

УДК: 621.039.58

DOI: 10.26277/SECNRS.2025.117.3.003

© 2025. Все права защищены.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВООПАСНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ «ТРИБУТИЛФОСФАТ В ДОДЕКАНЕ – ВОДНЫЙ РАСТВОР АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ» В АДИАБАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Кошечева А. М.\*; канд. хим. наук (koscheeva@secnrs.ru),

Шеламов К. В.\* (shelamov@secnrs.ru),

Тарганов И. Е.\*; канд. техн. наук (targanov@secnrs.ru),

Понизов А. В.\*; канд. техн. наук (ponizov@secnrs.ru),

Соколов И. П.\*; д-р хим. наук (isokolov@secnrs.ru)

Статья поступила в редакцию 28 июля 2025 г.

### Аннотация

*Применительно к обоснованию взрывобезопасности экстракционных процессов, осуществляемых на объектах ядерного топливного цикла, приведены результаты определения условий возникновения теплового взрыва в двухфазной экстракционной системе «трибутилфосфат в додекане – водный раствор азотной кислоты» в герметичных сосудах методом адиабатической реакционной калориметрии.*

*Показано, что нагрев образцов в адиабатическом калориметре приводит к снижению значений температуры начала перехода экзотермической реакции в режим взрыва по сравнению с нагревом образцов в термостате с заданной температурой.*

*Установлено, что при использовании ступенчатого нагрева в адиабатическом калориметре температура начала теплового взрыва снижается с 125 до 100 °С при увеличении концентрации азотной кислоты с 3 до 10 моль/л, а давление взрыва, соответственно, увеличивается с 0,15 до 6,3 МПа.*

*Отмечено изменение характера протекания взрывного процесса в диапазоне концентраций азотной кислоты между 5 и 8 моль/л. По изменению температуры и давления в ходе протекания взрывного процесса рассчитаны его кинетические параметры.*

► **Ключевые слова:** трибутилфосфат, азотная кислота, адиабатический реакционный калориметр, тепловой взрыв, объекты ядерного топливного цикла.

\* Федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности», Москва, Россия.

## INVESTIGATION OF EXPLOSION HAZARDS OF THE EXTRACTION MIXTURE “TRIBUTYL PHOSPHATE IN N-DODECANE – SOLUTION OF NITRIC ACID” UNDER ADIABATIC CONDITIONS

Koscheeva A. M.\*, Ph. D.,  
Shelamov K. V.\*,  
Targanov I. E.\*, Ph. D.,  
Ponizov A. V.\*, Ph. D.,  
Sokolov I. P.\*, D. Sc.

The article was received by the editors' crew on July 28<sup>th</sup>, 2025.

### *Abstract*

*Regarding to justification of explosion safety of extraction processes carried out at nuclear fuel cycle facilities, the results of determining the conditions for the occurrence of a thermal explosion in the two-phase extraction system “tributyl phosphate in n-dodecane – solution of nitric acid” in sealed vessels by accelerating rate calorimetry are presented.*

*It is shown that heating of samples in the adiabatic calorimeter leads to a decrease in the temperature values of the beginning of the transition of the exothermic reaction to the explosion mode compared with heating samples in a thermostat with the set temperature.*

*It was found that when stepwise heating is used in the adiabatic calorimeter, the temperature of the onset of a thermal explosion decreases from 125 to 100 °C with an increase in the concentration of nitric acid from 3 to 10 mol/l, and the explosion pressure increases from 0.15 to 6.3 MPa, respectively.*

*A change in the nature of the explosive process has been noted in the range of nitric acid concentrations between 5 and 8 mol/l. The kinetic parameters of the explosive process are calculated based on changes in temperature and pressure.*

► **Keywords:** *tributyl phosphate, nitric acid, accelerating rate calorimetry, thermal explosion, nuclear fuel cycle facilities.*

\* Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety, Moscow, Russia.

## Введение

Одним из важнейших направлений радиационной безопасности объектов ядерного топливного цикла является предотвращение аварийных взрывов при осуществлении технологических процессов с использованием методов жидкостной экстракции.

Несмотря на предпринятые на радиохимических предприятиях меры после возникновения таких аварий на начальных этапах освоения экстракционных технологий [1], проблема их предотвращения остается актуальной и в настоящее время [2]. Это обусловлено сложностью научного обоснования граничных условий перехода неуправляемых химических экзотермических реакций в режим теплового взрыва.

Основным экстрагентом, который широко используется в промышленном масштабе для переработки отработавшего ядерного топлива, является трибутилфосфат (ТБФ) [3] в смеси с разбавителями, а экстракцию осуществляют из азотнокислых сред.

Термическая устойчивость данных взрывоопасных систем была изучена рядом авторов, и основные результаты их исследований обобщены в монографии [4]. Особый интерес представляют исследования реакции окисления ТБФ азотной кислотой для образцов, проводимые с использованием герметичных измерительных ячеек. Такие исследования описывают условия нарушения нормальной эксплуатации на радиохимических предприятиях, выражающиеся в перекрытии сдувок, трубопроводов.

До настоящего времени такие исследования проводили двумя методами: нагревом образцов в автоклаве при помещении его в термостат с заданной температурой [5, 6] или методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [7, 8]. Метод ДСК позволяет определять температуру начала экзотермической реакции и оценивать тепловой эффект реакции для различных скоростей нагрева образца. В работе [7] методом ДСК для системы «ТБФ – азотная кислота» в соотношении 1:1 получены: температура начала окислительных процессов в экстракционной системе с концентрацией азотной кислоты 12 моль/л – 100 °С, удельное тепловыделение – 2 559 Дж/г. Однако этим методом не определяют изменение давления в реакционной системе, что затрудняет обоснование возможности перехода реакции в режим теплового взрыва.

Использование автоклава обеспечивает осуществление термобарического анализа, при котором одновременно фиксируют изменение температуры и давления реакционной системы. Это метод

прямого определения начала возникновения взрыва по скачку температуры и давления при нагреве исследуемого образца. В работе [5] методом автоклавного разложения для системы «ТБФ – азотная кислота 10 моль/л» в соотношении 1:2 определена температура начала теплового взрыва, составляющая 135 °С. Авторами исследования [9] установлено, что в диапазоне температур 70–110 °С при концентрации азотной кислоты 12 моль/л не наблюдается повышенного тепло- и газовыделения, характерного для протекания экзотермических реакций, как для необлученных, так и для облученных экстракционных систем «ТБФ – Изопар-М – азотная кислота».

Недостаток метода автоклавного разложения связан с отсутствием возможности задавать требуемую программу траектории нагрева до заданной температуры термостата, в том числе обеспечить температурные остановки для исследования условий возникновения теплового взрыва, близких к изотермическим.

Метод адиабатической реакционной калориметрии лишен отмеченных недостатков. Существенным преимуществом этого метода также является создание условий, приближающихся к адиабатическим, при которых возникновение теплового взрыва становится наиболее вероятным событием. Таким образом, в настоящее время метод адиабатической реакционной калориметрии, при отсутствии специально разработанных приборов, представляется наиболее предпочтительным для проведения комплексного анализа термической устойчивости взрывоопасных жидких систем.

С учетом изложенного, возникает потребность в использовании возможностей метода реакционной калориметрии для оценки полноты рекомендаций по обоснованию пожаровзрывоопасности экстракционных процессов радиохимических производств, основанных на результатах автоклавных исследований, представленных в руководстве по безопасности при использовании атомной энергии РБ-060-10 [10] и предназначенных для выполнения требований по обеспечению пожаровзрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла, установленных в федеральных нормах и правилах в области использования атомной энергии НП-016-05 [11].

