

УДК: 621.039.736

DOI: 10.26277/SECNRS.2021.100.2.001

© 2021. Все права защищены.

ПОТЕНЦИАЛЬНО ВЗРЫВООПАСНЫЕ СМЕСИ «ОРГАНИЧЕСКИЙ КОМПОНЕНТ – АЗОТНАЯ КИСЛОТА – ВОДА» В ПРОЦЕССАХ УПАРИВАНИЯ НА ОБЪЕКТАХ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

Емельянов А. С.* (emelyanov@secnrs.ru),

Родин А. В.*, к. х. н. (rodin@secnrs.ru),

Зачиняев Г. М.* (zgm2@yandex.ru)

Статья поступила в редакцию 24 марта 2021 г.

Аннотация

В технологических процессах объектов ядерного топливного цикла образуются водные растворы, которые направляются на упаривание. Взаимодействие азотной кислоты и нитратов металлов с органическими компонентами не раз являлось причиной аварий, что указывает на потенциальную опасность подобных смесей. С целью исключения возможности развития теплового взрыва исследованы смеси «органический компонент – азотная кислота – вода», где в качестве органических компонентов использовали ацетогидроксамовую кислоту, диформилгидразин, карбогидразид, диэтилтриаминпентауксусную кислоту, этилендиаминтетрауксусную кислоту. Рассчитана область составов смесей, которые могут представлять потенциальную взрывоопасность и относиться к классу саморазлагающихся веществ. Оценен объем газообразных продуктов, образующихся при разложении исследованных смесей. Показано, что объем выделившихся в ходе реакции газообразных продуктов не зависит от типа рассмотренного соединения в области значений массовой доли азотной кислоты $\geq 5\%_{\text{масс}}$ и составляет $190 \text{ л/кг}_{\text{р-ра}} \pm 5\%$. Рассчитана кратность упаривания азотнокислых растворов, содержащих органический компонент, при достижении которой состав раствора органического соединения, содержащего азотную кислоту, входит в потенциально взрывоопасную область. Установлено, что увеличение концентрации азотной кислоты $\geq 0,5 \text{ моль/л}$ не оказывает значительного влияния на кратность упаривания раствора в области содержания органического компонента $\leq 20 \text{ г/л}$, а также для данных растворов наблюдается общая зависимость кратности упаривания от содержания органического компонента. Полученное эмпирическое уравнение позволяет описать наблюдаемую зависимость.

► **Ключевые слова:** взрывоопасность, жидкие радиоактивные отходы, упаривание, азотнокислые растворы, органический компонент.

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

POTENTIALLY EXPLOSIVE MIXTURES “ORGANIC COMPONENT – NITRIC ACID – WATER” DURING EVAPORATION AT NUCLEAR FUEL CYCLE FACILITIES

Emelyanov A. S.*,
Rodin A. V.*, Ph. D.,
Zachinyaev G. M.*

Article is received on March 24, 2021

Abstract

Water solutions are formed during the technological processes of nuclear fuel cycle facilities and sent for evaporation. The interaction of nitric acid and nitrates with organic components had repeatedly caused accidents, which indicated the potential danger of such mixtures. In order to exclude the possibility of a thermal explosion, the mixtures “organic component – nitric acid – water” were studied, where aceto-hydroxamic acid, diformylhydrazine, carbonylhydrazide, diethylenetriaminepentaacetic acid, and ethylenediaminetetraacetic acid were used as organic components. The content of each constituent in the mixtures suspected to pose a potential explosion hazard and relate to self-reactive substances was calculated. Volume of gaseous products formed during the decomposition of the studied mixtures was estimated. The volume of gaseous products released during the reaction did not depend on the type of the considered compound in the range of values of the nitric acid mass fraction $\geq 5\%$ by weight and was counted as $190 \text{ l/kg}_{\text{solution}} \pm 5\%$. Volume reduction of the nitric acid solutions containing the organic component was calculated, at which such solutions entered a potentially explosive region. It was found that concentration of nitric acid increase $\geq 0,5 \text{ mol/l}$ did not significantly affect the volume reduction of the solution in the range of the organic component content $\leq 20 \text{ g/l}$, and for these solutions there occurred the volume reduction as a function of the organic component content. The empirical relationship allowed to describe the observed dependence.

► **Keywords:** explosion hazard, liquid radioactive waste, evaporation, nitric acid solutions, organic component.

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

Введение

В технологических процессах объектов ядерного топливного цикла широкое применение получили водные азотнокислые растворы, содержащие органические соединения, для целей восстановления и стабилизации валентных форм, образования комплексных соединений, деэмульгирования [1]. Образующиеся при этом водные растворы, являющиеся жидкими радиоактивными отходами, направляются на упаривание. Взаимодействие азотной кислоты и нитратов металлов с органическими компонентами не раз являлось причиной аварий [2], что указывает на потенциальную опасность смесей «органический компонент – азотная кислота – вода».

На радиохимических заводах широко применяют гидроксилламин [3, 4] и гидразиннитрат [5, 6]. Свойства и термическая устойчивость гидроксилламина, а также гидразиннитрата изучены достаточно подробно, чтобы сделать вывод об опасности протекающих экзотермических реакций. В настоящее время проводятся работы по внедрению в технологические процессы новых водорастворимых органических соединений [7–11], которые можно представить следующей общей формулой: $C_xH_yN_wO_z$. Данные соединения выступают в качестве восстановителей, применяемых для отделения урана от плутония, нептуния и технеция, а также выполняют функцию комплексообразователей, способствуя разделению редкоземельных элементов и транс-плутониевых элементов. В число таких соединений входят ацетогидроксамовая кислота (АГК), диформилгидразин (ДФГ), карбогидразид (КГ), диэтилтриаминпентауксусная кислота (ДТПА), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), структурные формулы которых приведены на рис. 1. Однако их растворы в азотной кислоте требуют оценки потенциальной взрывоопасности.

Поскольку водорастворимые органические соединения с высокой молекулярной массой и (или) сильными водородными связями обладают высокой температурой кипения, при проведении процесса упаривания создается опасность одновременного концентрирования данных веществ и азотной кислоты. Таким образом, возможно возникновение и развитие интенсивных экзотермических реакций между органическими соединениями и азотной кислотой с выделением большого количества газообразных продуктов реакции [12], что в определенных условиях может привести к взрыву с разрушением оборудования и выходу радиоактивных

веществ за его границы. В случае более медленного протекания процесса не исключена деформация оборудования, что может оказать влияние на ядерную безопасность и что необходимо учитывать при проектировании радиохимического производства (п. 6.7.7.2 [13]).

