

УДК 541.11:541.127:542.61

ДИНАМИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ РАСТВОРОВ ТБФ В С13 В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Скворцов И.В. (Skvortsov.ivan.68@gmail.com), Белова Е.В., к.х.н. (bl174@bk.ru)
 Никитина Ю.В. (nikitinayulia1616@gmail.com) (ИФХЭ РАН),
 Родин А.В., к.х.н. (rodin@secnrs.ru) (ФБУ «НТЦ ЯРБ»),
 Зильберман Б. Я., д.т.н. (zby@mail.ru), Голецкий Н.Д., к.х.н. (goletsky@khlopin.ru)
 (АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина)

Исследована динамика газовой выделения при окислении 30%-ных растворов ТБФ в разбавителе С13 – водный раствор 12 моль/л HNO_3 в температурном интервале от 90 °С до 110 °С. Экспериментально определены кинетические параметры термохимического взаимодействия HNO_3 с компонентами органических растворов ТБФ в С13 в открытых сосудах для последующей оценки взрывоопасности данных систем в условиях экстракционной переработки высокоактивных материалов. Определено влияние предварительного облучения системы на кинетику термоллиза.

► **Ключевые слова:** пожаровзрывоопасность, влияние гамма-излучения, трибутилфосфат, азотная кислота, газы выделение.

THE DYNAMICS OF GAS RELEASE AT OXIDATION OF TBP SOLUTION IN DILUENT C13 IN TWO PHASE SYSTEMS

Skvortsov I., Belova E., Ph.D, Nikitina Y. (IPCE RAS),
 Rodin A., Ph.D (SEC NRS), Zilberman B., Ph.D,
 Goletskii N., Ph.D (Khlopin Radium Institute)

The dynamics of gas release at oxidation of 30% TBP solution in diluent C13 by aqueous solution of 12 mol/l of HNO_3 at a temperature from 90 °C to 110 °C was studied. The experimentally determined kinetic parameters of HNO_3 interaction with components of organic TBP solutions in diluent C13 at atmospheric condition for subsequent evaluation of explosion hazards of these systems at reprocessing of spent nuclear fuel. The effect of prior radiation exposure of system on the kinetics of thermolysis was determined.

► **Key words:** explosion hazard, effect of gamma radiation, tributyl phosphate, nitric acid, gas release.

Введение

При экстракционной переработке отработавшего ядерного топлива на интенсивность окислительных процессов существенное влияние оказывают радиационные и радиационно-термические воздействия [1 – 4]. В зависимости от условий окислительные процессы в экстракционных системах могут протекать с относительно постоянными скоростями образования жидкофазных и газообразных продуктов или в автокаталитическом режиме, с саморазогревом смеси и резко ускоряющимся газовыделением. Высокие радиационные и химические нагрузки, которым подвергается экстрагент, приводят к образованию и накоплению в нем продуктов, ухудшающих его характеристики пожаро- и взрывобезопасности [5 – 8]. В процессе эксплуатации не исключено аварийное попадание деградированного экстрагента на высокотемпературные операции упаривания азотнокислых растворов, получения плава уранилнитрата и др. В практике переработки отработавшего ядерного топлива на радиохимических производствах, в том числе и в России, известны случаи аварий в результате возникновения теплового взрыва вследствие взаимодействия окислителей с экстрагентом, подвергшимся радиационно-термическому воздействию. Именно поэтому важной задачей является исследование термической стабильности рассматриваемой экстракционной системы при действии ионизирующего излучения.

Экспериментальная часть

Исследовали равновесную двухфазную систему: раствор 30 % об. ТБФ в разбавителе С13 – водный раствор 12 моль/л HNO_3 . В работе использовали легкий разбавитель С13, представляющий собой смесь неразветвленных предельных углеводородов с числом атомов углерода от 11 до 14 (72 % *n*-тридекана) с примесью различных веществ. Массовая доля *n*-алканов в С13 составляет 99,7 – 99,9 %, ароматических углеводородов – не более 0,18 %, серы – менее 0,011 %.

