



УДК: 541.11:541.127:542.61

DOI: 10.26277/SECNRS.2024.112.2.002

© 2024. Все права защищены.

ГРАФИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ ГРАНИЦ ОБЛАСТИ ВЗРЫВАЕМОСТИ МОНОЭТАНОЛАМИНА В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Соколов И. П.*, д-р хим. наук (isokolov@secnrs.ru),
Смирнов А. В.** (meller1@yandex.ru),
Белова Е. В.**, канд. хим. наук (bl174@bk.ru)

Статья поступила в редакцию 13 мая 2024 г.

Аннотация

Проведен анализ данных по термической устойчивости азотнокислых (0,8–6,6 моль/л) растворов моноэтанол-амина в диапазоне температур 90–150 °С и давлении выше атмосферного. Определены зависимости:

- температуры начала теплового взрыва от концентрации азотной кислоты;
- периода индукции от концентрации азотной кислоты и температуры термостата;
- давления взрыва от концентрации азотной кислоты и температуры начала теплового взрыва.

Установлено изменение механизма реакции с увеличением температуры и концентрации азотной кислоты. Приведены графики $T-C-P$ и $T-C-d$ диаграмм с границами области взрываемости. Оценены уровни давления взрыва и периода индукции в области взрываемости.

► **Ключевые слова:** моноэтаноламин, азотная кислота, дифференциальная сканирующая калориметрия, нагрев в автоклаве, графический подход, тепловой взрыв, область взрываемости.

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

** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, Россия.

GRAPHICAL APPROACH TO DETERMINING THE THERMOBARIC BOUNDARIES OF THE EXPLOSIVE RANGE OF MONOETHANOLAMINE IN NITRIC ACID SOLUTIONS

Sokolov I. P.*, D. Sc.,
Smirnov A. V.**,
Belova E. V.**, Ph. D.

The article was received by the editors' crew on May 13, 2024.

Abstract

The analysis of data on the thermal stability of nitric acid solutions (0,8–6,6 mol/L) of monoethanolamine in the temperature range of 90–150°C and above atmospheric pressure was carried out. Determined were the dependences of:

- *the onset temperature of a thermal explosion on the concentration of nitric acid;*
- *the induction period on the nitric acid concentration and thermostat temperature;*
- *the explosion pressure on the concentration of nitric acid and the onset temperature of the thermal explosion.*

A change in the reaction mechanism with increasing temperature and concentration of nitric acid was established. Graphs of T–C–P and T–C–d diagrams with the boundaries of the explosive range were presented. The levels of explosion pressure and induction period in the explosive range were estimated.

► **Keywords:** *monoethanolamine, nitric acid, differential scanning calorimetry, heating in autoclave, graphical approach, thermal explosion, explosive range.*

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

** A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow, Russia.

Введение

Термические методы анализа широко используются при оценке опасности химических систем, в которых протекание неконтролируемых экзотермических реакций способно привести к возникновению теплового взрыва. Они включают [1]: термогравиметрию, дифференциальный термический анализ, изотермическое или адиабатическое разложение при постоянном объеме. Важное место среди термических методов анализа взрывоопасных химических систем занимает дифференциальная сканирующая калориметрия.

Особое внимание проблеме предотвращения термической опасности от протекания неконтролируемых экзотермических реакций уделяют на объектах использования атомной энергии. Опыт их эксплуатации показал [2], что повышенную радиационную опасность для населения и окружающей среды могут представлять аварийные взрывы. В связи с этим в нормах безопасности МАГАТЭ [3] установлены требования о необходимости предотвращения быстрого химического разложения реакторов и продуктов их распада и высокоэнергетических реакций в нагретом оборудовании, а также устранения потенциальной возможности возникновения быстрых экзотермических реакций.

Применительно к объектам ядерного топливного цикла наибольшее внимание исследователей обращено на изучение термической опасности химических систем, в которых органические вещества или неорганические восстановители контактируют с азотной кислотой, обладающей сильными окислительными свойствами [4–13]. Обычно при проведении термического анализа таких взрывоопасных систем ограничиваются сравнением полученных кривых изменения фиксируемых параметров во времени. При этом возникает проблема правильной интерпретации экспериментальных данных с точки зрения выявления возможной термической опасности, которая зависит от совокупности взаимосвязанных параметров. В [14] отмечено, что для выполнения требований по обеспечению взрывобезопасности необходимо знание зависимостей между параметрами, которые влияют на возникновение взрыва, и приведены диаграммы, на которых показаны основные типы таких зависимостей и направления их эволюции.