Целью проведенной работы была апробация метода адиабатической реакционной калориметрии для уточнения установленных границ области взрываемости двухфазной экстракционной системы, содержащей трибутилфосфат в додекане и контактирующей с раствором азотной кислоты с концентрацией в диапазоне от 3 до 10 моль/л, для ее практического применения.

### Методическая часть

На участке экспериментальных исследований безопасности объектов использования атомной энергии осуществляли нагрев образцов с использованием адиабатического калориметра ТАС-500АЕ в титановой бомбе объемом 10 мл (рис. 1). Исследуемые образцы – двухфазные системы «трибутилфосфат (ТБФ) – в додекане – азотная кислота». Объемное соотношение органической фазы к водной равнялось 2:1, молярное соотношение ТБФ к додекану – 1:2,8.

ТБФ применяли марки «осч» без дополнительной очистки, органический разбавитель – н-додекан марки «хч». Азотная кислота соответствовала марке «осч» с очисткой методом рэлеевской перегонки без кипения. Для экспериментов использовали растворы азотной кислоты с концентрацией 3, 5, 8 и 10 моль/л. В соответствии с литературными данными [12, 13], масса исследуемых образцов в бомбе составляла 0,8–1,1 г.

Нагрев в адиабатическом калориметре проводили в режиме heat-wait-search (HWS), температурная программа которого включала в себя:

- нагрев до начальной температуры эксперимента (50 или 70 °С);
  - изотермическую выдержку (30 мин);
  - дальнейший ступенчатый нагрев с шагом 10 °С и выдержкой между ступенями 30 мин.
- Чувствительность изменений температуры для активации режима «поиск» и записи изменения температуры и давления за счет протекающей реакции окисления задавалась равной 0,02 °С/мин.

Для определения кинетических параметров (энергии активации, предэкспоненциального множителя), протекающих в экстракционной системе реакций окисления по кривым нагрева в режиме HWS, использовали методики, описанные в [14, 15]. Расчет степени превращения как функции от температуры или давления проводили по формулам [14]:

$$\alpha(T) = \frac{T - T_{\text{нач}}}{T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}}; \quad (1)$$

$$\alpha(P) = \frac{P - P_{\text{нач}}}{P_{\text{кон}} - P_{\text{нач}}}, \quad (2)$$

где  $\alpha(T)$  и  $\alpha(P)$  – степень превращения, рассчитанная по изменению температуры и давления соответственно;

$T$  – температура;

$P$  – давление.

Далее рассчитывали производную  $da/dt$  (где  $t$  – время), по которой строили графическую зависимость  $\ln(da/dt)$  от  $1/T$ , описываемую линией тренда вида  $y = a \cdot x + b$ . Используя коэффициенты  $a$  и  $b$ , рассчитывали энергию активации и предэкспоненциальный множитель:

$$E_a = -a \cdot R; \quad (3)$$

$$A = \exp(b), \quad (4)$$

где  $E_a$  – энергия активации (Дж/моль);

$A$  – предэкспоненциальный множитель (с<sup>-1</sup>);

$R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)).

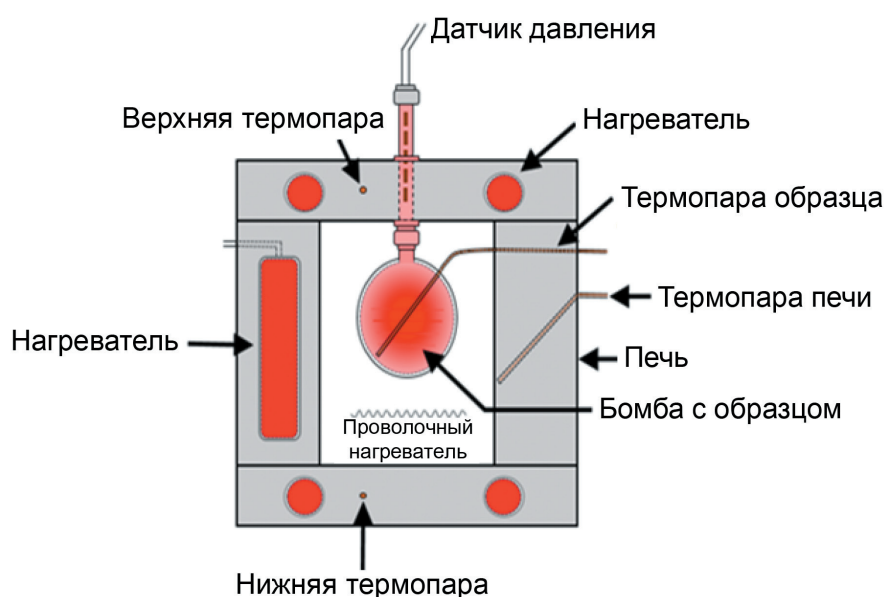


Рис. 1. Схема адиабатического калориметра ТАС-500АЕ  
[Fig. 1. The scheme of the adiabatic calorimeter TAC-500AE]

### Результаты и обсуждение

Предварительными исследованиями по нагреву смеси «ТБФ – в додекане» без окислителя (азотной кислоты) установлено, что до температур 300 °С видимые экзотермические эффекты на кривой изменения температуры, характеризующие окислительные реакции, отсутствуют.

При добавлении в экстракционную смесь азотной кислоты 5 моль/л при нагреве методом адиабатической реакционной калориметрии в режиме HWS получены зависимости синхронного изменения температуры и давления исследуемого образца во времени, показанные на рис. 2.

Как следует из рис. 2, в соответствии с режимом HWS, образец ступенчато нагревали до начала протекания экзотермического процесса ( $T_{нач} = 120\text{ °C}$ ), далее происходил рост температуры в ходе протекания реакции ( $T_{кон} - T_{нач} = 50\text{ °C}$ ), после чего ступенчатый нагрев был продолжен до 180 °С. Изменение температуры сопровождалось соответствующим изменением давления реакционной системы ( $P_{нач} = 0,4\text{ МПа}$ ,  $P_{кон} - P_{нач} = 0,9\text{ МПа}$ ). На рис. 2 отмечено также время до достижения  $t_{нач}$  и до завершения  $t_{кон}$  экзотермического процесса.

Аналогичные зависимости были получены при исследовании систем, содержащих азотную кислоту с концентрацией 3, 8 и 10 моль/л. Для сравнения интенсивности окисления ТБФ при изменении концентрации азотной кислоты на рис. 3 (а, б) представлены зависимости изменения давления и температуры продуктов реакции от времени,

фиксируемого с начала протекания взаимодействия. Согласно рис. 3 (а), давление продуктов экзотермического процесса существенно возрастало с увеличением концентрации азотной кислоты. При концентрации  $\text{HNO}_3$ , равной 8 и 10 моль/л, имел место резкий, скачкообразный рост давления. Максимальное зафиксированное давление взрыва составило  $\approx 7\text{ МПа}$ .

На рис. 3 (а) приведены также участки увеличения давления в реакционной системе при использовании азотной кислоты с концентрацией 3 и 5 моль/л. В этих случаях имело место относительно медленное повышение давления и достигались меньшие предельные значения по сравнению с более концентрированными кислотами.

