

Термическая устойчивость растворов гидразиннитрата в азотной кислоте

© Е. Р. Назин^а, Г. М. Зачиняев^а, Е. В. Белова^{*б}, А. С. Емельянов^{а,б}, Б. Ф. Мясоедов^б

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

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

Получена 17.04.2019, после доработки 17.04.2019, принята к публикации 24.04.2019 УДК 541.11:541.127:542.61

Исследована термическая устойчивость гидразиннитрата (ГН) в растворах 4–12 моль/л HNO_3 в интервале температур 70–150°C. При определенных условиях в них возникают экзотермические реакции, сопровождающиеся газовыделением, интенсивность которых зависит от концентрации компонентов и температуры. Определены характеристики экзотермических процессов для оценки взрывобезопасности технологических операций. Показано, что из-за резкого повышения давления в аппаратах экзотермические процессы при упаривании азотнокислых растворов с ГН могут представлять опасность возникновения радиационных аварий.

Ключевые слова: гидразиннитрат, азотная кислота, термическая устойчивость, экзотермические реакции.

DOI: 10.1134/S0033831119060054

Азотнокислые растворы гидразиннитрата (ГН, $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$) используются в радиохимической технологии при регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и упаривании отходов [1–4]. Условия проведения таких операций различаются по температуре, времени, мощности дозы излучения радионуклидов, концентрации HNO_3 и ГН. В процессах восстановительной рекстракции концентрация HNO_3 не превышает 7–8 моль/л, а температура – 70–75°C. В азотнокислых растворах ГН, поступающих на упаривание, концентрация HNO_3 может достигать 12 моль/л, а температура – 110–115°C.

На разложение гидразина в азотнокислой среде влияет ряд факторов – концентрация HNO_3 , температура, катализаторы, присутствие органических веществ [5]. Существенное влияние оказывает облучение с образованием продуктов радиолиза гидразиннитрата и HNO_3 . Среди них определены HN_3 и NH_4NO_3 [5], выходы которых возрастают с увеличением температуры и концентрации HNO_3 . Радиационно-термическая деструкция гидразина в азотнокислых средах определяется преимущественно его взаимодействием с продуктами радиолиза водных растворов HNO_3 . Процесс разложения ГН в облученных растворах продолжается долго – десятки часов. Настоящая работа посвящена малоизученной стороне взаимодействия ГН с HNO_3 , а именно неконтролируемому экзотермическому окислению ГН (тепловому взрыву) и условиям его возникновения. Потенциальная опасность этого процесса определяется возможностью возникновения в промышлен-

ных аппаратах избыточных давлений вплоть до их деформации и разрушения [6].

Для оценки опасности смесей восстановителей с окислителями необходима информация об их взрывоопасных характеристиках. К ним относятся температура начала возникновения экзотермической реакции ($T_{\text{нз}}$), максимальная скорость газовыделения ($W_{\text{макс}}$), удельный объем выделяющихся газообразных продуктов реакции ($V_{\text{уд}}$). Такая информация для азотнокислых растворов ГН в литературе отсутствует. Цель работы – определение условий возникновения в азотнокислых растворах ГН экзотермических реакций и характеристик этих реакций в зависимости от температуры, концентрации HNO_3 и ГН, условий теплообмена.

Экспериментальная часть

Возникновение и развитие экзотермических реакций в существенной степени зависит от соотношения между тепловыделением в зоне химической реакции (ЗХР) и отводом тепла, поэтому в экспериментах использовали варианты с различным теплоотводом из ЗХР:

– нагревание растворов в тонкостенной стеклянной колбе, погруженной в масляную баню, с измерением скорости газовыделения и удельного объема газообразных продуктов реакции волнометрическим методом;

– нагревание растворов в открытой металличе-

Таблица 1. Характеристики экзотермических процессов в азотнокислых растворах ГН при нагревании в тонкостенной стеклянной колбе

Концентрация HNO_3 , моль/л	Концентрация ГН, г/л	Температура, °С	$W_{\text{макс}}$, л/(мин·кгГН)	$V_{\text{уд}}$, л/кгГН	Экзотермическое взаимодействие
4–7	50	70	Нет		
12	80	100	30		Нет
6	170	100	80	200	Есть
12	170	100	100	400	Есть

ской пробирке объемом 20 см³, помещенной в воздушный термостат (меньший теплоотвод из ЗХР), с измерением температуры раствора и объемов выделяющихся газов;

– нагревание растворов в автоклаве объемом 300 см³, размещенном в воздушном термостате, с измерением температуры и давления в автоклаве в условиях, близких к адиабатическим.