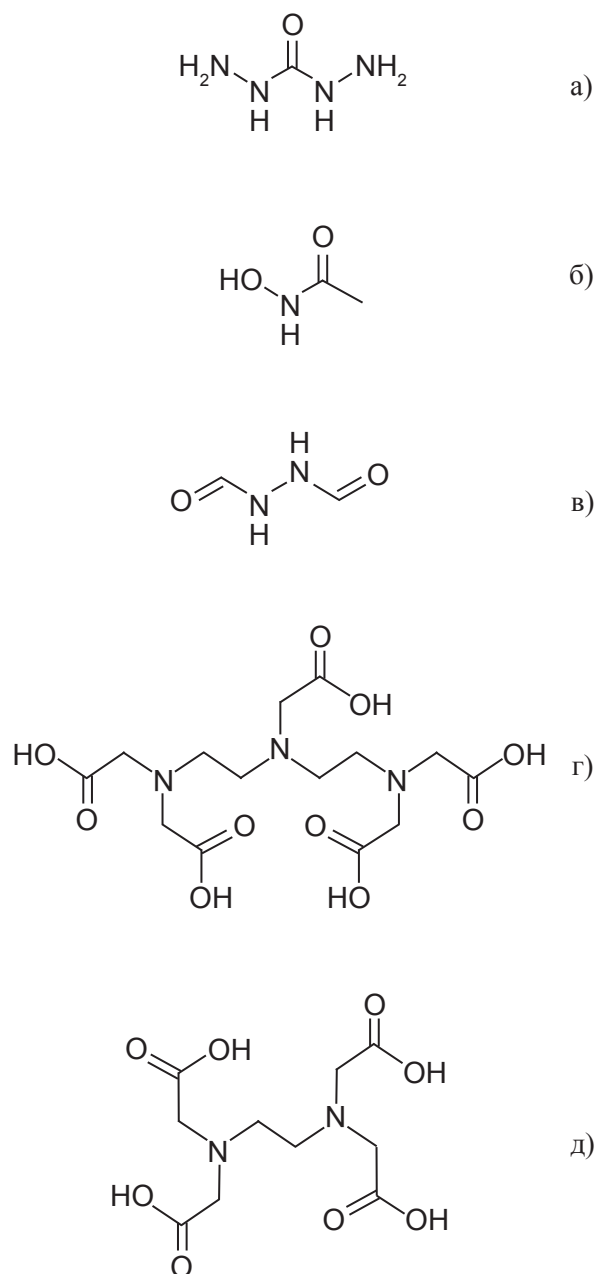


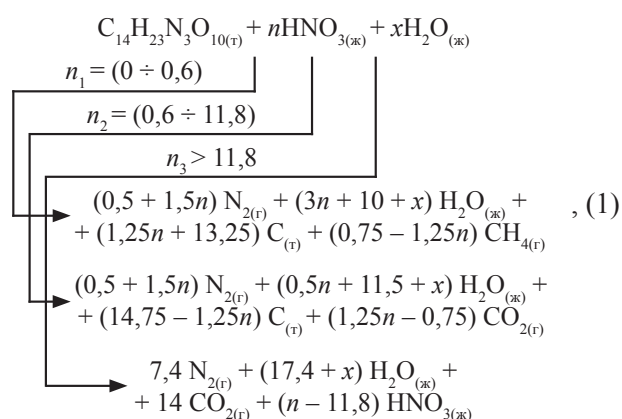
Рис. 1. Структурные формулы восстановителей и комплексообразователей:
 а – карбогидразид, б – ацетогидроксамовая кислота,
 в – диформилгидразин,
 г – диэтилтриаминпентауксусная кислота,
 д – этилендиаминтетрауксусная кислота
 [Fig. 1. Structural formulas of reducing and complexing agents:
 a – carbonylhydrazide, b – acetohydroxamic acid,
 c – diformylhydrazine, d – diethyltriamine pentaacetic acid,
 e – ethylenediaminetetraacetic acid]

В соответствии с международными подходами, отраженными в документах [14, 15], вещества и материалы, относящиеся к классу саморазлагающихся веществ и смесей (4.1 b), представляют потенциальную опасность в отношении возможного развития теплового взрыва. В качестве основного критерия исключения веществ и смесей из данного класса является значение теплоты разложения, которое не должно превышать 300 Дж/г_{смеси} [15]. В соответствии с требованиями пп. 6.7.7.1, 6.7.7.3 [13] для определения показателей пожаровзрывоопасности данный класс веществ и смесей необходимо исследовать. Цель работы – определение области составов смесей «органический компонент – азотная кислота – вода», представляющих потенциальную опасность в отношении возможности развития теплового взрыва, объема газообразных продуктов, образующихся при их разложении, а также кратности их упаривания до достижения компонентами опасных концентраций.

Методическая часть

1. Расчет теплоты химической реакции

Для расчета теплоты химической реакции использовался консервативный подход, который состоит из ряда допущений. Принято, что химическая реакция между реагирующими компонентами протекает с максимальным тепловыделением. В качестве продуктов реакции выбраны вещества, обладающие таким значением энтальпии образования, которая при использовании в термодинамических расчетах вызывает возрастание суммарной теплоты реакции. Данный подход продемонстрирован в статьях [16, 17], а также реализован в программном средстве «СНЕТАН» [18]. С учетом данного подхода реакция, в зависимости от соотношения «окислитель – органический компонент», протекает до трех типов продуктов, что продемонстрировано на примере ДТПА в уравнении (1).



где:

n – количество моль азотной кислоты, приходящейся на 1 моль органического компонента;

x – количество моль воды, приходящейся на 1 моль органического компонента.

В соответствии с уравнением (1) при значительном недостатке азотной кислоты ($n = n_1$) наблюдается образование углерода и метана как продуктов неполного окисления. По мере приближения соотношения компонентов к стехиометрическому ($n = n_2^{max}$) начинают преобладать продукты полного окисления – диоксид углерода, вода. С увеличением содержания азотной кислоты ($n = n_3$) среди продуктов химической реакции появляется избыток азотной кислоты (то есть не расходуется теплота на разложение азотной кислоты).

Значения неизвестных энтальпий образования рассмотренных в данной работе органических соединений оценивали методом бенсоновских групп [19]. Расчет энтальпии образования на примере ЭДТА представлен уравнением (2).

$$\Delta H_f = \sum v \times \Delta H_f(\text{стр. эл.}) = 4\Delta H_f(\text{ОН} - (\text{СО})) + 4\Delta H_f(\text{СО} - (\text{С,О})) + 4\Delta H_f(\text{СН}_2 - (\text{СО,Н})) + , (2) + 4\Delta H_f(\text{СН}_2 - (\text{С,Н})) + 2\Delta H_f(\text{N} - 3\text{С})$$

где:

ΔH_f (стр. эл.) – энтальпия образования структурных элементов в газовой фазе, Дж/моль;

v – количество структурных элементов в формуле.

