

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

© 2020 г. Е. В. Белова^{a,b,*}, И. В. Скворцов^{a,b}, И. П. Соколов^b, Б. Ф. Мясоедов^a

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

^b Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
107140 Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5

*e-mail: bl174@bk.ru

Получена 22.07.2020, после доработки 22.07.2020, принята к публикации 19.08.2020

Исследована термическая устойчивость экстракционных систем, содержащих N,N,N',N' -тетра- n -октил-дигликольамид (TODGA), ди(N -этил-4-гексиланилид) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-7), ди(N -этил-4-фторанилид) 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты Et(pFPh)DPA, ди(N -этил-4-этиланилид)-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-9), в условиях, способных вызвать аварийные ситуации, т.е. наиболее неблагоприятных с точки зрения пожаровзрывоопасности. Определено влияние облучения ускоренными электронами смеси TODGA–Isopar-M в n -спирте на возможность теплового взрыва и показано, что облучение сопровождается интенсивным выделением газов. Оценена возможность перехода окисления органических компонентов системы азотной кислотой в режим горения и взрыва. Установлено, что при использовании диамидов развиваются значительно меньшие давления газообразных продуктов экзотермических реакций по сравнению с TODGA и ТБФ, что делает их перспективными экстракционными смесями с точки зрения безопасности технологического процесса.

Ключевые слова: термическая устойчивость, радиоллиз, газовыделение, экстракционные смеси, TODGA, диамиды дикарбоновых кислот

DOI: 10.31857/S0033831120060052

ВВЕДЕНИЕ

В радиохимической промышленности для переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и жидких радиоактивных отходов (ЖРО) используются экстракционные методы. Экстрагентом служит три- n -бутилфосфат (ТБФ) с высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам (U, Pu). ТБФ обладает высокой вязкостью (3.32 сПз при 25°C) и плотностью, близкой к плотности воды, что затрудняет разделение водной и органической фаз. Поэтому ТБФ разбавляют в инертном разбавителе [1, 2].

Для оптимизации обращения с высокоактивными отходами (ВАО) предложены технологии селективного извлечения долгоживущих радионуклидов (минорных актинидов, цезия, стронция) с целью их трансмутации и (или) отдельного захоронения в составе устойчивых матриц [3–5]. К таким процессам относится UNEX-процесс, в котором применяют кислые растворы [3–8], и экстракционные смеси на основе хлорированного дикарбо-

лида кобальта (ХДК), карбамоилфосфиноксида (КМФО) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) в полярном разбавителе [9]. Недостатком данной технологии является низкая растворимость КМФО, что не позволяет перерабатывать ВАО с высоким содержанием редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых элементов (ТПЭ).

Для извлечения и разделения ТПЭ и РЗЭ предложены диамиды гетероциклических дикарбоновых кислот [10–16], например, N,N' -диэтил- N,N' -ди(4-гексилфенил)диамид 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-7), N,N' -диэтил- N,N' -ди(4-фторфенил)дипиколиламид [Et(pFPh)DPA], N,N' -диэтил- N,N' -ди(4-этилфенил)диамид 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-9) во фторированных разбавителях [17], например, фенилтрифторметилсульфон (FS-13), m -нитробензотрифторид (F-3), формаль n -2 [18, 19].

В Радиевом институте им. В.Г. Хлопина для этой цели разработана [20] экстракционная смесь

на основе N,N,N',N' -тетра-*n*-октилдигликольамида (TODGA) в смеси Isopar-M и труднорастворимых в водной фазе спиртов (*n*-нонанол, *n*-деканол). Ее преимуществом является низкая растворимость в растворах HNO_3 и более высокая радиационно-химическая устойчивость по сравнению с предложенными ранее фторированными разбавителями [17].

Предприятия по переработке ОЯТ по уровню возможного радиационного воздействия на персонал и окружающую среду относятся к числу наиболее опасных производств. Взаимодействие органических компонентов экстракционной смеси и HNO_3 представляет угрозу из-за возможности возникновения неуправляемых экзотермических реакций. Это ведет к повышению температуры технологических сред, интенсивному газовыделению с ростом давления и возможному разрушению оборудования. Такие процессы являлись причиной радиационных аварий на радиохимических предприятиях в России и за рубежом [21–24]. Необходимым условием использования смесей и веществ в технологических процессах является установление пределов их безопасной эксплуатации (ПБЭ).