ТБФ (99 %, фирма «ACROS») предварительно обрабатывали щелочным раствором, содержащим 15 г/л перманганата калия с оксалатной отмывкой от MnO_2 в присутствии 0,3 моль/л HNO_3 , с последующей обработкой 10 %-ным раствором щелочи и многократной промывкой водой до нейтральной реакции [9]. Подготовленную экстракционную смесь (30 % об. ТБФ в С13) предварительно трижды насы-

щали водным раствором $12,0 \pm 0,3$ моль/л HNO_3 до достижения равновесного содержания HNO_3 в органической фазе, равного $1,30 \pm 0,05$ моль/л. Подготовленную таким образом порцию насыщенного HNO_3 органического раствора помещали в реакционный сосуд со свежей порцией раствора $12,0 \pm 0,3$ моль/л HNO_3 . Соотношение объемов органической и водной фаз на всех операциях было равно 1, а общий объем двухфазной системы составлял 60 мл.

Облучение насыщенных кислотой растворов проводили на гамма-установке ГУГ-120 ИФХЭ РАН с источником ^{60}Co при мощности дозы $3,5$ кГр/ч. Облученные до значений поглощенных доз 0,52, 1 и 2 МГр растворы 30 % об. ТБФ в С13 корректировали HNO_3 до первоначальной концентрации HNO_3 в них $1,30 \pm 0,05$ моль/л, а затем смешивали в реакционном сосуде с равным объемом $12,0 \pm 0,3$ моль/л HNO_3 . Скорость газовыделения определялась волюмометрически на специально сконструированной установке [10].

Термолиз проводили в глицериновом термостате без перемешивания фаз, температура термостата поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Поскольку верхняя температурная граница исследованных двухфазных водно-органических систем ограничена температурой кипения водной фазы в открытых сосудах, которая для применявшихся растворов HNO_3 составляет 110 – 115 $^\circ\text{C}$, термолиз проводили при 70, 90 и 110 $^\circ\text{C}$. Кинетические параметры взаимодействия HNO_3 с компонентами растворов рассчитаны по скорости газовыделения, изменению концентрации HNO_3 , накоплению дибутилфосфорной (ДБФК) и монобутилфосфорной (МБФК) кислот по известным методикам [11].

Концентрации HNO_3 , ДБФК, МБФК и суммы карбоксильных соединений в органической фазе определяли потенциометрическим титрованием спиртовым раствором щелочи на автоматическом титраторе RADIOMETER Type SBR 2c (COPENHAGEN) со стеклянным и каломельным электродами. Использование дифференцирующего растворителя, состоящего из ацетона и этилового спирта в соотношении 3:1, обеспечивало отдельное определение концентраций кислот при титровании спиртовым 0,1 моль/л раствором NaOH . Погрешность метода при определении концентрации HNO_3 не превышает 3 %, других кислот 10 %. Суммарную концентрацию карбоксильных соединений определяли по разнице между общей величиной сигнала и расчетной суммой волн ДБФК и МБФК.

Результаты и их обсуждение

Для указанных выше условий в необлученных двухфазных системах ТБФ в разбавителе С13 – водный раствор 12 моль/л HNO_3 газовыделение не наблюдается при концентрациях HNO_3 в равновесной водной фазе ниже 8 моль/л и температурах ниже 90 °С. Для экстракционных смесей в контакте с 12 моль/л HNO_3 заметное газовыделение началось при температуре 90 °С после индукционного периода в 1 ч (рис. 1 а)). При всех условиях газовыделение начинается с некоторого локального максимального значения и сначала падает, а после определенного индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$, продолжительность которого зависит от температуры и концентрации HNO_3 , возрастает до зависящего от концентрации кислоты и температуры максимального значения $W_{\text{макс}}$ с последующим медленным спадом скорости газовыделения до постоянной величины $W_{\text{ст}}$, как представлено на рис. 1. Предварительное облучение исходного 30 % об. раствора ТБФ в С13 снижает температуру начала газовыделения до 70 °С (рис. 1 б) – 1 г)), причем индукционный период в данном случае практически не наблюдается, снижаясь до значений в несколько минут (табл. 1). Значение начальной скорости газовыделения может опреде-

