

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ
И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ПО ЯДЕРНОЙ И РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Назин Е.Р., Зачиняев Г.М.

**ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Москва 2009

УДК 614.841; 541.11; 541.127; 542.61
ББК 31.4
Н 19

Назин Е.Р., Зачиняев Г.М.

Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. –М.: НТЦ ЯРБ, 2009. –195 с.: ил.

Монография посвящена вопросам пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств. В ней рассмотрены потенциально пожаровзрывоопасные операции при переработке облученного ядерного топлива, приведены экспериментально определенные пожаровзрывоопасные характеристики химических веществ и смесей, используемых при проведении технологических процессов. Особое внимание уделено малоисследованному явлению теплового взрыва в основных технологических системах – экстракционных и сорбционных. Экспериментально определены условия возникновения тепловых взрывов в этих системах и получены их количественные характеристики. Информация, изложенная в монографии, может служить основой для разработки мероприятий по предотвращению аварийных ситуаций при проведении технологических процессов, а также может быть использована при оценке вероятности возникновения аварий и при оценке их последствий.

Монография предназначена для инженерно-технического персонала радиохимических производств, проектировщиков, специалистов в области пожаровзрывобезопасности, а также для инспекторского состава Ростехнадзора. Она может быть полезна специалистам в других отраслях химической промышленности, занимающимся вопросами пожаровзрывобезопасности.

ББК 31.4

© НТЦ ЯРБ, 2009

Предисловие

Предлагаемая вниманию монография выполнена в лаборатории аварийных режимов отдела безопасности предприятий топливного цикла Научно-технического центра по ядерной и радиационной безопасности.

Информация по вопросам пожаровзрывобезопасности технологических процессов получения и переработки ядерного топлива, представленная в монографии, включает сведения, опубликованные в открытой литературе, и материалы, полученные при непосредственном участии авторов в процессе многолетних экспериментальных исследований, проводимых в лаборатории Военной академии химической защиты при оценке пожаровзрывоопасности технологических процессов радиохимических производств на различных этапах их разработок. В монографию включены также результаты экспериментов, полученные авторами в Научно-техническом центре по ядерной и радиационной безопасности.

Работы над проблемой пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств проводились при тесном взаимодействии со специалистами отраслевых научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий. Во Всероссийском научно-исследовательском институте неорганических материалов им. А.А. Бочвара взаимодействием компонентов экстракционных систем в изотермических режимах занимались д.х.н. М.В. Владимирова и к.т.н. И.А. Куликов. Большой объем работ по исследованию термической стабильности сорбционных систем был проведен сотрудниками НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» д.т.н. В.Н. Романовским, к.т.н. С.А. Бартеневым и к.т.н. С.А. Стрелковым. При помощи и содействии сотрудника

этого института к.т.н. В.А. Старченко с участием Федерального государственного унитарного предприятия «Производственное объединение «Маяк» и Открытого акционерного общества «Чепецкий механический завод» были проведены работы с системами, максимально имитирующими реальные. Следует отметить существенный вклад, внесенный сотрудниками Института электрохимии Российской академии наук, включая проф. Г.Ф. Егорова, к.т.н. Е.В. Белову и к.т.н. Г.П. Тхоржницкого, в исследование термической стабильности экстракционных систем, в том числе и облученных (определение кинетических характеристик процессов взаимодействия компонентов смесей, анализ образцов до и после теплового взрыва, предоставление облученных смесей для исследований).

Авторы выражают признательность профессору, д.т.н. Б.Г. Гордону и к.т.н. Р.Б. Шарафутдинову за инициирование работы над данной монографией, постоянную помощь и поддержку в процессе ее подготовки, к.т.н. Л.А. Кузнецову за ценные советы при подготовке текста.

Авторы также выражают благодарность специалисту Лаборатории аварийных режимов Отдела безопасности предприятий топливного цикла Е.В. Рябовой за большую помощь в работе над литературными источниками, подготовке и оформлении материала.

Оглавление

Обозначения и сокращения.....	7
Введение.....	9
1. Основные аспекты проблемы пожаровзрывобезопасности	13
2. Воспламеняемость горючих газовых смесей	19
3. Воспламеняемость паровоздушных смесей	28
4. Термическая стабильность смесей восстановителей с азотнокислыми окислителями	40
4.1. Термическая стабильность экстракционных смесей	45
4.1.1. Термическая стабильность экстракционных смесей при атмосферном давлении.....	49
4.1.1.1. Равновесная органическая фаза.....	49
4.1.1.2. Двухфазные системы	58
4.1.2. Термическая стабильность экстракционных смесей при давлении выше атмосферного	61
4.1.2.1. Равновесная органическая фаза.....	65
4.1.2.2. Двухфазные системы	79
4.1.3. Термическая стабильность экстракционных смесей с уранил нитратом	99
4.1.4. Влияние облучения на термическую стабильность экстракционных смесей.....	106
4.1.5. О механизме взаимодействия компонентов экстракционных смесей.....	116
4.1.6. Детонационная способность смесей экстрагентов с азотной кислотой.....	121
4.1.7. Основные условия пожаровзрывобезопасности при проведении технологических операций с экстракционными смесями	124
4.2. Термическая стабильность сорбционных смесей.....	132
4.2.1. Термическая стабильность сорбционных смесей при атмосферном давлении.....	136
4.2.1.1. Сорбенты в нитратной форме	137
4.2.1.2. Смеси сорбентов с азотной кислотой	144
4.2.2. Термическая стабильность сорбционных смесей при давлении выше атмосферного	152
4.2.2.1. Сорбенты в нитратной форме	153

4.2.2.2. Смеси сорбентов с азотной кислотой	154
4.2.3. Детонационная способность смесей сорбентов с азотной кислотой.....	160
4.2.4. Основные условия взрывобезопасности при проведении технологических операций с сорбционными смесями.....	163
4.3. Термическая стабильность азотнокислых растворов, содержащих восстановители.....	165
4.3.1. Растворы с гидразином и его производными.....	167
4.3.2. Азотнокислые растворы с органическими кислотами.....	173
4.3.3. Растворы с аминами.....	180
4.3.4. Растворы с амидами.....	181
4.3.5. Основные рекомендации по обеспечению взрывобезопасности при работе с азотнокислыми растворами, содержащими восстановители	183
Заключение	185
Список использованных источников	188

Обозначения и сокращения

- ВАХЗ – Военная академия химической защиты
ВВ – взрывчатое вещество
ВНИИНМ – Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара
ВНИИТБХП – Всесоюзный научно-исследовательский институт техники безопасности в химической промышленности
ГЖХ – газожидкостная хроматография
ГОСТ – государственный стандарт
ГРФ – граница раздела фаз
ГХБД – гексахлорбутадиен
ДБФК – дибутилфосфорная кислота
Ди-2ЭГФК – ди-2этилгексилфосфорная кислота
ЗХР – зона химической реакции
ИХФ РАН – Институт химической физики Российской академии наук
ИЭЛ РАН – Институт электрохимии Российской академии наук
КИП – контрольно-измерительные приборы
КЯР США – Комиссия по ядерному регулированию США
ЛВЖ – легковоспламеняющаяся жидкость
МБФК – монобутилфосфорная кислота
МВСК – минимальное взрывоопасное содержание кислорода
Минатом – Министерство по атомной энергии Российской Федерации
НД – нормативный документ
НТЦ ЯРБ – научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности
ОЭСР – Организация экономического сотрудничества и развития
ОЯТ – отработанное ядерное топливо
ПБЭ – предел безопасной эксплуатации
РАО – радиоактивные отходы
РИ – НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

РХП – радиохимическое производство
 РХТУ – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
 СНИП – строительные нормы и правила
 $T_{всп}$ – температура вспышки горючей жидкости, °С
 $T_{в}$ – верхний температурный предел распространения пламени горючей жидкости, °С.
 $T_{кип}$ – температура кипения вещества, °С
 $T_{н}$ – нижний температурный предел распространения пламени горючей жидкости, °С
 $T_{нг}$ – температура начала газовыделения, °С
 $T_{пл}$ – температура плавления, °С
 $T_{ст}$ – температура начала экзотермических процессов в смесях восстановителей с окислителями («стартовая» температура теплового взрыва), °С
 ТБФ – трибутилфосфат
 ТУ – технические условия
 ФГУП «ПО «Маяк» – Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк»
 ФГУП «СХК» – Федеральное государственное унитарное предприятие «Сибирский химический комбинат»
 ЦЗЛ – центральная заводская лаборатория
 ДТА – дифференциально-термический анализ
 DTG – метод дифференциальной термогравиметрии
 $\varphi_{н}$ – нижний концентрационный предел распространения пламени по содержанию горючего газа, %_{об}
 $\varphi_{в}$ – верхний концентрационный предел распространения пламени по содержанию горючего газа, %_{об}
 $\varphi_{фл}$ – минимальная флегматизирующая концентрация, %_{об}
 $V_{уд}$ – удельный объем газообразных продуктов теплового взрыва, л/л_{восстановителя}
 $W_{газ}$ – скорость газовыделения, л/мин·л(кг)_{восстановителя}
 W_{max} – максимальная скорость газовыделения в смесях восстановителей с окислителями, л/мин·л(кг)_{восстановителя}
 ЯТЦ – ядерный топливный цикл

Введение

Пожаровзрывоопасность технологических процессов РХП обусловлена использованием горючих жидкостей, смесей восстановителей с окислителями, применением (или образованием) горючих газов.