Для определения ПБЭ ранее нами изучена термическая устойчивость диамидов дикарбоновых кислот при атмосферном [25–28] и повышенном давлении [27–30]. В работе [31] изучено влияние ионизирующего излучения на термическую стойкость смесей TODGA в Isopar-M с *n*-спиртом при атмосферном давлении. Исследование устойчивости экстракционной смеси TODGA в Isopar-M с *n*-деканолом при давлении выше атмосферного показало [32], что она обладает низкой термической стабильностью при контакте с HNO_3 . Поэтому использование *n*-деканола как разбавителя TODGA при экстракционной переработке ОЯТ можно считать безопасным лишь при дозах облучения до 100 кГр и концентрации HNO_3 менее 3 моль/л.

Цель данной работы – определение характеристик взрывопожаробезопасности (ВПБ) экстракционных систем на основе TODGA в разбавителе Isopar-M с *n*-спиртом при давлении выше атмосферного, наиболее неблагоприятных с точки зрения ВПБ. Еще одна задача – сравнение характеристик пожаровзрывоопасности смесей на основе TODGA, DYP-7, Et(pFPh)DPA, DYP-9, перспективных для усовершенствованного процесса переработки ОЯТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы 0.2 моль/л TODGA готовили в смеси разбавителя Isopar-M с *n*-спиртом (*n*-нонанол или *n*-деканол марки х.ч.). Isopar-M (производства Exxon Mobil) представляет смесь около 70 изопарафинов, содержащих от 12 до 16 атомов углерода. Объемное соотношение Isopar-M к *n*-спирту составило 80 : 20. Экстракционные смеси насыщали азотной кислотой перемешиванием три раза по 20 мин с 8 моль/л HNO_3 при соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1, каждый раз с новым раствором HNO_3 .

Для сравнения использовали данные работ [28–30] для двухфазных экстракционных систем диамидов DYP-7, Et(pFPh)DPA, DYP-9 во фторсодержащих разбавителях FS-13 и F-3.

Облучение экстракционных смесей проводили в цилиндрическом стеклянном реакторе с гидрозатвором при температуре окружающего воздуха $17 \pm 2^\circ\text{C}$. Источником ионизирующего излучения служил линейный ускоритель УЭЛВ-10-10-С-70 со сканируемым пучком электронов (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка 700 мкА, частота вертикального сканирования 1 Гц, ширина развертки 245 мм). Облучение осуществляли в прерывистом режиме: интервал облучения до дозы 10 кГр (мощность дозы 0.22 кГр/с) чередовался с интервалом остывания образца в течение 10 мин. Для дозиметрии использовали пленки сополимера с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Суммарная поглощенная доза для каждого образца составляла 0.5 МГр.

Показатели термической устойчивости экстракционных систем при давлении выше атмосферного определяли в автоклаве [33]. Установка состоит из воздушного термостата, внутрь которого помещен автоклав объемом 300 см³. Опыты по термоокислению двухфазных систем проводили при температуре термостата 170°C , времени выдержки 6 ч, объеме образца 30 мл, соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 2. Внутри автоклава находился датчик давления; по высоте ячейки и по высоте автоклава располагались датчики температуры. Сигналы от измерительных датчиков записывали в файл данных. Погрешность определения давления менее 0.5%.

Анализ продуктов деградации облученных экстракционных смесей проводили методом ИК спектроскопии на приборе IR Prestige-21 с преобразованием Фурье фирмы Shimadzu. В качестве

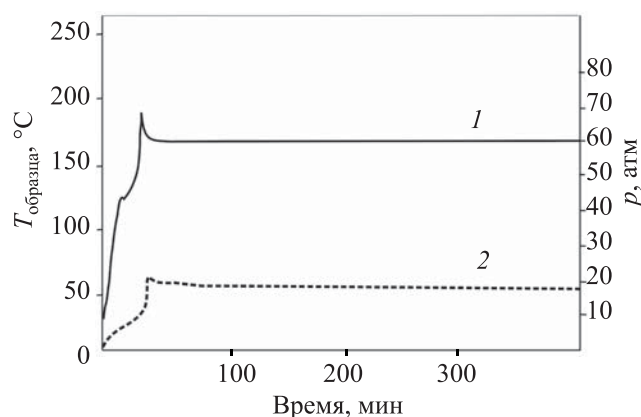


Рис. 1. Зависимость температуры (1) и давления (2) для необлученной экстракционной системы 0.2 М TODGA в Isopar-M с *n*-деканолом в контакте с 14 М HNO_3 от времени термолитза.

