



УДК: 621.039

## О СНИЖЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ ДЕГРАДИРОВАННОГО ЭКСТРАГЕНТА

Дживанова З.В. (zdzhivanova@ya.ru), Белова Е.В., к.х.н. (bl174@bk.ru) (ИФХЭ РАН),  
Соколов И.П., д.х.н. (sokolov@secnrs.ru), Родин А.В., к.х.н. (prodin@secnrs.ru) (ФБУ «НТЦ ЯРБ»)

*Определены содержание карбоновых кислот в облученном ускоренными электронами экстрагенте в диапазоне доз 250 – 750 кГр, влияние регенерации на концентрацию карбоновых кислот, зависимости давления в экстракционной системе при протекании неуправляемых химических реакций азотной кислоты с карбоновыми кислотами для деградированных и регенерируемых растворов ТБФ в Изопаре-М.*

► **Ключевые слова:** облученный экстрагент, регенерация, неуправляемые химические экзотермические реакции, карбоновые кислоты.

## ABOUT REDUCING THE CONTENT OF THE CARBOXYLIC ACID AT REGENERATION OF DEGRADED EXTRACTANT

Dzivanova Z., Belova E., Ph.D. (IPCE RAS),  
Sokolov I., Ph.D., Rodin A., Ph.D. (SEC NRS)

*The content of carboxylic acids in irradiated by accelerated electrons extractant in the range of 250 – 750 kGr was defined. The regeneration influence at the concentration of carboxylic acids was investigated. Relations of pressure for extraction system in case of runaway reactions of nitric acid with carboxylic acids flowing for degraded and regenerated solutions of TBP in Isopar-M.*

► **Key words:** irradiated extractant, regeneration, runaway reaction, carboxylic acid.

Согласно [1], в технологических процессах объектов ядерного топливного цикла, в которых возможно развитие неуправляемых химических экзотермических реакций, должны предусматриваться технические средства и способы, предотвращающие их развитие. К таким технологическим процессам относятся и экстракционные процессы переработки отработавшего ядерного топлива, при проведении которых в качестве экстрагента используют трибутилфосфат (ТБФ).

В статье [2] на основании результатов изучения влияния продуктов радиолиза и гидролиза трибутилфосфата на кинетику газовыделения при термоокислении растворов ТБФ в углеводородном разбавителе азотной кислотой предложена схема реакций, приводящих к возникновению теплового взрыва.

Предложенная схема реакций предполагает циклы последовательного окисления нитроалканов и алкилнитратов в карбоновые кислоты с их последующим декарбонизацией. Согласно этой схеме карбоновые кислоты являются важным промежуточным продуктом в процессе возникновения теплового взрыва в экстракционной системе, содержащей ТБФ в разбавителе и азотную кислоту. Присутствие радионуклидов в экстрагенте способствует образованию карбоновых кислот наряду с другими продуктами радиолиза, которые накапливаются с течением времени в технологической системе.

В работе [3] отмечено, что взрывоопасная смесь, находившаяся в реакционном сосуде в течение времени, меньшем, чем период индукции, должна отличаться от исходной смеси тем, что в ней присутствует некоторое количество образовавшихся реакционно-активных центров. Если такую предварительно выдержанную смесь смешать со свежей порцией взрывоопасной смеси, то оказывается, что период индукции образованной таким образом смеси сильно сокращается. Это обусловлено тем, что в системе, полученной после смешения, заранее задано некоторое количество активных центров, в результате чего скорость окислительных процессов начинает увеличиваться с большего начального значения, реакции быстрее достигают предел перехода в режим теплового взрыва.

Таким образом, контроль за содержанием и изменением количества промежуточных продуктов, таких как карбоновые кислоты, является важной составляющей в предотвращении протекания неуправляемых химических экзотермических реакций, приводящих к тепловому взрыву.

Одним из способов снижения содержания реакционно-активных центров в деградированном под воздействием ионизирующего излучения радионуклидов экстрагенте является его регенерация.