ляться как реакциями окисления реакционно способных продуктов деструкции (бутилового спирта, бутилнитрата для необлученных смесей и, в том числе, продуктов радиационной деструкции для облученных смесей) с HNO_3 , так и реакциями разложения этих реакционноспособных продуктов по реакциям n-го порядка, при которых наблюдаются максимальные скорости процесса в начальный момент времени, в который концентрации реагирующих веществ максимальные. В работе [12] показано, что дополнительная добавка бутилового спирта ускоряет первую стадию окисления экстракционной смеси HNO_3 и преимущественно связана с окислением бутилового спирта, образованного в процессе гидролиза ТБФ. Наличие второго локального максимума обуславливается в большей степени автокаталитическими реакциями, для развития которых необходим индукционный период, с участием диоксида азота и азотистой кислоты, восстановителем в которых может являться непосредственно ТБФ. Указанный механизм косвенно подтверждается фактом уменьшения индукционного периода автокаталитической стадии с увеличением начальной скорости газовыделения и, как следствие, ускоренным образованием жидкофазных продуктов взаимодействия, обуславливающих автокатализ.

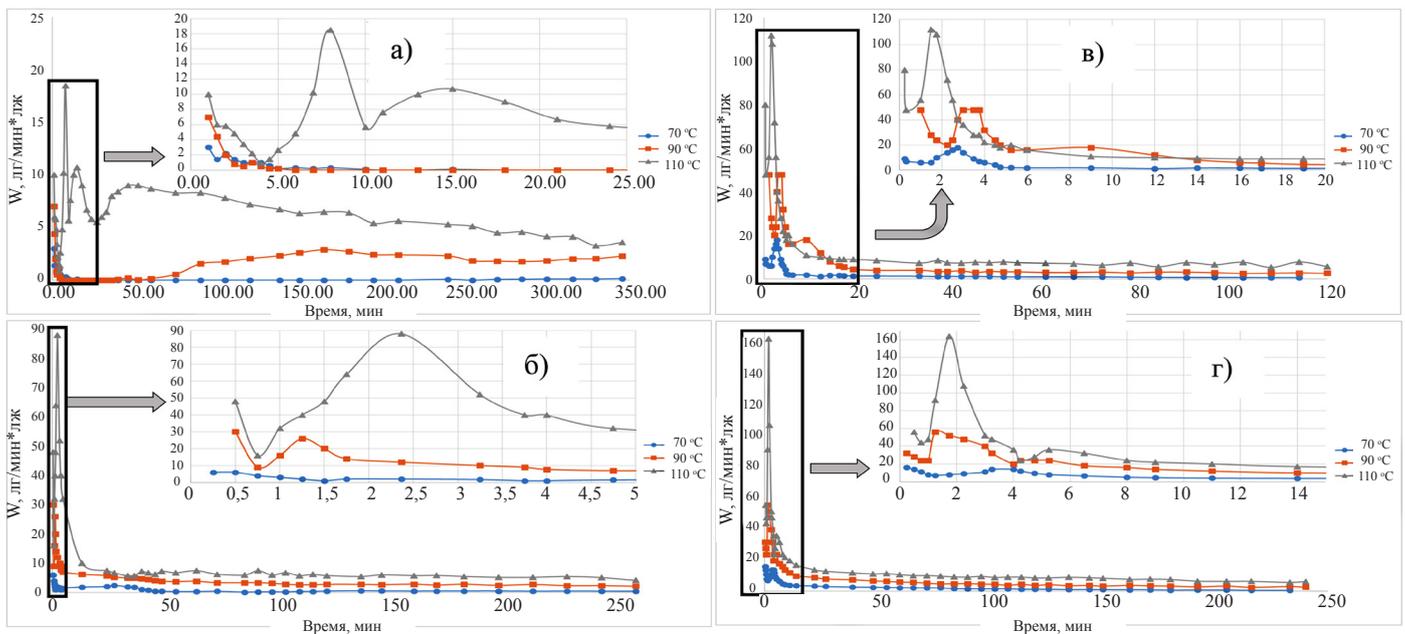


Рис. 1 Изменение скорости газовыделения при термоллизе двухфазной системы 30 % ТБФ в разбавителе С13 – раствор 12 моль/л HNO_3 в диапазоне температур 70 – 110 °С в зависимости от дозы облучения