источника использовали гелий-неоновый лазер мощностью 0.5 мВт производства JDU Uniphase с длиной волны λ_w 632.8 нм. Схема записи спектров однолучевая. Для записи спектров использовали стекла CaF_2 и кювету со свинцовой прокладкой толщиной 0.129 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая устойчивость экстракционных систем, содержащих TODGA. В штатном режиме фракционирования ВАО экстракционная смесь контактирует с растворами HNO_3 , поэтому было оценено влияние ее концентрации на параметры окислительных процессов. В двухфазных системах окислитель представлен водным раствором с концентрацией 4, 8 и 14 моль/л HNO_3 . Изучали как необлученные смеси, так и облученные до дозы 0.5 МГр.

Важнейшей характеристикой тепловых взрывов является минимальная температура ($T_{\text{ст}}$), при которой начинаются экзотермические реакции [34]. За температуру возникновения теплового взрыва ($T_{\text{ст}}$) и/или начала экзотермической реакции принимали максимальную температуру образца, за которой следовал саморазогрев смеси более чем на 3°C относительно температуры термостата. Величину максимального саморазогрева определяли по формуле ($\Delta T = T_{\text{max}} - T_{\text{ст}}$), где T_{max} — максимальная температура образца при экзотермическом процессе. Кроме $T_{\text{ст}}$ в экспериментах рассчитывали максимальную скорость роста давления (W_{max}), определенную как максимум производной давления по времени, и максимальное избыточное давление (p_{max}).

В необлученных двухфазных системах на основе 0.2 моль/л TODGA в контакте с 4, 8 и 14 моль/л HNO_3 заметное газовыделение начинается при 110°C. Во всех экспериментах присутствовали экзотермические эффекты, при концентрациях HNO_3 в водной фазе 8 и 14 моль/л процесс переходил в режим теплового взрыва с резким повышением давления (рис. 1). Полученные данные приведены в табл. 1. Значения p_{max} слабо зависят от природы спирта при прочих равных условиях. Максимальное давление для систем с 4 моль/л HNO_3 лежит в интервале 16–17 атм. При увеличении концентрации кислоты реакция протекает в режиме теплового взрыва с резким подъемом давления до 23–26 атм. Разница в величинах давления обусловлена характером и глубиной протекания окислительных реакций в режиме теплового взрыва, а именно увеличением скорости взаимодействия реакционно-способных продуктов с HNO_3 и NO_2 . С увеличением концентрации HNO_3 значение стартовой температуры экзотермической реакции ($T_{\text{ст}}$) снижается до 127–128°C.

Максимальная скорость роста давления (W_{max}) не превышает 0.033 атм/с для систем с 4 моль/л HNO_3 . При концентрации 8 и 14 моль/л HNO_3 в водной фазе значения W_{max} возрастают в разы и составляют около 1 атм/с (табл. 1).

Установлено, что для экстракционной смеси, содержащей *n*-нонанол в контакте с 4 и 8 моль/л HNO_3 , саморазогрев (ΔT) выше, чем для смесей с *n*-деканолом, на 4–5°C, а при концентрации HNO_3 в водной фазе 14 моль/л разница достигает 36°C. Для систем с 4 моль/л HNO_3 характерно растянутое тепловыделение, при концентрации HNO_3 8 моль/л температурный скачок теплового взрыва составил 60–68°C, а при 14 моль/л — 107°C для смесей с *n*-нонанолом и 71°C для смесей с *n*-деканолом. Предварительное насыщение смесей 8 моль/л HNO_3 практически не повлияло на значения $T_{\text{ст}}$, p_{max} , они близки к значениям для ненасыщенных смесей и слабо зависят от природы спирта при прочих равных условиях.