Целью настоящей работы было определение возможности снижения содержания промежуточных продуктов деградации экстрагента, способных приводить к возникновению тепловых взрывов, а именно карбоновых кислот, в результате проведения его регенерации растворами гидрокарбоната натрия и карбонатами органических оснований.

### Методическая часть

При проведении исследования использовали следующие материалы:

- три-н-бутилфосфат, 99 % марки «для лабораторного использования», фирма «ACROS» (США, Бельгия);
- Изопар-М – разбавитель парафиновый с разветвленной цепью, очищенный от ароматических углеводородов, производство Exxon Mobil;
- кислота азотная марок о.с.ч. и х.ч.;
- гидрокарбонат натрия по ГОСТ 2156-76;
- гуанидин карбонат;
- метиламинкарбонат;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Все реактивы были квалификации не ниже х.ч.

Ионизирующее излучение радионуклидов имитировали с помощью облучения на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10-С70 (энергия – 8 МэВ, длительность импульса – 6 мкс, частота повторения импульсов – 300 Гц, устанавливаемый ток пучка – 200 – 800 мкА, частота вертикальной развертки пучка – 1 Гц, ширина развертки – 245 мм).

Экстрагент помещали в специальную стеклянную ячейку, снабженную гидрозатвором, закрепленную вертикально на вращающемся столе параллельно плоскости колебаний пучка электронов.

Облучение экстрагента осуществляли в непрерывном (накопительном) режиме, то есть без стадий внутрициклового регенерации экстрагента. При облучении экстрагента контролировали его температуру во избежание термической деградации.

После приготовления 30 % об. раствора ТБФ в Изопаре-М проводили его насыщение азотной кислотой с концентрацией 3 моль/л в делительной воронке со стеклянной мешалкой в три

контакта при равных объемах органической и водной фаз и времени каждого контакта 20 минут. После насыщения раствор делили на 4 части, три из которых подвергали облучению в накопительном (непрерывном) режиме до доз 250, 500 и 750 кГр.

Для дозиметрии ускоренных электронов использовали пластинки из сополимера с феназиновым красителем (СО ПД (Ф)Р – 5/50).

После того, как образцы накапливали дозы 250, 500 и 750 кГр, проводили стадию реэкстракции 0,02 моль/л азотной кислотой в делительной воронке со стеклянной мешалкой в три контакта при равных объемах органической и водной фаз и длительности каждого контакта 10 минут. После стадии реэкстракции каждый раствор делили на 3 части и проводили стадию регенерации в делительной воронке со стеклянной мешалкой в два контакта по 10 минут при равных объемах органической и водной фаз.

В качестве регенерирующих растворов использовали водные растворы 0,5 моль/л гидрокарбоната натрия, 1 моль/л гуанидин карбоната и 1 моль/л метиламин карбоната.

Продукты радиолиза определяли методами ИК-спектроскопии.

ИК-спектры записаны на приборе IR Prestige-21 фирмы «Shimadzu» с преобразованием Фурье. В качестве источника инфракрасного излучения использовался гелий-неоновый лазер мощностью 0,5 мВт производства JDU Uniphase с длиной волны  $\lambda = 632,8$  нм. Схема записи спектров – однолучевая. Использовали кювету KRS-5 с толщиной прокладки 0,129 мм (диапазон измерений 400 – 4000  $\text{см}^{-1}$ ). Во избежание коррозии окошек кювет пробы нейтрализовали твердым осушенным поташом. Качество этой процедуры контролировали методом газовой хроматографии.

Для количественного определения содержания карбоновых кислот методом ИК были проведены калибровочные эксперименты с добавками известных навесок миристиновой кислоты и построена калибровочная зависимость интенсивности сигнала от концентрации карбоксильных групп при длине волны 1730  $\text{см}^{-1}$ .

Хроматография проведена на газовом хроматографе ГАЛС. Для количественной оценки содержания ТБФ в смесях использовали калибровочный график зависимости содержания ТБФ от отклика детектора. Объем вводимой пробы для исследуемых образцов составлял 0,4 мкл.

