02 м/с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурина М.В., Зефирова Н.С. Современная химия оксида азота (I). — Успехи химии, 2001, т. 70, № 2, с. 107—121.
2. Hadibi-Olschewski N., Glatz J.-P., Bokelund H. The fate of nitrogen upon reprocessing of nitride fuels. — J. Nucl. Mater., 1992, v. 188, p. 244—248.
3. Ferris L.M. Reaction of uranium mononitride, thorium monocarbide and uranium monocarbide with nitric acid and other aqueous reagents. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1986, v. 30, p. 2661—2669.
4. Устинов О.А., Шадрин А.Ю., Воскресенская Ю.А. и др. Выделение оксидов азота в газовую фазу при растворении нитрида урана в азотной кислоте. — Атомная энергия, 2014, т. 117, № 6, с. 329—333.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1977. 376 с.
6. Mellor J. A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. London: Longmans, Green & Co., 1940, v. VIII. N.
7. Shadrin A.Yu., Ustinov O.A., Voskresenskaya Yu.A. e.a. A study of nitrous oxide absorption in aqueous solutions. Abstracts 17th Radiochemical Conf. Mariánské Lázně, Czech Republic, 2014, p. 388—389.
8. Cornelissen G., Rutherford D., Arp H. e.a. Sorption of pure N₂O to biochars and other organic and inorganic materials under anhydrous conditions. — Environ. Sci. Technol., 2013, v. 47, p. 7704—7712.
9. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J. Review heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. — Appl. Catalysis B: Env., 1996, v. 9, p. 25—64.
10. Pierson R., Fletcher A., Ganitz E. Catalog of infrared spectra for qualitative analysis of gases. — Analytical Chem., 1966, v. 28, № 8, p. 1218—1239.
11. Yuting Pan, Liu Ye, Ziguo Yuan. Effect of H₂S on N₂O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers. — Envir. Sci. Technol., 2013, v. 47, p. 8408—8415.

Поступила в Редакцию 15.12.15

УДК 621.039.7

УЛАВЛИВАНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА В РАДИОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Устинов О.А., Якунин С.А. (АО «ВНИИНМ», г. Москва)

В радиохимическом производстве имеется много технологических процессов, сопровождающихся выбросом оксидов азота. Наиболее значительны по выбросу технологические операции растворения ядерного топлива в азотной кислоте, денитрации и остекловывания радиоактивных отходов.

Традиционный абсорбционный способ, требующий для улавливания оксидов азота с низкой концентрацией длительное время контакта с поглощающей жидкостью, имеет малую эффективность очистки [1]. Более эффективные адсорбционные способы улавливания оксидов азота характеризуются периодичностью, малой емкостью сорбента, требуют сложной операции десорбции и сопряжены с большим объемом отходов [2]. В настоящее время наиболее распространенным в мире является селективный каталитический метод обезвреживания оксидов азота с использованием в качестве восстановителя аммиака [3]. Метод чувствителен к отравляющему действию пыли, резким колебаниям исходной концентрации оксидов азота на входе и изменениям температуры, сопровождается выбросом непрореагировавшего аммиака, тре-

бует энергетических затрат, поскольку процесс протекает при 350 °С.

В разное время перечисленные способы реализовывались в радиохимических отраслях разных стран. Улавливание водой давало коэффициенты очистки 5—10 [4—7]. Если ориентироваться на объемную долю оксидов азота в отходящих газах остекловывания 2,64%, то приведенный коэффициент 10 недостаточно снижает объемную долю оксидов азота в выбрасываемых в атмосферу газах (до 0,26%, что соответствует концентрации ~5 г/м³ NO₂) [8]. Орошение водно-щелочными растворами обеспечило устойчивую объемную долю выброса NO_x 0,2% (концентрация 4 г/м³) [9]. Для сравнения укажем, что максимально разовая предельно допустимая концентрация NO₂ в атмосферном воздухе населенных мест равна 0,2 мг/м³, среднесуточная — 0,04 мг/м³, NO — 0,4 и 0,06 мг/м³ соответственно [10]. Поскольку для производственных выбросов эти значения недостижимы, то следует ориентироваться или на предельный норматив по стандарту [11] для выбросов котельных установок 570 мг/м³, или на временные предельно допустимые выбросы, задаваемые каждому