Облучение исходных смесей на основе TODGA слабо влияет на параметры газообразования и тепловые эффекты при термолитзе с 4 и 8 моль/л HNO_3 . Для облученных систем, как и необлученных, при концентрации кислоты 8 моль/л и более процесс переходит в режим теплового взрыва. При термолитзе смесей с 14 моль/л HNO_3 тепловой взрыв вызвал разрыв предохранительной мембраны, что не позволило определить величину саморазогрева (ΔT) и максимальное давление (p_{max}).

Таблица 1. Температурные зависимости максимальной скорости роста давления ($W_{\max}$), величины саморазогрева (ΔT) и максимального давления ($p_{\max}$) при термоллизе систем на основе 0.2 моль/л TODGA в Isopar-M с *n*-спиртом и в контакте с HNO_3 различных концентраций

Концентрация HNO_3	Показатели	Система					
		TODGA в Isopar-M с <i>n</i> -нонаноном			TODGA в Isopar-M с <i>n</i> -деканолом		
		0 МГр	0.5 МГр	насыщенные 8М HNO_3 , 0.5 МГр	0 МГр	0.5 МГр	насыщенные 8М HNO_3 , 0.5 МГр
4	$p_{\max}$, атм	16.0	16.2	15.3	16.5	16.32	16.1
	Тепловой эффект	Экзотермический					
	$T_{\text{ст}}$, °C	156	159	159	158	160	160
	ΔT , °C	35	15	15	31	15,5	18
8	$W_{\max}$, атм/с	0.033	0.037	0.025	0.031	0.03	0.011
	$p_{\max}$, атм	23.5	23.9	25.1	24.2	24.32	25.1
	Тепловой эффект	Тепловой взрыв					
	$T_{\text{ст}}$, °C	128	128	130	130	126	132
14	ΔT , °C	64	56	69	60	58	60
	$W_{\max}$, атм/с	0.08	0.106	0.05	0.092	0.114	0.10
	$p_{\max}$, атм	26.5	28.0	^а	24.1	^а	^а
	Тепловой эффект	Тепловой взрыв					
	$T_{\text{ст}}$, °C	128	127	—	128	—	—
	ΔT , °C	107	104	—	71	—	—
	$W_{\max}$, атм/сек	1.06	—	—	0.94	—	—

^а Разрыв предохранительной мембраны.

Значения $p_{\max}$ (табл. 1) для облученных смесей близки к значениям необлученных и в одинаковых условиях слабо зависят от природы спирта. Так же как и у необлученных смесей, максимальное давление при концентрации 4 моль/л HNO_3 лежит в интервале 16–17 атм. При увеличении концентрации HNO_3 реакция протекает в режиме теплового взрыва с резким подъемом давления до 24–28 атм. Как и для необлученных смесей, с увеличением концентрации HNO_3 значение $T_{\text{ст}}$ для смесей после облучения снижается. Облучение смесей не влияет на значение $W_{\max}$ и ΔT , они имеют близкие значения с необлученными растворами.

При исследовании облученных проб установлено, что воздействие ионизирующего излучения на экстракционную смесь приводит к накоплению в ней продуктов радиолиза. Методом ИК спектрометрии определены концентрации карбоновых кислот, кетонов, а также нитросоединений (табл. 2). Концентрация экстрагированной HNO_3 в органической фазе после облучения падает в 5 раз как для систем с *n*-деканолом, так и для систем с *n*-нонаноном.

В продуктах радиолиза облученных смесей на основе TODGA отмечается значительно большее количество карбоновых кислот по сравнению со смесями с ТБФ. Концентрация кислот в экстракционных смесях с TODGA, облученных до 0.5 МГр, сопоставимо с образованием карбоновых кислот для системы с ТБФ при дозе облучения 2 МГр [35], то есть в 4 раза большей. При этом нитросоединений и кетонов в смесях с TODGA обнаружено меньше.

Ранее мы изучали ТБФ в различных разбавителях, который широко используется в технологиях переработки ОЯТ [36, 37]. При одинаковых концентрациях HNO_3 а в водной фазе в случае использования 30% ТБФ в Isopar-M реализуются большие давления газообразных продуктов экзотермических реакций между экстрагентом и HNO_3 по сравнению с TODGA-содержащими экстракционными системами. Согласно работе [38], при использовании 30%-ного раствора ТБФ в додекане при температуре термостата 150°C и концентрации HNO_3 7.8 моль/л давление газообразных продуктов теплового взрыва составляет около 60 атм, что существенно выше, чем при использовании TODGA-содержащих экстракционных систем с 8 моль/л HNO_3 в водной фазе. При этом термическая устойчивость экстракционных смесей, содержащих ТБФ с различными разбавителями, близка [38]. С увеличением концентрации HNO_3 разница в давлении газообразных продуктов тепловых взрывов в экстракционных системах с участием ТБФ и TODGA возрастает.