## Результаты экспериментов и обсуждение

Анализ полученных ИК-спектров облученных образцов 30 % об. раствора ТБФ в Изопаре-М показал присутствие в них смеси карбоновых кислот  $\text{R COOH}$ .

Результаты сравнительной количественной оценки содержания карбоновых кислот в исследованных образцах в зависимости от поглощенной дозы представлены в табл.1. Там же показаны результаты определения их количества после обработки облученных образцов, соответственно, растворами гидрокарбоната натрия с концентрацией 0,5 моль/л, карбоната гуанидина с концентрацией 1 моль/л и карбоната метиламина с концентрацией 1 моль/л.

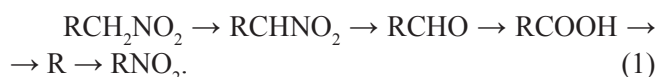
Как следует из данных, представленных в табл. 1, применяемые промывные растворы для регенерации деградированного экстрагента показали приблизительно одинаковую способность к вымыванию исследуемых продуктов радиолиза.

Характер изменения содержания карбоновых кислот в облученных и регенерированных образцах в зависимости от поглощенной дозы показан на рис. 1. Из рис. 1 следует, что зависимости концентрации от поглощенной дозы не являются линейными и с увеличением поглощенной дозы в экстрагенте происходит накопление карбоновых кислот с возрастающей скоростью.

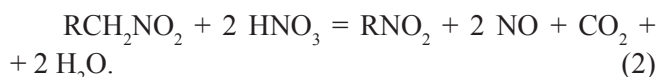
Аналогичный вид имеет зависимость содержания карбоновых кислот от поглощенной дозы после регенерации экстрагента (рис. 1).

Как следует из данных, представленных в табл.1, в результате использования регенерации содержание карбоновых кислот в экстрагенте снижается в 4 – 10 раз, причем наибольшее снижение имеет место при меньших значениях поглощенной дозы.

Согласно [2], цепочка превращений, образующих один цикл, имеет вид:



Суммарная реакция, относящаяся к этому циклу, приведена в [2] в виде:





В результате протекания цикла (2) длина углеводородной цепочки в исходном соединении уменьшается на один атом углерода.

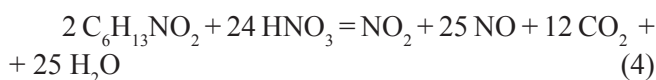
С учетом (1) и (2) общее уравнение, относящееся к протеканию всех последовательных циклов с участием карбоновых кислот, можно записать в виде:



Для разбавителя «ТБФ – Изопар-М» число углеродных атомов  $n = 12 - 16$ . В процессе радиоллиза происходит разрыв связей углерод-углерод и уменьшение длины углеродной цепочки.

По уравнению (3) при взаимодействии с азотной кислотой 2 моль исходного нитросоединения и, соответственно, при участии в цикле 2 моль карбоновых кислот образуется  $10n+3$  моль газообразных продуктов.

Используя приведенные в [4] термодинамические данные, для реакции



по значениям определенных концентраций карбоновых кислот (см. таблицу) были оценены адиабатические температуры, количества образующихся газообразных продуктов при протекании реакции до конца, давление в аппарате, содержащем экс-

трагент, в предположении, что объем газообразного пространства в нем составляет 25 % от его общего объема.

Результаты оценочных расчетов достигаемого в адиабатических условиях давления образующихся по реакции (4) газообразных продуктов в зависимости от поглощенной экстрагентом дозы ионизирующего излучения показаны на рис. 2. Как видно из рис. 2, в случае протекания реакции (4) имеет место резкое увеличение давления в аппарате с увеличением поглощенной экстрагентом дозы. В то же время, используя операцию регенерации деградированного экстрагента, согласно рис. 2 можно на порядки снизить уровень достигаемого давления газообразных продуктов неуправляемых химических экзотермических реакций по уравнению (4).

Полученные в эксперименте и при проведении расчетов данные могут быть использованы для оценки возможности возникновения теплового взрыва в экстракционной системе при осуществлении технологического процесса в реальных условиях.