Из теории теплового взрыва Н. Н. Семёнова известно, что минимальная температура, при которой становится возможным возникновение

теплового взрыва, определяется равенством скорости тепловыделения в зоне протекания экзотермической реакции и скорости теплоотвода из зоны этой реакции. Такое условие является критическим: при дальнейшем повышении скорости реакции произойдет тепловой взрыв, а при понижении – условия для перехода реакции в режим взрыва не реализуются. Соответственно, критическим условиям отвечают значения параметров, влияющих на скорость тепловыделения и скорость теплоотвода. Поскольку такие параметры являются взаимосвязанными, то их значения, отвечающие критическим условиям возникновения теплового взрыва, образуют соответствующие критические зависимости, ограничивающие область взрываемости. При этом можно определить конкретные критические зависимости между двумя или большим количеством таких параметров и изобразить их в виде диаграмм: двойных или с большим числом варьируемых параметров.

Такой графический подход позволяет системно анализировать условия возникновения теплового взрыва по результатам термического анализа взрывоопасной химической системы. Как и в случае фазовых диаграмм, для химических систем приоритетным остается выявление взаимосвязи между их составом и свойством, в качестве которого выступает такое химическое свойство, как переход экзотермической реакции в режим теплового взрыва. В качестве базовой диаграммы для взрывоопасных химических систем целесообразно принять диаграмму с изображением критической зависимости температуры начала взрыва от состава компонентов системы.

В данной статье рассмотрены возможности графического построения таких диаграмм по результатам термического анализа конкретной взрывоопасной химической системы. Для этого использовали полученные экспериментальные данные по определению термической опасности моноэтаноламина (МЭА) в водных растворах азотной кислоты.

В атомной промышленности МЭА используют для обеспечения необходимых условий работы второго контура водо-водяных реакторов. В процессе переработки сбросных вод, содержащих МЭА и азотную кислоту, посредством их выпаривания или методом ионного обмена возможно их концентрирование и взаимодействие в режиме теплового взрыва. В связи с этим для обоснования взрывобезопасных условий осуществления таких процессов возникает потребность в установлении границ области взрываемости для данной химической системы.

Методика экспериментов

Эксперименты проводили с образцами растворов объемом 30 см³. Соотношение между МЭА и азотной кислотой было постоянным во всех опытах и соответствовало уравнению реакции с ожидаемым максимальным тепло- и газовойделением:



Составы и плотности растворов приведены в табл. № 1. Исходное содержание МЭА отвечало значениям использования в реальном технологическом процессе, значения в растворах C₂–C₄ отражали предполагаемое концентрирование начального раствора при упаривании. Растворы готовили при интенсивном перемешивании и охлаждении в интервале температур 5–10 °С.

Образцы помещали в автоклав объемом 300 см³ [9] с воздушной газовой средой объемом 270 см³, содержащей около 0,0025 моль кислорода, что не оказывало существенного влияния на условия возникновения взрыва. Автоклав снабжен предохранительной мембраной, срабатывающей при давлении 100 атм. Его помещали в предварительно нагретый до температуры 90, 100, 110 или 150 °С теплоизолированный термостат. В процессе нагрева измеряли температуру образца и давление в реакционном сосуде. Измерение температуры осуществляли хромель-копелевой термопарой в защитном корпусе, давление – специальным датчиком с погрешностью менее 0,5 отн. %. По полученным зависимостям значений параметров от времени определяли:

- стартовую температуру ($T_{ст}$, °С) перехода экзотермической реакции в режим взрыва;
- максимальную температуру ($T_{макс}$, °С);

- величину саморазогрева смеси за счет экзотермической реакции (ΔT , °С);
- индукционный период ($\tau_{инд}$, мин);
- максимальное давление газообразных продуктов взрыва ($P_{макс}$, атм).

Результаты экспериментов

Зависимости периода индукции взрыва от температуры термостата и концентрации азотной кислоты

Одним из параметров, позволяющих установить границу области взрываемости химических систем, является период индукции. На границе области взрываемости и за ней его значение условно принимают бесконечно большим, что исключает возможность возникновения взрыва за время осуществления технологического процесса. Соответственно, по мере удаления от границы в область взрываемости, значение периода индукции снижается. Таким образом, по возрастанию значения периода индукции можно оценить нахождение границы области взрываемости.

С учетом этого, по экспериментальным данным, представленным в табл. № 2, установлены зависимости периода индукции взрыва от концентрации азотной кислоты, которые приведены на рис. 1 для двух значений температуры термостата (150 и 110 °С), обозначенных T_4 и T_3 .

