

Экзотермические процессы в смесях ТБФ с уранилнитратом

© Е. Р. Назин^a, Г. М. Зачиняев^a, Е. В. Белова^{*a,b}, И. В. Скворцов^{a,b}, Б. Ф. Мясоедов^b

^a Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5; * e-mail: bl174@bk.ru

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

Получена 14.01.2019, после доработки 11.04.2019, принята к публикации 11.04.2019 УДК 541.11:541.127:542.61

Оценена термическая стабильность смесей ТБФ и его растворов в разбавителях с уранилнитратом (УН) при температурах 150–200°C. Установлено, что при температурах 160–170°C в смесях с ТБФ возникают экзотермические самоускоряющиеся процессы окисления (тепловые взрывы). В смесях УН с растворами ТБФ в разбавителях интенсивность экзотермических процессов существенно ниже. Наличие экстрагента в растворах УН, поступающих на высокотемпературные операции, представляет опасность в отношении возникновения интенсивных экзотермических процессов.

Ключевые слова: трибутилфосфат, разбавители, уранилнитрат, термическая устойчивость, экзотермические процессы.

DOI: 10.1134/S0033831119060042

Уранилнитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (УН) – важнейший промежуточный продукт производства ядерного топлива (ЯТ) и его переработки после облучения в реакторе. Технологические операции с УН включают выделение УН на стадии экстракционного передела азотокислых растворов и высокотемпературные процессы переработки его до оксидов урана.

Операции экстракционного передела проводятся при температурах не выше 75°C, концентрации HNO_3 не выше 7 моль/л, содержании УН в растворе до 300 г/л, отношении объемов органической и водной фаз от 2 : 1 до 1 : 2 по объему. На основании имеющейся информации [1] можно полагать, что в этих условиях вплоть до $T_{\text{кип}}$ водной фазы УН не окисляет ТБФ и продукты его превращения. Напротив, вытесняя HNO_3 из ТБФ, он служит своего рода флегматизатором.

Упаривание раствора УН проводится при температурах 120–140°C [2] до плава гексагидрата нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГНУ), затем при температурах 160–200°C происходит его денитрация с образованием последовательно тригидрата, дигидрата, безводного УН и, наконец, триоксида урана UO_3 .

Растворы на высокотемпературные операции поступают после экстракционного передела и, несмотря на все мероприятия по предотвращению попадания экстрагента в растворы, присутствие его при проведении высокотемпературных операций исключить нельзя. Причинами тому может быть залповое попадание экстрагента, постепенное накопление в виде отдельной фазы, «легальный» путь вследствие инверсии фаз [3–5].

За полвека произошли 4 крупные аварии, связанные с технологическими операциями упаривания растворов УН и его денитрации на радиохимических производствах [5]. При одной из них (Саванна Ривер, 1975 г.) во время операции денитрации плава уранилнитрата в интервале температур 170–210°C произошло быстрое разложение органической фазы с интенсивным выделением газообразных продуктов.

Общим для этих аварий было наличие экстрагента в упариваемых растворах и удаление большей части воды из растворов уранилнитрата вплоть до прокаливания. Предполагают, что причинами аварий были экзотермические неконтролируемые реакции УН с экстрагентом и продуктами его деградации – так называемым «красным маслом».

Информация о термической стабильности смесей УН с экстрагентами немногочисленна и фрагментарна. Известно, что при термолизе [6] комплекса $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBF}$ в «мягких» условиях практически единственным путем разложения является образование моно- и дибутилфосфата уранила с отщеплением бутилнитрата. В работе [7] сообщается, что интенсивность разложения ТБФ в расплаве УН зависит от содержания кристаллизационной воды: медленная реакция при 137°C для смеси с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и интенсивная, неконтролируемая – при температуре выше 164°C для смесей с 2–3 молями кристаллизационной воды. В работе [1] изучено разложение смесей ТБФ с УН при нагревании в запаянных стеклянных ампулах, помещаемых в отверстия медного блока. Разложение с пламенем для смеси ТБФ с гексагидратом УН происходило при 214–216°C, в ТБФ с экстра-

Таблица 1. Характеристики экзотермических процессов в смесях ТБФ с экстрагированным уранилнитратом