При нагревании в воздушном термостате или автоклаве снижаются теплопотери из системы и создаются условия для возникновения экзотермических процессов. Определены температура начала таких реакций, максимальные скорости газовыделения и удельные объемы газообразных продуктов.

Результаты

Результаты экспериментов при нагревании растворов в тонкостенной стеклянной колбе представлены в табл. 1 и на рис. 1.

При восстановительной рекстракции взаимодействия компонентов растворов не происходит. При температурах, близких к температурам упаривания, экзотермические процессы возможны, но только если имеется достаточное количество ГН.

Результаты экспериментов в металлических пробирках, обогреваемых в воздушном термостате, представлены в табл. 2. Содержание ГН в растворе составляет 47.5 г/л, температура термостата – 100°С.

При нагревании в воздушном термостате (снижение теплоотвода из ЗХР) экзотермические реакции с газовыделением начинаются при меньших концентрациях HNO_3 и при температурах значительно ниже, чем температуры кипения растворов. Они растянуты во времени на десятки минут, тепловыделение и скорость газовыделения невысокие (рис. 2). Несмотря на относительно невысокую скорость экзотермических реакций, объемы выделяющихся газов значительны. После прекращения тепловыделения заканчивается и выделение газов.

Предварительная выдержка растворов при температурах 40–60°С существенно уменьшает интенсивность экзотермических реакций при последующем нагревании растворов до температуры кипения. Так, для раствора ГН с 12 моль/л HNO_3 , выдержанного

Таблица 2. Характеристики экзотермических процессов в азотнокислых растворах ГН при нагревании в воздушном термостате

HNO_3 , моль/л	$T_{\text{нз}}$, °С	$W_{\text{макс}}$, л/(мин·кгГН)	$V_{\text{уд}}$, л/кгГН
4	Нет взаимодействия		
7	70	5	216
9	60	18	266
12	35	32	300

при 70°С в течение 4 и 8 ч, величины $W_{\text{макс}}$ и $V_{\text{уд}}$ при 110°С снижаются практически на порядок. Замечено, что растворы ГН в 9 и 12 моль/л HNO_3 , простоявшие перед опытом сутки при комнатной температуре, в процессе нагрева при 110°С разлагаются без

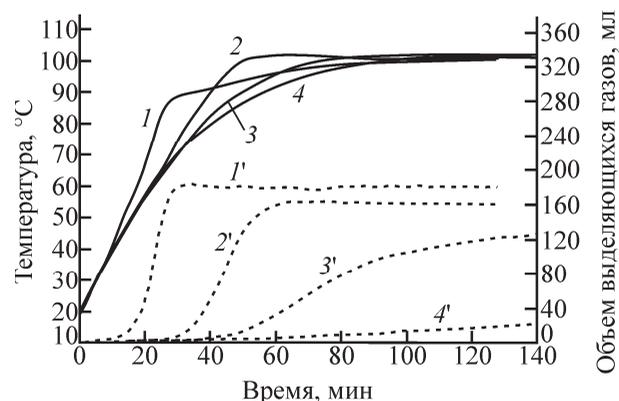
**Рис. 1.** Динамика изменения температуры раствора (1–4) и объема выделяющихся газов (1'–4') при нагревании раствора 0.5 моль/л ГН в HNO_3 концентрации (моль/л): 1, 1' – 12; 2, 2' – 9; 3, 3' – 7; 4, 4' – 4. Температура термостата 100°С.**Рис. 2.** Величины саморазогрева ΔT в растворах 0.5 моль/л ГН в HNO_3 концентрации (моль/л): 1 – 12, 2 – 9, 3 – 7.

Таблица 3. Характеристики экзотермических процессов разложения азотнокислых растворов с 100 г/л ГН при давлении выше атмосферного

Концентрация HNO_3 в растворе, моль/л	$T_{\text{нз}}$, °C	Величина саморазогрева, °C	Продолжительность процесса, мин	Скорость роста температуры, °C/мин	$W_{\text{макс}}$, л/(мин·кг _{ГН})	$V_{\text{уль}}$, л/кг _{ГН}
2.4	130	10–15			2,5	>370
4.8	90–97	47–60	6–10	5–9	35–75	300–470
9.6	60–64	75–83	6–7.5	10–13	54–65	395–405
9.6 ^a	64	85	5.5	15.7	95	510

^a Температура термостата 200°C.

