

УДК 541.11:541.127:542.61

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ СИСТЕМЫ «ТБФ – РАЗБАВИТЕЛЬ – УРАНИЛНИТРАТ»

Назин Е. Р., к.т.н. (nazin@secnrs.ru), Зачиняев Г. М. (zgm2@yandex.ru) (ФБУ «НТЦ ЯРБ»),
Белова Е. В. (bl174@bk.ru), к.х.н., Скворцов И. В. (skvortsov.ivan.68@gmail.com)
(ФБУ «НТЦ ЯРБ», ИФХЭ РАН)

Определены условия возникновения экзотермических самоускоряющихся процессов окисления в растворах ТБФ в разбавителях с уранилнитратом и азотной кислотой. Показано, что основным фактором их инициации является нагревание смесей до температур (T_{cm}), выше которых скорость выделения тепла при протекании химической реакции начинает превышать скорость его отвода. В результате начинается быстрый сморозогрев смеси с интенсивным газовыделением.

► **Ключевые слова:** уранилнитрат, гексагидрат нитрата уранила (ГНУ), три-н-бутилфосфат (ТБФ), додекан, тепловой взрыв.

THE RESEARCH THERMAL STABILITY OF THE «TBP – DILUENT – URANYL NITRATE» SYSTEM

Nazin E., Ph. D., Zachinyaev G. (SEC NRS), Belova E., Ph. D., Skvortcov I. (SEC NRS, IPCE RAS)

The conditions of occurrence of exothermic self-accelerating oxidation processes in TBP solutions in diluents with uranyl nitrate and nitric acid are determined. It is shown that the main condition is the heating of the mixtures to temperatures (T_{st}), above which the heat release as a result of the chemical reaction starts to exceed its removal from the mixture and begins its self-heating with the gas evolution.

► **Key words:** uranyl nitrate, uranyl nitrate hexahydrate (UNH), tri-n-butylphosphate (TBP), dodecane, thermal explosion.

Уранилнитрат, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (УН) – важнейший промежуточный продукт производства ядерного топлива и его переработки после облучения в реакторе. Операции с УН включают: выделение на стадии экстракционного передела азотнокислых растворов и высокотемпературные процессы переработки его до оксидов урана.

Операции экстракционного передела проводятся при температурах не выше 75 °С, концентрации азотной кислоты – не выше 7 моль/л, содержании УН в растворе – до 300 г/л, отношении объемов органической и водной фаз – от 2:1 до 1:2 по объему. На основании имеющейся информации [1] можно полагать, что в этих условиях вплоть до $T_{кип}$ водной фазы УН не окисляет ТБФ и продукты его превращения, напротив, вытесняя HNO_3 из ТБФ, УН служит своего рода флегматизатором. УН, находящийся в органической и водной фазах, повышает температурный порог газовыделения, причем существенно.

Упаривание раствора УН проводится при температурах 120 – 140 °С [2] до плава гексагидрата нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ГНУ), затем при температурах 160 – 200 °С происходит его денитрация с образованием последовательно тригидрата, дигидрата, безводного УН и, наконец, триоксида урана UO_3 .

Растворы на высокотемпературные операции поступают после экстракционного передела и, несмотря на все мероприятия по предотвращению попадания экстрагента в растворы, присутствие его при проведении высокотемпературных операций исключить нельзя. Причины могут быть следующие: залповое попадание экстрагента, постепенное накопление в виде отдельной фазы, «легальный» путь вследствие инверсии фаз [3 – 5].

За 40 лет произошли 4 крупные аварии, связанные с технологическими операциями упаривания растворов УН и его денитрации на радиохимических производствах [6]. Общим для них было наличие экстрагента в упариваемых растворах и удаление большей части воды из растворов уранилнитрата вплоть до прокаливания. Предполагают, что причинами аварий были экзотермические неконтролируемые реакции УН с экстрагентом и продуктами его дегградации, так называемым «красным маслом».