Наличие радиоактивных веществ и ядерных материалов в технологических системах РХП существенно повышает вероятность возникновения аварийных ситуаций и усугубляет последствия возможных аварий. Радиолиз органических веществ и водных растворов приводит к выделению горючих газов, прежде всего водорода (H_2), и образованию продуктов с повышенной реакционной способностью по отношению к азотной кислоте (HNO_3) и повышенной пожарной опасностью. Кроме того, и это очень важное обстоятельство, теплота радиоактивного распада радионуклидов может вызвать неконтролируемый разогрев потенциально опасных смесей до температур, выше допустимых.

РХП заключают в себе и специфический вид опасности – радиационное воздействие на человека и окружающую среду. Наложение на поражающие факторы, присущие пожарам и взрывам, радиационных факторов, как правило, вызывает чрезвычайно тяжелые и долговременные последствия. Поэтому проблема пожаровзрывобезопасности технологических процессов РХП является важнейшей составляющей проблемы радиационной безопасности этих производств.

Из практики работы отечественных и зарубежных радиохимических предприятий известен ряд аварий, связанных с возгораниями или взрывами. «Банк данных» по аварийным ситуациям на РХП невелик и по очевидным причинам неполон. В работах ВНИИНМ по проблеме аварийности РХП приведены данные о внештатных ситуациях на радиохимических предприятиях США и России. Наиболее полная информация по этой проблеме дана для российских предприятий ФГУП «ПО «Маяк» и ФГУП «СХК». За сорокалетний период на этих предприятиях произошло 240 случаев отклонения от регламентных

условий, из них 32 связаны с горением или взрывоподобными процессами.

По физико-химической природе 70 % этих аварий вызвано возникновением интенсивных окислительных процессов в смесях восстановителей (экстрагентов, сорбентов, органических веществ, производных гидразина) с азотнокислыми окислителями (HNO_3 , нитратами, оксидами азота), а 25 % аварий – следствие воспламенения газовойздушных смесей.

По принадлежности к технологическим переделам 15 % аварий относится к экстракционным системам, 15 % – к сорбционным системам, 60 % случаев воспламенения газовых смесей происходило при растворении облученных урановых блоков и при переработке стружки плутония и около 10 % – при сжигании отходов, содержащих органические материалы.

Если рассматривать аварийные случаи с точки зрения организационно-технических причин, то воспламенения газовых смесей происходили, в основном, из-за недостаточного разбавления их воздухом или инертным газом, то есть из-за нарушения регламентированных требований и ошибок персонала. Аварии, вызванные интенсивным разложением смесей восстановителей с окислителями, также являлись следствием нарушений регламентированных требований, ошибок персонала и некачественно спроектированных процессов. Однако одной из причин их возникновения следует считать неполноту знаний о потенциальной опасности смесей и об условиях реализации этой опасности.

Последствия аварий, связанных с воспламенением газовых смесей и возникновением интенсивных окислительных процессов в конденсированных смесях восстановителей с окислителями, существенно различались. Если в первом случае происходящее характеризовалось как «хлопок» с разгерметизацией аппаратов и загрязнением радионуклидами рабочих помещений, то во втором случае термохимическое разложение смесей сопровождалось, как правило, разрывом аппаратов, частичным разрушением защитных барьеров и выбросом радионуклидов не только в рабочую зону, но и в промышленную зо-

ну и даже за ее пределы (например, аварии на ФГУП «ПО «Маяк» в 1957 г., в Саванна-Ривер в 1975 г., на ФГУП «СХК» в 1993 г.).

Анализ технологии получения и переработки ядерного горючего [1–5] свидетельствует, что значительная часть основных технологических процессов может быть потенциально опасной или вследствие образования горючих парогазовоздушных смесей, или вследствие возможности возникновения интенсивных реакций с тепло- и газовойделением вплоть до реакций взрывного характера. Подробный перечень потенциально пожаровзрывоопасных операций ЯТЦ и информация об основополагающих элементах системы, необходимой для обеспечения безопасности предприятий ЯТЦ, даны в документе, подготовленном Агентством по атомной энергии при ОЭСР [6]. Достаточно подробно описаны потенциально пожаровзрывоопасные участки технологического процесса производства смешанного оксидного ядерного топлива (МОКС-топлива) в документе компании Duke Cogema Stone & Webster [7] и в экспертном заключении КЯР США на установку по производству МОКС-топлива [8].

В течение всего периода работы радиохимических предприятий вопросам пожаровзрывобезопасности уделялось большое внимание. Этой проблемой занимались как подведомственные Минатому (ранее – Минсредмашу СССР) организации (ВНИИНМ, РИ, ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк»), так и сторонние организации (ВАХЗ, ИЭЛ РАН). С 2006 г. этими вопросами занимается НТЦ ЯРБ.

За прошедшие годы российскими специалистами был получен значительный объем экспериментального материала относительно пожароопасных характеристик и термохимической стабильности веществ и смесей, используемых в технологии РХП. Судя по публикациям [9–14], серьезные исследования вопросов взрывоопасности экстракционных и сорбционных систем проводились и в США.

Цели данной работы – анализ комплекса вопросов, связанных с пожаровзрывоопасностью технологических процессов

РХП, обобщение информации об основных характеристиках потенциально пожаровзрывоопасных химических веществ и смесей, используемых в них, а также об условиях возникновения в веществах (смесях) воспламенения или интенсивных экзотермических реакций (теплового взрыва).

Вопросы воспламеняемости пирофорных материалов и пылевоздушных смесей в данной работе не рассматривались.

В разделе 1 излагается взгляд авторов на основные аспекты проблемы пожаровзрывобезопасности химико-технологических процессов, и на основании имеющегося опыта предлагается перечень характеристик, необходимых для комплексной оценки пожаровзрывобезопасности технологических процессов РХП. В разделах 2 и 3 приведены литературные и экспериментальные данные об основных пожаровзрывоопасных характеристиках газовых и паровоздушных смесей, которые используются в технологических процессах или образуются при их проведении. Раздел 4 посвящен наиболее важному вопросу проблемы, рассматриваемой в настоящей монографии, – термической стабильности смесей восстановителей с окислителями, потенциально способных к взрывоопасным процессам окисления. Раздел включает опубликованные данные о термической стабильности экстракционных и сорбционных смесей с указанием использованных источников и результаты выполненных авторами работ по определению условий возникновения в этих смесях тепловых взрывов и оценке основных характеристик тепловых взрывов. В совокупности представленная информация может быть основой для оценки безопасности регламентных условий проведения технологических операций РХП, установления пределов и условий безопасной эксплуатации в соответствии с НД, а также может быть использована для оценки вероятности возникновения аварий и оценки последствий аварий.

1. Основные аспекты проблемы пожаровзрывобезопасности

Безаварийная и безопасная работа любого химического производства зависит от ряда факторов: физико-химических свойств используемых продуктов, параметров технологических процессов, конструкции и надежности оборудования и КИП, эффективности противоаварийных мероприятий и т.д. Все эти факторы могут и должны учитываться еще на стадии исследовательских и опытно-конструкторских работ, а также при разработке проектов и конструировании оборудования. Для обеспечения пожаровзрывобезопасности химических производств требуется глубокое изучение потенциальных опасностей каждого химико-технологического процесса или составляющих его операций. Этот этап в обеспечении пожаровзрывобезопасности является чрезвычайно важным. По данным ВНИИТБХП основное количество аварий (81 %) на химических предприятиях связано с ведением химико-технологических процессов.

Оценка взрывоопасности химических производств и отдельных операций должна основываться на соответствующих характеристиках пожаровзрывоопасности применяемых химических веществ (смесей). Характеристики могут быть представлены в ГОСТ, ТУ и других документах. При их отсутствии в документах или справочной литературе они могут быть рассчитаны существующими способами или определены экспериментально. Эти характеристики являются исходным материалом для суждения обо всех аспектах проблемы пожаровзрывобезопасности и при их наличии можно решить следующие задачи:

- оценить безопасность технологических процессов в нормальных условиях и при отклонении от них;
- рассмотреть сценарии возникновения и развития аварий и оценить вероятность их возникновения;
- оценить последствия возможных аварий.

Основное – это оценка пожаровзрывоопасности технологических процессов в регламентных условиях, в том числе с учетом допустимых отклонений параметров процессов от ре-

гламентных значений. При этом необходимо знать условия возникновения аварийных ситуаций с тем, чтобы устанавливать ПБЭ, разрабатывать условия безопасной эксплуатации и оценивать «запас надежности» регламентных условий относительно условий возникновения аварий.

Для определения риска при проведении конкретных технологических операций необходимо, придерживаясь консервативного подхода, оценивать вероятность возникновения аварий по различным сценариям с привлечением информации о надежности КИП и предохранительных устройств. Эта работа позволяет выявить «узкие» места и избежать недооценки или переоценки вопросов пожаровзрывоопасности отдельных операций и технологических процессов в целом.

И, наконец, необходимо оценивать возможные последствия аварий – разрушение аппаратов и других физических барьеров, выброс радиоактивных веществ, распространение радиоактивности в окружающую среду. Такая оценка позволит разработать мероприятия по минимизации ущерба в случае возникновения аварий.