В качестве пояснения состава применяемых образцов на рис. 1 показан фрагмент диаграммы тройной системы МЭА–HNO₃–H₂O, где изображено сечение, соответствующее одинаковому стехиометрическому соотношению МЭА и азотной кислоты в соответствии с уравнением (1). В этом сечении показаны четыре значения концентрации азотной

Таблица № 1

Содержание азотной кислоты и моноэтаноламина, а также значение плотности раствора в зависимости от степени концентрирования исходного раствора Content of nitric acid and monoethanolamine, and the density of the solution depending on the degree of concentration of the initial solution

Раствор	Концентрация азотной кислоты		Содержание воды, моль/л	ρ , г/см ³	Содержание моноэтаноламина	
	% масс	моль/л			% масс	моль/л
C ₁ (исходный)	5	0,81	52,7	1,025	1,6	0,31
C ₂	10	1,39	50,2	1,054	3,4	0,52
C ₃	18,5	3,12	44,5	1,102	5,7	1,19
C ₄	26,5	4,82	39,5	1,16	8,1	1,88

кислоты, варьируемые при проведении экспериментов, которые обозначены C_1, C_2, C_3 и C_4 в порядке их увеличения. Данное сечение использовали в качестве оси для построения зависимостей периода индукции взрыва от концентрации азотной кислоты.

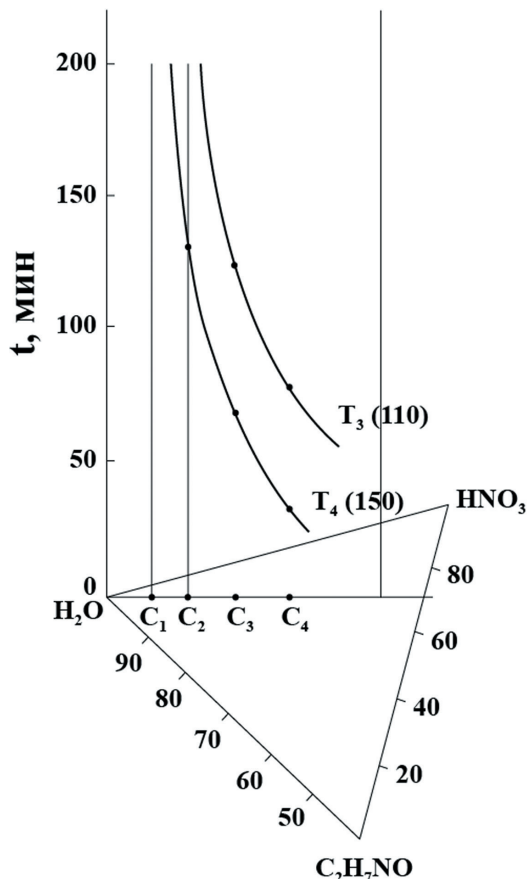


Рис. 1. Зависимости периода индукции от концентрации азотной кислоты и температуры термостата [Fig. 1. Dependences of the induction period on the concentration of nitric acid and thermostat temperature]

С увеличением температуры термостата снижается период индукции взрыва, и возрастает диапазон концентраций азотной кислоты, приводящих к взрыву. На основании полученных зависимостей определены две точки с координатами 1 ($C_1; T_4$) и 2 ($C_2; T_3$), которые показаны на рис. 2.

Зависимости давления взрыва от температуры термостата и концентрации азотной кислоты

Дополнительной информацией, необходимой для установления границы области взрываемости, служит изменение давления продуктов взрыва. Если известны зависимости давления взрыва от каких-либо параметров, то экстраполяцией этих зависимостей до избыточного давления, равного нулю, можно получить критические значения таких параметров. С учетом этого, используя экспериментальные

данные табл. № 1, установлены искомые зависимости между давлением взрыва, температурой термостата и концентрацией азотной кислоты.

На верхнем левом графике рис. 2 показаны экспериментальные зависимости давления взрыва от температуры начала теплового взрыва для концентраций азотной кислоты C_4 и C_3 , обозначенные так же, как и на рис. 1. С увеличением температуры термостата для обеих концентраций происходит резкое увеличение давления взрыва, причем снижение концентрации азотной кислоты сдвигает зависимости в сторону более высоких значений температуры.

Экстраполяцией этих кривых (учитывая эксперименты, в которых тепловой взрыв не возникал) были получены предельные значения температуры термостата: T_2 для C_3 и T_1 для C_4 , при которых $P=0$. На этом же графике показаны кривая для C_2 , выходящая из точки T_3 , и точка для C_1 с предельным значением T_4 . В результате, помимо указанных в п. 2, были получены еще две точки с координатами 4 ($C_4; T_1$) и 3 ($C_3; T_2$) для построения критической зависимости между температурой термостата и концентрацией азотной кислоты.

Поскольку более низкие значения давления взрывов зафиксированы после выдержки образцов при температуре термостата, полученные критические значения температуры соответствуют одновременно температуре термостата и начала теплового взрыва.