Информация о термической стабильности смесей УН с экстрагентами немногочисленна и фрагментарна. В [5] сообщается, что интенсивность разложения ТБФ в расплаве УН зависит от содержания кристаллизационной воды: медленная реакция – при 137 °С для смеси с $UO_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ и

интенсивная, неконтролируемая, – при температуре выше 164 °С для смесей с 2 – 3 молями кристаллизационной воды. В [1] изучено разложение смесей ТБФ с УН при нагревании в запаянных стеклянных ампулах, помещаемых в отверстия медного блока. Разложение с пламенем для смеси ТБФ с гексагидратом УН происходило при температурах 214 – 216 °С, в ТБФ с экстрагированным УН (органическая фаза) – при температурах 178 – 180 °С, в эмульсии «ТБФ + насыщенный раствор УН» – при температурах 178 – 180 °С. Визуально наблюдаемая последовательность процессов при нагревании этих смесей была следующей: плавление нитрата, вспенивание и вспышка с пламенем в жидкой или газовой фазах. При аварии на заводе в Саванна Ривер (1975 г.) во время операции денитрации плава уранилнитрата в интервале температур 170 – 210 °С произошло быстрое разложение органической фазы с интенсивным выделением газообразных продуктов [6].

В данной работе представлены результаты проведенных экспериментальных исследований экзотермических процессов в смесях экстрагента в разбавителе с концентрированными растворами УН в условиях операций упаривания и денитрации.

Методика экспериментов

Нагревание смесей проводили в условиях, близких к адиабатическим, оптимальных для возникновения экзотермических процессов [3]. Установка для экспериментов представляла собой автоклав объемом 300 см³, нагреваемый в воздушном термостате, с измерением давления и температуры смесей в нескольких точках. Образцы нагревали до возникновения экзотермической реакции (теплого взрыва). Температуру возникновения экзотермической реакции определяли как температуру, при которой происходит разогрев смеси на 2 – 3 °С, по сравнению с температурой чистого УН. Помимо измерения этих параметров при проведении опытов фиксировали состояние (внешний вид) конденсированных продуктов после завершения реакции.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали 30 %-ные растворы ТБФ в додекане или в разбавителе РЖ-3 с различными количествами экстрагированного УН (органическая фаза), а также в контакте с концентрированными растворами УН. Объем образцов

составлял 10 см³ для органической и 20 см³ для водной фазы. Результаты опытов со смесями ТБФ в разбавителях с растворами УН представлены в таблице 1.

При 150 °С в растворе ТБФ в додекане с экстрагированным УН взаимодействие компонентов практически отсутствует, цвет смеси не меняется, газовыделение слабое. Нагревание данной смеси при 170 °С сопровождается слабым взаимодействием. Взаимодействие экстракционной смеси с насыщенным раствором УН при 200 °С в открытом сосуде сопровождается слабым тепловыделением при температуре около 165 °С, но при этом происходит разложение УН до трехоксида урана.

Нагревание экстрагента с разбавителем РЖ-3 и различным количеством экстрагированного УН при температурах 170 и 200 °С в закрытых сосудах не сопровождалось тепловыми взрывами или интенсивными экзотермическими реакциями. Продукты взаимодействия – это жидкости темно-коричневого или красного цвета. Образовывались ли оксиды урана или нет, неизвестно. Для смеси ТБФ в РЖ-3 с гексагидратом УН при нагревании до 200 °С наблюдалось слабое газовыделение, тем не менее, процесс шел с образованием трехоксида урана.

В экспериментах с разбавителем ни разу не происходил тепловой взрыв или интенсивная экзотермическая реакция, сопровождающаяся газовыделением. Причиной такого слабого взаимодействия могло быть невысокое содержание ТБФ в смеси, и, соответственно, невысокое содержание экстрагированного окислителя (УН). В связи с этим экзотермическое взаимодействие хотя и происходит, но интенсивность его невысока. В целом можно полагать, что при случайном попадании растворов ТБФ в разбавителях на высокотемпературные операции с растворами УН вероятность возникновения интенсивного разложения (теплового взрыва) зависит от количества экстрагента, а последствия взрыва – от степени заполнения аппарата раствором.