По результатам экспериментов можно выделить два типа зависимости температуры и давления в автоклаве от времени нагрева двухфазных образцов экстракционных систем, содержащих TODGA (рис. 2). При концентрации HNO_3 4 моль/л в водной фазе (вне зависимости от состава спирта, облучения, насыщения азотной кислотой органической фазы) в начальный период нагрева смесь ведет себя инертно. После достижения некоторой температуры ($T_{\text{ст}}$) начинается ее небольшой саморазогрев (кривая 1Т на рис. 2) в результате эк-

Таблица 2. Продукты радиолитиза в экстракционных смесях, облученных до дозы 0.5 МГр, без HNO_3 и с предварительным насыщением HNO_3

Система	RCOOH , моль/л	RCOR^1 , моль/л	RNO_2 , моль/л
Без предварительного насыщения HNO_3			
0.15 моль/л TODGA в <i>n</i> -нонаноле–Isopar-M	0.006	0.006	—
0.2 моль/л TODGA в <i>n</i> -нонаноле–Isopar-M	0.011	0.004	—
0.15 моль/л TODGA в <i>n</i> -деканоле–Isopar-M	0.005	0.008	—
0.2 моль/л TODGA в <i>n</i> -деканоле–Isopar-M	0.007	0.003	—
С предварительным насыщением 8 моль/л HNO_3			
0.15 моль/л TODGA в <i>n</i> -нонаноле–Isopar-M	0.050	0.017	0.065
0.2 моль/л TODGA в <i>n</i> -нонаноле–Isopar-M	0.162	0.013	0.061
0.15 моль/л TODGA в <i>n</i> -деканоле–Isopar-M	0.056	0.015	0.068
0.2 моль/л TODGA в <i>n</i> -деканоле–Isopar-M	0.113	0.010	0.072
30% ТБФ в Isopar-M [35]	0.023	0.037	0.212

зотермической реакции из-за превышения теплоприхода над теплоотводом из зоны реакции, после достижения максимума газовыделение затухает. Одновременно с этим происходит замедление роста давления в автоклаве, создаваемого газообразными продуктами реакций. После охлаждения образцов в термостате его значение достигает наибольшего значения и выходит на плато (кривая 1P на рис. 2).

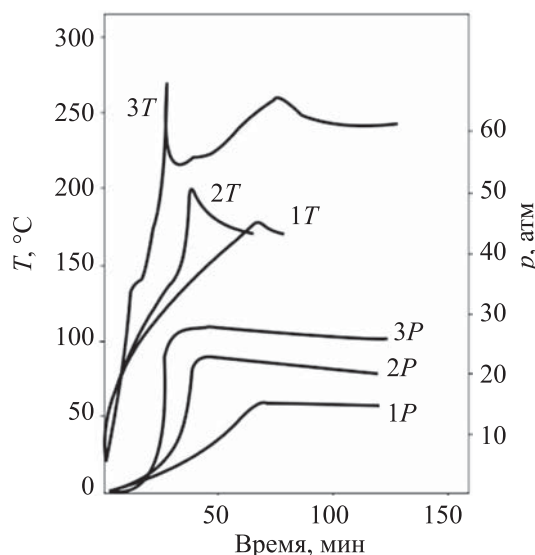
Характер зависимостей температуры образцов и давления в автоклаве от времени нагрева изменялся при использовании HNO_3 с концентрацией 8 и 14 моль/л в водной фазе для обоих спиртов, облученных и необлученных смесей, не насыщенных или насыщенных азотной кислотой органических фаз (рис. 2). При достижении определенной температуры в реакционной системе скорость экзотермического процесса начинала резко по-

вышаться, что приводит к разогреву образца до температуры, заметно превышающей температуру термостата, после чего происходило охлаждение продуктов взаимодействия (кривые 2T и 3T на рис. 2). Резкому росту температуры сопутствовал резкий рост давления газообразных продуктов реакции с прохождением через максимум и последующим падением вследствие снижения температуры образца и, возможно, частичной конденсации газообразных продуктов (кривые 2P и 3P на рис. 2).