Расчет удельной теплоты химической реакции ($Q^{зд}$) между азотной кислотой и органическим соединением провели в соответствии с законом Гесса, учитывая соотношение органического соединения и азотной кислоты в соответствии с уравнением (1). Согласно [20, 21] использованный подход с расчетом энтальпий образования методом бенсоновских групп приводит к завышению теплоты химической реакции, по сравнению с экспериментально определенными значениями, в среднем, на 20–80 %. Значения энтальпии образования органических соединений, а также максимальная теплота реакции, реализуемая для стехиометрических соотношений реагентов, в условиях отсутствия воды приведены в таблице.

2. Расчет кратности упаривания

Под кратностью упаривания в данной статье понимается отношение конечного объема раствора, полученного после упаривания, к объему исходного раствора. При расчете составов упаренных

Таблица

Энтальпии образования, теплота реакции окисления органических компонентов азотной кислотой, молекулярная формула органических компонентов
Enthalpy of formation, heat of oxidation by nitric acid, molecular formula of organic components

Молекулярная формула	Энтальпия образования, Дж/г	Максимальная теплота реакции окисления, Дж/г _{р-ра}
CH ₆ N ₄ O (КГ)	1 664	7 081,0
C ₂ H ₅ NO ₂ (АГК)	- 4 763	5 773,8
C ₂ H ₄ N ₂ O ₂ (ДФГ)	- 3 194	5 441,7
C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₁₀ (ДТПА)	- 4 760	5 769,0
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ (ЭДТА)	- 5 152	5 611,4

растворов было принято, что взаимодействие между компонентами до достижения заданной степени упаривания не происходит, и удаляется только вода. При этом в реальных выпарных аппаратах, применяемых в радиохимической технологии, происходит удаление части азотной кислоты, количество которой зависит от начальной концентрации в упариваемом растворе, а также от состава раствора и конструкции выпарного аппарата [22, 23]. Таким образом, в представленных в данной работе расчетах концентрация азотной кислоты в упариваемом растворе будет выше, чем при проведении процесса упаривания в применяемых выпарных аппаратах при одинаковых значениях кратности упаривания, что приводит к максимальному значению теплоты реакции.

Расчет коэффициента упаривания проводили итерационно, уменьшая объем раствора и увеличивая концентрации азотной кислоты и органического соединения, в соответствии со схемой, представленной на рис. 2.

Таким образом, были получены линии упаривания исходных растворов и коэффициенты упаривания для них в зависимости от содержания реагирующих компонентов.

3. Расчет объема выделившихся газов

Для оценки потенциальной опасности при обращении с рассматриваемыми органическими компонентами был рассчитан объем газообразных продуктов реакции. В соответствии с уравнением (1) рассчитывали объем выделившихся газов при нормальных условиях. К полученному значению добавляли значение объема водяного пара, рассчитанного в соответствии с уравнением (3):

$$V^{\text{пар}} = \frac{Q_{\text{х.р.}}^{\text{упар}} \cdot V_m}{\lambda \cdot M}, \quad (3)$$

где:

λ – удельная теплота парообразования воды, 2 260 Дж/г;

V_m – молярный объем, 22,4 моль/л;

M – молярная масса воды, 18 г/моль.

Растворы, содержащие воды меньше, чем она потенциально может перейти в пар, не рассчитывали.

Обсуждение результатов

На рис. 3 представлены тройные диаграммы состава «органический компонент – азотная кислота – вода», на которых выделены области, отвечающие значениям тепловыделения 300 Дж/г_{р-ра} и 4 000 Дж/г_{р-ра}, а также области, отвечающие значениям объема газообразных продуктов 200 л/кг_{р-ра} и 1 000 л/кг_{р-ра}.

Из приведенных результатов видно, что граница области составов для конкретного органического соединения с тепловыделением 300 Дж/г_{р-ра} представляет собой две пересекающиеся линии (1' и 2'/3' на рис. 3а) в точке, отвечающей стехиометрическому соотношению реагентов. При этом линии 1' для каждого органического компонента совпадают. Их содержание на линии 1' практически не изменяется и близко к значению 2 %_{масс.} В данной области составов тепловыделение определяется процессом взаимодействия с азотной кислотой.

Линии 2' для органических компонентов АГК, ДФГ, ДТПА и ЭДТА также близки между собой. Только для КГ наблюдается значительное отличие (линия 3'), поскольку в данной области существенный вклад на тепловыделение оказывает влияние значения энтальпии образования, которое, согласно таблице, для КГ является максимальным из всех рассмотренных соединений.

Аналогичная закономерность наблюдается для составов растворов с одинаковым удельным