На нижнем правом графике рис. 2 показаны экспериментальные зависимости давления взрыва от концентрации азотной кислоты для двух значений температуры термостата T_3 и T_4 . В этом случае установлены линейные зависимости, выходящие, соответственно, из точек C_2 и C_1 при $P=0$. Как следует из этого графика, увеличение температуры термостата приводит к увеличению давления взрыва при постоянном значении концентрации азотной кислоты. Данный график подтвердил принадлежность точек с координатами 1 ($C_1; T_4$) и 2 ($C_2; T_3$) к искомой критической зависимости.

Графическое определение границы области взрываемости и линий постоянного давления взрыва

Для установления границы области взрываемости МЭА в азотнокислых растворах была построена диаграмма с координатами (рис. 2): критическая температура – состав реакционной системы. Графическое построение критической зависимости включало совмещение по оси T двух графиков

Таблица № 2

Температура начала экзотермической реакции ($T_{ст}$), максимальная температура раствора ($T_{макс}$), индукционный период ($\tau_{инд}$), величина саморазогрева смеси за счет теплоты химической реакции (ΔT), максимальное давление газообразных продуктов ($P_{макс}$) в зависимости от концентрации растворов [15]
 The onset temperature of the exothermic reaction (T_{st}), the maximum temperature of the solution (T_{max}), the induction period (τ_{ind}), the self-heating value of the mixture due to the heat of the chemical reaction (ΔT), the maximum pressure of gaseous products (P_{max}) depending on the concentration of solutions [15]

Раствор	$\tau_{инд}$, мин	$T_{нагр}$, °C	$T_{ст}$, °C	ΔT , °C	$P_{макс}$, атм	$T_{макс}$, °C	Скорость нагрева ср., К/мин
C_1 (исходный)	-	150	150	2	9,4	152	-
	-	130	-	-	-	-	-
	-	110	-	-	-	-	-
	-	90	-	-	-	-	-
C_2	130,8	150	150	33	13,2	183	-
	215	130	130	17	8,2	147	-
	-	110	-	-	-	-	-
	-	90	-	-	-	-	-
C_3	69,3	150	137	81	30,1	218	-
	100	130	122	80	23,5	202	-
	123,8	110	109	79	16,1	188	-
	346,1	100	100	80	12	180	-
C_4	33,3	150	120	94	49,3	214	6,25
	58	130	115	98	38,4	213	-
	78,6	110	107	100	29,2	207	6,25
	138,9	100	99	98	28,3	197	3,0
	393,8	90	90	111	28,5	201	2,5

Примечание: - экзотермическая реакция отсутствовала.

с координатами $T-P$ и $T-C$. Затем на график с координатами $T-C$ наносили критические точки с полученными ранее координатами: 1 ($C_1; T_4$), 2 ($C_2; T_3$), 3 ($C_3; T_2$), 4 ($C_4; T_1$). Через эти точки провели кривую искомой критической зависимости, являющейся границей области взрываемости. Справа и сверху от нее находится область параметров T и C , попадание в которую приводит к возникновению взрыва. Слева и снизу от нее находится взрывобезопасная область.

Как следует из рис. 2, при низких концентрациях азотной кислоты критическая зависимость асимптотически приближается к предельному значению концентрации, при котором рост температуры не приводит к возникновению взрыва. С ростом концентрации азотной кислоты температура, при которой возможен взрыв, снижается в сторону достижения максимального значения ее концентрации.

Критическая линия 1-2-3-4 построена в результате пересечения зависимостей давления от температуры с осью T , что соответствует предельно

малому значению избыточного давления взрыва ($P=0$). Аналогичным образом пересечения линий постоянного давления взрыва с C_4, C_3, C_2 на левом верхнем графике рис. 2 позволяют определить соответствующие им значения температуры (показаны направлениями стрелок). По известным значениям C и найденным таким образом значениям T для конкретных значений P можно построить линии постоянного давления внутри области взрываемости. На рис. 2 такое графическое построение показано для значений давления взрыва P_1, P_2 и P_3 , взятых с одинаковыми интервалами между ними.

Как следует из рис. 2, линии постоянного давления взрыва располагаются симбатно по отношению к границе области взрываемости. При этом серия линий с постоянным шагом изменения давления взрыва является расходящейся по диапазонам изменения значений параметров T и C . Это означает, что по мере углубления в область взрываемости давление взрыва начинает резко возрастать.