видимого экзотермического эффекта с менее интенсивным газовыделением. Это означает, что разложение ГН происходит даже при комнатных температурах, и оно тем сильнее, чем выше температура и концентрация HNO_3 .

В автоклаве в условиях минимального теплообмена ЗХР с окружающей средой изучены растворы 100 г/л ГН в 2.4–9.6 моль/л HNO_3 при температуре термостата 150°C (табл. 3). Объем образцов составлял 30 мл.

Следует отметить значительную интенсификацию экзотермических реакций при слабом теплоотводе из ЗХР. Это выражается в сокращении времени реакции при увеличении тепловыделения, скорости газовыделения и объема газообразных продуктов, что доказываются данными из табл. 3. Слабый экзотермический эффект наблюдается при температуре 130°C в растворе 2.4 моль/л HNO_3 с разогревом на 10–15°C. Температура начала экзотермической реакции снижается с повышением концентрации HNO_3 , и для раствора 4.8 моль/л HNO_3 экзотермический процесс начинается при 90–97°C, что ниже температуры операций упаривания. Выделяющегося тепла достаточно для разогрева раствора до температуры порядка 150°C. Еще энергичнее проходит процесс при концентрации HNO_3 в растворе 9.6 моль/л, $T_{\text{нз}}$ экзотермического процесса снижается до 60–65°C, его продолжительность уменьшается, возрастает

$W_{\text{макс}}$. В отсутствие HNO_3 в 53%-ном водном растворе ГН разложение происходит медленно, без выделения тепла.

Повышение температуры нагрева автоклава до 200°C слабо влияет на температуру начала экзотермического процесса и его продолжительность, но примерно в полтора раза увеличивает скорость газовыделения.

Динамика изменения характеристик экзотермических процессов при нагревании в автоклаве растворов ГН в HNO_3 представлена на рис. 3.

Обсуждение результатов

В условиях проведения экспериментов при нагревании до 150°C водные растворы ГН экзотермически не разлагаются. В азотнокислых растворах ГН реагирует с HNO_3 или продуктами ее разложения – оксидами азота. При нагревании растворов протекает ряд реакций, одна из которых – реакция окисления. Как показано в работах [4, 7], среди жидкофазных продуктов окисления облученных растворов ГН помимо HN_3 образуется нитрат аммония. Таким образом, только часть ГН реагирует с образованием газообразных продуктов. Имеются сведения [8], что гидразин в зависимости от типа окислителя разлагается с выделением в газовую фазу N_2 , NH_3 и HN_3 . Относительно газообразных продуктов взаимодействия ГН с HNO_3 можно полагать, что в азотнокислой среде экзотермическая реакция окисления гидразина связана не с HNO_3 , а с NO_2 , и уравнение взаимодействия представляется в виде



Для растворов с низким содержанием ГН вода (продукт экзотермической реакции) будет в жидком состоянии, поэтому количество выделяющихся газов по этому уравнению составит около 350 л/кг_{ГН}.

В реальных условиях тепло экзотермической реакции расходуется на нагревание раствора, газообразных продуктов реакции, стенок сосуда, нагрев окружающей среды. С увеличением продолжительности экзотермической реакции потери тепла по двум последним каналам возрастают.

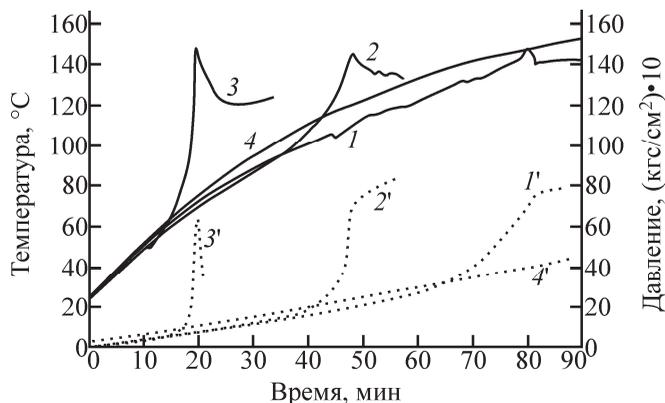


Рис. 3. Изменение температуры (1–4) и давления (1'–4') при нагревании растворов ГН в HNO_3 с концентрацией (моль/л): 1, 1' – 2.9; 2, 2' – 4.8; 3, 3' – 9.67. 4, 4' – 53%-ный водный раствор ГН.