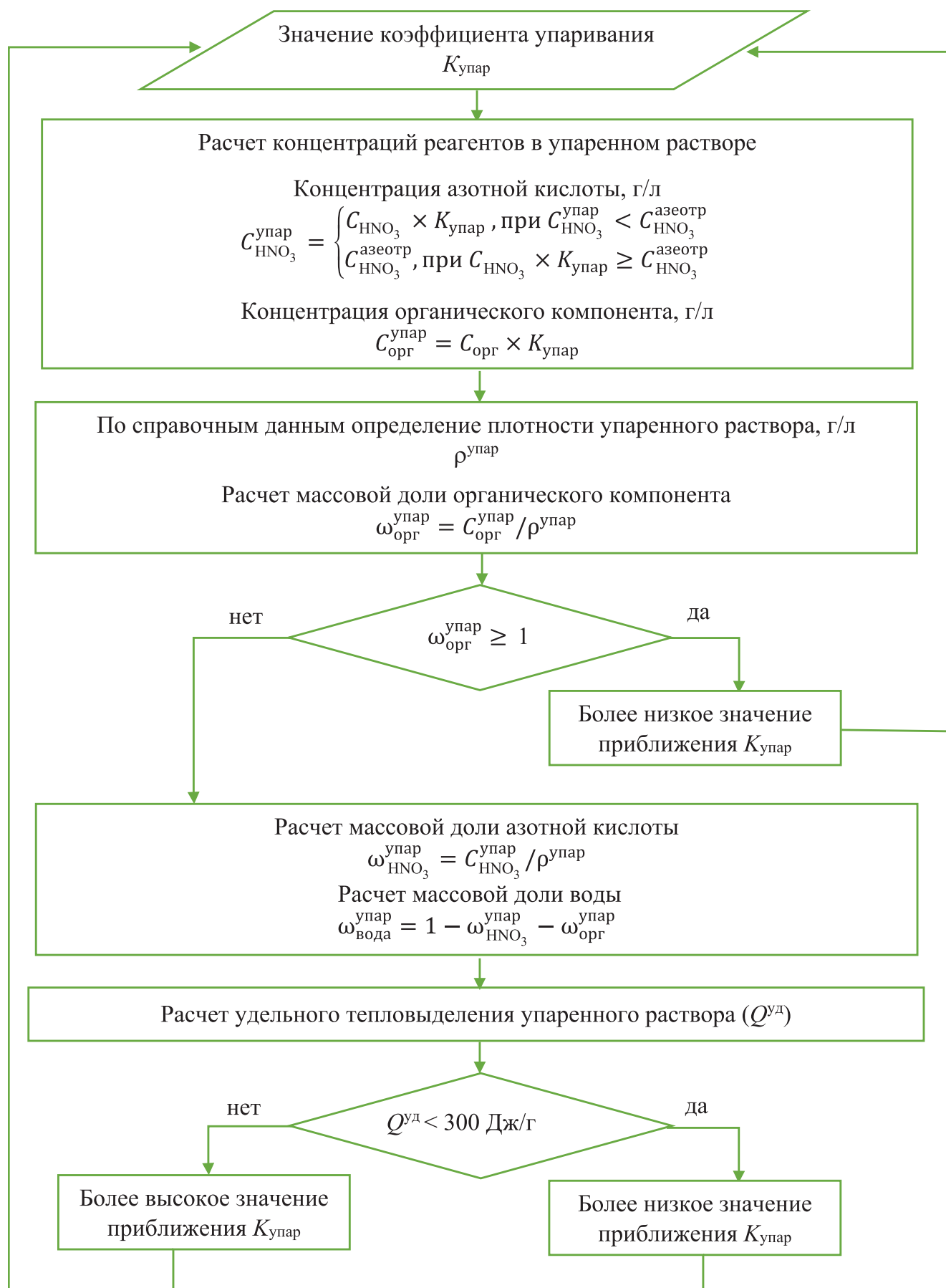


Рис. 2. Схема расчета кратности упаривания азотнокислых растворов, содержащих водорастворимые органические соединения
[Fig. 2. Calculating scheme for evaluating volume reduction of solutions containing nitric acid and water-soluble organic compounds]

объемом газообразных продуктов (рис. 3б). С линией 1'' совпадают все значения удельных объемов газов для рассмотренных органических компонентов. Одинаковому значению объема выделившихся газов отвечают близкие составы систем с АКГ,ДФГ,ДТПА и ЭДТА, которые на тройной диаграмме совпадают с линией 2''. Только для систем с КГ в области низкого содержания азотной кислоты ($n < n_3$) аналогичное газовыделение наблюдается с меньшим содержанием органического компонента (линия 3''). Данный эффект объясняется существенным различием в содержании азота в соединениях: для КГ (62 %_{масс.}) по сравнению с молекулами остальных рассмотренных органических компонентов (10–32 %_{масс.}).

Проведенный расчет объема газов, выделяющихся в системах с тепловыделением 300 Дж/Г_{р-ра} (рис. 4), показывает, что в области недостатка окислителя значения данного показателя могут изменяться в относительно широком диапазоне ($\pm 15\%$). Однако при увеличении количества окислителя в системе, начиная с содержания азотной кислоты 5 %_{масс.}, объем газов практически не меняется и составляет 190 л/кг_{р-ра} $\pm 5\%$ (на графике показаны в виде сплошных линий). Данное значение является общим для всех рассмотренных органических компонентов в области содержания азотной кислоты (5 ÷ 50) %_{масс.}