Температура термостата, °C	Герметичность сосуда	Температура, °C		Характер взаимодействия компонентов	Внешний вид конденсированных продуктов реакции
		начала экзотермической реакции	после завершения реакции		
150	Закрыт	—	—	Реакции нет	Без изменений
160	Закрыт	—	—	Реакции нет	Без изменений
170	Закрыт	170	335	Тепловой взрыв	Черный, пористый
170	Открыт	165	180	Слабая реакция	Коричневый, твердый
230	Закрыт	147	300	Тепловой взрыв	Пористая масса

гированным УН (органическая фаза) – при 178–180°C, в эмульсии ТБФ и насыщенного раствора УН – при 178–180°C. Визуально наблюдаемая последовательность процессов при нагревании этих смесей была следующей: плавление нитрата, всепиление и вспышка с пламенем в жидкой или газовой фазах.

В данной работе представлены результаты изучения термической стабильности смесей экстрагента (ТБФ и его растворов в разбавителях) с УН в интервале температур 150–200°C.

Экспериментальная часть

Нагревание смесей проводили в условиях, близких к адиабатическим (при минимальном теплоотводе из зоны реакции), оптимальных для возникновения и развития экзотермических процессов [3]. Установка для экспериментов представляла собой автоклав объемом 300 см³, нагреваемый в воздушном термостате, с измерением давления и температуры смесей в нескольких точках. Объем проб составлял 30 см³. В экспериментах при давлении выше атмосферного устанавливали предохранительную мембрану, срабатывающую при давлении около 100 атм. Нагревание образцов проводили до возникновения экзотермической реакции (теплового взрыва). Температуру возникновения экзотермической реакции определяли как температуру, при которой происходит разогрев смеси на 2–3°C по сравнению с температурой образца чистого ТБФ. Результаты измерений температуры и давления отображались на дисплее компьютера и записывались в файл данных. Помимо измерения этих параметров при проведении опытов фиксировали состояние (внешний вид) конденсированных продуктов после завершения реакции.

В экспериментах использовали УН марки х.ч., ГНУ марки х.ч., додекан марки ос.ч., азотную кислоту марки ос.ч., дистиллированную воду по ГОСТ 6709–72.

Результаты

ТБФ с экстрагированным УН

Образцы органической фазы ТБФ–экстрагированный УН получали трехкратным перемешива-

нием ТБФ с водным раствором УН концентрации 150 г/л. Концентрация УН в органической фазе, определенная экспрессным феррофосфатно-ванадатным методом, составила 1.5 моль/л. Результаты экспериментов для оценки интенсивности экзотермических процессов при термолизе данной органической фазы при различных температурах нагрева представлены в табл. 1.

Нагревание ТБФ с экстрагированным УН в автоклаве при температурах 150–160°C не сопровождается газо- и тепловыделением, внешний вид испытуемых образцов не изменяется. Интенсивная экзотермическая реакция начинается при 165–170°C. Она сопровождается быстрым скачком температуры на десятки градусов с выделением больших количеств газообразных продуктов. Происходит превращение УН в черный пористый продукт. Цвет продукта связан, вероятно, с пиролизом ТБФ, находящимся в избытке по отношению к концентрации окислителя. Увеличение температуры внешнего нагревания до 230°C снижает температуру начала теплового взрыва до 147°C.

Динамика изменения температуры органической фазы ТБФ с 1.5 моль/л УН при температурах нагрева 160 и 200°C представлена на рис. 1.

При температуре 160°C тепловыделение отсутствует, при 200°C после достижения в смеси температуры около 180°C происходит саморазогрев смеси, температура ее прогрессивно возрастает до скачка на несколько десятков градусов.

Характер изменения температуры смеси при на-

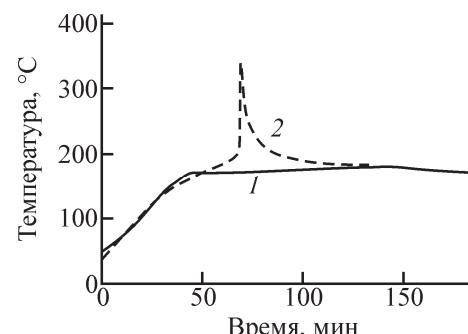


Рис. 1. Изменение температуры смеси при нагревании ТБФ с экстрагированным УН при температуре внешнего нагрева 160 (1) и 230°C (2).