В условиях высоких температур (упаривание) происходит отгонка более летучего компонента экстракционной смеси – разбавителя с повышением концентрации ТБФ. Были проведены эксперименты для оценки интенсивности экзотермических процессов при термоллизе органической фазы «ТБФ – экстрагированный УН концентрации 1,5 моль/л». Результаты экспериментов при различных температурах нагревания представлены в таблице 2.

Таблица 1

Характеристики экзотермических процессов в смесях «30 % ТБФ в разбавителе – УН»

Смесь	Температура термостата, °С	Герметичность сосуда	Интенсивность взаимодействия компонентов смеси	Внешний вид продуктов реакции
30 % ТБФ в додекане, уравновешенный с раствором 150г/л УН	150	закр.	Тепловыделения нет	Бесцветная жидкость
30 % ТБФ в додекане, уравновешенный с раствором 150г/л УН	170	закр.	Слабое тепловыделение при 160 °С, слабое газовыделение	Желтая жидкость, небольшой осадок
30 % ТБФ в додекане + насыщенный раствор УН 10/90 по массе	200	откр.	Слабое тепловыделение	Желто-оранжевый осадок
30 % ТБФ в РЖ-3, уравновешенный с раствором 135 г/л УН	170	закр.	Со 150 °С слабое растянутое тепло- и газовыделение	Красно-коричневая жидкость
30 % ТБФ в РЖ-3, уравновешенный с раствором 350 г/л УН в 1 моль/л HNO ₃	170	закр.	Тепловыделение отсутствует, слабое газовыделение	Красная жидкость
30 % ТБФ в РЖ-3 + гексагидрат УН 10/90 по массе	200	откр.	Слабое тепловыделение	Оранжевый порошок и черный осадок

Таблица 2

Характеристики экзотермических процессов в смесях ТБФ с экстрагированным уранилнитратом

Температура термостата, °С	Герметичность сосуда	Температура, °С		Характер взаимодействия компонентов	Внешний вид конденсированных продуктов реакции
		Начало экзотермической реакции	После завершения реакции		
150	закрыт	-	-	реакции нет	Без изменений
160	закрыт	-	-	реакции нет	Без изменений
170	закрыт	170	335	тепловой взрыв	Черный, пористый
170	открыт	165	180	слабая реакция	Коричневый, твердый
230	закрыт	147	300	тепловой взрыв	Пористая масса

При атмосферном давлении экзотермические процессы начинаются при 165 °С, но они сильно растянуты во времени и малоинтенсивны (рис.1). Тем не менее, происходит достаточно глубокое превращение УН. Нагревание ТБФ с экстрагированным УН в автоклаве при температурах 150 – 160 °С не сопровождается газо- и тепловыделением, внешний вид испытуемых образцов не изменяется. Интенсивная экзотермическая реакция начинается при температурах 165 – 170 °С. Она сопровождается быстрым скачком температуры на десятки градусов с выделением больших количеств газообразных продуктов. Происходит превращение УН в черный пористый

продукт. Цвет продукта связан, вероятно, с пиролизом ТБФ, находящимся в избытке по отношению к концентрации окислителя. Увеличение температуры внешнего нагревания до 230 °С снижает температуру начала теплового взрыва до 147 °С.