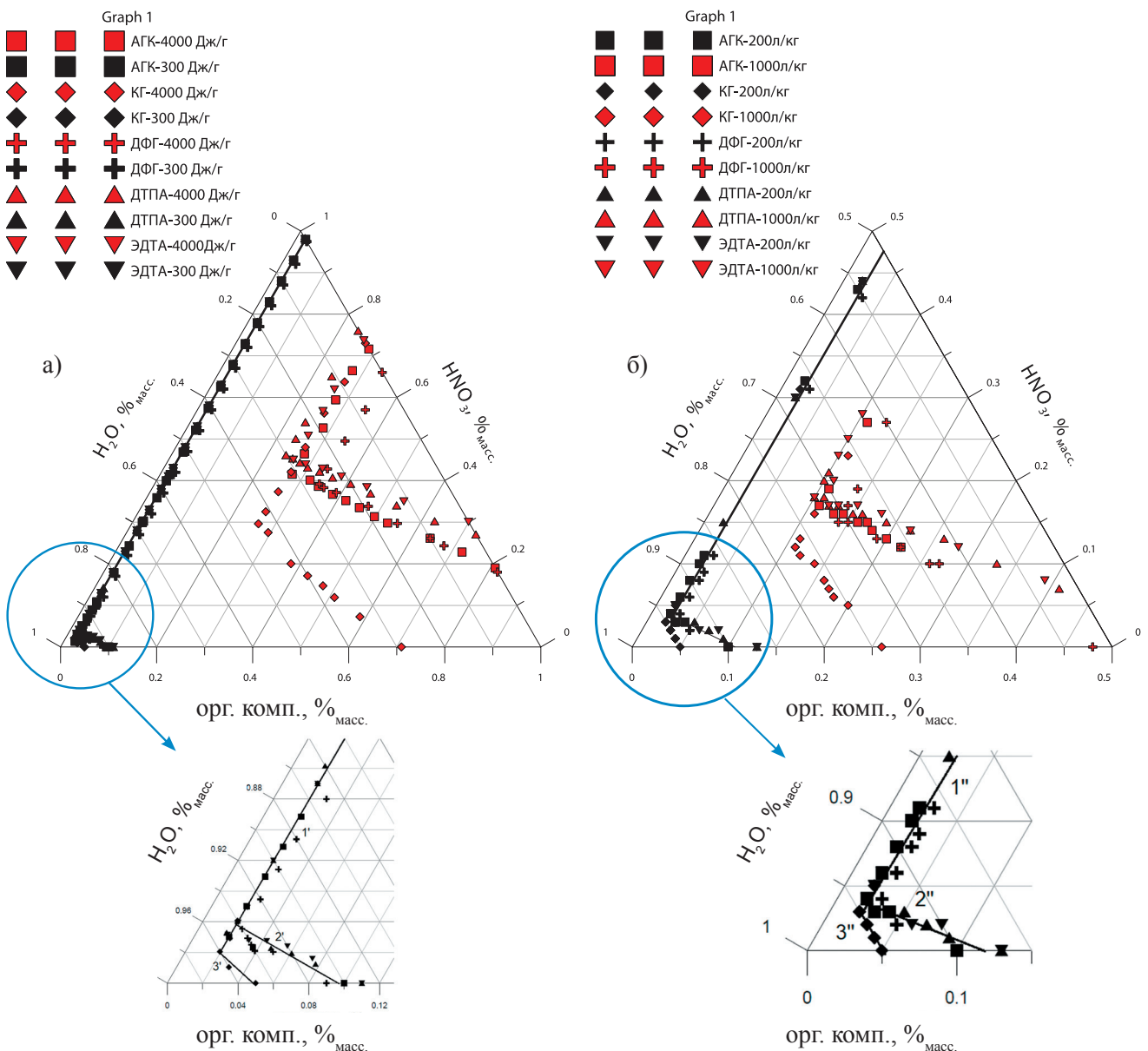


Рис. 3. Тройные диаграммы смеси «органический компонент – азотная кислота – вода», на которых отмечены области составов растворов, отвечающих значениям тепловыделения 300 Дж/Г_{р-ра} и 4 000 Дж/Г_{р-ра} (а), а также значений 200 л/кг_{р-ра} и 1 000 л/кг_{р-ра} объема газов (б) в ходе химической реакции [Fig. 3. Ternary plot group of the mixture “organic component – nitric acid – water”, on which the areas of the solutions corresponding to the heat release values of 300 J/g_{solution} and 4 000 J/g_{solution} (a), as well as the values of the gas volume of 200 l/kg_{solution} and 1 000 l/kg_{solution} (b) are marked]

На основании проведенных расчетов можно прийти к выводу, что количество газов, выделяющихся в ходе протекания химической реакции, слабо зависит от концентрации азотной кислоты при ее массовой доле $> 5\%_{\text{масс.}}$ (около 0,8 моль/л), что представляет практический интерес для процессов упаривания азотнокислых растворов. Основным фактором, определяющим максимальный объем

газообразных продуктов химического превращения, является массовое содержание органического компонента в растворе, которое в данной области составов растворов практически не зависит от природы компонента и концентрации азотной кислоты.

На рис. 5 на примере ДФГ приведены результаты расчета кратности упаривания, при достижении которых тепловыделение составляет 300 Дж/Г_{р-ра}

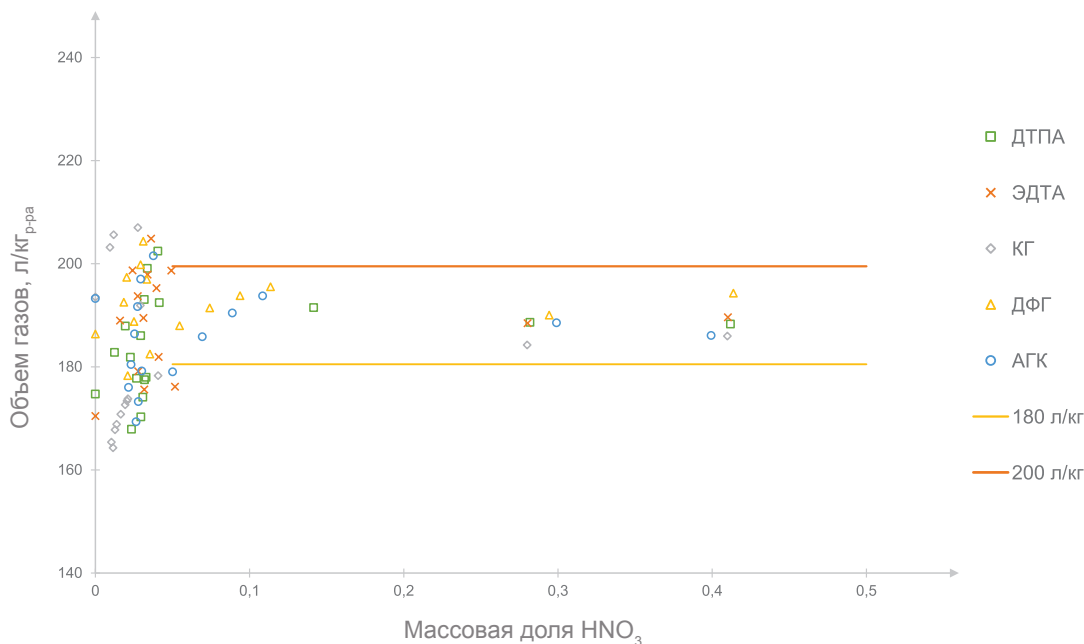


Рис. 4. Зависимость объема газов от массовой доли азотной кислоты для составов растворов, отвечающих тепловыделению 300 Дж/Г_{р-ра}
 [Fig. 4. The volume of the released gases as a function of the mass fraction of nitric acid for the solutions corresponding to the heat release of 300 J/g_{solution}]

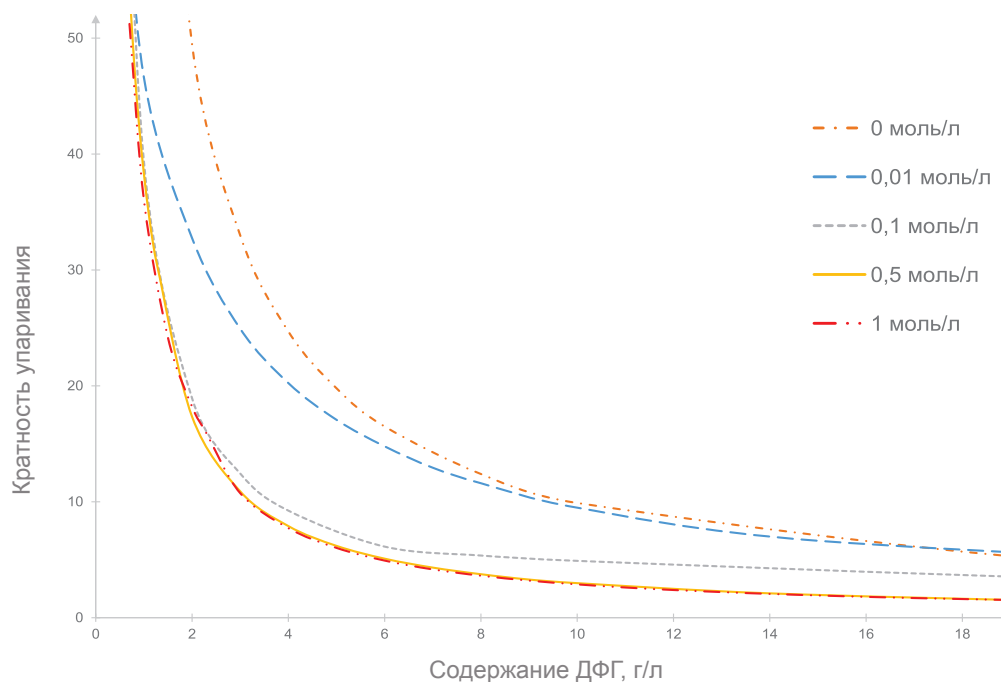


Рис. 5. Зависимость кратности упаривания от концентрации диформилгидразина в исходном растворе при различных концентрациях азотной кислоты
 [Fig. 5. The volume reduction as a function of the diformylhydrazine concentration in the initial solution at different concentrations of nitric acid]

в зависимости от исходного содержания органического компонента при фиксированных концентрациях азотной кислоты. Рассмотрена область содержания органического компонента, представляющая практический интерес для технологических процессов упаривания радиоактивных отходов, в которых его остаточное содержание невелико.