На основании представленных на рис. 3 (а, б) экспериментальных данных можно предположить, что в зависимости от концентрации азотной кислоты имеют место быть два типа протекания взрывоопасного процесса в исследуемой системе:

1. собственно тепловой взрыв, способный сопровождаться возникновением ударной волны и выбросом содержимого из технологического оборудования, при использовании азотной кислоты с концентрацией 8 моль/л и выше;
2. взрывоопасное непрерывное повышение давления в реакционной системе, способное нарушить герметичность технологического оборудования и привести к выходу из него продуктов неуправляемой химической экзотермической реакции, при использовании азотной кислоты с концентрацией 5 моль/л и ниже.

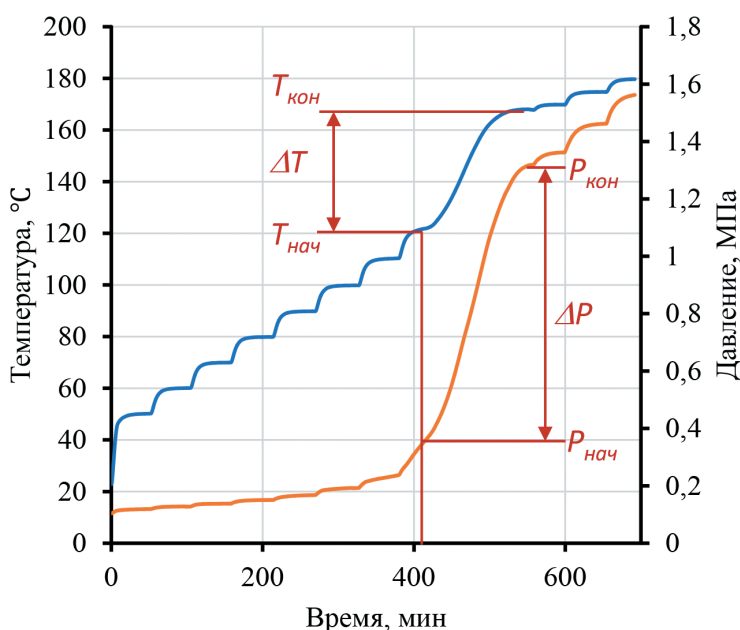


Рис. 2. Зависимость температуры и давления во времени для системы «ТБФ в додекане – 5 моль/л азотной кислоты»  
 [Fig. 2. Temperature and pressure change over time for the “TBP in dodecane – 5 mol/L nitric acid” system]

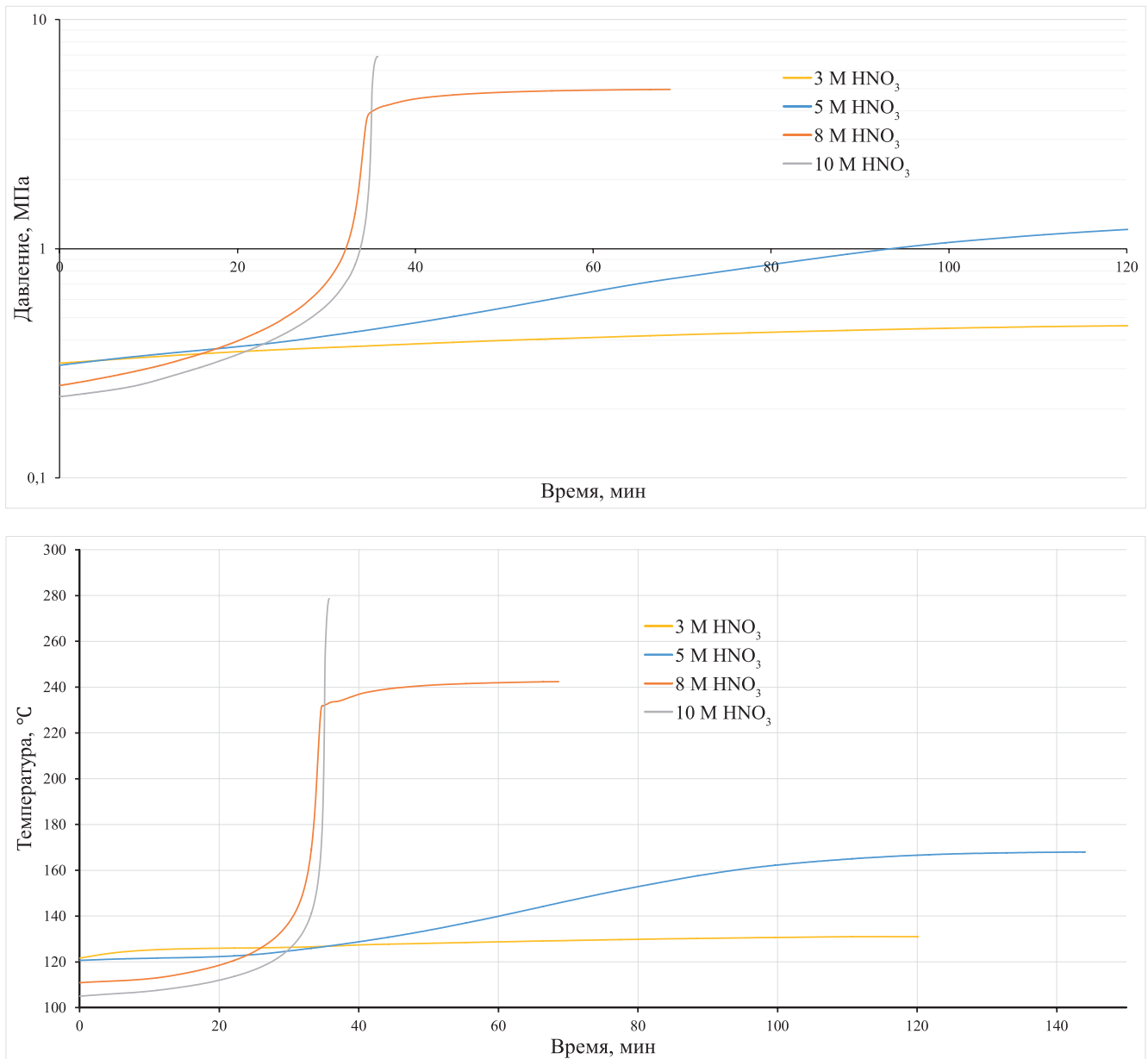


Рис. 3. Приведенные к нулевому времени кривые изменения давления (а) и температуры (б) во времени в момент развития теплового взрыва в системе «ТБФ в додекане – азотная кислота»  
 [Fig. 3. Curves of pressure (a) and temperature (b) change over time reduced to zero during a thermal explosion process in the “ТБФ in dodecane – nitric acid” system]

Соответственно, между значениями концентраций азотной кислоты 5 и 8 моль/л должна проходить граница для рассмотренных типов взрывоопасного процесса.

Как следует из рис. 3 (а, б), нагрев всех исследованных систем сопровождается экзотермическими процессами, выражающимися в росте температуры и давления в системе. Так, при концентрации азотной кислоты 3 моль/л по достижении температуры 125 °С и давления 0,3 МПа начинается незначительный саморазогрев системы, а с ростом концентрации азотной кислоты повышается интенсивность окислительных процессов. Об этом свидетельствует более быстрый рост температуры и давления в системе. Следует отметить, что при проведении

параллельных экспериментов с двухфазной системой «ТБФ в додекане – 10 моль/л азотной кислоты» наблюдали частичную или полную разгерметизацию калориметрической бомбы, что затрудняло корректное определение конечных значений температуры и давления при обработке экспериментальных данных. В связи с этим при расчетах критических параметров возникновения теплового взрыва для указанной системы принимали оценочные значения  $\Delta T$  и  $\Delta P$ . Показано, что для 8 моль/л скачок температуры и давления составляет 125 °С и 4,6 МПа, для 10 моль/л – 170 °С и 6,3 МПа. Полученные данные позволяют сделать вывод, что при кислотности 8 моль/л и выше окислительные процессы протекают в режиме развития теплового взрыва.