Потенциальная опасность технологических процессов РХП в отношении пожара или взрыва определяется следующими факторами:

- образованием горючих газовых смесей в результате реакций разложения, окисления или радиолиза органических жидкостей и водных растворов;
- образованием горючих смесей паров жидкостей с воздухом или другими газообразными окислителями;
- использованием конденсированных смесей органических веществ (восстановителей) с окислителями, способных к взаимодействию, сопровождающемуся тепло- и газовой выделением.

В общем виде к потенциально пожаровзрывоопасным следует отнести технологические операции РХП, при проведении которых используются или образуются:

- горючие газы: H_2 , аммиак (NH_3), оксид углерода (CO), метан (CH_4);

- горючие жидкости (экстрагенты, углеводородные разбавители, растворы гидразин-гидрата, другие органические жидкости);
- смеси органических веществ и/или восстановителей (экстрагенты, углеводородные разбавители, сорбенты, гидразин, карбоновые кислоты, карбамид, формальдегид и др.) с HNO_3 и/или нитратами.

В соответствии с причинами, обуславливающими потенциальную опасность РХП, необходим комплексный подход к оценке безопасности в зависимости от специфики химических процессов, происходящих в веществах или смесях. На рис. 1 показаны основные составляющие проблемы пожаровзрывобезопасности и перечислены объекты анализа и исследований, необходимых при решении вопроса пожаровзрывобезопасности технологических операций на производстве. Как видно, объектами исследований являются системы, существенно различающиеся по агрегатному состоянию, сути химических процессов взаимодействия компонентов, степени изученности, последствиям реализации потенциальной опасности.

Каждый технологический процесс или операция должны быть проанализированы по направлениям, представленным на рис. 1, и выявлены потенциально опасные участки, на которых возможно образование горючих газовых или паровоздушных смесей и/или смесей восстановителей с окислителями. Далее расчетным путем или экспериментально определяются пожаровзрывоопасные характеристики веществ или смесей, используемых на данном участке, и на их основе проводится оценка различных аспектов проблемы пожаровзрывобезопасности потенциально опасных процессов или операций.

Мы полагаем, что при работе над проблемой пожаровзрывобезопасности технологических процессов РХП (как, впрочем, и для всех химико-технологических процессов) целесообразна следующая последовательность действий:

- анализ всех стадий технологического процесса на предмет пожаровзрывоопасности и выявление потенциально опасных веществ и смесей;



Рис. 1. Основные составляющие проблемы пожаровзрывобезопасности технологических процессов РХП

- определение расчетным или экспериментальным путем пожаровзрывоопасных характеристик обнаруженных потенциально опасных веществ и смесей;
- выявление условий реализации потенциальной опасности (воспламенение газопаровоздушных смесей, тепловой взрыв) веществ и смесей;
- установление ПБЭ и разработка мероприятий по обеспечению условий безопасной эксплуатации применительно к технологическому процессу;
- корректировка мероприятий по обеспечению условий безопасной эксплуатации на основании результатов промышленной «обкатки» технологического процесса;
- оценка вероятности возникновения аварий и их последствий.

Для оформления разрешения на внедрение того или иного технологического процесса в производство эксплуатирующая организация должна представлять в орган регулирования безопасности (надзора) материалы по всем аспектам проблемы пожаровзрывобезопасности. Некоторые работы по получению этих материалов могут быть выполнены силами эксплуатирующих организаций, другие – с привлечением сторонних организаций.

Вопросы пожаровзрывобезопасности технологических процессов должны разрабатываться проектными организациями на основе информации о пожаровзрывоопасных свойствах химических веществ и смесей, используемых в процессах. Однако в большинстве случаев на стадии проектирования нет исчерпывающей информации относительно всех аспектов пожаровзрывобезопасности, соответственно, не учитываются некоторые негативные моменты и ряд вопросов приходится решать применительно к уже действующим технологическим процессам. На практике для действующих технологических процессов при изменении регламентных условий их проведения или при использовании новых реагентов по техническим заданиям эксплуатирующей организации проводится экспертиза, выдаются

заключение о пожаровзрывобезопасности и рекомендации по безопасному проведению этих процессов. При этом качество экспертизы не в последнюю очередь будет определяться полнотой и надежностью информации о технологическом процессе, представленной эксплуатирующей организацией, и, соответственно, документация, связанная с вопросами пожаровзрывобезопасности технологических процессов РХП, – одна из важных составляющих проблемы обеспечения их безаварийной работы. Имеющиеся в настоящее время НД по вопросам пожаровзрывобезопасности [15–18] содержат лишь общие положения, нет единых требований к структуре и содержанию документации относительно конкретных технологических процессов как для эксплуатирующих организаций, так и для проектных организаций и экспертов. Работа в этом направлении актуальна и необходима.

В ГОСТ 12.1.044-84 [19] приведены номенклатура и условия применимости показателей пожаровзрывоопасности для газов, жидкостей, твердых веществ и пылей. При этом указывается, что количество показателей, необходимых и достаточных для характеристики пожаровзрывоопасности веществ и материалов в условиях их производства, переработки, транспортировки и хранения определяет разработчик системы обеспечения пожаровзрывобезопасности объекта. Исходя из опыта работы, мы полагаем, что для оценки безопасных условий эксплуатации и вероятности возникновения аварий на объектах РХП необходимыми и достаточными являются:

- для газовых смесей – величина φ_H ;
- для горючих жидкостей – величина $T_{всп}$ или величина T_H ;
- для смесей восстановителей с окислителями – величина W_{max} и $T_{ст}$.

Последствия аварий для газопаровоздушных смесей можно оценивать величиной максимального давления взрыва и скоростью нарастания давления при взрыве, для конденсированных смесей восстановителей с окислителями – величиной

давления с использованием $V_{уд}$ и/или величиной тротилового эквивалента.

В данной монографии представлены пожаровзрывоопасные характеристики большинства химических веществ и смесей, которые используются в технологических процессах РХП или могут образовываться при их проведении. Эти характеристики могут служить основой для экспертной оценки пожаровзрывобезопасности технологических процессов в целом и технологических операций в отдельности. Они должны учитываться при разработке технологических регламентов, определяющих безопасную эксплуатацию установок в РХП и содержащих ПБЭ и условия безопасной эксплуатации.

2. Воспламеняемость горючих газовых смесей

Горючие газы, представляющие опасность при проведении технологических операций получения и переработки ядерного топлива, – это H_2 , NH_3 , CO и CH_4 .

Как реагент H_2 применяется в операциях по восстановлению двуокиси урана или диураната аммония, по восстановлению урана. В присутствии радионуклидов H_2 выделяется за счет радиолиза органических и водных растворов в операциях экстракции и сорбции из азотнокислых растворов, при хранении облученных экстрагентов и водно-хвостовых растворов, при перевозке отработанных твэлов. H_2 выделяется также при растворении оболочек твэлов, переработке отходов металлургического производства, электрохимическом восстановлении металлов.

Газовые смеси, содержащие NH_3 , образуются при использовании аммиачной воды, растворении алюминиевых оболочек твэлов, разложении солей аммония при высоких температурах.

CO – один из газообразных продуктов окисления экстрагентов HNO_3 [10, 20], он образуется также при проведении высокотемпературных операций остекловывания отходов в присутствии восстановителей, сжигании отработанных экстрагентов и обтирочного материала.

CH_4 – один из продуктов глубокого термолиза и радиолитического экстрагента [21], а также неполного окисления восстановителей в процессах окисления.

В ряде работ [10, 22, 23] указывается, что при высоких (выше $100\text{ }^\circ\text{C}$) температурах в газовую фазу может выделяться продукт пиролиза ТБФ бутен-1 и пары бутанола, бутил-нитрата и масляной кислоты ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$).

Из известных 8-ми аварий, связанных с воспламенением газовых смесей, 5 вызвано недостаточным разбавлением H_2 при проведении операций растворения облученных блоков урана и сжигании стружки плутония, 3 – неполным сгоранием горючих компонентов отходов и превышением содержания CO выше φ_n . Повышенная пожаровзрывоопасность горючих газовых смесей обусловлена относительной легкостью инициирования их воспламенения. Инициаторами могут быть открытое пламя, искра от контрольно-измерительных приборов или разряда статического электричества, нагретые предметы, то есть источники поджигания, вполне реальные в производственных условиях.

В небольших объемах (литры, десятки литров) газоздушные смеси сгорают с развитием давления до $8\text{--}10\text{ кгс/см}^2$; в больших объемах, в зависимости от условий и состава смесей, горение может переходить в детонацию со скоростями распространения до 2 км/сек и развитием давления до $15\text{--}20\text{ кгс/см}^2$. Самый тяжелый случай – объемный взрыв с большим разрушающим эффектом и обширными зонами поражения.

Для газовых смесей вся современная техника обеспечения пожаровзрывобезопасности основывается на трех принципах:

- полное исключению образования горючих смесей (наиболее рациональное решение вопроса);
- предотвращение возникновения импульсов, инициирующих воспламенение, то есть максимально возможное исключению источников поджигания явно горючих смесей;
- создание и использование огнепреградителей.

Поскольку в РХП возможность воспламенения или взрыва должна быть исключена, принимая во внимание его специ-

фику, все мероприятия по пожаровзрывобезопасности должны сводиться к полному исключению образования горючих смесей, то есть необходимо использовать первый принцип предотвращения горения или взрыва. Это означает, что газовые и газоздушные смеси по своему составу должны находиться вне области воспламенения.