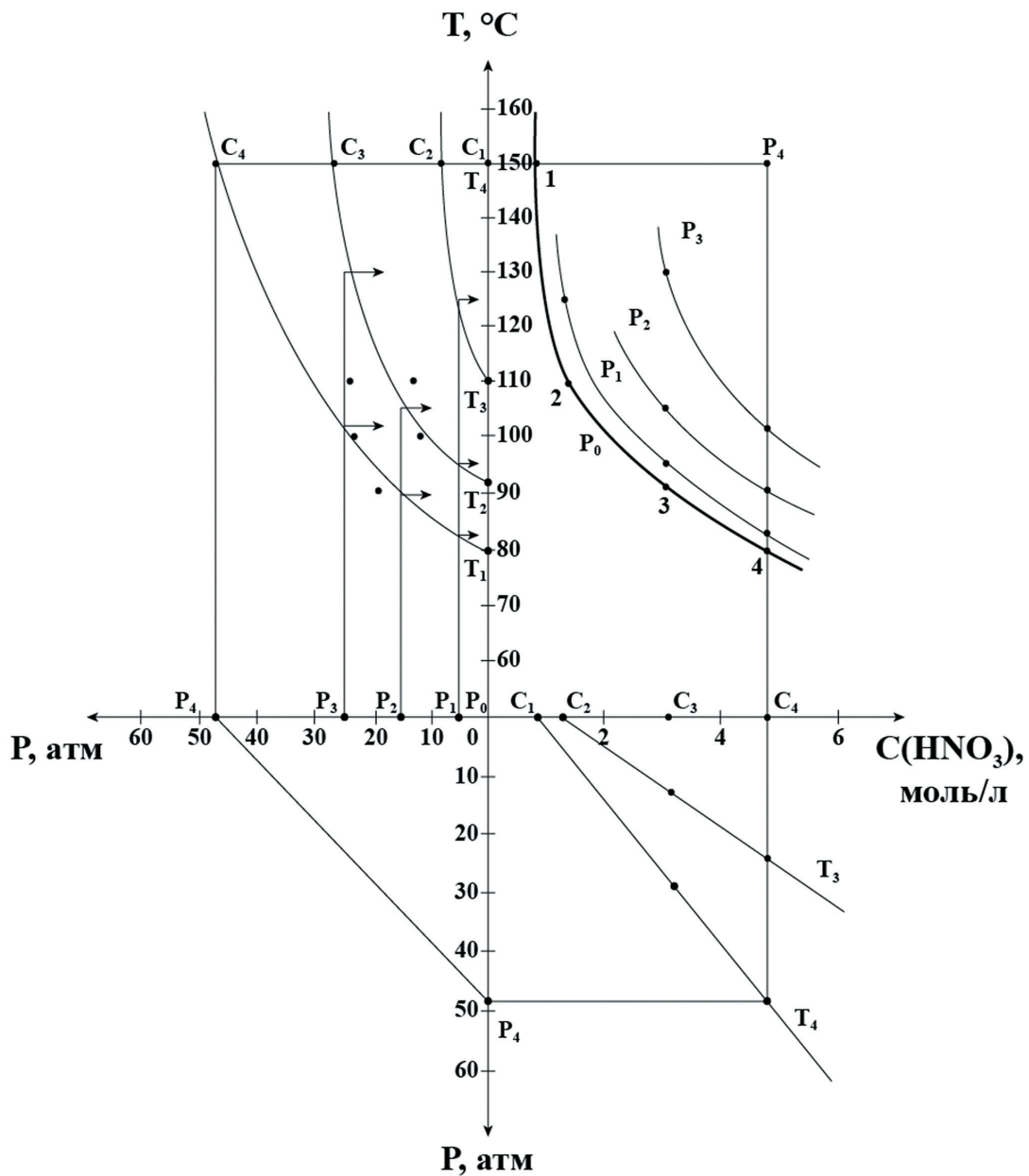


Рис. 2. Сводная $T-P-C$ диаграмма областей взрываемости моноэтаноламина в азотнокислых растворах [Fig. 2. Summary $T-P-C$ diagram of the explosive ranges of monoethanolamine in nitric acid solutions]

Полученная критическая зависимость между температурой и концентрацией азотной кислоты может быть использована для обоснования безопасного концентрирования сбросных вод АЭС, содержащих МЭА и азотную кислоту.

Описанная процедура определения критической зависимости между температурой и составом реакционной системы позволяет выявить особенности построенной совмещенной диаграммы и оценить ее возможности для прогноза области взрываемости.

Сводная диаграмма для построения границы области взрываемости (рис. 2) образована тремя совместными осями T, P, C и графиками: $P-T, T-C, C-P$. На каждом из этих графиков располагаются конфигуративные точки с фиксированным набором

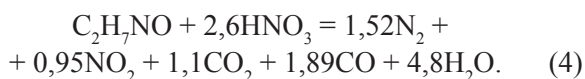
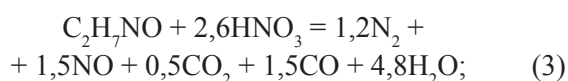
координат (P, T, C) , образуя соответствующие зависимости при постоянных значениях одного из этих параметров. С помощью графических построений, используя график с критической зависимостью, можно построить график $P-C$ по известному графику $P-T$ или наоборот. Такая возможность показана на рис. 2 на примере взаимосвязи расположения точки с координатами (T_4, P_4, C_4) на всех трех графиках. Аналогичным образом можно установить на этих графиках координаты и других точек и по ним построить соответствующие зависимости. Например, по координатам точек на графиках с координатами $P-T$ и $T-C$ могут быть построены линейные зависимости, показанные на графике с координатами $P-C$.