На рис. 4 показаны зависимости расчетной степени превращения реагентов от времени протекания реакции.

На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны периоды индукции и получена их зависимость от концентрации азотной кислоты, которая представлена на рис. 5.

Как следует из рис. 5, период индукции снижался с увеличением концентрации азотной кислоты.

Используя экспериментальные кривые зависимости температуры и давления продуктов экзотермического процесса от времени, были построены зависимости изменения давления продуктов реакции от их температуры, которые показаны на рис. 6.

В соответствии с уравнением состояния идеального газа, давление газообразных продуктов должно линейно возрастать с их температурой. Из рис. 6 следует, что с увеличением температуры имеет место отклонение от линейной зависимости. Такое отклонение соответствует данным, изложенным в монографии [4]: ТБФ взаимодействует с  $\text{HNO}_3$  существенно более интенсивно по сравнению с додеканом. В связи с этим для отмеченных зависимостей можно предположить, что по мере окисления ТБФ азотной кислотой и повышения температуры в системе, помимо ТБФ, дополнительный вклад в повышение давления начинают вносить продукты окисления додекана.

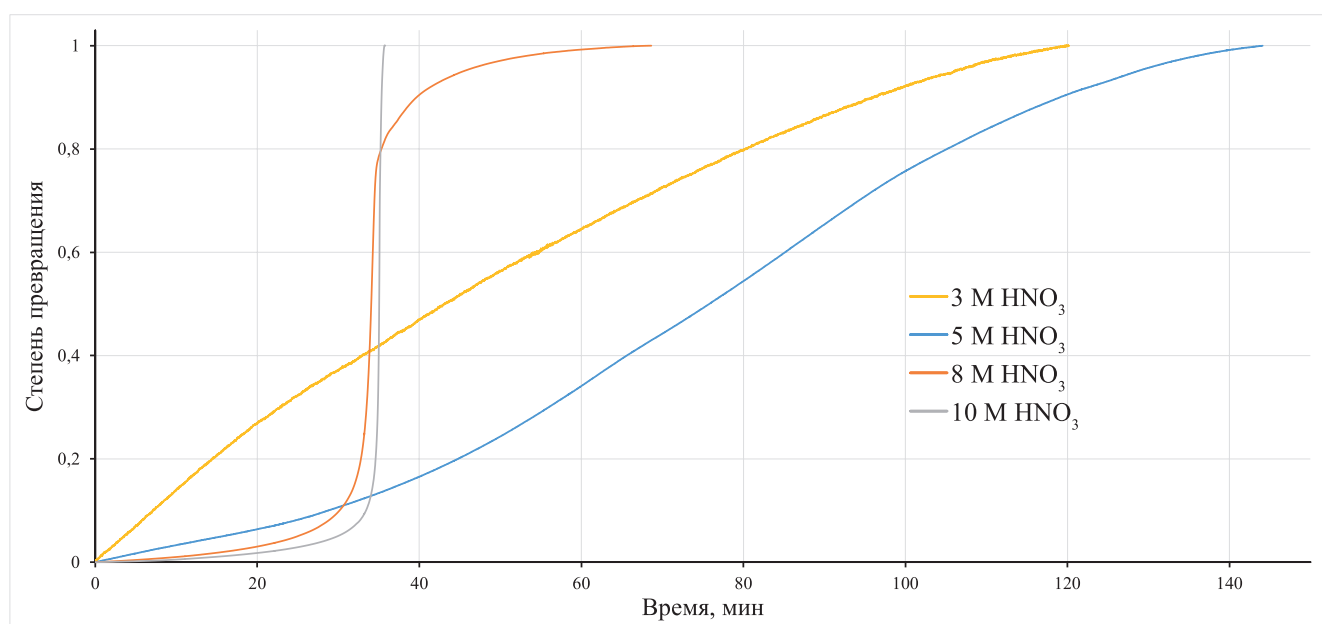


Рис. 4. Степени превращения в системе «ТБФ в додекане – азотная кислота»  
 [Fig. 4. Conversion degrees in the “ТБФ in dodecane – nitric acid” system]

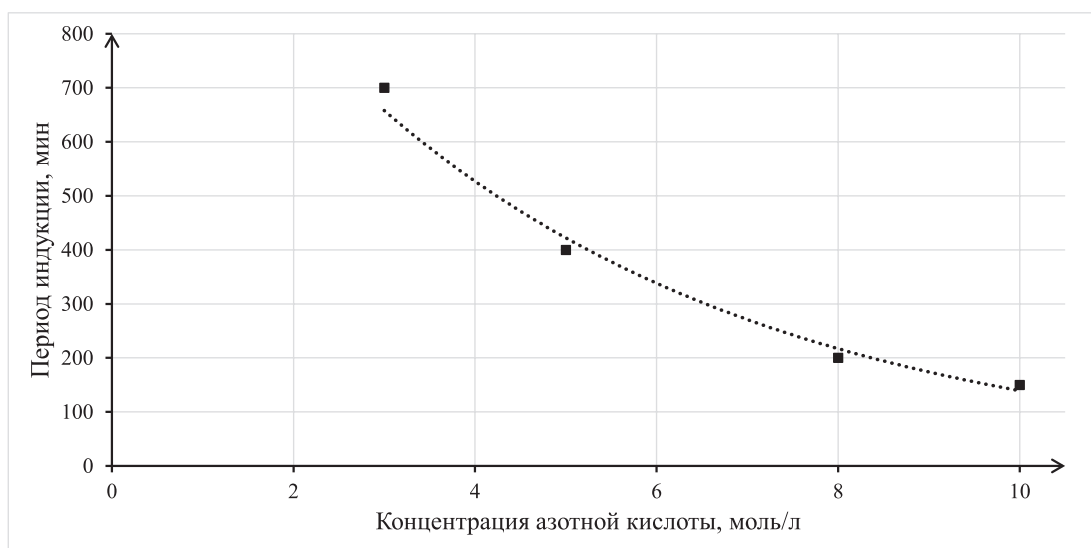


Рис. 5. Период индукции в зависимости от концентрации азотной кислоты  
 [Fig. 5. Induction period depending on the concentration of nitric acid]

Кривые скорости саморазогрева для различных концентраций кислоты (рис. 7) показали четкую тенденцию к увеличению скорости начала и пика тепловыделения с увеличением концентрации кислоты. Показано, что для кислотности 5 моль/л скорость саморазогрева не превышает 1 °С/мин, в то время как при кислотности 8 моль/л и выше – более 50 °С/мин, что подтверждает характер протекания реакций в режиме теплового взрыва.

Для практического применения полученных данных построены зависимости критических параметров возникновения теплового взрыва – начальной температуры и скачка давления – от концентрации азотной кислоты, результаты представлены на рис. 8 и 9.