Области воспламенения газовых смесей в смеси с газообразным окислителем ограничены $\varphi_{\text{н}}$ и $\varphi_{\text{в}}$ и содержанием флегматизатора на «мысе» области воспламенения $\varphi_{\text{фл}}$. Типичная конфигурация области воспламенения газовых смесей представлена на рис. 2. $\varphi_{\text{н}}$ ($\varphi_{\text{в}}$) – минимальное (максимальное) содержание горючего газа в смеси его с окислительной средой, при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания. Значения $\varphi_{\text{н}}$ и $\varphi_{\text{в}}$ используются при определении категории производств по пожароопасности, при расчете взрывобезопасных концентраций газов внутри технологического оборудования и трубопроводов, при расчете предельно допустимых взрывобезопасных концентраций газов и паров в воздухе рабочей зоны, при проектировании вентиляционных систем. В справочной литературе величины концентрационных пределов распространения пламени приведены для температуры 20–25 °С. С увеличением температуры пределы воспламенения и области воспламенения расширяются, в частности, $\varphi_{\text{в}}$ снижается, а $\varphi_{\text{н}}$ повышается.

Влияние температуры на величины пределов воспламенения можно оценить по следующим формулам [24]:

$$\varphi_{\text{н},T_2} = \varphi_{\text{н},T_1} \left(1 - \frac{T_2 - T_1}{1550 - T_1} \right), \quad \varphi_{\text{в},T_2} = \varphi_{\text{в},T_1} \left(1 + \frac{T_2 - T_1}{1100 - T_1} \right), \quad (1)$$

где

T_1, T_2 – температуры в градусах Кельвина;

$\varphi_{\text{н},T_2}$ – нижний концентрационный предел распространения пламени горючего газа при температуре T_2 , %об;

$\varphi_{\text{н},T_1}$ – нижний концентрационный предел распространения пламени горючего газа при температуре T_1 , %об;

$\varphi_{в, T_1}$ – верхний концентрационный предел распространения пламени горючего газа при температуре T_1 , %об;

$\varphi_{в, T_2}$ – верхний концентрационный предел распространения пламени горючего газа при температуре T_2 , %об.

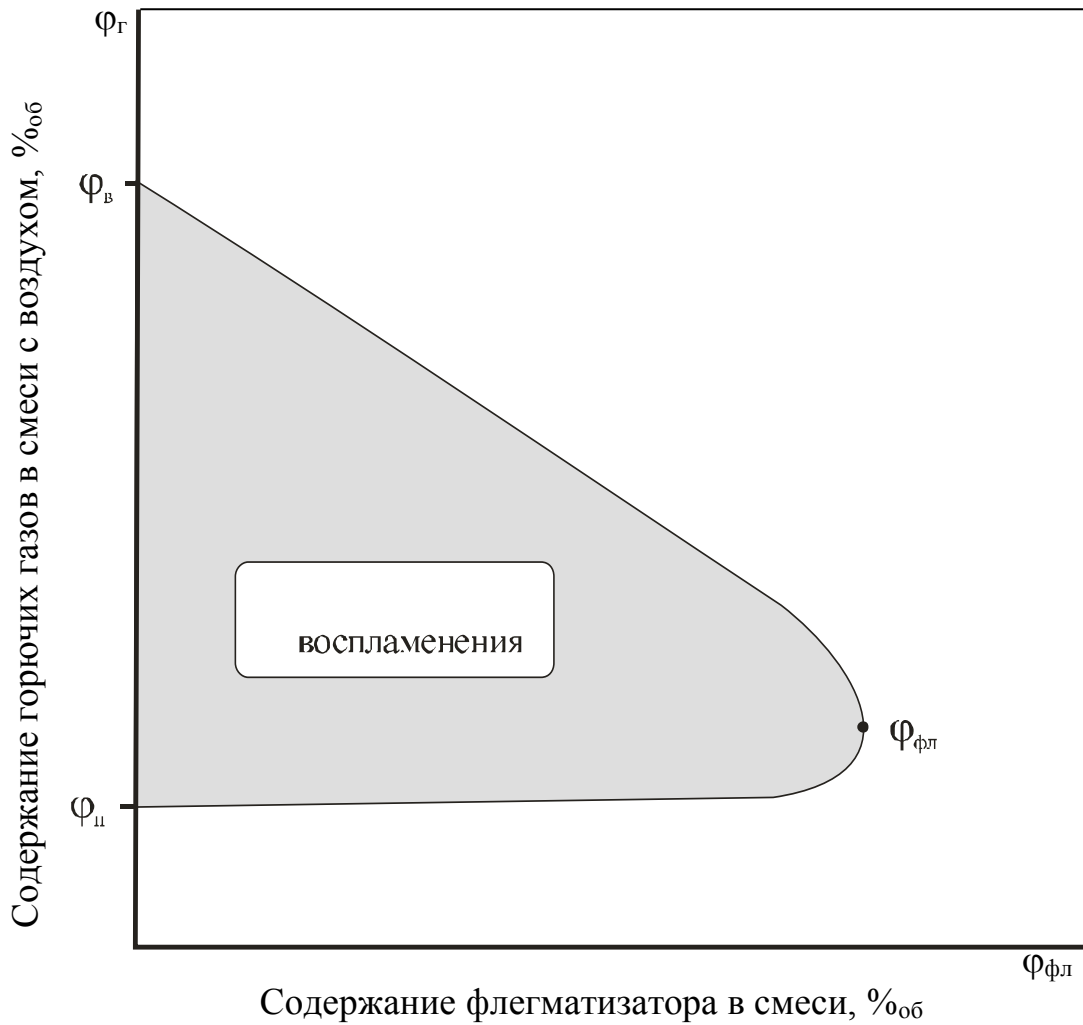


Рис. 2. Область воспламенения смесей горючих газов с воздухом, разбавленным флегматизатором (инертным газом)

При наличии в газовой смеси нескольких горючих газов величина $\varphi_{н}$ может быть рассчитана по формуле Ле-Шателье:

$$\varphi_{н,см} = \frac{\sum_{i=1}^k \varphi_{k_i}}{\sum_{i=1}^k \frac{\varphi_{k_i}}{\varphi_{н_i}}}, \quad (2)$$

где

φ_{k_i} – содержание i -го горючего в смеси горючих газов, % об;

$\varphi_{н_i}$ – нижний концентрационный предел распространения пламени i -го горючего газа, % об.

При расчете безопасных составов газовых смесей применяется $\varphi_{фл}$ – наименьшая концентрация флегматизатора в смеси с горючим и окислителем, при которой смесь становится неспособной к распространению пламени при любом содержании горючего и окислителя. Влияние температуры оценивается по формуле [24]:

$$\varphi_{фл, T_2} = \varphi_{фл, T_1} \left(1 + \frac{T_2 - T_1}{1400 - T_1} \right), \quad (3)$$

где

$\varphi_{фл, T_2}$ – минимальная флегматизирующая концентрация инертного компонента в смеси горючих газов при температуре T_2 , % об;

$\varphi_{фл, T_1}$ – минимальная флегматизирующая концентрация инертного компонента в смеси горючих газов при температуре T_1 , % об.

Величина $\varphi_{фл}$ для различных инертных разбавителей неодинакова и определяется их теплоемкостью: чем больше теплоемкость, тем больше флегматизирующий эффект инертного разбавителя и меньше величина $\varphi_{фл}$. По флегматизирующей способности инертные газы располагаются в следующей последовательности:



В совокупности приведенные выше показатели позволяют решать практические задачи по оценке воспламеняемости газовых смесей и разбавлению горючих смесей воздухом или инертными газами до безопасного состояния.

Достижение негорючести газовых смесей может быть осуществлено или повышением содержания горючих газов выше φ_v , или снижением содержания горючих газов ниже φ_n , или увеличением содержания инертного компонента выше $\varphi_{фл}$.

Из всех способов обеспечения негорючести газовых смесей самый простой и надежный – снижение содержания горючих газов в смеси до величины ниже φ_n . В этом случае при любых ситуациях (разгерметизации аппарата или случайных выбросах в атмосферу) газовые смеси не опасны.

Согласно ГОСТ 12.1.044-89 [25], условием пожаровзрывобезопасности для газовых смесей является неравенство $\varphi_{н,без} \leq 0,9(\varphi_n - 0,7R)$. Для водородно-воздушных смесей величина $\varphi_{н,без}$ будет составлять 3,4 %_{об} по содержанию водорода. Учитывая специфику РХП, мы полагаем, что ПБЭ должен быть значительно ниже величины φ_n и должен составлять не больше 50 % от нее.

В технологии РХП лишь в нескольких операциях горючий газ, H_2 , используется как реагент в качестве восстановителя соединений урана. Безопасность этих операций обеспечивается в соответствии с известными требованиями при работе с горючими газами. В основном, горючие газы образуются при проведении технологических операций и/или за счет радиолиза органических компонентов технологических смесей и водных растворов. При этом наряду с горючими газами выделяются газообразные окислители (кислород (O_2), оксиды азота) и инертные газы (азот (N_2), диоксид углерода (CO_2), пары воды), и чтобы оценить способность к воспламенению выделяющейся газовой смеси прежде всего необходимо определить ее качественный и количественный состав, особенно содержание горючих газов.

Если в газовой смеси, выделяющейся при проведении технологического процесса, содержание горючих газов окажется выше ПБЭ, необходимо проводить разбавление смеси воздухом или инертным газом. Количество разбавителя, необходимое для снижения содержания горючих газов до величины ПБЭ, оценивается по простому соотношению:

$$V_{\text{разб}} \text{ (на один объем газовой смеси)} = \frac{\varphi_{\text{г}} - \text{ПБЭ}}{\text{ПБЭ}}, \quad (4)$$

где $\varphi_{\text{г}}$ – концентрация горючего газа (или смеси горючих газов) в данной смеси.