Зависимость между температурой и давлением продуктов взрыва

С использованием экспериментальных данных (табл. № 1) установлена зависимость между максимально зафиксированной температурой и соответствующим ей давлением продуктов взрыва. В отличие от зависимости давления взрыва от концентрации (рис. 2), она оказалась нелинейной, так как имел место опережающий рост давления с увеличением температуры продуктов взрыва. Однако, как показано на рис. 3, ее можно представить в виде комбинации двух линейных зависимостей.

Показанная на рис. 2 линейная зависимость между давлением взрыва и концентрацией азотной кислоты соответствует закону действующих масс для случая постоянного соотношения реагентов. В соответствии с уравнением состояния идеального газа следовало также ожидать наличия линейной зависимости между давлением и температурой продуктов взрыва.

Обнаруженное отклонение от линейной зависимости между температурой и давлением продуктов взрыва при постоянном соотношении между содержанием реагентов, предположительно, является следствием изменения механизма реакции с увеличением температуры и концентрации азотной кислоты. В пользу этого свидетельствуют уравнения реакций с таким же соотношением реагентов, но с другими газообразными продуктами:



Согласно данным уравнениям при взаимодействии 1 моль МЭА выделяется: 8,6 моль газообразных продуктов по уравнению (2); 9,5 моль – по уравнению (3); 10,3 моль – по уравнению (4). В соответствии с уравнением состояния идеального газа повышение числа молей газообразных продуктов должно приводить к возрастанию давления при прочих равных условиях.

В случае смены механизма протекания реакции интегральную зависимость, показанную на рис. 3, допустимо разбить на два линейных участка, обозначенных цифрами 1 и 2, которые согласуются с уравнением состояния идеального газа. Характерно, что точки, расположенные на отрезке 2, относятся

к случаям, когда взрыв начинался до достижения установленной температуры термостата, а точки на отрезке 1 – случаям, когда возникновение взрыва происходило при выдержке исследуемого образца в нагретом термостате. Такая смена механизма протекания взаимодействия органических соединений с азотной кислотой в режиме взрыва согласуется с результатами анализов аварийных взрывов, перед возникновением которых наблюдали выделение диоксида азота [16].

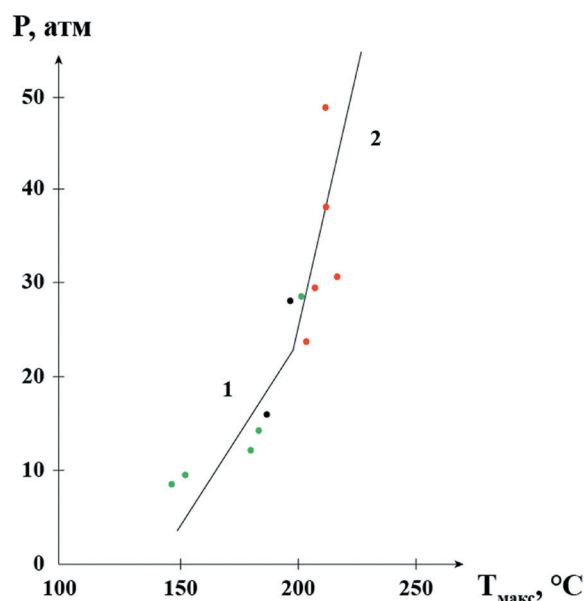


Рис. 3. Взаимосвязь между максимальной температурой и давлением продуктов взрыва [Fig. 3. The relationship between the maximum temperature and pressure of explosion products]

Выводы

1. На основании результатов термобарического исследования сечения тройной системы МЭА–HNO₃–H₂O, соответствующего стехиометрии реакции с образованием N₂, CO₂ и H₂O (г), методами дифференциальной сканирующей калориметрии и нагрева образцов в термостате в герметичных сосудах определены зависимости температуры начала теплового взрыва от концентрации реагентов; периода индукции взрыва от концентрации реагентов и температуры термостата; давления взрыва от концентрации реагентов и температуры начала теплового взрыва.

2. Показаны возможности графического метода для совместного представления изменения границы области взрываемости в зависимости от значений: температуры, концентрации реагентов, а также для установления изолиний постоянного давления и периода индукции в области взрываемости.

3. Отмечено изменение механизма протекания реакции между МЭА и азотной кислотой с увеличением температуры и концентрации азотной кислоты.