Исходя из рис. 8 и 9, с увеличением кислотности в исследуемых двухфазных системах температура начала экзотермических процессов снижается с 125

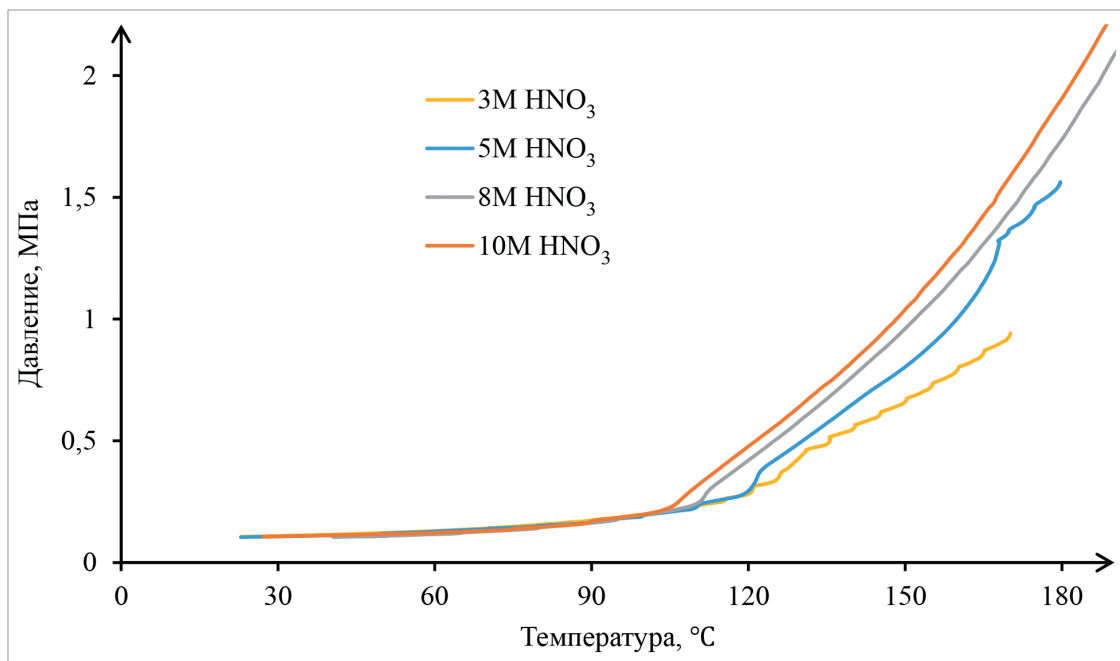


Рис. 6. Зависимость изменения давления от температуры при разной кислотности [Fig. 6. Pressure change as a function of time at different acidity]

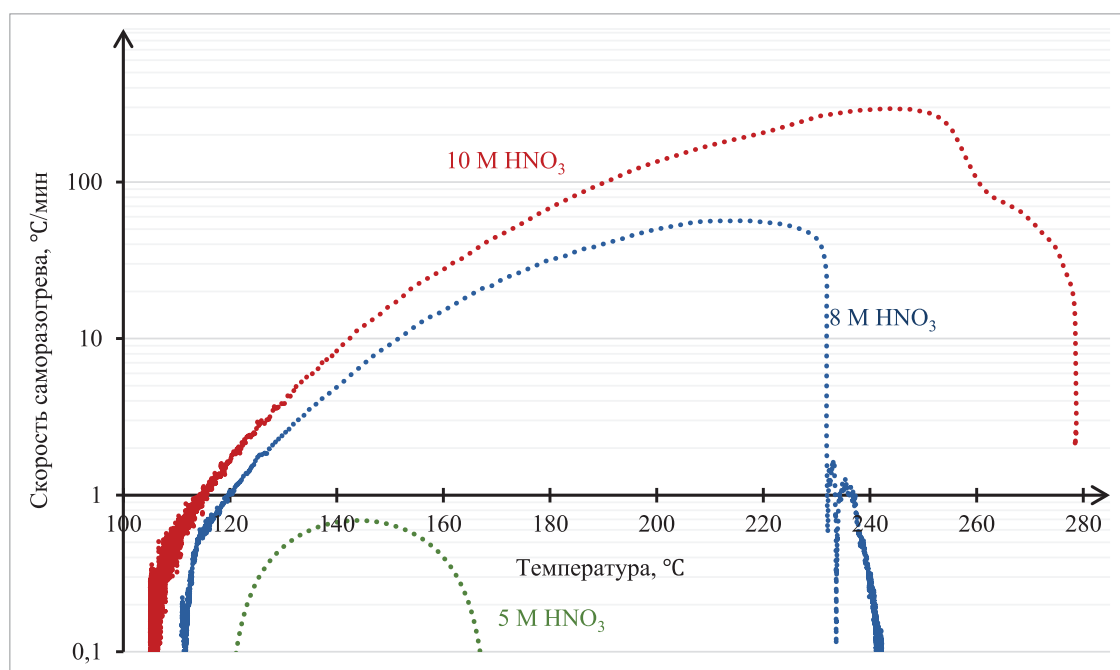


Рис. 7. Зависимость скорости саморазогрева от температуры [Fig. 7. Self-heating rate as a function of temperature]

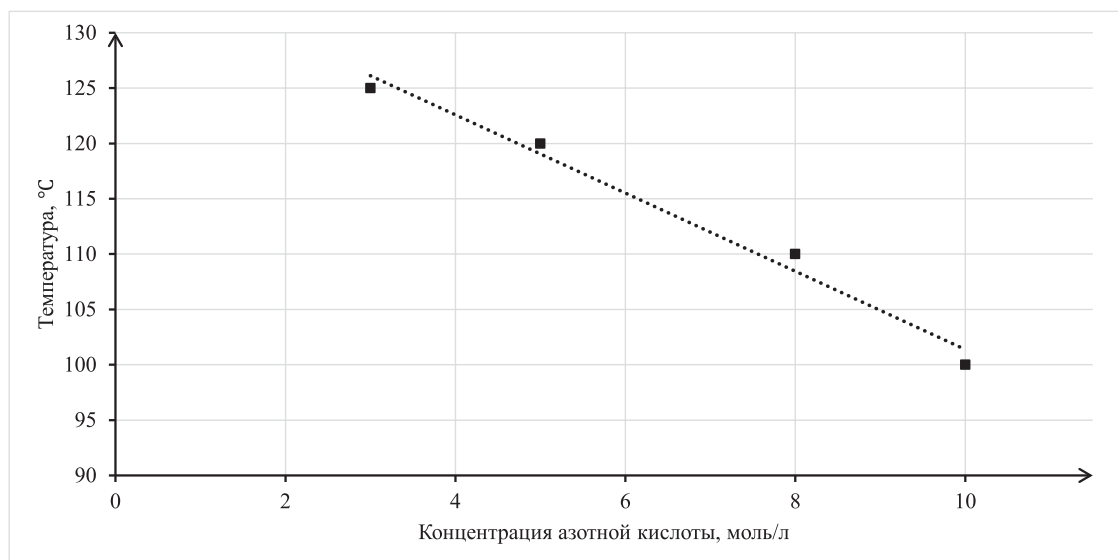


Рис. 8. Температура начала экзотермических процессов в зависимости от концентрации азотной кислоты [Fig. 8. Temperature of the onset of exothermic processes depending on the concentration of nitric acid]