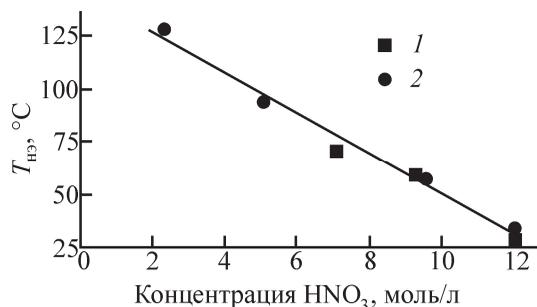


Рис. 4. Зависимость температуры начала экзотермического процесса ($T_{нз}$) от концентрации HNO_3 при атмосферном давлении (1) и давлении выше атмосферного (2).

Таким образом, интенсивность экзотермических реакций в исследуемых растворах (величина саморазогрева, скорость газовой выделенности) зависит от условий теплопередачи из ЗХР в стенки сосуда, окружающую среду, и от потерь окислителя из ЗХР в газовую фазу. Эти зависимости были полностью подтверждены в экспериментах. Наибольшая интенсивность экзотермических реакций получена в закрытом сосуде при нагревании в воздушном термостате при минимальных потерях тепла и окислителя из ЗХР. В открытых сосудах часть окислителя удаляется в газовую фазу, большие теплопотери снижают интенсивность экзотермических реакций.

Величины $T_{нз}$ для открытого и закрытого сосудов оказались близкими, а их зависимость от концентрации HNO_3 — практически линейной (рис. 4). Из рис. 4 следует, что при концентрациях 3.8–4.5 моль/л HNO_3 в растворе достигаются температуры возникновения экзотермических реакций.

Для растворов с концентрацией HNO_3 от 2.5 до 12 моль/л объемы выделяющихся за счет экзотермических реакций газов составляют в открытом сосуде 200–300 л/кг_{ГН}, в закрытом — от 400 до 500 л/кг_{ГН}. Эти величины $V_{уд}$ сопоставимы с расчетными величинами $V_{уд}$ при н.у. с учетом теплового расширения газо-паровоздушной смеси. Объемы газообразных продуктов, выделяющихся за счет экзотермических реакций, зависят и от количества ГН в растворе.

Таким образом, при температурах операции восстановительной рекстракции интенсивные экзотермические процессы окисления ГН не происходят. При концентрировании упариванием азотнокислых растворов, содержащих макроколичества ГН, экзотермические процессы окисления гидразина неизбежны. Количество выделяющихся газообразных продуктов будет определяться содержанием ГН в растворах. В этих случаях можно ориентировочно оценить максимальный объем газов, выделяющихся из объема раствора. Величину $V_{уд}$ можно консервативно оценить в 500 л/кг ГН. Такая оценка позволит установить исходную концентрацию ГН в упариваемых растворах, обеспечивающую безопасность операции упаривания. Азотистоводородная кислота в упариваемых растворах не представляет опасности ввиду незначительного содержания, но выделение ее в газовую фазу может создать проблему образования азидов металлов, некоторые из которых являются взрывчатыми веществами.

Работа выполнена при финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема АААА-А18-118021990023-6).

Список литературы

- [1] Kelmers A. D., Brawning D. N. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1977. Vol. 13, N 10. P. 505–510.
- [2] Kelmers A. D., Brawning D. N. Hydrazoic acid distribution coefficient in Purex processing // Conf. on the Plutonium Fuel Recycle. Miami Beach (USA), May 2–4, 1977.
- [3] Коровин Н. В. Гидразин. М.: Химия, 1980. С. 280.
- [4] Безопасность ядерного топливного цикла / Материал Агентства по ядерной энергии при ОЭСР. Информ-Атом, 2002.
- [5] Егоров Г. Ф., Белова Е. В., Тхоржницкий Г. П. и др. // Вопр. радиац. безопасности. 2010. N 4. С. 32–36.
- [6] Усачев В. Н., Марков Г. С. // Радиохимия. 2003. Т. 45, N 1. С. 3–10.
- [7] Зильберман Б. Я., Лелюк Г. А., Машкин А. Н., Ясновицкая А. Н. // Радиохимия. 1988. Т. 30, N 6. С. 833–837.
- [8] Одрит Б., Огг Л. Химия гидразина. М.: Изд-во иностран. литературы, 1954. С. 155.