Эти данные можно также применять для оценки возможности использования технологической сдувки в экстракционном аппарате с учетом того, что согласно [5] в открытом сосуде для облученных смесей с трибутилфосфатом максимальная скорость газовой выделенной составляет 4 л/мин·л экстрагента.

#### Содержание карбоновых кислот в смеси 30 % об. ТБФ в Изопаре-М (моль/л)

Состояние экстрагента	Поглощенная доза 250 кГр	Поглощенная доза 500 кГр	Поглощенная доза 750 кГр
Облученный	0,011	0,027	0,049
После регенерации 0,5 моль/л гидрокарбонатом натрия	0,001	0,007	0,012
После регенерации 1 моль/л карбонатом гуанидина	0,001	0,005	0,012
После регенерации 1 моль/л карбонатом метиламина	0,001	0,006	0,015

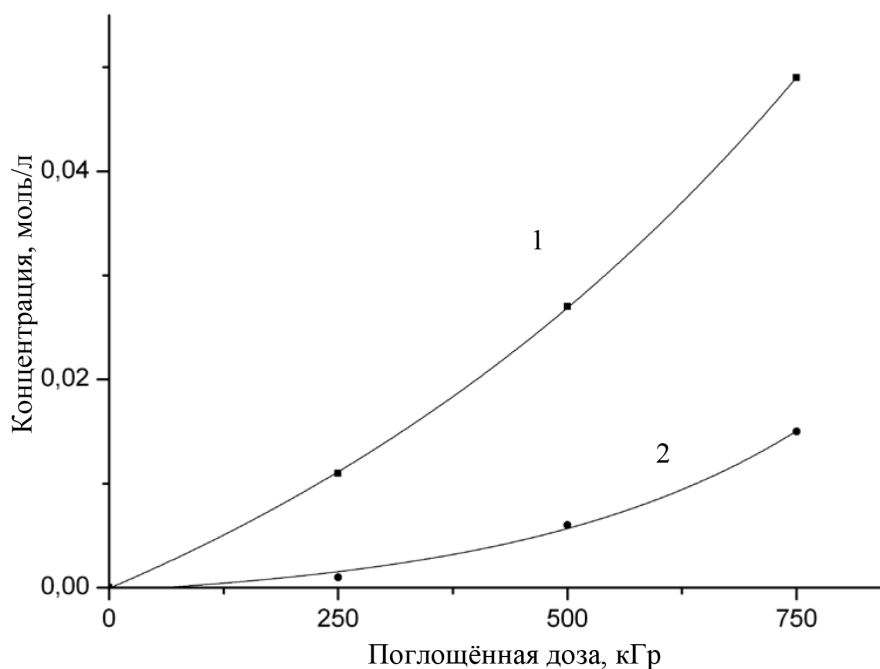


Рис. 1. Зависимость концентрации карбоновых кислот в смеси 30 % об. ТБФ в Изопаре-М от поглощенной дозы облучения ускоренными электронами:

1 – после облучения экстракционной смеси;

2 – после регенерации облученной экстракционной смеси раствором 1 моль/л карбоната метиламина