Таблица 1

Зависимость максимальной удельной скорости газовыделения (W_{max} , л_г/л_ж в мин) и времени ее достижения (τ_{max} , мин) в системе 30 % об. ТБФ в разбавителе С13 – 12 моль/л HNO₃ от дозы гамма-облучения и температуры

Доза, МГр	Температура, °С					
	70		90		110	
	W_{max}	τ_{max}	W_{max}	τ_{max}	W_{max}	τ_{max}
0	0,05	-	0,14	195	0,62	15
0,52	0,08	-	0,13	3	2,9	2,5
1	0,4	4,5	1,6	3,5	3,7	1,5
2	0,5	4	1,9	3	5,5	1,5

В табл. 1 указаны основные параметры газовыделения при окислении растворов ТБФ в С13 в двухфазных необлученных системах. Максимальная удельная скорость газовыделения $W_{max} = dV_g/V_l dt$ увеличивается с повышением температуры нагрева необлученных образцов и дозы облучения от 0 до 2 МГр при фиксированной температуре примерно на порядок величины. Во всем изученном диапазоне изменения температуры и дозы облучения газовыделение возрастает более чем на 2 порядка величины: от 0,05 л_г/л_ж в мин (без облучения, при 70 °С) до 5,5 л_г/л_ж в мин (после облучения до дозы 2 МГр при 110 °С). Как видно из данных табл. 1, время достижения максимальной скорости газовыделения уменьшается с ростом как температуры, так и дозы предварительного облучения.

Отличия параметров газовыделения в двухфазных системах относительно однофазных иллюстрируются данными табл. 2 на примере смеси 30 % об. ТБФ в разбавителе С13 – водный раствор 12 моль/л HNO₃ для температуры 110 °С. В двухфазной системе газовыделение начинается раньше, но максимальная скорость достигается за больший промежуток времени, при этом она в два раза выше, чем в однофазной системе. Суммарный объем выделенных газов для двухфазных систем превышает значения для однофазных систем в полтора раза. Последнее обстоятельство обусловлено как вкладом в газовыделение взаимодействия на границе раздела фаз, так и компенсацией расхода окислителя в органической фазе за счет перехода в нее HNO₃ из водной фазы.

При всех исследованных температурах концентрация HNO₃ в органической фазе изменяется незначительно, оставаясь близкой к исходной равновесной (1,3 моль/л), что свидетельствует об

эффективном массообмене HNO₃, восполняющем ее потерю на окислительные процессы в органической фазе (рис. 2).

Присутствие ДБФК в необлученной органической фазе удалось обнаружить лишь после трехчасового термолиза при температуре выше 100 °С. Максимальная концентрация накопившейся ДБФК в органической фазе в результате термолиза 30 % об. раствора ТБФ в С13 за 3 часа при температуре 110 °С в двухфазной системе равна 0,1 моль/л, что ниже величины (0,16 моль/л), достигнутой в однофазной системе за 45 мин [10]. Этот факт может быть обусловлен диффузией HNO₃ из водной фазы в органическую, что вызывает ускорение разложения ДБФК в двухфазных системах (рис. 3). С ростом дозы предварительного облучения стационарная концентрация HNO₃ при длительности термолиза до 300 – 350 мин меняется слабо. В то же время концентрация ДБФК стремится к уровню 0,11 – 0,15 моль/л при временах термолиза 200 – 350 мин, ее избыток, накопленный при больших дозах облучения, частично разлагается, а недостаток, возникший в необлученных образцах за счет индукционного периода, постепенно восполняется.

Также сильнее влияние дозы облучения сказывается на накоплении МБФК (рис. 4). Так, в необлученных системах МБФК в органической фазе не образуется, но с увеличением поглощенной дозы до 2 МГр ее концентрация достигает 0,11 моль/л.