При нестационарном выделении горючих газов разбавление должно осуществляться в соответствии с выделяющимися объемами горючих газов.

В производственных условиях могут иметь место различные варианты образования горючих газовых смесей:

- если в аппарате находится только горючий газ, то важнейшее условие пожаровзрывобезопасности – надежная герметизация аппарата, т.к. при подсосе воздуха в аппарат или выходе газа из аппарата в атмосферу надежно обеспечить невоспламеняемость газоздушных смесей практически невозможно;
- в свободный объем аппарата выделяется горючий газ или газовая смесь, способная к воспламенению. Перед началом технологического процесса аппарат должен быть заполнен инертным газом, и в дальнейшем невоспламеняемость газовой фазы обеспечивается разбавлением воздухом или инертным газом до ПБЭ, причем подача газа-разбавителя должна быть синхронизирована с выделением горючих газов или соответствовать максимальному их выделению;
- если горючий газ выделяется с невысокой скоростью (например, при радиоллизе) можно, исходя из скорости его выделения и величины свободного объема аппарата, оценить время достижения им ПБЭ и установить количество газа-разбавителя и периодичность его подачи.

Помимо аппаратов локальные объемы горючих газовых смесей могут образовываться и в вентиляционных системах при поступлении в них газов из различного оборудования. Это может произойти при отсутствии должного разбавления горючих газов или горючих газовых смесей непосредственно в аппаратах и смешении их с воздухом в вентиляционной системе.

Особо следует сказать об опасности смешивания газов, содержащих NH_3 и оксиды азота, – такие случаи на производстве имели место. Во-первых, и это установлено нами экспериментально, NH_3 с оксидами азота при взаимодействии в газовой фазе образует очень мелкодисперсные частицы нитрита или нитрата аммония, которые в объеме создают «туман» и при инициировании искрой вместо спокойного сгорания детонируют со значительным разрушающим эффектом. Во-вторых, при осаждении на стенках воздухопроводов, особенно при наличии небольших количеств органических веществ, нитрат и нитрит аммония даже в относительно тонких слоях способны при термических нагрузках к интенсивному разложению вплоть до взрыва (например, при ремонтных работах с применением сварки и резки). Примером аварии такого рода может служить взрыв в скруббере на предприятии по изготовлению уранового топлива в Ханау в 1990 г. Нитрозные газы и NH_3 из двух аппаратов поступали в скруббер с образованием водного раствора нитрата аммония; при его случайной кристаллизации (вероятно, он содержал фториды, нитриты и органические соединения) и произошел взрыв, разрушивший скруббер [6]. Таким образом, поступление из аппаратов в один воздухопровод NH_3 и оксидов азота должно быть исключено или должны проводиться регулярные и частые пропарки воздухопроводов с целью удаления нитрата (нитрита) аммония.

Условия воспламенения газоздушных смесей очевидны – нахождение горючей по своему составу газовой смеси внутри области воспламенения и наличие одновременно инициатора с энергией, превышающей минимальную энергию поджигания. В производственных условиях в качестве поджигающего импульса могут быть искры от разряда статического электричества, искрящие приборы, нагретые предметы, т.е. импульсы с различной и непрогнозируемой интенсивностью. Поэтому, исходя из консервативного подхода, следует полагать, что при образовании горючих газовых смесей всегда найдется достаточный по интенсивности импульс для воспламенения, и вероятность воспламенения газовых смесей следует оценивать

как вероятность образования смесей с содержанием горючего компонента (компонентов) выше величины φ_n .

В табл. 1 приведены величины концентрационных пределов распространения пламени и минимальных флегматизирующих содержаний N_2 для смесей горючих газов с различными окислительными средами [24–27].

Таблица 1

Концентрационные пределы распространения пламени и минимальные флегматизирующие содержания N_2 для смесей горючих газов с различными окислительными средами

Горючий газ	Окислительная среда	Содержание горючего газа, % _{об}		Флегматизирующее содержание N_2 в смеси, % _{об}
		нижний предел	верхний предел	
H ₂	O ₂	4	96	82
NH ₃		13,5	79	–
CH ₄		5,1	61	37
CO		–	–	–
H ₂	Воздух	4	74	62
NH ₃		15	28	–
CH ₄		5,2	14,1	–
CO		12,5	74	–
H ₂	N ₂ O	5	86	75
NH ₃		17	60	–
CH ₄		3,9	40	75–78
CO		4,5	90	–
H ₂	NO	11,4	60	10
NH ₃		15	66	52–54
CH ₄		9,6	21,7	51–62
H ₂	NO ₂	24	87,6	60
CO		41,5	76,3	25

Наиболее опасными следует считать смеси с H_2 , имеющие помимо небольшой величины φ_n чрезвычайно малую энергию зажигания (0,02 мДж). Достаточно отметить, что для смесей с CH_4 минимальная энергия зажигания составляет 0,28 мДж, а для смесей с NH_3 – 680 мДж.

В производственных условиях вероятность воспламенения водородсодержащих смесей при концентрации H_2 выше предельной весьма велика, несколько меньше она для смесей с CH_4 и CO ; аммиачновоздушные смеси чрезвычайно трудно воспламеняются, но с оксидом азота NO (может быть и с другими оксидами азота) реагируют с образованием легко детонирующих аэрозолей.

На производстве проблема с образованием горючих смесей радиолитического H_2 с воздухом решается достаточно успешно. Скорость выделения радиолитического H_2 невелика, имеются надежные способы ее расчета, отработаны способы анализа газовых смесей на содержание H_2 , так что обеспечение невоспламеняемости водородовоздушных смесей не представляет трудностей.

Более сложной является проблема обеспечения невоспламеняемости при обильном и неравномерном выделении H_2 (например, при растворении оболочек твэлов). В этих случаях должна быть предварительно изучена динамика выделения H_2 в зависимости от параметров технологического процесса, и на основании этой информации следует определять количество воздуха (инертного газа), подаваемого для поддержания безопасной концентрации H_2 .

3. Воспламеняемость паровоздушных смесей

Хотя сведения о воспламенении паровоздушных смесей над зеркалом горючих жидкостей отсутствуют, потенциальная опасность их такая же, как и газовых смесей, равно как и эффект от сгорания. По воспламеняемости, то есть по отношению к воздействию различных источников зажигания, горючие жидкости подразделяются на ЛВЖ и собственно горючие жидкости. К ЛВЖ, в соответствии с международной классифика-

цией, относятся горючие жидкости с $T_{всп}$, не превышающей 61 °С в закрытом или 66 °С в открытом тигле.

В технологических процессах РХП в подавляющем большинстве случаев ЛВЖ не используются. Однако в процессах химического превращения и, особенно при радиолизе, возможно образование в жидкой фазе различных ЛВЖ, например, бутанола, этанола, легких предельных углеводородов и т.п.

Для оценки пожарной опасности веществ и материалов в ГОСТ 12.1.044-89 [25] приведен ряд их показателей. Для оценки пожарной опасности горючих жидкостей, используемых в реальных технологических процессах, из всего перечня рекомендуемых показателей необходимыми и достаточными являются данные по величине $T_{всп}$ или φ_n .

$T_{всп}$ – самая низкая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары и газы, способные вспыхивать в воздухе от постоянного источника зажигания. Значения $T_{всп}$ применяются при классификации производств, помещений и технологических установок в соответствии с требованиями СНиП, при классификации жидкостей по степени пожароопасности.

T_n – температура вещества, при которой его насыщенные пары образуют в воздухе концентрации, равные φ_n . Значения T_n используются при расчетах взрывобезопасных режимов работы технологического оборудования.

Для индивидуальных горючих жидкостей величины T_n и $T_{всп}$ практически одинаковы, но для технических продуктов или смесей горючих жидкостей величины T_n всегда ниже, чем величины $T_{всп}$; это объясняется большей герметичностью прибора для экспериментального определения T_n . Поэтому при оценке пожароопасности предпочтительнее ориентироваться на величину T_n как наименьшую температуру, при которой возможно воспламенение паровоздушных смесей над зеркалом горючих жидкостей.

Экспериментально $T_{всп}$ и T_n определяются в стандартных приборах и по стандартным методикам [25], но определение этих характеристик достаточно трудоемко и требует такого ко-

личества материала, которое не всегда имеется, особенно на стадии лабораторных разработок. Некоторые горючие жидкости, например, высокотоксичные или содержащие радиоактивные продукты, экспериментально исследовать или технически сложно, или невозможно. Немаловажным является и тот факт, что, несмотря на кажущуюся простоту экспериментального определения этих показателей, получаемые в разных лабораториях данные для одних и тех же веществ могут существенно отличаться [26]. В связи с этим, разработке способов расчета пожароопасных характеристик всегда уделялось большое внимание, и к настоящему времени имеется ряд способов, позволяющих проводить их расчетную оценку. Для расчета величин $T_{всп}$ и $T_{н}$ индивидуальных горючих жидкостей и смесей горючих жидкостей с достаточной для практики точностью можно использовать способы, изложенные в [3, 27–32]. Для расчета $T_{всп}$ и $T_{н}$ растворов ТБФ в различных парафиновых разбавителях и их комбинациях можно рекомендовать эмпирическую зависимость, найденную нами в процессе работы над экспериментальным определением пожароопасных характеристик экстракционных смесей:

$$T_{всп,н} = 98,65 \left(\frac{\sum_{i=1}^k C_i \frac{C_i^{-3,18} x_i}{\sum_{i=1}^k C_i^{-3,18} x_i}} \right)^{0,505}, \quad (5)$$

где

C_i – число атомов углерода в молекуле i -го компонента;

x_i – мольная доля i -го компонента в жидкой фазе;

k – число компонентов.