На рис. 5 можно наблюдать, что в рассмотренной области составов (содержание органического компонента до 20 г/л) с увеличением начального содержания азотной кислоты кратность упаривания снижается, а при начальной концентрации азотной кислоты $\geq 0,5$ моль/л практически не изменяется. Эта особенность объясняется тем, что данные составы находятся в области избытка азотной кислоты по отношению к стехиометрическому соотношению, и дальнейшее увеличение начальной концентрации кислоты не приводит к возрастанию теплового эффекта, что наблюдается у всех рассмотренных органических компонентов. Таким образом, при упаривании растворов органических компонентов в азотной кислоте концентрацией $\geq 0,5$ моль/л значение кратности упаривания, при которой образуется раствор с максимальным тепловыделением более 300 Дж/г_{р-ра}, зависит только от содержания органического компонента.

На рис. 6 приведена зависимость кратности упаривания для смесей исследуемых органических компонентов и азотной кислоты концентраций

0,5 моль/л, при которой тепловыделение образующегося раствора составляет значение 300 Дж/г_{р-ра}. Для всех рассмотренных органических компонентов значения кратности упаривания близки между собой и в зависимости от их содержания с погрешностью, не превышающей 10 %, могут быть описаны уравнением (4):

$$K_{\text{упар}} = 37,129 \times C^{-1,082}, \quad (4)$$

где C – содержание органического компонента, г/л.

Выводы

Рассчитаны области составов растворов «органический компонент – азотная кислота – вода» для соединений АКГ,ДФГ, КГ, ДТПА, ЭДТА, которые потенциально относятся к классу саморазлагающихся веществ и смесей в соответствии с принятой международной классификацией [15] и которые следует дополнительно экспериментально изучать для целей обоснования безопасности обращения с ними. Данные растворы могут представлять потенциальную опасность возникновения и развития неуправляемых экзотермических процессов. Рассчитан объем выделившихся в ходе реакции газообразных продуктов, значение которого составляет 190 л/кг_{р-ра} ± 5 % и не зависит от типа рассмотренного соединения в области значений массовой доли азотной кислоты > 5 %_{масс}.

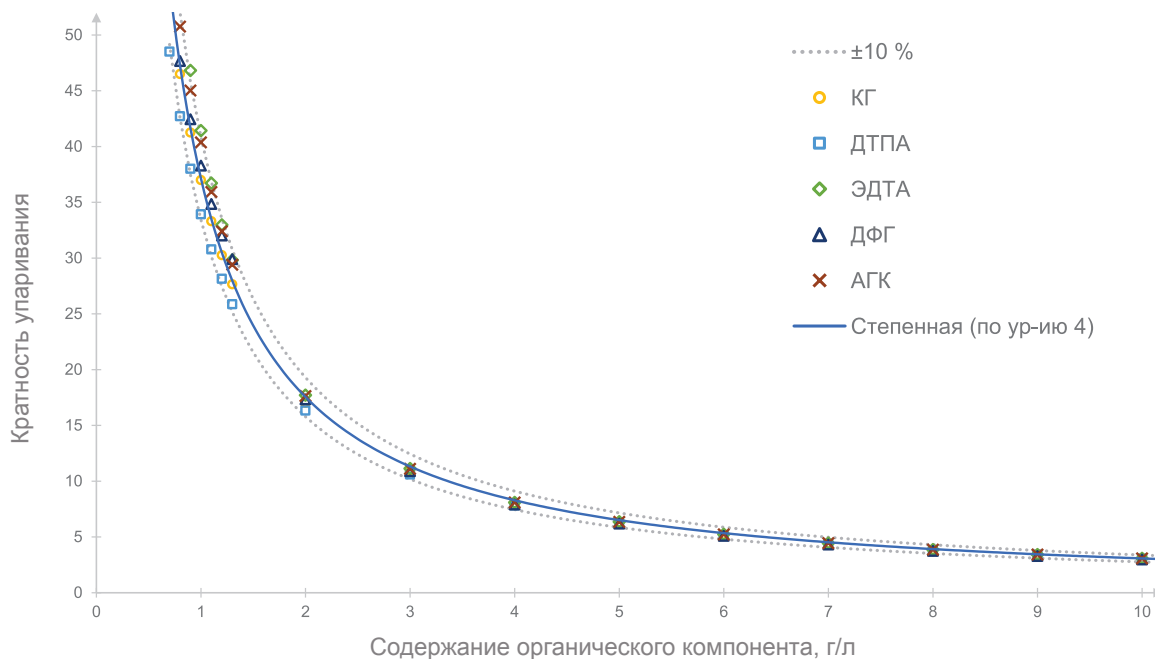


Рис. 6. Зависимость кратности упаривания от концентрации органического компонента в исходном растворе при концентрации азотной кислоты в исходном растворе 0,5 моль/л

[Fig. 6. The volume reduction as a function of the organic component concentration in the initial solution at the value of initial nitric acid concentration of 0,5 mol/l]

Проведен расчет зависимости кратностей упаривания растворов, при достижении которых тепловыделение составляет 300 Дж/г_{р-ра}, от содержания органического компонента при различных начальных концентрациях азотной кислоты. Показано, что увеличение концентрации азотной кислоты > 0,5 моль/л не оказывает значительного влияния на кратность упаривания в области содержания органического компонента ≤ 20 г/л. Установлено,

что для растворов азотной кислоты концентрацией ≥ 0,5 моль/л наблюдается общая зависимость кратности упаривания от содержания органического компонента. Получено эмпирическое уравнение (4), позволяющее оценить кратность упаривания, при достижении которой состав раствора органического соединения, содержащего азотную кислоту, входит в потенциально взрывоопасную область.