Таблица 2. Характеристики экзотермических процессов в системах ТБФ + гексагидрат УН, ТБФ–водные растворы УН

Смесь	Герметичность сосуда	Температура, °C		Характер взаимодействия компонентов	Внешний вид конденсированный продуктов реакции
		начала экзотермической реакции	после завершения реакции		
ТБФ + гексагидрат УН	Закрыт	160–170	330	Тепловой взрыв	Желто-оранжевый порошок
	Открыт	160–170	242	Тепловой взрыв	Желто-оранжевый порошок
ТБФ–300 г/л УН	Закрыт	160–170	220–230	Растянутое теплоизделие	Жидкость и желтый осадок
	Открыт	160	270	Тепловой взрыв	Желто-оранжевая паста

гревании при атмосферном и более высоком давлении показан на рис. 2.

При температуре внешнего нагревания 200°C в открытом и закрытом сосудах тепловой взрыв возникает при 142–155°C (рис. 2) с образованием пористой массы желто-оранжевого цвета. Следует отметить, что при нагревании в открытом сосуде непосредственно тепловому взрыву предшествовал кратковременный эндотермический процесс. Таким образом, для данной категории смесей температура начала экзотермических процессов не зависит от герметичности сосудов, но интенсивные процессы в режиме теплового взрыва, возникают только в закрытом сосуде, т.е. при давлении выше атмосферного.

ТБФ–гексагидрат УН, ТБФ–водные растворы УН

Образцы для экспериментов получали смешиванием 10 г ТБФ с 90 г кристаллического ГНУ или 90 г водного раствора с концентрацией УН 300 г/л. При температуре около 100°C смесь с кристаллическим ГНУ представляет собой двухфазную систему. Эксперименты со смесями ТБФ с гексагидратом уранилнитрата или водным раствором проводили при температуре внешнего нагревания 200°C. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

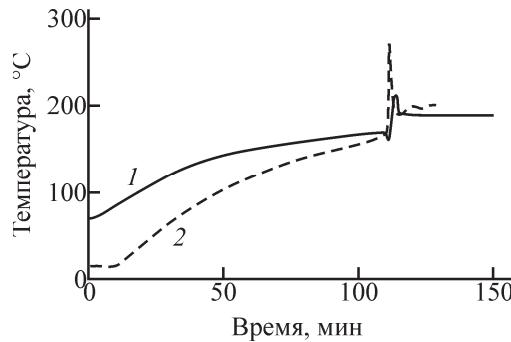


Рис. 2. Изменение температуры смеси при нагревании ТБФ с экстрагированным УН при температуре внешнего нагрева 200°C при атмосферном давлении (1) и давлении выше атмосферного (2).

Экзотермические процессы в этих смесях начинаются при температурах 160–170°C, происходит быстрый саморазогрев смесей на десятки градусов. В продуктах реакции, судя по окраске, находится UO₃.

На рис. 3 показана динамика изменения температуры образцов в процессе нагревания.

После достижения температуры кипения начинается испарение воды из плава и раствора УН. По мере удаления воды температура смеси растет за счет внешнего нагрева. Точная температура начала экзотермической реакции неопределена; установлено, что при 160–170°C начинается тепловой взрыв. Следует отметить, что эти температуры близки к установленным при одной из аварий (Саванна Ривер, 1975 г.) во время операции денитрации плава уранилнитрата [5].

Как следует из табл. 2, герметичность сосуда слабо влияет на параметры теплового взрыва этих смесей. Конденсированные продукты теплового взрыва в открытом и закрытом сосудах представляют собой пористую массу желто-оранжевого цвета.