По этой зависимости можно достаточно точно рассчитать $T_{всп}$ и $T_{н}$ для растворов фосфорорганических экстрагентов в предельных углеводородах. Она может быть использована при необходимости оценки пожароопасных характеристик смесей (комбинаций) различных парафиновых разбавителей (смесей технических продуктов), если известны их $T_{всп}$ или $T_{н}$. В последнем случае определяются условные величины $C_{усл}$ технических продуктов: $C_{усл} = 1,126 \cdot 10^{-4} T_{н}^{1,98}$; для расчета мольных

долей технических продуктов условные молекулярные массы рассчитываются: $M_M = 14C_{\text{усл}} + 2$. Далее расчет проводится как для смесей индивидуальных жидкостей.

Расчеты при наличии качественного и количественного состава горючих жидкостей и смесей могут существенно уменьшить объем экспериментальных работ и предотвратить появление случайных грубых ошибок при экспериментальном определении.

Горючие жидкости, применяемые в технологических процессах РХП, в основном, представляют собой фосфорорганические экстрагенты или их растворы в легких (углеводородных) или тяжелых (ГХБД) разбавителях; только в некоторых вспомогательных операциях используются водные растворы горючих жидкостей – гидразина, этанола, уксусной (CH_3COOH) и муравьиной (HCOOH) кислот, формальдегида.

Для некоторых экстрагентов и разбавителей имеются ТУ, в которых помимо других показателей приводятся и пожароопасные характеристики, однако, для значительного количества применяемых и практически для всех разрабатываемых экстрагентов и разбавителей эти характеристики отсутствуют.

В табл. 2 приведены данные о величинах $T_{\text{всп}}$ и $T_{\text{н}}$ ряда горючих жидкостей, применяемых в технологии РХП или разработанных для нее. Эти данные определены экспериментально на стандартных приборах и по стандартным методикам, рекомендуемым ГОСТ [19]. Образцы для испытаний предоставлялись непосредственно отраслевыми НИИ или промышленными предприятиями.

Как следует из данных табл. 2, все экстракционные смеси как на основе фосфорорганических экстрагентов, так и на основе растворов аминов в спиртах $\text{C}_7 - \text{C}_9$, относятся к категории горючих жидкостей.

Что касается остальных горючих жидкостей, используемых в технологических операциях РХП, их пожароопасные характеристики можно найти в справочной литературе.

При проведении технологических операций горючие жидкости сложного состава подвергаются воздействию повы-

шенных температур, перемешиванию (механически или воздухом), контактируют с окислителями и подвергаются радиолизу. В результате этого количественный и качественный состав горючих жидкостей претерпевает определенные изменения, что не может не сказаться на их пожароопасности.

Таблица 2

Температура вспышки $T_{всп}$ и нижний температурный предел распространения пламени горючих жидкостей T_n

Горючая жидкость	$T_{всп}, ^\circ\text{C}$	$T_n, ^\circ\text{C}$
ТБФ	144	140
Триизобутилфосфат (ТИБФ)		130
70% Ди-2ЭГФК		80–82
Диоктилметилфосфонат (ДОМФ)	119 – 122	124
Триалкиламин (ТАА С ₇ – С ₉)	160 – 163	136
Фосфиноксид разнорадикальный (ФОР)		126
Триоктилфосфиноксид (ТОФО-2)	До 120 °С – нет	
Диалкилфосфат технический (ДАФ)		88
Синтин технический	65 – 67	58 – 62
Парафин (РЭД-1)		92 – 95
Спирт С ₇ – С ₉	74	62
Трихлорбензол (ТХБ)	100 – 103	90
ГХБД		До 140 °С – нет
Рабочая жидкость РЖ-3	78–80	77–82
30%-ный раствор ТБФ в РЭД-1		94
25%-ный раствор ТБФ в синтине		74
30%-ный раствор ТБФ в ГХБД	До 120 °С – нет	До 140 °С – нет
30%-ный раствор ТБФ в РЖ-3		82

Зависимость пожароопасных характеристик от состава экстрагента

Для растворов экстрагентов в легких разбавителях $T_{всп}$ и φ_n определяются соответствующими характеристиками разбавителя и близки к характеристикам самого разбавителя. Для 25–30 %-ных растворов ТБФ в углеводородных разбавителях величины $T_{всп}$ и T_n практически не отличаются от $T_{всп}$ и T_n чистых разбавителей.

Очень сильное влияние, даже в небольших количествах, на пожароопасность экстрагентов оказывают легколетучие (легкокипящие) примеси. Так, например, продукт гидролиза ТБФ, бутиловый спирт, в количестве 2–3 % снижает величину T_n 30 %-ного раствора ТБФ в разбавителе РЭД-1 на 15–17 °С. Естественно, добавление к горючим жидкостям негорючих (флегматизаторов) существенно снижает их пожарную опасность, и чем ниже $T_{кип}$ флегматизатора, тем он эффективней. Применение тяжелых разбавителей экстрагентов (тетрахлоруглерода, ГХБД и других галоидуглеводородов) делает экстрагенты негорючими.

Влияние водной фазы на пожароопасные характеристики экстрагента

Известно, что пары воды являются весьма слабым флегматизатором паровоздушных смесей. Например, водные растворы этанола способны воспламеняться при содержании воды в растворе до 97 %_{масс}. Эксперименты с двухфазными системами «декан ($T_n = 47$ °С) + водные растворы HNO_3 концентрации 3–12 моль/л» и «парафин ($T_n = 97$ °С) + водные растворы HNO_3 концентрации 3–12 моль/л» показали, что в статических условиях T_n органической фазы повышается на 3–5 °С, и это практически не зависит от концентрации кислоты в водной фазе. При интенсивном перемешивании (но не до состояния эмульсии) двухфазных систем T_n органической фазы с деканом повышается на 6–8 °С, в то время как в системе с н-парафином воспламенения паровоздушной фазы не происходит.

В статических условиях воспламеняемость паровоздушной фазы сохраняется и величина T_n слабо возрастает до тех пор, пока на поверхности водной фазы имеется сплошной слой органики. Когда на поверхности водной фазы органика находится в виде тонкой пленки или отдельных крупных капель, воспламенение паровоздушной фазы становится нерегулярным (до 40–50 % отказов), величины T_n становятся непостоянными и меняются в широких пределах (например, для смеси с деканом – от 49 до 65 °С). Если органическая фаза распределена на поверхности водной фазы в виде мелких капель, воспламенение паровоздушной фазы не происходит.

В целом, можно сделать вывод, что присутствие водной фазы в экстракционных системах, как частично растворенной в экстрагентах, так и в виде отдельной фазы, вследствие невысокого флегматизирующего действия паров воды незначительно понижает пожарную опасность экстракционных систем. Флегматизирующее действие паров воды сказывается лишь при перемешивании фаз или при следовых количествах органической фазы в виде тонких пленок или капель, но уже при наличии сплошного тонкого слоя горючей жидкости над водными растворами паровоздушные смеси становятся способными к воспламенению. На последнее обстоятельство необходимо обращать внимание при оценке пожарной опасности экстракционных систем после операции отделения органической фазы от водной. При недостаточно четком разделении водная фаза, находящаяся даже в тонком слое, может быть способна к образованию горючих паровоздушных смесей при ее нагревании (например, при упаривании).

Влияние перемешивания на пожароопасные характеристики экстрагента

При перемешивании смесей горючих жидкостей происходит частичное удаление наиболее легких фракций, так что в целом пожарная опасность их должна несколько снизиться. Этот эффект зависит от летучести компонентов и их количества. Эксперименты с различными углеводородными разбави-

телями ТБФ показали, что в растворах с более высоким содержанием легкокипящих фракций (типа керосинов) механическое перемешивание повышает величину T_n на 10–15 °С. Для растворов ТБФ в н-парафинах эта операция на величину T_n не оказала никакого влияния. Такое же действие на пожароопасные характеристики горючих жидкостей оказывает и перемешивание воздухом.

Влияние радиолитического разложения на пожароопасные характеристики экстрагента

При облучении вследствие радиолитической деструкции компонентов экстракционных смесей происходит образование более летучих продуктов [21], что должно приводить к снижению пожароопасных характеристик смесей в целом. Это предположение было подтверждено экспериментально. На рис. 3 показано изменение величины T_n для 30 %-ного раствора ТБФ в парафиновом разбавителе, облученного на гамма-источнике в присутствии 3 моль/л HNO_3 , с поглощенными дозами от 50 до 1000 Вт·ч/л [33].