Таким образом, режим протекания экзотермических реакций при использовании экстракционных систем, содержащих TODGA, при концентрации HNO_3 8 моль/л и более можно отнести к тепловому взрыву, протекающему в условиях интенсивных тепловых потерь.

Сравнительная оценка термохимической устойчивости экстракционных систем, содержащих TODGA и диамида. Ранее нами были определены характеристики экзотермических процессов для экстракционных смесей на основе диамидов дикарбоновых кислот [25–30] – продолжительность и величина саморазогрева, удельный объем газообразных продуктов экзотермических реакций. С учетом этих данных проведена сравнительная оценка термохимической устойчивости экстракционных систем, содержащих TODGA и диамида. Давление газообразных продуктов экзотермических реакций в смесях пропорционально их температуре, поэтому для сравнения термической устойчивости систем, содержащих TODGA и диамида, данные представлены на диаграмме с координатами скачок давления [ΔP – разность максимального давления в автоклаве (p_{max}) и давления при начале саморазогрева смеси ($P_{\text{ст}}$)]–саморазогрев (ΔT).

Установлено, что для всех условий исследования экстракционных систем с TODGA полученные значения соответствуют прямолинейной зависимости (рис. 3), что, вероятно, обусловлено общим

**Рис. 2.** Зависимости температуры образца (T) и давления в автоклаве (P) от времени нагрева. Концентрация HNO_3 в водной фазе, моль/л: 1T, 1P – 4; 2T, 2P; 3T, 3P – 14.

механизмом протекания экзотермических взаимодействий.

При использовании HNO_3 в водной фазе с концентрацией 4 моль/л значения термических и барических эффектов группировались в области более низких температур и давлений (группа 1, рис. 3). Значения показателей термохимической стабильности, полученных при использовании HNO_3 в водной фазе с концентрацией 8 и 14 моль/л, группировались в области более высоких температур и давлений (группы 2 и 3, рис. 3). Такая дифференциация значений свидетельствует о том, что концентрация HNO_3 в водной фазе является основным фактором, определяющим пожаровзрывоопасность экстракционных систем. Ее значение в наибольшей степени влияет на термохимическую устойчивость TODGA по сравнению с составом разбавителя (спирта) или дозой облучения органической фазы ускоренными электронами.

На рис. 3 (группа 4) представлена аналогичная зависимость для шести двухфазных экстракционных систем диамидов во фторсодержащих разбавителях, контактирующих с 14 моль/л HNO_3 при температуре термостата 170°C [28–30]: 0.1 моль/л DYP-7 в FS-13 и F-3; 0.05 моль/л Et(pFPh)DPA в FS-13 и F-3; 0.05 моль/л DYP-9 в FS-13 и F-3.

Для всех перечисленных экстракционных систем величины саморазогрева и скачков давления в ходе нагрева образцов соответствовали прямолинейной зависимости. Они расположены выше линии для экстракционных систем, содержащих TODGA.

Сравнение данных рис. 3 показывает, что значения экзотермических эффектов при нагреве двухфазных экстракционных систем, содержащих диамида в фторсодержащих растворителях, даже при использовании 14 моль/л HNO_3 оказались значительно меньше ($\Delta T = 5\text{--}7^\circ\text{C}$), чем при нагреве систем с TODGA в спиртовых разбавителях при концентрации HNO_3 в водной фазе 8 моль/л ($\Delta T = 55\text{--}65^\circ\text{C}$).

Для обеих экстракционных систем максимальные значения давления в автоклаве в результате протекания экзотермических реакций достигали близких величин (около 24–28 атм). Это позволяет предположить образование большего количества газообразных продуктов в реакциях взаимодействия TODGA с HNO_3 по сравнению с DYP-7, Et(pFPh)DPA и DYP-9. Таким образом, с точки зрения взрывопожаробезопасности технологии смеси на основе диамидов дикарбоновых кислот более предпочтительны при использовании в экстракционной переработке ОЯТ.