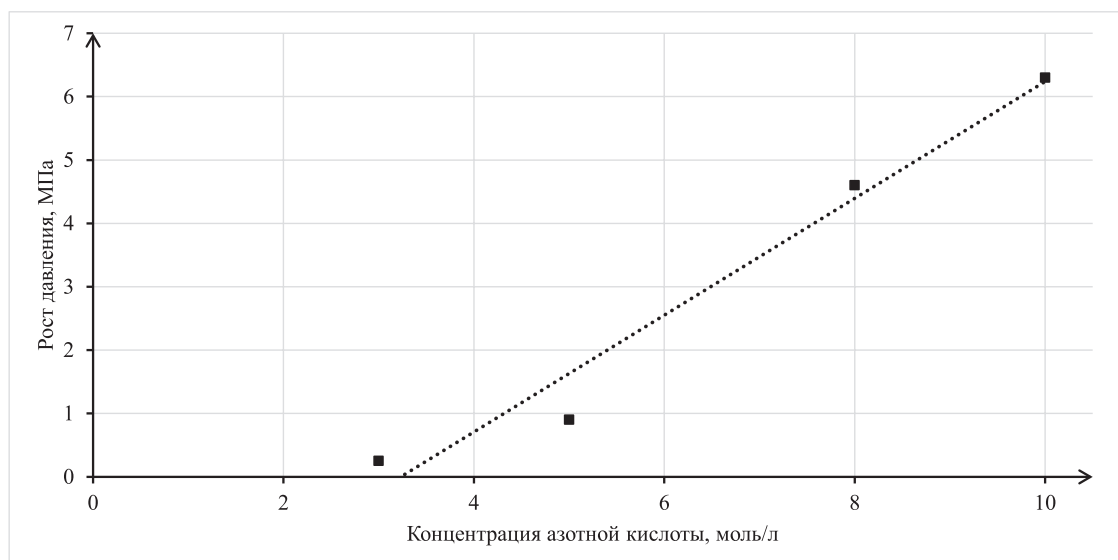


Рис. 9. Давление теплового взрыва в зависимости от концентрации азотной кислоты [Fig. 9. Thermal explosion pressure depending on the concentration of nitric acid]

до 100 °С, при этом рост давления в системе увеличивается с 0,15 МПа до ≈ 6,3 МПа. При возможном нарушении гидродинамических режимов проведения технологических процессов необходимо учитывать данный взрывоопасный характер разложения двухфазной системы «ТБФ в додекане – азотная кислота» для определения пределов и условий безопасной эксплуатации, эксплуатационных пределов и условий применения экстракционной переработки отработавшего ядерного топлива.

Полученные значения температуры начала экзотермических процессов были сопоставлены с литературными данными [13, 14]. Так, авторами [14] определена начальная температура для экстракционной смеси «ТБФ – в додекане», уравновешенной азотной кислотой, которая составляет 105 °С для

8 моль/л и 95 °С для 10 моль/л. После облучения температура начала экзотермических процессов снижается до 95 °С при 8 моль/л азотной кислоты, что подтверждается исследованиями [13]. Отмеченные значения температур согласуются с установленными в настоящей статье: 110 °С для 8 моль/л и 100 °С для 10 моль/л, незначительные расхождения связаны с использованием меньшего количества окислителя в двухфазных экстракционных системах.

На основании полученных экспериментальных данных приведены расчеты по формулам (1) – (4) и построены графики зависимости  $\ln(da/dt)$  от  $1/T$  (рис. 10), по которым определены энергия активации и предэкспоненциальный множитель для систем с кислотностью 8 и 10 моль/л.

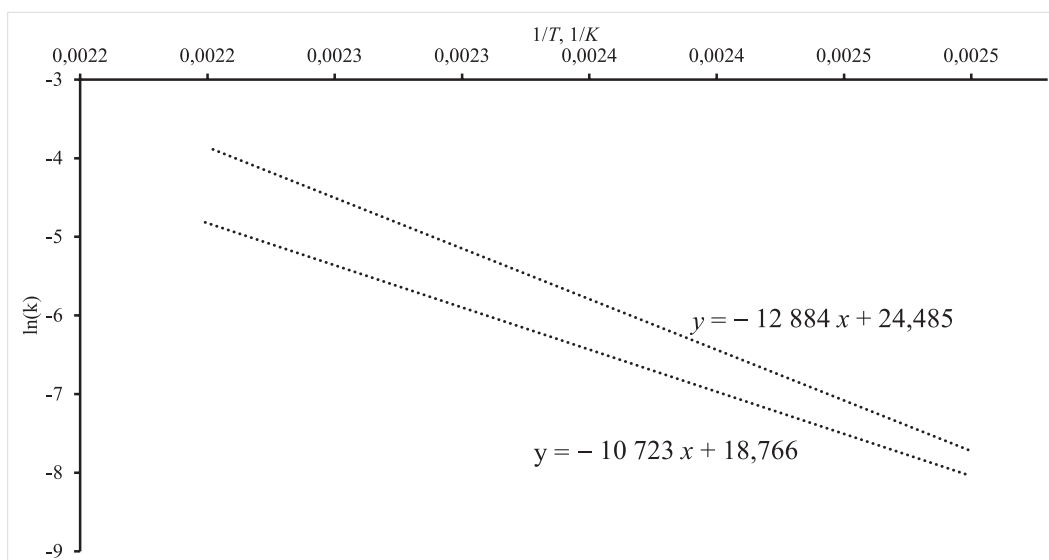


Рис. 10. Расчет энергии активации и предэкспоненциального множителя  
[Fig. 10. Calculation of the activation energy and pre-exponential multiplier]

Экспериментальные данные в координатах  $\ln(k) = f(1/T)$  описываются прямой вида  $y = a \cdot x + b$ . Исходя из этого, оценочно определены значения энергии активации 116 и 108 кДж/моль для концентрации азотной кислоты в исследуемой двухфазной системе 8 и 10 моль/л. Расчетные значения предэкспоненциального множителя, соответственно, равнялись  $3,9 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  и  $4,3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ .

Полученные кинетические параметры могут быть использованы для всего исследованного интервала изменения концентрации азотной кислоты 3–10 моль/л и, в случае необходимости, для расчета изменения температуры и давления продуктов экзотермического процесса с участием азотной кислоты заданной концентрации.

Результаты проведенного исследования позволили определить степень их соответствия рекомендациям, изложенным в РБ-060-10 [10], в приложении № 2 которого приведено, что «для смесей ТБФ и его растворов в углеводородных разбавителях с азотной кислотой концентрации 3–12 моль/л величины  $T_{взр}$  составляют 125–140 °С для необлученных смесей», где «температура возникновения теплового взрыва ( $T_{взр}$ ) – температура химического вещества (смеси химических веществ), при которой тепловыделение в зоне химической реакции начинает превышать потери тепла из нее и происходит саморазогрев реагирующей системы».

Сравнение рекомендуемых и экспериментально полученных методом адиабатической реакционной калориметрии данных по взаимосвязи между температурой начала теплового взрыва и концентрацией азотной кислоты приведено на рис. 11.

Цифрой 1 на нем обозначена приведенная выше область значений температуры начала протекания теплового взрыва для указанного диапазона концентрации азотной кислоты. Цифрой 2 представлен интервал значений изменения стартовой температуры возникновения теплового взрыва при окислении азотной кислотой с концентрацией 7,8 моль/л 30%-ного раствора ТБФ в додекане в соответствии с данными, приведенными в монографии [4]. Цифрой 3 обозначена полученная методом адиабатической реакционной калориметрии зависимость температуры начала теплового взрыва от концентрации азотной кислоты. Как следует из рис. 11, эта зависимость находится ниже области, указанной в РБ-060-10 [10].