На рис. 3 видно, что в области доз 0–200 Вт·ч/л происходит достаточно резкое снижение T_n (почти на 10 °С), при дозах от 200 до 1000 Вт·ч/л снижение T_n происходит в меньшей степени. Можно предположить, что при радиолитическом разложении экстрагента в присутствии HNO_3 одновременно происходит несколько конкурирующих процессов: деструкция экстрагента и разбавителя, с одной стороны, и образование менее летучих нитратов и нитросоединений, а также полимерных соединений, с другой стороны. Как следует из экспериментальных данных, при дозах облучения 50–250 Вт·ч/л первый процесс явно превалирует. Облучение свежего экстрагента (не контактировавшего с HNO_3) намного больше снижает величину T_n . Так, 30 %-ный раствор ТБФ в парафине, контактировавший с 3 моль/л HNO_3 , после облучения дозой 100 Вт·ч/л имеет величину T_n 95–96 °С, а без контакта с кислотой – 59–61 °С, т.е. попадает в разряд ЛВЖ. Этот факт может быть объяснен взаимодействием HNO_3

и продуктов радиолитиза экстрагента с образованием нитратов и/или нитросоединений, веществ с более высокой $T_{кип}$.

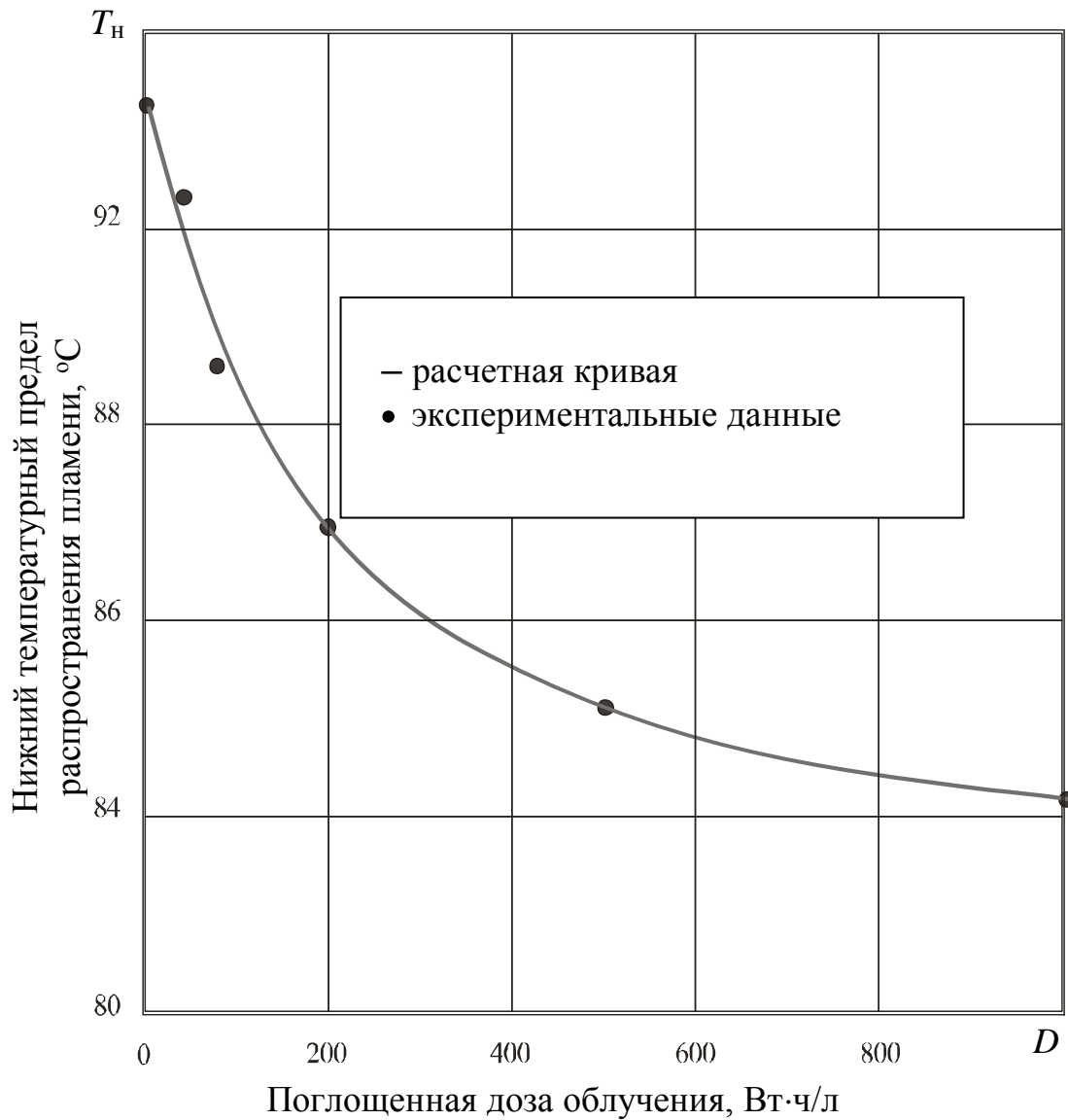


Рис. 3. Зависимость T_n от величины поглощенной дозы облучения D для 30%-ного раствора ТБФ в разбавителе РЭД-1

Важно отметить, что значительная часть продуктов радиолитиза экстрагентов водорастворима и периодическая регенерация экстрагентов, например, содовая промывка, способствует повышению величины T_n практически до величины T_n свежего экстрагента.

Облучение горючих жидкостей неизбежно приводит к снижению величин их пожароопасных характеристик и в некоторых случаях может перевести жидкость из разряда горючих в разряд ЛВЖ. При оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов, связанных с переработкой радиоактивных материалов, следует в обязательном порядке учитывать влияние радиолиза.

Установлено также, что некоторые нитраты, например, нитрат циркония, существенно снижают величину T_n ТБФ из-за появления при нагревании с HNO_3 продуктов гидролиза ТБФ и взаимодействия его с окислителями [34].

Обобщая вышеизложенное относительно влияния технологических факторов на пожарную опасность экстрагентов, можно сделать следующие выводы:

- в экстрагентах пожароопасные характеристики определяются наиболее летучим компонентом (в основном, разбавителем), поэтому все факторы, способствующие образованию в смесях легколетучих продуктов, приводят к повышению пожарной опасности экстрагентов, и наоборот;
- наличие воды (в том числе и водных растворов HNO_3), растворенной или в виде отдельной фазы, слабо влияет на пожарную опасность экстрагентов, за исключением случаев, когда они присутствуют в двухфазных системах в виде тонких пленок или отдельных капель;
- радиолиз экстрагентов может привести к повышению пожарной опасности за счет образования легколетучих продуктов; этот эффект уменьшается, если радиолиз происходит в присутствии HNO_3 ;
- содовые промывки облученных экстрагентов повышают пожароопасные характеристики до уровня свежих экстрагентов.

Основные требования пожаровзрывобезопасности при работе с горючими жидкостями

Пожаровзрывобезопасность технологических процессов при наличии горючих жидкостей, исходя из первого принципа предотвращения воспламеняемости, можно обеспечить тремя путями:

- выбором соответствующего температурного режима работы;
- разбавлением паровоздушной фазы инертными газами;
- введением флегматизаторов в горючие жидкости.

Проще и надежней устанавливать температуры технологических процессов ниже тех температур, при которых образуются горючие паровоздушные смеси. Для этого необходимы лишь данные по величинам $T_{всп}$ или φ_n . Если известен качественный и количественный состав горючих жидкостей, эти характеристики могут быть с приемлемой для практики точностью рассчитаны имеющимися способами. Наиболее предпочтительна экспериментальная оценка этих характеристик на образцах, максимально имитирующих составы реальных производственных систем.

Согласно ГОСТ 12.1.044-89, безопасной считается температура на $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже $T_{всп}$ в закрытом тигле. Исходя из этого условия, рабочие температуры экстракционных процессов при величинах $T_{всп}$ экстрагентов от 85 до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ не должны превышать $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$, что ниже максимальных температур проведения некоторых операций экстракционного передела. Поскольку в технологии РХП используются многокомпонентные смеси горючих жидкостей, безопасную температуру целесообразно оценивать по величине T_n , как наименьшей температуре, при которой происходит воспламенение паров над зеркалом горючих жидкостей. В этом случае в качестве ПБЭ можно рекомендовать температуру на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже величины T_n . Естественно, при этом должно быть учтено влияние технологических факторов, прежде всего, радиолиза, на пожароопасные характеристики экстрагентов. При соответствующей вентиляции свободного объема аппарата (при поддуве воздуха) возможно нагревание

горючих жидкостей и до температур выше $T_{всп}$ или T_n , так как в этом случае концентрация паров горючих жидкостей может не достигать величины φ_n .

Второй путь обеспечения невоспламеняемости – флегматизация паровоздушной фазы инертными газами – может быть применен, если по тем или иным причинам невозможно работать при температурах ниже $T_{всп}$ (T_n) горючих жидкостей. Для этого достаточно создать инертную атмосферу внутри аппаратов до начала операции и поддерживать ее в течение всего времени проведения операции. Если речь идет о достижении невоспламеняемости горючей паровоздушной смеси за счет разбавления ее инертными газами, для этого необходимо иметь данные о величине $\varphi_{фл}$ или о МВСК. Для подавляющего большинства горючих жидкостей, применяемых в технологических процессах РХП, эти характеристики неизвестны.

Наконец, обеспечить невоспламеняемость горючих жидкостей можно путем введения в них эффективных ингибиторов – галоидуглеводородов. Для экстрагентов на основе углеводородных разбавителей вполне приемлемы добавки некоторых фреонов в небольших количествах, мало изменяющих плотность экстрагента, но надежно флегматизирующих паровоздушную фазу.