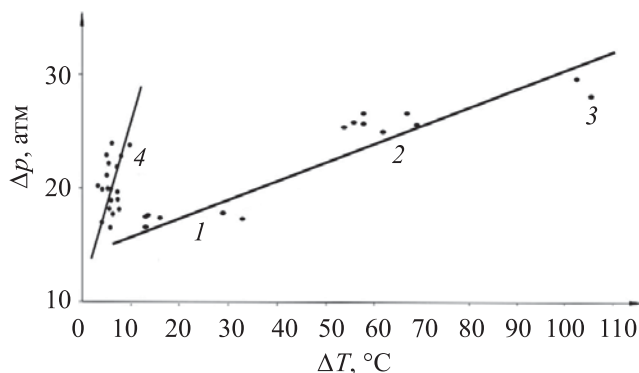


Рис. 3. Зависимости разницы (скачка) давления в автоклаве от величины саморазогрева образца при нагреве двухфазных экстракционных систем, содержащих TODGA с 4 (1), 8 (2) и 14 моль/л (3) HNO_3 и диамида (DYP-7, Et(pFPh)DPA, DYP-9) с 14 моль/л HNO_3 (4) [28–30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена термохимическая устойчивость двухфазных систем TODGA в Isopar-M с *n*-спиртом–водный раствор HNO_3 при давлении выше атмосферного в зависимости от состава спирта, концентрации HNO_3 , дозы облучения органической фазы ускоренными электронами и ее насыщения HNO_3 . Нагрев необлученных двухфазных систем с 4 моль/л HNO_3 в автоклаве вне зависимости от природы спирта сопровождается экзотермическими процессами при $T_{\text{ср}}$ равной 156–160°C. При концентрации HNO_3 в водной фазе 8 моль/л и более реакция переходит в режим теплового взрыва с $T_{\text{ср}}$ равной 127–132°C.

Облучение растворов до дозы 0.5 МГр слабо влияет на параметры газообразования и тепловые эффекты при термоллизе экстракционных систем и не зависит от природы спирта. Как и в необлученных системах, при концентрации HNO_3 в водной фазе 8 моль/л и более реакция переходит в режим теплового взрыва.

Установлены два типа зависимостей изменения температуры и давления образцов в реакционной ячейке от времени нагрева в автоклаве. Максимальные значения давления при нагреве в автоклаве двухфазных экстракционных систем, содержащих TODGA, достигают 28 атм.