При температуре внешнего нагревания 200 °С в открытом и закрытом сосудах тепловой взрыв возникает при температурах 142 – 155 °С (рис. 2) с образованием пористой массы желто-оранжевого цвета. Следует отметить, что при нагревании в открытом сосуде непосредственно тепловому взрыву предшествовал кратковременный эндотермический процесс. Таким образом, для данной категории

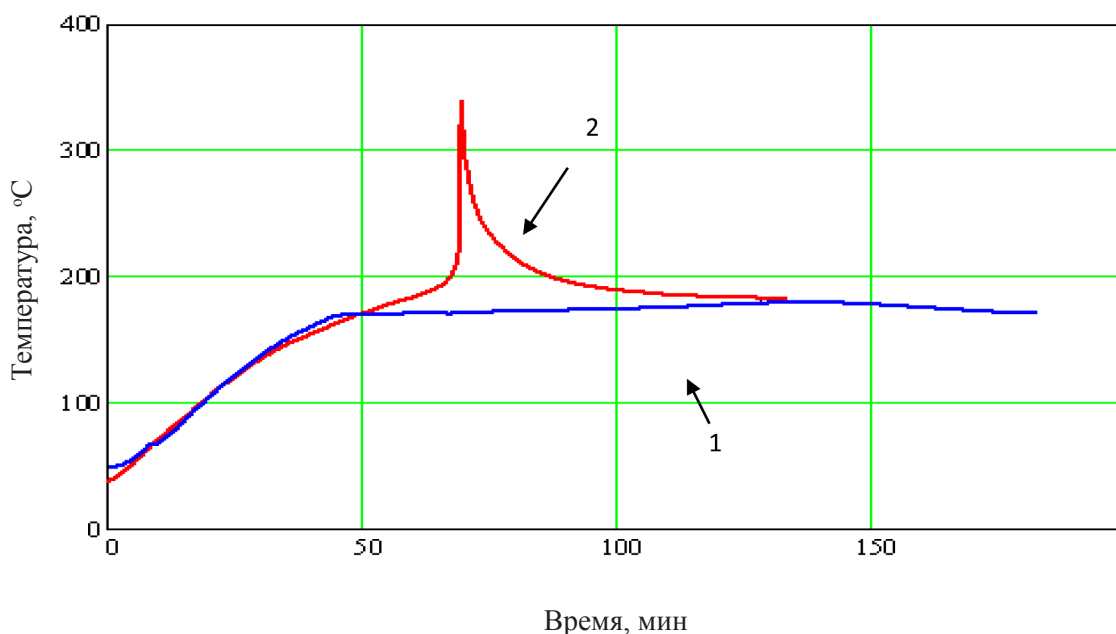


Рис. 1. Изменение температуры смеси во время нагревания ТБФ с экстрагированным УН при температуре внешнего нагрева 160 (1) и 230 °С (2)