Литература

1. Копырин А. А., Карелин А. И., Карелин В. А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: ЗАО «Издательство Атомэнергоиздат», 2006. С. 576.
2. Significant incidents in nuclear fuel cycle facilities. IAEA-TECDOC-867. – МАГАТЭ, 1996.
3. Izato Yu., Koshi M., Miyake A. Decomposition Pathways for Aqueous Hydroxylammonium Nitrate Solutions: a DFT Study // Central European Journal of Energetic Materials. 2017. Vol. 14. Issue 4. Pp. 888–916.
4. Barney G. Sc., Duval P. B. Model for predicting hydroxylamine nitrate stability in plutonium process solutions // Journal of loss prevention in the process industries. 2011. Vol. 24. Pp. 76–84.
5. Miyake A., Kimura A., Satoh Y., Shimizu R., Inano M. and Ogawa T. Thermal hazard analysis of mixed system of hydrazine and nitric acid // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. Vol. 85. Issue 3. Pp. 633–636.
6. Назин Е. Р., Зачиняев Г. М., Белова Е. В., Емельянов А. С., Мясоедов Б. Ф. Термическая устойчивость растворов гидразиннитрата в азотной кислоте // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 6. С. 477–480.
7. Tkac P., Precek M., Paulenova A. Reduction of tetravalent plutonium in the presence of acetohydroxamic acid / Proceedings of Global 2009 (September 6–11, 2009). – Paris, France, 2009.
8. Алексеенко В. Н., Марченко В. И., Двоглазов К. Н., Волк В. И., Алексеенко С. Н., Бондин В. В., Бычков С. И. Реэкстракция Pu и Tc карбогидразидом из растворов трибутилфосфата // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 3. С. 227–231.
9. Двоглазов К. Н., Логунов М. В., Подрезова Л. Н., Волк В. И., Машкин А. Н., Ворошилов Ю. А., Ермолин В. С., Альпов И. В. Исследование кинетики взаимодействия диформилгидразина с ионами Pu (IV) в водных азотнокислых растворах / Тезисы 7-ой Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2012» (15–19 октября 2012 г.). – Димитровград, 2012. – С. 122.
10. Gelis V., Kharitonov O., Milutin V., Logunov M., Shadrin A., Kozlitsin E., et al. Selection of the sorbent for preparation of curium and americium by sorption technique. Actinide and fission product partitioning and transmutation / 13th information exchange meeting (September 23–26, 2014). – Seoul, Republic of Korea, 2014. – Pp. 335–343.
11. Seliverstov A. F., Ershov B. G., Lagunova Yu. O., Morozov P. A., Kamrukov A. S. and Shashkovskii S. G. Oxidative Degradation of EDTA in Aqueous Solutions under UV Irradiation // Radiochemistry. 2008. Vol. 50. No. 1. Pp. 70–74.
12. Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. – М.: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2009. – С. 196.
13. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ). НП-016-05: утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 2 декабря 2005 г. № 11.
14. Recommendations on the transport of dangerous goods. Model regulations. Vol. 1. 19th revised edition. – UNECE, 2015. P. 453.
15. Guidance on the Application of the CLP Criteria. Guidance to Regulation (EC) no. 1272/2008 on classification, labelling and packaging (CLP) of substances and mixtures. Version 5.0. – ECHA, 2017. P. 647.

16. Емельянов А. С., Родин А. В., Белова Е. В., Виданов В. Л. Термическая стабильность сульфокатионита КУ-2*8 в контакте с азотной кислотой в изохорных условиях // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 582–587.
17. Соколов И. П., Емельянов А. С. Термодинамическая оценка взрывоопасности реакции этаноламина с азотной кислотой // Ядерная и радиационная безопасность. 2019. № 2 (92). С. 1–7.
18. Harrison B. K. The use of the ASTM computer program CHETAH as an element in a program to prevent reactive hazards / 7th World Congress of Chemical Engineering (July 10–14, 2005). – Glasgow, Scotland, 2005.
19. Benson S. W., Cruickshank F. R., Golden D. M., Haugen G. R., O'Neal H. E., Rodgers A. S., Shaw I. R. and Walsh R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties // Chemical Reviews. 1969. No. 69, 3. Pp. 279–324.
20. Емельянов А. С., Назин Е. Р., Белова Е. В., Мясоедов Б. Ф. Термическая устойчивость азотнокислых растворов, содержащих моноэтаноламин // Радиохимия. 2020. Том 62, № 6. С. 492–497.
21. Pasturenzi C., Dellavedova M., Gigante L., Lunghi A., Canavese M., Cattaneo C. S., Copelli S. Thermochemical stability: A Comparison Between Experimental and Predicted Data // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2014. Vol. 28. Pp. 79–91.
22. Рябков Д. В. Оптимизация процессов выпарки и ректификации при обращении с технологическими РАО от переработки ОЯТ АЭС: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Д. В. Рябков. – С-Пб, 2011. С. 1–28.
23. Рябков Д. В., Зильберман Б. Я., Пузиков Е. А., Андреева Е. В., Мишина Н. Е., Водкайло А. Г. Влияние высаливателей на распределение азотной кислоты между жидкостью и паром при упаривании азотнокислых радиоактивных отходов // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 2. С. 132–139.

References

1. Копырин А. А., Karelin A. I., Karelin V. A. (2006). *Tekhnologiya proizvodstva i radiokhimicheskoy pererabotki yadernogo topliva* [Technology of production and radiochemical processing of nuclear fuel]. Moscow: Atomenergoizdat [in Russian].
2. Significant incidents in nuclear fuel cycle facilities. IAEA-TECDOC-867. IAEA, 1996.
3. Izato Yu., Koshi M., Miyake A. Decomposition Pathways for Aqueous Hydroxylammonium Nitrate Solutions: a DFT Study. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, vol. 14, 4, pp. 888–916.
4. Barney G. Sc., Duval P. B. Model for predicting hydroxylamine nitrate stability in plutonium process solutions. *Journal of loss prevention in the process industries*, 2011, vol. 24, pp. 76–84.
5. Miyake A., Kimura A., Satoh Y., Shimizu R., Inano M. and Ogawa T. Thermal hazard analysis of mixed system of hydrazine and nitric acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, vol. 85, 3, pp. 633–636.
6. Nazin E. R., Zachinyaev G. M., Belova E. V., Emelyanov A. S., Myasoedov B. F. Termicheskaya ustoychivost' rastvorov gidrazinnitrata v azotnoy kislote [Thermal Stability of Nitric Acid Solutions of Hydrazine Nitrate]. *Radiokhimiya – Radiochemistry*, 2019, vol. 61, no. 6, pp. 477–480 [in Russian].
7. Tkac P., Precek M., Paulenova A. (2009). Reduction of tetravalent plutonium in the presence of acetohydroxamic acid. *Proceedings of Global 2009 (September 6–11, 2009)*. Paris, France.
8. Alekseenko V. N., Marchenko V. I., Dvoeglazov K. N., Volk V. I., Alekseenko S. N., Bondin V. V., Bychkov S. I. Reekstraktsiya Pu i Tc karbogidrazidom iz rastvorov tributilfosfata [Stripping of Pu and Tc from tributyl phosphate solutions with carbohydrazide]. *Radiokhimiya – Radiochemistry*, 2012, vol. 54, no. 3, pp. 227–231 [in Russian].
9. Dvoeglazov K. N., Logunov M. V., Podrezova L. N., Volk V. I., Mashkin A. N., Voroshilov Yu. A., Ermolin V. S., Alypov I. V. (2012). Issledovaniye kinetiki vzaimodeystviya diformilgidrazina s ionami Pu (IV) v vodnykh azotnokislykh rastvorakh [Kinetic investigation of the diformylhydrazine interaction with Pu (IV) ions in aqueous nitric acid solutions]. *Tezisy 7-oy Rossiyskoy konferentsii po radiokhimii "Radiokhimiya-2012" (15–19 oktyabrya 2012 g.) – Abstracts of the 7th Russian Conference on Radiochemistry "Radiochemistry-2012" (Dimitrovgrad, October 15–19, 2012)*, pp. 122. Dimitrovgrad [in Russian].
10. Gelis V., Kharitonov O., Milutin V., Logunov M., Shadrin A., Kozlitin E., et al. (2014). Selection of the sorbent for preparation of curium and americium by sorption technique. *Actinide and fission product partitioning*

and transmutation. 13th information exchange meeting (September 23–26, 2014), pp. 335–343. Seoul, Republic of Korea.