Карбонильные соединения (рис. 5) образуются из необлученных углеводов не сразу, а в результате двух или более стадий. Их концентрация увеличивается с ростом поглощенной дозы гамма-излучения.

Таблица 2

Сравнительные характеристики газовыделения в однофазных и двухфазных системах на основе 30 % ТБФ в С13 при 110 °С

Тип системы	τ_p , мин	τ_{max} , мин	W_{max} , лг/(мин.лж)	$V_g/V_l \cdot L_r$
однофазная [9]	8	11	0,26	5,1
двухфазная	6	15	0,62	7,5

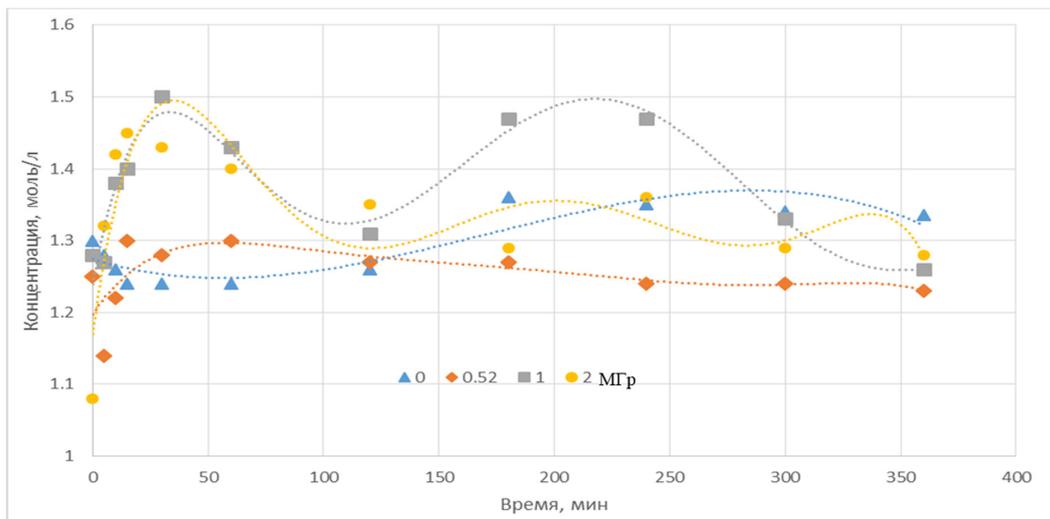


Рис. 2. Изменение концентрации HNO₃ в органической фазе при термоллизе 110 °С двухфазной системы 30 % ТБФ в разбавителе С13 – раствор HNO₃ в зависимости от дозы облучения

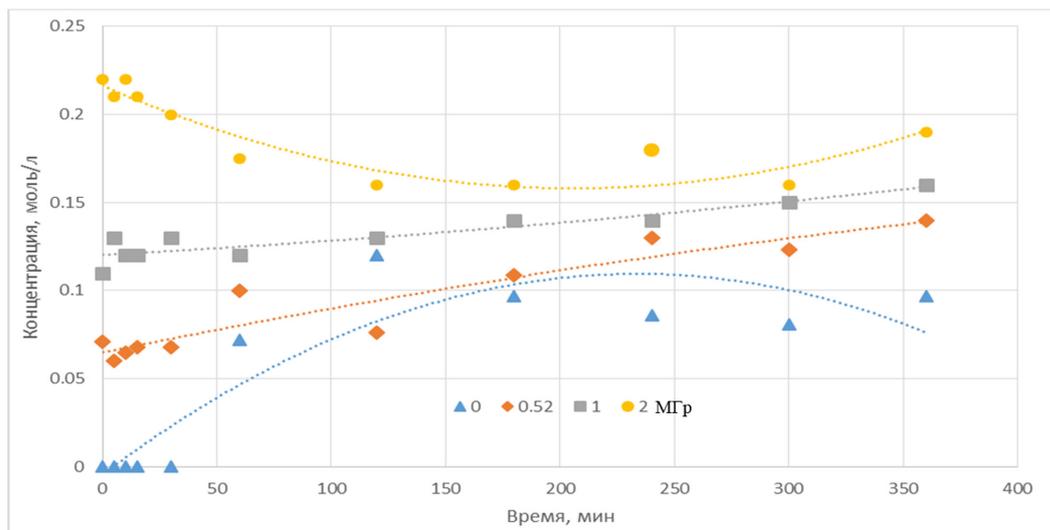


Рис. 3. Кинетика образования ДБФК в органической фазе при термоллизе 110 °С двухфазной системы 30 % ТБФ в разбавителе С13 – раствор HNO₃ в зависимости от дозы облучения