Литература

1. Maycock J. N. (1970). Thermal analysis of explosives and solid propellant ingredients. *Thermochimica Acta*, No. 1 (4), pp. 389–407. DOI: 10.1016/0040-6031(70)80021-1.
2. The safety of nuclear fuel cycle (1993). Nuclear energy agency. DOI: 10.1787/9789264014220-en.
3. Safety of Nuclear Fuel Cycle Facilities (2017). IAEA Safety Standards Series No. SSR-4. URL: <https://www.iaea.org/publications/12216/safety-of-nuclear-fuel-cycle-facilities> (дата обращения: 13.05.2024).
4. Rudisill T. S. & Crooks W. J. (2001). Initiation temperature for runaway tri-n-butyl phosphate / Nitric acid reaction. WSRC-MS-2001-00214, Westinghouse Savannah River Company, Aiken.
5. Miyake A., Kimura A., Satoh Y., Shimizu R., Inano M. & Ogawa T. (2006). Thermal hazard analysis of mixed system of hydrazine and nitric acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, No. 85 (3), pp. 633–636. DOI: 10.1007/s10973-006-7638-7.
6. Sinha P. K., Kumar S., Kamachi Mudali U. & Natarajan R. (2011). Thermal stability of UNEX/HCCD-PEG diluent FS-13. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, No. 289 (3), pp. 899–901. DOI: 10.1007/s10967-011-1179-7.
7. Smitha V. S., Surianarayanan M., Seshadri H., Laksman N. V. & Mandal A. B. (2012). Reactive thermal hazards of tributyl phosphate with nitric acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, No. 51 (21), pp. 7205–7210. DOI: 10.1021/ie300595e.
8. Sreekantan S. V., Mahadevan S., Kumar Jala S. V., Seshadri H. & Mandal A. B. (2014). Effects of diluents on the reaction hazards of tributyl phosphate with nitric acid. *Organic Process Research & Development*, No. 18 (12), pp. 1821–1827. DOI: 10.1021/op500180v.
9. Belova E. V., Nazin E. R., Kalistratova V. V. & Obedkov A. S. (2023). Thermal stability of nitric acid solutions of acetohydroxamic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, No. 148 (13), pp. 6027–6033. DOI: 10.1007/s10973-023-12166-5.
10. Skvortsov I. V., Smirnov A. V. & Belova E. V. (2021). Thermal stability of the extraction system “TODGA in Isopar M with n-decanol” at above atmospheric pressure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, No. 146 (3), pp. 1221–1228. DOI: 10.1007/s10973-020-10082-6.
11. Belova E. V., Nazin E. R., Smirnov A. V. & Obedkov A. S. (2021). Radiation-thermal stability of hydrazine nitrate in nitric acid solutions. *Progress in nuclear energy*, No. 141, p. 103968. DOI: 10.1016/j.pnucene.2021.103968.
12. Obedkov A. S., Kalistratova V. V., Skvortsov I. V. & Belova E. V. (2022). Thermal stability of nitric acid solutions of reducing agents used in spent nuclear fuel reprocessing. *Nuclear Engineering and Technology*, No. 54 (9), pp. 3580–3585. DOI: 10.1016/j.net.2022.03.034.
13. Nazin E. R. & Belova E. V. (2022). Conditions leading to and the characteristics of exothermic processes in condensed mixtures used in technological processes of hydrometallurgical reprocessing of spent nuclear fuel. *Progress in nuclear energy*, No. 149, p. 104254. DOI: 10.1016/j.pnucene.2022.104254.
14. Соколов И. П., Понизов А. В., Шарафутдинов Р. Б. Нормативное обеспечение взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла. – М.: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2023.
15. Emel'yanov A. S., Nazin E. R., Belova E. V. & Myasoedov B. F. (2020). Thermal stability of nitric-acid solutions containing monoethanolamine. *Radiochemistry*, No. 62 (6), pp. 730–735. DOI: 10.1134/S1066362220060041.
16. Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. – М.: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2009.

References

1. Maycock J. N. (1970). Thermal analysis of explosives and solid propellant ingredients. *Thermochimica Acta*, No. 1 (4), pp. 389–407. DOI: 10.1016/0040-6031(70)80021-1.
2. The safety of nuclear fuel cycle (1993). Nuclear energy agency. DOI: 10.1787/9789264014220-en.
3. Safety of Nuclear Fuel Cycle Facilities (2017). IAEA Safety Standards Series No. SSR-4. URL: <https://www.iaea.org/publications/12216/safety-of-nuclear-fuel-cycle-facilities> (reference date: 13.05.2024).
4. Rudisill T. S. & Crooks W. J. (2001). Initiation temperature for runaway tri-n-butyl phosphate / Nitric acid reaction. WSRC-MS-2001-00214, Westinghouse Savannah River Company, Aiken.