11. Seliverstov A. F., Ershov B. G., Lagunova Yu. O., Morozov P. A., Kamrukov A. S. and Shashkovskii S. G. Oxidative Degradation of EDTA in Aqueous Solutions under UV Irradiation. *Radiochemistry*, 2008, vol. 50, no. 1, pp. 70–74.

12. Nazin E. R., Zachinyaev G. M. (2009). *Pozharovzryvobezopasnost tekhnologicheskikh protsessov* [Fire and Explosion Safety of Processes at Radiochemical Plants]. Moscow: SEC NRS [in Russian].

13. Federal'nye normy i pravila v oblasti ispol'zovaniya atomnoj energii "Obshchiye polozheniya obespecheniya bezopasnosti ob'yektov yadernogo toplivnogo tsikla (OPB OYATTs)" [Federal Nuclear Safety Regulations "General Safety Provisions for Nuclear Fuel Cycle Facilities (OPB OYATTs)"]. 2015.

14. Recommendations on the transport of dangerous goods. Model regulations. Vol. 1. 19th revised edition. UNECE, 2015. P. 453.

15. Guidance on the Application of the CLP Criteria. Guidance to Regulation (EC) no. 1272/2008 on classification, labelling and packaging (CLP) of substances and mixtures. Version 5.0. ECHA, 2017. P. 647.

16. Emel'yanov A. S., Rodin A. V., Belova E. V., Vidanov V. L. Termicheskaya stabil'nost' sul'fokationita KU-2*8 v kontakte s azotnoy kislotoy v izokhorneykh usloviyakh [Thermal Stability of KU 2*8 Sulfocation Exchanger in Contact with Nitric Acid under Isochoric Conditions]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov – Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2019, vol. 55, no. 6, pp. 1044–1049.

17. Sokolov I. P., Emelyanov A. S. Termodinamicheskaya otsenka vzryvoopasnosti reaktsii etanolamina s azotnoy kislotoy [Thermodynamic explosion hazard estimation of reaction ethanolamine with nitric acid]. *Yadernaya i radiatsionnaya bezopasnost' – Nuclear and Radiation Safety*, 2019, no. 2 (92), pp. 1–7 [in Russian].

18. Harrison B. K. (2005). The use of the ASTM computer program CHETAH as an element in a program to prevent reactive hazards. 7th World Congress of Chemical Engineering (July 10–14, 2005). Glasgow, Scotland.

19. Benson S. W., Cruickshank F. R., Golden D. M., Haugen G. R., O'Neal H. E., Rodgers A. S., Shaw I. R. and Walsh R. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. *Chemical Reviews*, 1969, no. 69, 3, pp. 279–324.

20. Emel'yanov A. S., Nazin E. R., Belova E. V., Myasoedov B. F. Termicheskaya ustoychivost' azotnokislykh rastvorov, sodержashchikh monoetanolamin [Thermal Stability of Nitric-Acid Solutions Containing Monoethanolamine]. *Radiokhimiya – Radiochemistry*, 2020, vol. 62, no. 6, pp. 730–735.

21. Pasturenzi C., Dellavedova M., Gigante L., Lunghi A., Canavese M., Cattaneo C. S., Copelli S. Thermochemical stability: A Comparison Between Experimental and Predicted Data. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2014, vol. 28, pp. 79–91.

22. Ryabkov D. V. (2011). Optimizatsiya protsessov vyparki i rektifikatsii pri obrashchenii s tekhnologicheskimi RAO ot pererabotki OYAT AEHS [Optimization of the processes of evaporation and rectification in the treatment of technological RAW from the processing of SNF from NPP]. Thesis of the dissertation for Ph. D. Saint Petersburg [in Russian].

23. Ryabkov D. V., Zilberman B. Y., Puzikov E. A., Andreeva E. V., Mishina N. E., Vodkailo A. G. Vliyaniye vysalivateley na raspredeleniye azotnoy kisloty mezhdz zhidkost'yu i parom pri uparivanii azotnokislykh radioaktivnykh otkhodov [Effect of salting-out agents on nitric acid distribution between liquid and vapour in the course of evaporation of nitric acid radioactive waste]. *Radiokhimiya – Radiochemistry*, 2016, vol. 58, no. 2, pp. 149–158.

Сведения об авторах

Емельянов Александр Сергеевич, младший 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).

Родин Алексей Владимирович, начальник лаборатории аварийных режимов предприятий топливного цикла, федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности» (107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5).

Зачиняев Геннадий Михайлович, старший 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).

Author credentials

Emelyanov Alexander Sergeevich, Junior Researcher of Division for Safety of Fuel Cycle Facilities, Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety (2/8, building 5, Malaya Krasnoselskaya str., Moscow, 107140), e-mail: emelyanov@secnrs.ru.

Rodin Alexey Vladimirovich, Head Laboratory, Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety (2/8, building 5, Malaya Krasnoselskaya str., Moscow, 107140), e-mail: rodin@secnrs.ru.

Zachinyaev Gennady Mikhailovich, Senior Researcher of Division for Safety of Fuel Cycle Facilities, Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety (2/8, building 5, Malaya Krasnoselskaya str., Moscow, 107140), e-mail: zgm2@yandex.ru.

Для цитирования

Емельянов А. С., Родин А. В., Зачиняев Г. М. Потенциально взрывоопасные смеси «органический компонент – азотная кислота – вода» в процессах упаривания на объектах ядерного топливного цикла // Ядерная и радиационная безопасность. 2021. № 2 (100). С. 7–19. DOI: 10.26277/SECNRS.2021.100.2.001.

For citation

Emelyanov A. S., Rodin A. V., Zachinyaev G. M. Potentially explosive mixtures “organic component – nitric acid – water” during evaporation at nuclear fuel cycle facilities. Nuclear and Radiation Safety, 2021, no. 2 (100), pp. 7–19. DOI: 10.26277/SECNRS.2021.100.2.001 [in Russian].