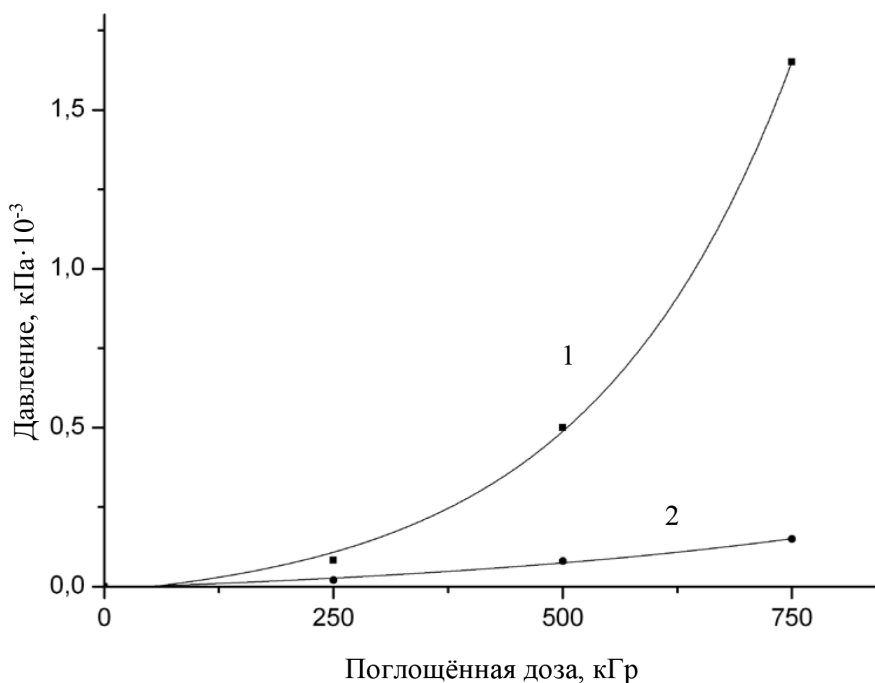


Рис. 2. Зависимость давления в результате протекания реакций с участием карбоновых кислот в герметичном аппарате от дозы облучения для деградированных (1) и регенерированных с помощью 1 моль/л карбоната метиламина (2) растворов ТБФ в Изопаре-М, содержащих азотную кислоту

### Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии определены количества карбоновых кислот, образующихся в результате радиолитического распада 30 % об. ТБФ в Исопаре-М в диапазоне поглощенных доз 250 – 750 кГр.

2. Показано, что использование регенерации облученного экстрагента растворами 0,5 моль/л гидрокарбоната натрия, 1 моль/л карбоната гуанидина, 1 моль/л карбоната метиламина позволяет в 4 – 10 раз снизить концентрацию карбоновых

кислот, способных участвовать в неуправляемых химических экзотермических реакциях, приводящих к возникновению теплового взрыва.

3. Оценены зависимости давления в экстракционной системе, достигаемые в адиабатических условиях, от дозы облучения для деградированных и регенерированных растворов ТБФ в Исопаре-М, содержащих азотную кислоту, в результате протекающих неуправляемых химических экзотермических реакций с участием карбоновых кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00862).

### Список литературы

1. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ). НП-016-05. Ядерная и радиационная безопасность, № 4 (78), 2015.
2. Белова Е.В., Егоров Г.Ф., Назин Е.Р. Термохимическое окисление компонентов экстракционных растворов и граничные параметры теплового взрыва. 2. Влияние продуктов радиолитического и гидролитического распада ТБФ на кинетику газовой выделенности при термоокислении ТБФ азотной кислотой. Радиохимия, Т. 42, № 3, 2000.
3. Кнорре Д.Г., Эммануэль Н.М. Курс химической кинетики. М., Высшая школа, 1974.
4. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., Химия, 1968.
5. Положение об оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств. РБ-060-10, М., НТЦ ЯРБ, 2010.

### References

1. Obshchie polozheniya obespecheniya bezopasnosti ob»ektov yadernogo toplivnogo cikla (OPB OYATC). NP-016-05. YAdernaya i radiacionnaya bezopasnost', № 4 (78), 2015.
2. Belova E.V., Egorov G.F., Nazin E.R. Termohimicheskoe okislenie komponentov ehkstrakcionnyh rastvorov i granichnye parametry teplovogo vzryva. 2. Vliyanie produktov radioliza i gidroliza TBF na kinetiku gazovydeleniya pri termookislenii TBF azotnoj kislotoj. Radiokhimiya, T. 42, № 3, 2000.
3. Knorre D.G., Emmanuehl' N.M. Kurs himicheskoy kinetiki. M., Vysshaya shkola, 1974.
4. Karapet'yanc M.H., Karapet'yanc M.L. Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv. M., Himiya, 1968.
5. Polozhenie ob ocenke pozharovzryvobezopasnosti tekhnologicheskikh processov radiohimicheskikh proizvodstv. RB-060-10, M., NTC YARB, 2010.