5. Miyake A., Kimura A., Satoh Y., Shimizu R., Inano M. & Ogawa T. (2006). Thermal hazard analysis of mixed system of hydrazine and nitric acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, No. 85 (3), pp. 633–636. DOI: 10.1007/s10973-006-7638-7.
6. Sinha P. K., Kumar S., Kamachi Mudali U. & Natarajan R. (2011). Thermal stability of UNEX/HCCD-PEG diluent FS-13. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, No. 289 (3), pp. 899–901. DOI: 10.1007/s10967-011-1179-7.
7. Smitha V. S., Surianarayanan M., Seshadri H., Laksman N. V. & Mandal A. B. (2012). Reactive thermal hazards of tributyl phosphate with nitric acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, No. 51 (21), pp. 7205–7210. DOI: 10.1021/ie300595e.
8. Sreekantan S. V., Mahadevan S., Kumar Jala S. V., Seshadri H. & Mandal A. B. (2014). Effects of diluents on the reaction hazards of tributyl phosphate with nitric acid. *Organic Process Research & Development*, No. 18 (12), pp. 1821–1827. DOI: 10.1021/op500180v.
9. Belova E. V., Nazin E. R., Kalistratova V. V. & Obedkov A. S. (2023). Thermal stability of nitric acid solutions of acetohydroxamic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, No. 148 (13), pp. 6027–6033. DOI: 10.1007/s10973-023-12166-5.
10. Skvortsov I. V., Smirnov A. V. & Belova E. V. (2021). Thermal stability of the extraction system “TODGA in Isopar M with n-decanol” at above atmospheric pressure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, No. 146 (3), pp. 1221–1228. DOI: 10.1007/s10973-020-10082-6.
11. Belova E. V., Nazin E. R., Smirnov A. V. & Obedkov A. S. (2021). Radiation-thermal stability of hydrazine nitrate in nitric acid solutions. *Progress in nuclear energy*, No. 141, p. 103968. DOI: 10.1016/j.pnucene.2021.103968.
12. Obedkov A. S., Kalistratova V. V., Skvortsov I. V. & Belova E. V. (2022). Thermal stability of nitric acid solutions of reducing agents used in spent nuclear fuel reprocessing. *Nuclear Engineering and Technology*, No. 54 (9), pp. 3580–3585. DOI: 10.1016/j.net.2022.03.034.
13. Nazin E. R. & Belova E. V. (2022). Conditions leading to and the characteristics of exothermic processes in condensed mixtures used in technological processes of hydrometallurgical reprocessing of spent nuclear fuel. *Progress in nuclear energy*, No. 149, p. 104254. DOI: 10.1016/j.pnucene.2022.104254.
14. Sokolov I. P., Ponizov A. V., Sharafutdinov R. B. (2023). Normativnoe obespechenie vzryvobezопасности ob"ektov yadernogo toplivnogo tsikla [Regulatory support for explosion safety of nuclear fuel cycle facilities]. Moscow: SEC NRS. [in Russian].
15. Emel'yanov A. S., Nazin E. R., Belova E. V., Myasoedov B. F. (2020). Thermal stability of nitric-acid solutions containing monoethanolamine. *Radiochemistry*, No. 62 (6), pp. 730–735. DOI: 10.1134/S1066362220060041.
16. Nazin E. R., Zachinyaev G. M. (2009). Pozharovzryvobezопасnost' tekhnologicheskikh protsessov radiokhimicheskikh proizvodstv [Fire and explosion safety of technological processes in radiochemical industry]. Moscow: SEC NRS. [in Russian].

Сведения об авторах

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

Смирнов Антон Витальевич, научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) (119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4).

Белова Елена Вячеславовна, заведующая лабораторией, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) (119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4).

Authors credentials

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., Moscow, 107140), e-mail: isokolov@secnrs.ru.

Smirnov Anton Vital'evich, Researcher, A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences (IPCE RAS) (31/4, Leninsky Prospect, Moscow, 119071), e-mail: meller1@yandex.ru.

Belova Elena Vyacheslavovna, Head of the Laboratory, A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences (IPCE RAS) (31/4, Leninsky Prospect, Moscow, 119071), e-mail: bl174@bk.ru.

Для цитирования

Соколов И. П., Смирнов А. В., Белова Е. В. Графический подход к определению термобарических границ области взрываемости моноэтаноламина в азотнокислых растворах // Ядерная и радиационная безопасность. 2024. № 2 (112). С. 17–27. DOI: 10.26277/SECNRS.2024.112.2.002.

For citation

Sokolov I. P., Smirnov A. V., Belova E. V. Graphical approach to determining the thermobaric boundaries of the explosive range of monoethanolamine in nitric acid solutions. Nuclear and Radiation Safety Journal, 2024, No. 2 (112), pp. 17–27. [in Russian]. DOI: 10.26277/SECNRS.2024.112.2.002.