Проведено сравнение термохимической стабильности экстракционных систем, содержащих TODGA, DYP-7, Et(pFPh)DPA, DYP-9, ТБФ. При использовании диамидов развивается значительно меньшее давление газообразных продуктов экзотермических реакций по сравнению с TODGA и ТБФ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М.И. Кадыко за изучение природы водорастворимых продуктов радиолиза исследуемых экстракционных смесей методом ИК спектроскопии.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Егоров Г.Ф. Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 208.
- Громов Б.В., Сударинов Б.Н., Савельева В.И., Раков Э.Г. Зайцев В.А. Химическая технология облученного ядерного горючего. М.: Атомиздат, 1971. С. 448.
- Herbst R.S., Law J.D., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Babain V.A., Esimantovskiy V.N., Smirnov I.V., Zaitsev B.N. // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20, N 4–5. P. 429.
- Law J.D., Herbst R.S., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Babain V.A., Esimantovskiy V.N., Smirnov I.V., Zaitsev B.N. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 23.
- Herbst R.S., Law J.D., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Smirnov I.V., Babain V.A., Esimantovskiy V.N., Zaitsev B.N. // Sep. Sci. Technol. 2003. Vol. 38, N 12–13. P. 2685.
- Romanovskiy V.N., Smirnov I.V., Babain V.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19. P. 1.
- Kumar S., Muthukumar M., Sinha P.K., Kamachi Mudali U., Natarajan R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. Vol. 289. P. 247.
- Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25. P. 319.
- Herbst R.S., Luther T.A., Peterman D.R., Babain V.A., Smirnov I.V., Stoyanov E.S. // Nucl. Waste Manag. 2006. Vol. 943. P. 171.
- Paulenova A., Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Herbst R.S., Law J.D. // Sep. Sci. Technol. 2008. Vol. 43, N 9–10. P. 2606.
- Paulenova A., Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Herbst R.S., Law J.D. // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31, N 2. P. 184.
- Alyapyshev M., Babain V., Borisova N., Eliseev I., Kirsanov D., Kostin A., Legin A., Reshetova M., Smirnova Z. // Polyhedron. 2010. Vol. 29, N 8. P. 1998.
- Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Tkachenko L.I., Paulenova A., Popova A.A., Borisova N.E. // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32, N 2. P. 138.
- Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Borisova N.E., Kiseleva R.N., Safronov D.V., Reshetova M.D. // Mendeleev Commun. 2008. Vol. 18. P. 336.
- Borisova N.E., Korotkov L.A., Ivanov A.V., Lapka J., Paulenova A., Belova E.V., Stefanovsky S.V., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 6. P. 606.
- Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Tkachenko L.I., Eliseev I.I., Didenko A.V., Petrov M.L. // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29, N 4. P. 619.
- Alyapyshev M., Babain V., Eliseev I., Tkachenko L. // Proc. Int. Conf. «Global 2011». Makuhari Messe (Japan): JAEA, Dec. 11–16, 2011. Paper 357771.
- Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Елисеев И.И., Ткаченко Л.И., Устынюк Ю.А., Решетова М.Д., Борисова Н.Е., Иванов А.В., Логунов М.В. Патент RU2499308C2. 2012 // Б.И. 2013. № 21.
- Belova E.V., Nazin E.R., Skvortsov I.V., Sokolov I.P., Rodin A.V., Stefanovsky S.V., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 5. P. 486.
- Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Мясоедов Б.Ф., Наумов А.А., Романовский В.Н. Патент RU2623943C1. 2016 // Б. И. 2017. № 19.
- Hyder M.L. Safe Conditions for Contacting Nitric Acid or Nitrates with Tri-n-butyl Phosphate (TBP): WSRC-TR-94-059. Savannah River, 1994.
- Nowak Z., Nowak M. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1979. Vol. 38, N 5. P. 377.
- Robinson R., Gutowski D., Yeniscavich W. Control of Red Oil Explosions in Defense Nuclear Facilities 2003: Technical Report. 2003.
- Usachev V.N., Markov G.S. // Radiochemistry. 2003. Vol. 45, N 1. P. 1.
- Skvortsov I.V., Kalistratova V.V., Belova E.V., Rodin A.V., Sokolov I.P., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 6. P. 539.
- Skvortsov I.V., Kalistratova V.V., Rodin A.V., Belova E.V., Myasoedov B.F., Borisova N.E., Tsarev D.A. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 6. P. 515.
- Skvortsov I.V., Belova E.V., Pavlov Yu.S., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 6. P. 510.
- Skvortsov I.V., Belova E.V., Sokolov I.P., Rodin A.V., Stefanovsky S.V., Myasoedov B.F. // Nucl. Eng. Technol. 2018. Vol. 51, N 6. P. 1421.
- Skvortsov I.V., Belova E.V., Rodin A.V., Borisova N.E., Ivanov A.V., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 6. P. 534.
- Белова Е.В., Скворцов И.В., Дживанова З.В., Никитина Ю.В. // Тр. Кольского науч. центра РАН. Химия и материаловедение. 2018. № 2 (1). С. 230. doi 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.230-233.
- Skvortsov I.V., Belova E.V., Yudinsev S.V. // Nucl. Eng. Technol. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.02.024>
- Skvortsov I.V., Smirnov A.V., Belova E.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. (Accepted for printing).
- Nazin E.R., Zachinyaev G.M., Rodin A.V., Belova E.V., Thorzhnitsky G.P., Myasoedov B.F. // Nucl. Technol. 2016. Vol. 194, N 3. P. 369.
- Nazin E.R., Zachinyaev G.M., Belova E.V., Tkhorzhnitskii G.P., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 5. P. 512.
- Belova E.V., Dzhivanova Z.V., Smirnov A.V., Kadyko M.I., Stefanovsky S.V. // MRS Adv. 2017. Vol. 2, N 11. P. 627.
- Belova E.V., Dzhivanova Z.V., Myasoedov B.F., Stefanovsky S.V. // MRS Adv. 2018. Vol. 3, N 21. P. 1181.
- Dzhivanova Z.V., Smirnov A.V., Pavlov Yu.S., Belova E.V. // Prog. Nucl. Energy. 2020. Vol. 119. Paper 103174.
- Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦ ЯРБ, 2009. С. 46, 86–94.