Влияние содержания экстрагента на интенсивность экзотермических процессов было изучено на смесях ГНУ с ТБФ при различных содержаниях последнего. Проведенные эксперименты показали, что экзотермические процессы в этих смесях имеют ме-

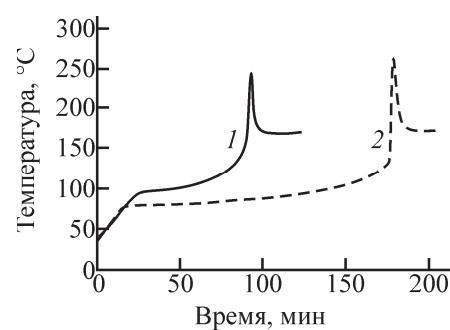


Рис. 3. Экзотермические эффекты при нагревании в открытом сосуде смеси ТБФ с UO₂(NO₃)₂·6H₂O (1) и с водным раствором уранилнитрата (2).

Таблица 3. Характеристики экзотермических процессов в смесях 30% ТБФ в разбавителе–УН

Смесь	Температура термостата, °C	Герметичность сосуда	Интенсивность взаимодействия компонентов смеси	Внешний вид продуктов реакции
30%-ный ТБФ в додекане, уравновешенный с раствором 150 г/л УН	150	Закрыт	Тепловыделения нет	Бесцветная жидкость
30%-ный ТБФ в додекане, уравновешенный с раствором 150 г/л УН	170	Закрыт	Слабое тепловыделение при 160°C, слабое газовыделение	Желтая жидкость, небольшой осадок
30%-ный ТБФ в додекане–300 г/л УН	200	Открыт	Слабое тепловыделение	Желто-оранжевый осадок
30%-ный ТБФ в РЖ-3, уравновешенный с раствором 135 г/л УН	170	Закрыт	Со 150°C слабое растянутое тепло- и газовыделение	Красно-коричневая жидкость
30%-ный ТБФ в РЖ-3, уравновешенный с раствором 350 г/л УН в 1 моль/л HNO ₃	170	Закрыт	Тепловыделение отсутствует, слабое газовыделение	Красная жидкость
30%-ный ТБФ в РЖ-3 + гексагидратУН	200	Открыт	Слабое тепловыделение	Оранжевый порошок и черный осадок

сто при весьма малых содержаниях ТБФ. При 1 мас% ТБФ в смеси с ГНУ наблюдался слабый экзотермический эффект, а при содержании 2.5% экзотермический процесс имел уже характер теплового взрыва, хотя и слабой интенсивности. В условиях экспериментов такие количества ТБФ представляли собой тонкие слои жидкости над плавом УН, примерно толщиной от 0.5 см и более.

Растворы ТБФ в разбавителях с УН

В экспериментах использовали 30%-ные растворы ТБФ в додекане или в разбавителе РЖ-3 с различными количествами экстрагированного УН (органическая фаза), а также в контакте с концентрированными растворами УН. Объем образцов составлял 10 см³ для органической и 20 см³ для водной фазы. Результаты опытов со смесями ТБФ в разбавителях с растворами УН представлены в табл. 3.

При 150°C в растворе ТБФ в додекане с экстрагированным УН взаимодействие компонентов практически отсутствует, цвет смеси не меняется, газовыделение слабое. Нагревание данной смеси при 170°C сопровождается слабым взаимодействием. Взаимодействие данной экстракционной смеси с насыщенным раствором УН при 200°C в открытом сосуде сопровождается слабым тепловыделением при температуре около 165°C, но при этом проходит разложение УН до UO₃.

Нагревание экстрагента с разбавителем РЖ-3 и различными количествами экстрагированного УН при 170 и 200°C в закрытых сосудах не сопровождалось тепловыми взрывами или интенсивными экзотермическими реакциями. Продукты взаимодействия представляют собой жидкости темно-коричневого или красного цвета. Для смеси ТБФ в РЖ-3 с гексагидратом УН при нагревании до 200°C наблюдалось слабое газовыделение. В экспериментах с

разбавителем не наблюдалось теплового взрыва или интенсивной экзотермической реакции, сопровождающейся газовыделением. Причиной такого слабого взаимодействия могло быть невысокое содержание ТБФ в смеси и, соответственно, невысокое содержание экстрагированного окислителя (УН). В связи с этим, хотя экзотермическое взаимодействие и происходит, интенсивность его невысока. В целом можно полагать, что при случайном попадании растворов ТБФ в разбавителях на высокотемпературные операции с растворами УН вероятность возникновения интенсивного разложения (теплового взрыва) зависит от количества экстрагента, а последствия взрыва – от степени заполнения аппарата раствором.