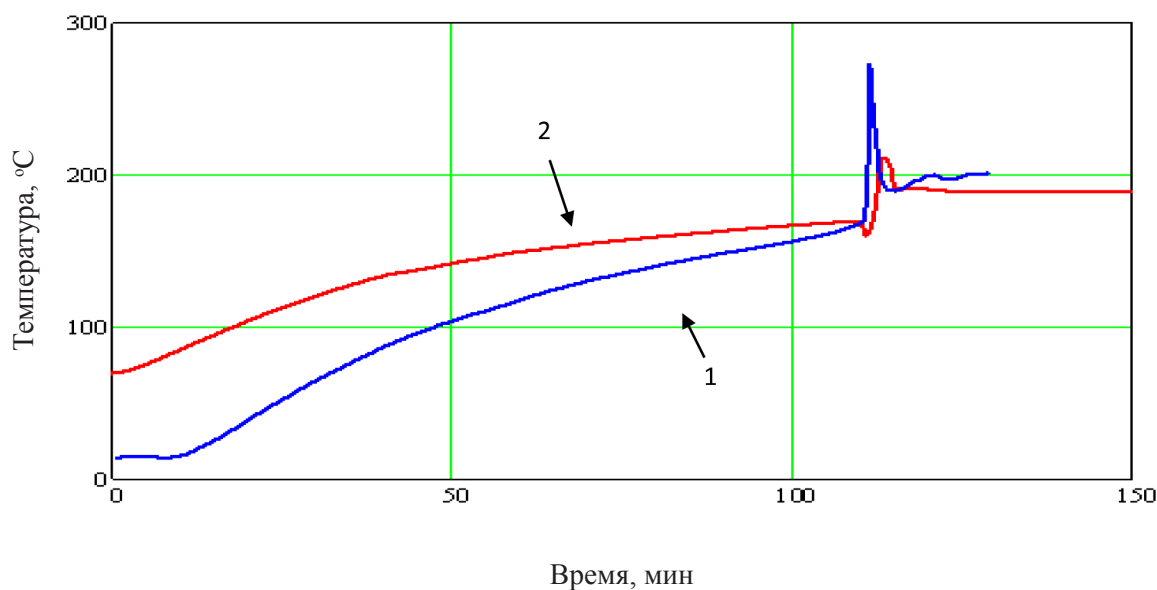


Рис. 2. Изменение температуры смеси во время нагревания ТБФ с экстрагированным УН при температуре внешнего нагрева 200 °С в открытом (1) и закрытом (2) сосуде

смесей температура начала экзотермических процессов не зависит от герметичности сосудов, но интенсивные процессы в режиме теплового взрыва возникают только в закрытом сосуде, то есть при давлении выше атмосферного (рис. 2).

Заключение

На основании информации, полученной из литературных источников и результатов проведенных экспериментов, можно сделать вывод, что в интервале регламентных температур технологических операций экстракции – реэкстракции наблю-

дается слабая окислительная способность УН. В связи с этим в режиме нормальной эксплуатации процессы с участием УН не приводят к возникновению неуправляемых реакций с интенсивным тепло- и газовыделением. При том, что стартовые температуры тепловых взрывов (140–170 °С) близки к регламентным температурам технологических операций упаривания, потенциальная опасность теплового взрыва возникает только при попадании экстрагента в упариваемые растворы в количествах, превышающих его растворимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00475 мол_a).

Список литературы

1. Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. НТЦ ЯРБ, М., 2009.
2. Громов В. Б., Савельева В. И., Шевченко В. Б. Химическая технология облученного ядерного топлива. Энергоатомиздат, М., 1983.
3. Gray L. W. An Explosion and Fire During Conversion of Liquid Uranil Nitrate to Solid Uranium Oxide, Nuclear safety, Vol. 19, No. 1, January-February.
4. Paddleford D., Hou Y., Barefield E., Tedder D., Abbel-Khalik S. Thermal Decomposition of Nitrated Tributylphosphate, Final Report. Savanna River Company, 1995.
5. Усачев В. Н., Марков Г. С. Аварии на опытных и промышленных установках, вызванные образованием, накоплением и разложением «красного масла». Радиохимия, т. 45, № 1, 2003.
6. Robinson R., Gutowski D., Yeniscavich W. Control of Red oil Explosions in Defense Nuclear Facilities 2003. Technical Report, 2003.

References

1. Nazin E.R., Zachinyaiev G.M. Fire and Explosion Safety of Processes at Radiochemical Plants. SEC NRS, M., 2009.
2. Gromov V.B., Savelieva V.I., Shevchenko V.B. Chemical Technology for Irradiated Nuclear Fuel. Energoatomizdat, M., 1983.
3. Gray L.W. An Explosion and Fire During Conversion of Liquid Uranil Nitrate to Solid Uranium Oxide, Nuclear safety, Vol. 19, No. 1, January-February.
4. Paddleford D., Hou Y., Barefield E., Tedder D., Abbel-Khalik S. Thermal Decomposition of Nitrated Tributylphosphate, Final Report. Savanna River Company, 1995.
5. Usachev V.N., Markov G.S. Accidents at Pilot and Commercial Facilities Caused by Generation, Accumulation and Decomposition of "Red Oil". Radiokhimiya, v. 45, № 1, 2003.
6. Robinson R., Gutowski D., Yeniscavich W. Control of Red Oil Explosions in Defense Nuclear Facilities 2003. Technical Report, 2003.