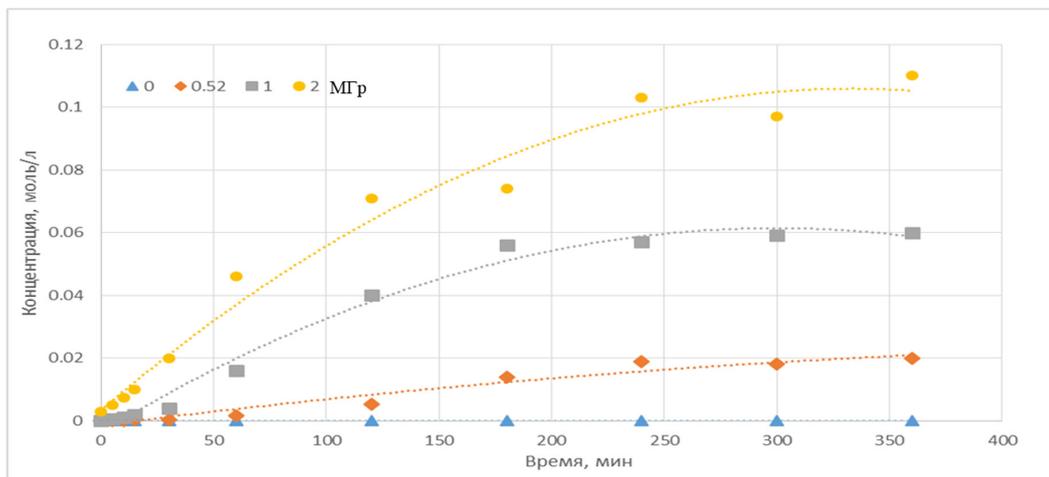


Рис. 4. Кинетика образования МБФК в органической фазе при термоллизе 110 °С двухфазной системы 30 % ТБФ в разбавителе С13 – раствор HNO₃ в зависимости от дозы облучения

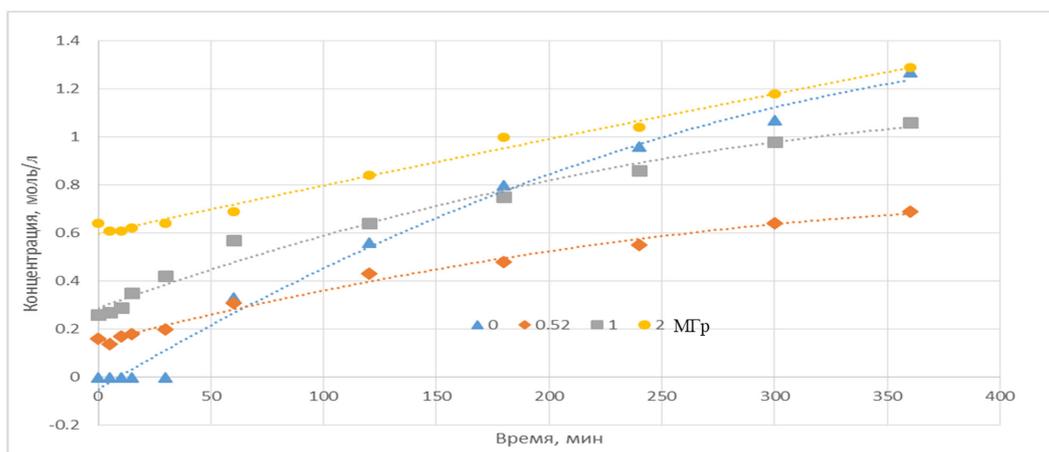


Рис. 5. Кинетика образования карбоксильных соединений в органической фазе при 110 °С двухфазной системы 30 % ТБФ в разбавителе С13 – раствор HNO₃ в зависимости от дозы облучения

Выводы

1. Ограничение максимальной температуры нагрева параметрами кипения водной фазы не дает возможности достичь «стартовых» температур теплового взрыва (125 °С). Кроме того, в открытых сосудах реализуются большие теплотери за счет испарения и кипения компонентов систем, при этом перемешивание выделяющимися газообразными продуктами препятствует возникновению в органической фазе устойчивых зон автокаталитических процессов с саморазогревом смеси.