Это свидетельствует о том, что тепловой взрыв может произойти до достижения рекомендуемых в РБ-060-10 значений параметров. При этом, согласно полученным в данной статье результатам, представленным на рис. 9, давление взрыва может резко увеличиваться при увеличении концентрации азотной кислоты и достигать больших значений.

Такое расхождение между ранее определенными значениями начала возникновения теплового взрыва можно интерпретировать следующим образом. При помещении исследуемых образцов в термостат с высокой температурой достигались относительно высокие скорости нагрева, при которых нагрев содержимого внутри сосуда существенно отставал от нагрева пристеночных слоев, где и происходило инициирование экзотермической реакции, тепло от которой шло не на превышение температуры внешней среды, а на повышение температуры основной массы реагентов с относительно низкой

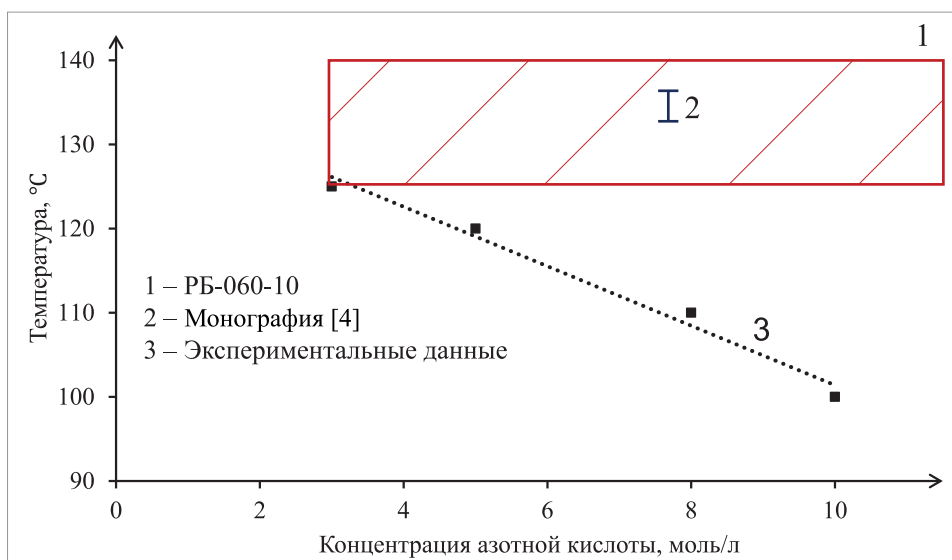


Рис. 11. Соотнесение экспериментальных данных с РБ-060-10  
[Fig. 11. Correlation of experimental data with RB-060-10]

температурой, которая в данном случае выполняла роль теплового балласта. Ступенчатый нагрев в адиабатическом калориметре обеспечил равномерный нагрев всего исследуемого образца к моменту начала интенсивного взаимодействия реагентов. Соответственно, увеличилась и общая температура продуктов реакции, что привело к более раннему превышению тепловыделения над теплоотводом от стенок реакционной ячейки.

### Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований взрывоопасности экстракционной системы «трибутилфосфат в додекане – водный раствор азотной кислоты» методом адиабатической реакционной калориметрии:

- определено, что нагрев приводит к снижению значений температуры начала перехода экзотермической реакции в режим взрыва по сравнению с методом автоклавного разложения;
- получены кривые изменения температуры и давления во время протекания теплового взрыва в зависимости от концентрации азотной кислоты;

- установлено, что в зависимости от концентрации азотной кислоты имеют место быть два типа протекания взрывоопасного процесса: собственно тепловой взрыв и взрывоопасное непрерывное повышение давления в реакционной системе;

- определены значения периода индукции, температуры начала экзотермических процессов и давления теплового взрыва в зависимости от кислотности;

- установлено, что с увеличением кислотности скорость саморазогрева системы возрастает;

- рассчитаны кинетические параметры: энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

С учетом полученных в настоящей статье результатов экспериментальных исследований и анализа положений, изложенных в РБ-060-10, представляется целесообразным внесение новых данных в РБ-060-10 в части уточнения одного из показателей – температуры взрываемости смесей ТБФ и его растворов в углеводородных разбавителях с азотной кислотой – для обеспечения пожаровзрывобезопасности радиохимических производств ядерного топливного цикла.

### Литература

1. Соколов И. П., Позин А. В., Шарафутдинов Р. Б. Нормативное обеспечение взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла. – М.: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2023.
2. Das B., Mondal P., Kumar S. (2013). Evaluation of fire and explosion hazards in typical nuclear recycling plants. *Journal of Chemical Health & Safety*, vol. 20, No. 5, pp. 10–16.
3. Rudisill T. S. et al. (2019). Dissolution of used nuclear fuel using a tributyl phosphate/n-paraffin solvent. *Sep. Sci. Technol.*, vol. 54, No. 12, pp. 1904–1911.

4. Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. – М.: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2009.
5. Назин Е. Р., Зачиняев Г. М., Белова Е. В. и др. Экзотермические процессы в смесях ТБФ с азотной кислотой // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 5. С. 449–455.
6. Nazin E. R., Zachinyaev G. M., Egorov G. F. (2004). Thermochemical Oxidation of Components of Extraction Solutions and Boundary Conditions of Thermal Explosion: 6. Thermal Stability of Two-Phase Systems TBP-HNO<sub>3</sub> and TBP-Dodecane-HNO<sub>3</sub> in Sealed Vessels. Radiochemistry, vol. 46, pp. 54–57.
7. Sun Q., Jiang L., Gong L., Sun J. H. (2016). Experimental study on thermal hazard of tributyl phosphate-nitric acid mixtures using micro calorimeter technique. Journal of Hazardous Materials, vol. 314, pp. 230–236.
8. Shankwalkar S. G., Cruz C. (1994). Thermal degradation and weight loss characteristics of commercial phosphate esters. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 33, No. 3, pp. 740–743.
9. Dzhivanova Z. V., Smirnov A. V., Pavlov Yu. S., Belova E. V. (2020). Thermal stability of the extraction system “30 % TBP – Isopar-M – HNO<sub>3</sub>” in isochoric mode. Progress in Nuclear Energy, vol. 119, p. 103174.
10. Руководство по безопасности при использовании атомной энергии. Положение об оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств (РБ-060-10): утв. приказом Ростехнадзора от 14.07.2010 № 606.
11. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (НП-016-05): утв. постановлением Ростехнадзора от 02.12.2005 № 11 (с изм., утв. приказом Ростехнадзора от 28.07.2014 № 326).
12. Smitha V. S., Surianarayanan M., Seshadri H., Mandal A. B. (2013). Thermal behaviour pattern of tributyl phosphate under adiabatic conditions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 111, pp. 849–856.
13. Samuel Vara Kumar J., Smitha V. S., Sivanesh N. E., Surianarayanan M., Seshadri H., Lakshman V. (2018). Reactive thermal hazards of irradiated tributyl phosphate with nitric acid. Thermochemica Acta, vol. 666, pp. 18–26.
14. Smitha V. S. et al. (2012). Reactive thermal hazards of tributyl phosphate with nitric acid. Industrial & engineering chemistry research, vol. 51, No. 21, pp. 7205–7210.
15. Ding J. et al. (2020). Differential isoconversional kinetic approach for accelerating rate calorimetry. Thermochemica Acta, vol. 689, p. 178607.