Обсуждение результатов

Эксперименты показали, что интенсивные экзотермические процессы возникают при нагревании смесей «свежего» экстрагента с УН. Поэтому мнение о решающей роли деградированного экстрагента («красного масла») в случившихся авариях с УН представляется не бесспорным.

Основным условием возникновения экзотермических процессов в смесях экстрагента с УН является нагревание их до критических температур (T_{cr}), при которых теплоприход в зоне химической реакции становится выше теплопотерь и начинается саморазогрев смеси с тепловыделением.

В смесях ТБФ–экстрагированный УН или ТБФ с ГНУ и концентрированными водными растворами УН экзотермические процессы начинаются после достижения температур 160–170°C, при более низких температурах заметное взаимодействие компонентов отсутствует. Эксперименты показали, что экзотермические процессы в смесях возникают после удаления из них какой-то части воды. Видимо, при 160–170°C оставшееся количество воды не пре-

пятствует возникновению и развитию экзотермической реакции. В результате экзотермической реакции, судя по характерной окраске конденсированных продуктов, происходит разложение УН до UO_3 . Черный цвет этих продуктов в опытах с комплексом УН может быть объяснен дефицитом окислителя и пиролизом ТБФ до углерода.

В смесях с растворами ТБФ в разбавителях экзотермические процессы намного слабее, так как содержание окислителя в комплексе с УН значительно меньше. Кроме того, часть окислителя расходуется на взаимодействие с разбавителем, о чем свидетельствует окраска жидких продуктов реакции.

Результаты проведенных экспериментов позволяют оценить реальную опасность тепловых взрывов в смесях экстрагента с УН. Прежде всего очевидно, что технологические операции экстракционного передела с УН не представляют опасности в отношении возникновения интенсивных реакций с тепло- и газовыделением. Потенциальная опасность возникает только при проведении высокотемпературных операций в случае попадания экстрагента в растворы в количествах, превышающих пределы его растворимости.

Операции упаривания растворов УН и получения плава УН проводятся при температурах не выше 140°C, и температуры, при которых возможен тепловой взрыв, не достигаются. Он может возникнуть лишь при перепаривании раствора или плава гексагидрата УН. Таким образом, экстрагент может «проскочить» после операции упаривания на операцию денитрации, причем с обогащением по ТБФ вследствие отгонки более летучего разбавителя. В

операции денитрации смеси будут нагреваться до более высоких температур (160–200°C). В этом диапазоне температур существенно возрастает вероятность того, что взаимодействие экстрагента с продуктами разложения УН пойдет в режиме теплового взрыва.

Не исключено, что в смесях УН с деградированным экстрагентом (подвергнутым облучению, воздействию окислителя и температуры) – «красным маслом» – температуры начала экзотермических процессов могут быть ниже, чем со «свежим» экстрагентом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 18-33-00475 мол_а).

Список литературы

- [1] Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. Пожароопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТИ ЯРБ, 2009.
- [2] Громов В. Б., Савельева В. И., Шевченко В. Б. Химическая технология облученного ядерного топлива. М.: Энергоатомиздат, 1983.
- [3] Gray L. W. An explosion and fire during conversion of liquid uranyl nitrate to solid uranium oxide // Nucl. Safety. 1978. Vol. 19, N 1.
- [4] Paddleford D., Hou Y., Barefield E. et al. Thermal Decomposition of Nitrated Tributyl Phosphate: Final Report. Savannah River, 1995.
- [5] Усачев В. Н., Марков Г. С. // Радиохимия. 2003. Т. 45, N 1. С. 3–10.
- [6] Пушленков М. Ф., Усачев В. Н. // Радиохимия. 1968. Т. 10, N 1. С. 27–36.
- [7] Robinson R., Gutowski D., Yeniscavich W. Control of Red Oil Explosions in Defense Nuclear Facilities 2003: Technical Report.