2. При температурах термоллиза ниже 90 °С массоперенос HNO₃ из водной фазы в органическую компенсирует расход кислоты в термо-

окислительных процессах. При температурах выше 110 °С скорости окислительных процессов в органической фазе превышают скорость диффузии кислоты из водной фазы, что приводит к медленному снижению концентрации HNO₃ в органической фазе и, как следствие, к снижению уровня газовой выделению.

3. В двухфазных системах, как и в однофазных, газовой выделению предшествуют индукционные периоды, длительность которых зависит от температуры. Скорости газовой выделению после прохождения максимума снижаются до стационарных величин, зависящих от температуры термоллиза и значительно превышающих значения для однофазных систем.

4. Накопление значительных количеств окислителей в органической фазе при нагревании в открытых сосудах не происходит, так как остатки активного окислителя (NO_2) уходят в газовую фазу вместе с оксидом – участником автокаталитической цепи, а полная компенсация расхода HNO_3 в органической фазе не достигается за счет ее поступления

из водной фазы при температурах выше $110\text{ }^\circ\text{C}$.

5. Для успешного применения разбавителя С13 нужно найти способ удаления из облученного органического раствора тяжелых фракций карбоновых кислот C_{13} , C_{14} .

Часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-33-50244 мол_нр.

Список литературы

1. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. – М., НТЦ ЯРБ, 2009.
2. Егоров Г.Ф., Афанасьев О.П., Зильберман Б.Я., Макарычев-Михайлов М.Н. Радиационно-химическое поведение растворов ТБФ в углеводородных и хлорорганическом разбавителях в условиях операций переработки ОЯТ АЭС. Радиохимия, № 2, Т. 44, 2002.
3. Егоров Г.Ф., Тхоржницкий Г.П., Зильберман Б.Я., Шмидт О.В., Голецкий Н.Д. Радиационное и химическое поведение трибутилфосфата, дибутилфосфоной кислоты и ее циркониевой соли в органических растворах и в двухфазных системах. Радиохимия, № 4, Т. 47, 2005.
4. Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д., Шмидт О.В., Пузиков Е.А., Блажева И.В., Егоров Г.Ф., Афанасьев О.П. Межфазное распределение ДБФК в двухфазных азотнокислых системах с циркониевой солью ДБФК и ТБФ. Радиохимия, Т. 49, № 4, 2007.
5. Белова Е.В., Егоров Г.Ф., Назин Е.Р., Тхоржницкий Г.П. Изучение сорбции урана на неорганическом катеоните фосфате циркония. Радиохимия, Т. 43, № 1, 2001.
6. Владимирова М.В., Куликов И.А., Куприй А.А. Термоокисление и нитрование системы ТБФ + разбавитель. Атомная энергия, Т. 71, вып. 4, 1991.
7. Белова Е.В., Егоров Г.Ф., Назин Е.Р., Тхоржницкий Г.П. Термохимическое окисление компонентов экстракционных растворов и граничные параметры теплового взрыва. Радиохимия, Т. 44, № 5, 2002.
8. Егоров Г.Ф., Белова Е.В., Тхоржницкий Г.П., Тананаев И.Г. Кинетика термохимического взаимодействия растворов ТБФ в ГХБД с азотной кислотой в однофазных системах. Радиохимия, Т. 50, № 2, 2008.
9. Blake C.A., Davis J.V., Scmitt J.M. Properties of Degraded TBP-Amsco Solutions and Alternative Extractant–Diluent Systems. Nuclear Science & Engineering, V. 17, 1963.
10. Белова Е.В., Тхоржницкий Г.П., Кадыко М.И., Скворцов И.В., Мясоедов Б.Ф. Влияние γ -облучения на термическое разложение растворов ТБФ в разбавителе С13, насыщенных азотной кислотой. Радиохимия, Т. 58, № 2, 2016.
11. Егоров Г.Ф., Афанасьев О.П., Назин Е.Р., Казаринов В.Е. Термохимическое окисление компонентов экстракционных растворов и граничные параметры теплового взрыва. Радиохимия, Т. 38, № 6, 1996.
12. Родин А.В. Радиационно-термическая стойкость экстракционных смесей на основе трибутилфосфата в присутствии азотной кислоты. Диссертация на соискание степени к.х.н, ИФХЭ РАН, 2013.