## References

1. Sokolov I. P., Ponizov A. V., Sharafutdinov R. B. (2023). Normativnoe obespechenie vzryvobezопасности ob"ektov yadernogo toplivnogo cikla [Regulatory support of explosion safety of nuclear fuel cycle facilities]. Moscow: SEC NRS.
2. Das B., Mondal P., Kumar S. (2013). Evaluation of fire and explosion hazards in typical nuclear recycling plants. Journal of Chemical Health & Safety, vol. 20, No. 5, pp. 10–16.
3. Rudisill T. S. et al. (2019). Dissolution of used nuclear fuel using a tributyl phosphate/n-paraffin solvent. Sep. Sci. Technol, vol. 54, No. 12, pp. 1904–1911.
4. Nazin E. R., Zachinyaev G. M. (2009). Pozharovzryvobezопасnost' tekhnologicheskikh processov radiohimicheskikh proizvodstv [Fire and explosion safety of technological processes of radiochemical industries]. Moscow: SEC NRS.
5. Nazin E. R., et al. (2017). Ekhzotermicheskie protsessy v smesyakh TBF s azotnoi kislotoi [Exothermic processes in mixtures of TBP with nitric acid]. Radiokhimiya – Radiochemistry, vol. 59, pp. 512–519.
6. Nazin E. R., Zachinyaev G. M., Egorov G. F. (2004). Thermochemical Oxidation of Components of Extraction Solutions and Boundary Conditions of Thermal Explosion: 6. Thermal Stability of Two-Phase Systems TBP-HNO<sub>3</sub> and TBP-Dodecane-HNO<sub>3</sub> in Sealed Vessels. Radiochemistry, vol. 46, pp. 54–57.
7. Sun Q., Jiang L., Gong L., Sun J. H. (2016). Experimental study on thermal hazard of tributyl phosphate-nitric acid mixtures using micro calorimeter technique. Journal of Hazardous Materials, vol. 314, pp. 230–236.
8. Shankwalkar S. G., Cruz C. (1994). Thermal Degradation and weight loss characteristics of commercial phosphate esters. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 33, No. 3, pp. 740–743.
9. Dzhivanova Z. V., Smirnov A. V., Pavlov Yu. S., Belova E. V. (2020). Thermal stability of the extraction system “30 % TBP – Isopar-M – HNO<sub>3</sub>” in isochoric mode. Progress in Nuclear Energy, vol. 119, p. 103174.

10. Rukovodstvo po bezopasnosti pri ispol'zovanii atomnoi ehnergii "Polozhenie ob ocenke pozharovzryvbezopasnosti tekhnologicheskikh processov radiohimicheskikh proizvodstv" (RB-060-10) [Safety guide in the field of atomic energy use "Regulation on the assessment of fire and explosion safety of technological processes of radiochemical industries" (RB-060-10)]. 2010.

11. Federal'nye normy i pravila v oblasti ispol'zovaniya atomnoi energii "General provisions for ensuring the safety of nuclear fuel cycle facilities" (NP-016-05) [Federal rules and regulations in the field of atomic energy use "Obshchie polozheniya obespecheniya bezopasnosti ob"ektov yadernogo toplivnogo cikla" (NP-016-05)]. 2005.

12. Smitha V. S., Surianarayanan M., Seshadri H., Mandal A. B. (2013). Thermal behaviour pattern of tributyl phosphate under adiabatic conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 111, pp. 849–856.

13. Samuel Vara Kumar J., Smitha V. S., Sivanesh N. E., Surianarayanan M., Seshadri H., Lakshman V. (2018). Reactive thermal hazards of irradiated tributyl phosphate with nitric acid. *Thermochimica Acta*, vol. 666, pp. 18–26.

14. Smitha V. S. et al. (2012). Reactive thermal hazards of tributyl phosphate with nitric acid. *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 51, No. 21, pp. 7205–7210.

15. Ding J. et al. (2020). Differential isoconversional kinetic approach for accelerating rate calorimetry. *Thermochimica Acta*, vol. 689, p. 178607.

### Сведения об авторах

*Кощеева Александра Михайловна*, начальник участка отдела безопасности предприятий топливного цикла, федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности» (107140, Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Красносельский, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5).

*Шеламов Кирилл Владимирович*, младший научный сотрудник отдела безопасности предприятий топливного цикла, федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности» (107140, Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Красносельский, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5).

*Тарганов Игорь Евгеньевич*, старший научный сотрудник отдела безопасности предприятий топливного цикла, федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности» (107140, Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Красносельский, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5).

*Понизов Антон Владимирович*, заместитель директора, федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности» (107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5).

*Соколов Иван Павлович*, главный научный сотрудник отдела безопасности предприятий топливного цикла, федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности» (107140, Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Красносельский, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5).

### Authors credentials

*Koshcheeva Aleksandra Mikhailovna*, Head of the Site of Division for Safety of Fuel Cycle Facilities, Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety (2/8 bld. 5, Malaya Krasnoselskaya str., vn. ter. g. municipalnyi okrug Krasnoselskii, Moscow, 107140), e-mail: koscheeva@secnrs.ru.

*Shelamov Kirill Vladimirovich*, Junior Researcher of Division for Safety of Fuel Cycle Facilities, Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety (2/8 bld. 5, Malaya Krasnoselskaya str., vn. ter. g. municipalnyi okrug Krasnoselskii, Moscow, 107140), e-mail: shelamov@secnrs.ru.

*Targanov Igor' Evgen'evich*, Senior Researcher of Division for Safety of Fuel Cycle Facilities, Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety (2/8 bld. 5, Malaya Krasnoselskaya str., vn. ter. g. municipalnyi okrug Krasnoselskii, Moscow, 107140), e-mail: targanov@secnrs.ru.

*Ponizov Anton Vladimirovich*, Deputy Director, Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety (2/8 bld. 5, Malaya Krasnoselskaya str., vn. ter. g. municipalnyi okrug Krasnoselskii, Moscow, 107140), e-mail: ponizov@secnrs.ru.

*Sokolov Ivan Pavlovich*, Chief Researcher of Division for Safety of Fuel Cycle Facilities, Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety (2/8 bld. 5, Malaya Krasnoselskaya str., vn. ter. g. municipalnyi okrug Krasnoselskii, Moscow, 107140), e-mail: isokolov@secnrs.ru.

#### Для цитирования

*Кошечева А. М., Шеламов К. В., Тарганов И. Е., Понизов А. В., Соколов И. П.* Исследование взрывоопасности экстракционной системы «трибутилфосфат в додекане – водный раствор азотной кислоты» в адиабатических условиях // Ядерная и радиационная безопасность. 2025. № 3 (117). С. 24–37. DOI: 10.26277/SECNRS.2025.117.3.003.

#### For citation

*Koscheeva A. M., Shelamov K. V., Targanov I. E., Ponizov A. V., Sokolov I. P.* (2025). Issledovanie vzryvoopasnosti ehkstraksionnoi sistemy “tributilfosfat v dodekane – vodnyi rastvor azotnoi kisloty” v adiabaticheskikh usloviyakh [Investigation of explosion hazards of the extraction mixture “tributyl phosphate in n-dodecane – solution of nitric acid” under adiabatic conditions]. *Yadernaya i radiatsionnaya bezopasnost'* – Nuclear and Radiation Safety Journal, No. 3 (117), pp. 24–37. [in Russian]. DOI: 10.26277/SECNRS.2025.117.3.003.