References

1. Nazin E.R., Zachinyayev G.M. Fire and Explosion Hazard of Processes at Radiochemical Enterprises. – Moscow, SEC NRS, 2009.
2. Egorov G.F., Afanasiev O.P., Zilberman B.Ya., Makarychev-Mikhailov M.N. Radiochemical behaviour of tributyl phosphate solutions in hydrocarbonic and organochloride diluents in conditions of processing of NPP spent nuclear fuel. Radiochemistry, No. 2, Vol. 44, 2002.
3. Egorov G.F., Tkhorzhnitskiy G.P., Zilberman B.Ya., Shmidt O.V., Goletskiy N.D. Radiation and chemical behaviour of tributyl phosphate, dibutylphosphoric acid, and its zirconium salt in organic solutions and two-phase systems. Radiochemistry, No. 4, Vol. 47, 2005.

4. Zilberman B.Ya., Goletskiy N.D., Shmidt O.V., Puzikov E.A., Blazheva I.V., Egorov G.F., Afanasiev O.P. Interphase distribution of dibutylphosphoric acid in two-phase nitric acid systems with zirconium salt of dibutylphosphoric acid and tributyl phosphate. *Radiochemistry*, Vol. 49, No. 4, 2007.
5. Belova E.V., Egorov G.F., Nazin E.R., Tkhorzhnitskiy G.P. Study of uranium sorption at nonorganic base-exchange substance phosphate of zirconium. *Radiochemistry*, Vol. 43, No. 1, 2001.
6. Vladimirova M.V., Kulikov I.A., Kupriy A.A. Thermal oxidation and nitration of tributyl phosphate + diluent system. *Atomic Energy*, Vol. 71, issue 4, 1991.
7. Belova E.V., Egorov G.F., Nazin E.R., Tkhorzhnitskiy G.P. Thermochemical oxidation of extraction solvent components and the boundary parameters of a thermal explosion. *Radiochemistry*, Vol. 44, No. 5, 2002.
8. Egorov G.F., Belova E.V., Tkhorzhnitskiy G.P., Tananayev I.G. Kinetics of thermochemical interaction of tributyl phosphate solutions in hexachlorobutadiene with nitric acid in one-phase systems. *Radiochemistry*, Vol. 50, No. 2, 2008.
9. Blake C.A., Davis J.V., Scmitt J.M. Properties of Degraded TBP-Amsco Solutions and Alternative Extractant–Diluent Systems. *Nuclear Science & Engineering*, Vol. 17, 1963.
10. Belova E.V., Tkhorzhnitskiy G.P., Kadyko M.I., Skvortsov I.V., Myasoyedov B.F. Radiation effect of γ -rays on thermal decomposition of tributyl phosphate solutions saturated with nitric acid in C13 diluent. *Radiochemistry*, Vol. 58, No. 2, 2016.
11. Egorov G.F., Afanasiev O.P., Nazin E.R., Kazarinov V.E. Thermochemical oxidation of extraction solvent components and the boundary parameters of a thermal explosion. *Radiochemistry*, Vol. 38, No. 6, 1996.
12. Rodin A.V. Radiation and thermal resistance of extraction mixtures based on tributyl phosphate in the presence of nitric acid. Dissertation for a Scientific Degree of Candidate of Chemical Sciences, the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS), 2013.