Очевидно, что горючие смеси паров экстрагентов с воздухом могут возникнуть при нагревании экстрагентов, отдельно или в смесях с азотнокислыми растворами, до температур, превышающих $T_{всп}$ или T_n . Эти температуры даже для облученных экстрагентов находятся выше регламентных температур проведения технологических операций, которые таким образом являются безопасными в отношении воспламенения паровоздушных смесей.

Можно предположить два случая нагревания экстрагентов до $T_{всп}$ (T_n):

- при случайном попадании экстрагента в упаренные растворы с высокой температурой;

- при хранении высокоактивных растворов, содержащих органическую фазу, за счет теплоты радиоактивного распада нуклидов.

В последнем случае одновременно выделяется и радиолитический H_2 , для разбавления которого предусмотрена подача воздуха или N_2 , так что образование горючих паровоздушных смесей в этом случае маловероятно.

Таким образом, образование горючих паровоздушных смесей над экстрагентами возможно только при серьезных нарушениях технологических регламентов проведения процессов упаривания растворов или хранения высокоактивных растворов. При оценке вероятности образования горючих паровоздушных смесей необходимо прежде оценивать вероятность этих нарушений.

4. Термическая стабильность смесей восстановителей с азотнокислыми окислителями

Как уже было сказано выше, потенциальная опасность смесей горючих веществ (восстановителей) с азотнокислыми окислителями определяется возникновением в них процессов окисления, сопровождающихся тепло- и газовой выделением, которые могут привести к созданию в технологических аппаратах избыточного давления вплоть до их разрушения с выбросом содержимого.

Взаимодействие компонентов таких смесей представляет собой совокупность различных последовательно и параллельно протекающих реакций, одной из них является реакция окисления. Специфика окислительных процессов состоит в том, что они, помимо экзотермичности и выделения газообразных продуктов, протекают автокаталитически и с самоускорением. При некоторых условиях процессы окисления в смесях восстановителей с окислителями могут стать преобладающими.

В зависимости от соотношения между выделением и отводом теплоты из ЗХР условно можно выделить два основных режима окислительных процессов:

- процессы окисления в изотермическом режиме (отвод теплоты из ЗХР больше теплоприхода), сопровождающиеся газовыделением, которое в закрытых аппаратах или при недостаточном отводе образующихся газов может вызвать повышение давления до величин, превышающих предел прочности аппаратов. Эти процессы относительно медленные и рост давления в аппаратах может быть ликвидирован разгерметизацией аппаратов с помощью предохранительных устройств (мембран, вентилей, клапанов и т.п.);
- процессы окисления с тепло- и газовыделением (тепловыделение в ЗХР превышает теплоотвод) – самоускоряющиеся, протекающие с различной интенсивностью, в том числе и в режиме так называемого теплового взрыва. В открытых аппаратах это может быстро привести к «забивке сдувки» с последующим резким возрастанием скорости процесса. При возникновении окислительных процессов в режиме теплового взрыва использование технических средств для их ликвидации может быть малоэффективным. Из-за высоких температур (200–400 °С), достигаемых при протекании этих процессов, и наличия в продуктах теплового взрыва горючих газов (СО, бутена-1, СН₄) не исключены воспламенение парогазовоздушных смесей и объемный взрыв после разгерметизации аппаратов.

При определенных условиях изотермический режим процессов окисления может переходить в экзотермический вплоть до теплового взрыва.

Поскольку аварийные ситуации со смесями восстановителей с окислителями обусловлены возникновением избыточного давления в аппаратах за счет присутствия газообразных продуктов процессов окисления, основная задача при исследовании их взрывоопасности – определение количества выделяющихся газов, скорости их выделения и зависимости этих показателей от технологических факторов (температуры, состава смесей, давления, наличия катализирующих компонентов). Ис-

ходя из этого, для разработки надежных мероприятий по предотвращению аварий вследствие возникновения в производственных смесях потенциально опасных окислительных процессов необходима, как минимум, следующая информация:

- величина $T_{нг}$ (достижение смесями этих температур сигнализирует о возможности возникновения потенциально опасной ситуации);
- величина W_{max} , необходимая для оценки пропускной способности сдувки аппарата в регламентном режиме и при его нарушениях;
- величина $T_{ст}$, при достижении которой следует быстрый рост $T_{нг}$ и $W_{газ}$ (сигнализирует о возникновении аварийной ситуации).

Методически определение $T_{нг}$ и W_{max} при изотермическом режиме окисления не представляет трудностей. Значительно более сложным является определение этих характеристик при экзотермическом режиме протекания окислительных процессов, тепловом взрыве.

О тепловом взрыве в литературе имеется значительный объем информации. Основные положения теории теплового взрыва достаточно полно обобщены в [35].

Если экзотермическая химическая реакция протекает в реакционном сосуде, через стенки которого тепло может отводиться от системы, то химическая реакция будет либо ускоряться, приводя к взрыву, либо протекать с постоянной скоростью при постоянной температуре, определяемой тепловым балансом системы. Когда теплоприход в зоне реакции превысит теплоотвод, температура системы начнет возрастать, что вызовет увеличение скорости химической реакции и количества выделяющегося тепла. Процесс приобретает самоускоряющийся характер и заканчивается резким повышением температуры и $W_{газ}$. Следствием взрывного режима является очень быстрое превращение исходного вещества в конечные продукты.

Теория теплового взрыва позволяет оценивать динамику изменения температуры в экзотермически реагирующих системах для конкретных условий теплоотвода из них, имеется ряд

соответствующих уравнений. Для расчета по этим уравнениям необходимо знание кинетических характеристик реакции (энергии активации, величины предэкспоненциального множителя), теплового эффекта реакции, экспериментальное определение которых требует проведения большого объема весьма сложных работ. Поэтому на практике параметры теплового взрыва обычно определяют экспериментально.

Характерная особенность теплового взрыва – существование критических условий, которые обычно определяются критическим значением какого-либо параметра (температуры, объема смесей, временного интервала и т.п.) при фиксированных значениях остальных параметров. При переходе через критическое условие небольшое изменение параметров сопровождается резким изменением характера процесса, поэтому нахождение критических условий является основной практической задачей теории теплового взрыва.

Таким образом, задачи практической оценки реальной опасности окислительных процессов в конкретных технологических смесях, находящихся в конкретных аппаратах, заключаются в экспериментальном определении условий, при которых возникшие в смесях окислительные процессы переходят в экзотермические, то есть в определении условий возникновения тепловых взрывов.

В идеальном варианте для оценки безопасности технологических операций в отношении теплового взрыва необходимо уже на стадии проектирования иметь информацию о критических параметрах теплового взрыва экстракционных смесей, используемых в этих операциях (критический диаметр или критическая толщина слоя, величины индукционных периодов, величины $T_{ст}$), и на основании этой информации проектировать промышленные аппараты и разрабатывать технологические режимы. Однако на практике при проектировании руководствуются другими критериями (например, технологичностью, производительностью, ядерной безопасностью), и оценку безопасности технологических операций в отношении теплового

взрыва приходится проводить для регламентных условий и конкретных аппаратов.

В данной ситуации единственным параметром, на который можно опираться в отношении взрывобезопасности, остается $T_{ст}$, которая служит ориентиром для установления ПБЭ и условий безопасной эксплуатации, и точное ее определение для практики чрезвычайно важно.

По существу $T_{ст}$ представляет собой температуру, при которой скорость химической экзотермической реакции обеспечивает превышение теплоприхода над теплоотводом. Она не является константой, для смеси одного и того же состава зависит от условий теплоотвода из реагирующей смеси, времени контакта компонентов, величины дозы облучения, и минимальная величина ее достигается при нагревании смесей в условиях, близких к адиабатическим.

Стандартных методик определения параметров теплового взрыва нет.

Основное требование к методикам экспериментального исследования процессов теплового взрыва заключается в четкой фиксации (с воспроизводимостью от опыта к опыту) основных величин, определяющих протекание процесса: температуры окружающей среды, формы и размера сосуда (или образца), условий теплообмена с окружающей средой, давления, плотности. В литературе описан ряд установок, используемых для определения параметров теплового взрыва. В одних из них обеспечивается постоянство температуры на поверхности образца, в других – равномерность распределения температуры по веществу [36–39]. По кривым «температура образца – время» определяются $T_{ст}$, скорость тепловыделения. На практике широко используется термографический метод, разработанный в ИХФ РАН.

В процессе работ по исследованию явления теплового взрыва в технологических смесях РХП в ВАХЗ была разработана методика экспериментального определения ряда параметров теплового взрыва в условиях, близких к адиабатическим, благоприятных для возникновения и развития экзотермических

процессов окисления [40]. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4. Реакционный сосуд представляет собой автоклав объемом 300 см^3 , нагреваемый в воздушном термостате. Объем испытуемых образцов составляет от 30 до 80 см^3 . В экспериментах осуществляется измерение температуры в различных зонах испытуемых образцов, температуры стенок в нескольких точках по высоте реакционного сосуда и давления в реакционном сосуде. Сигналы от датчиков температуры и давления записываются в файл данных и отображаются на мониторе компьютера, что позволяет визуально отслеживать развитие и окончание процесса. Отличительной особенностью этой методики является сохранность герметичности реакционного сосуда в течение всего времени эксперимента. Это дает возможность определять динамику изменения температуры и $W_{\text{газ}}$ от момента возникновения экзотермического процесса до его завершения. В результате опытов получаются временные зависимости температуры реагирующих смесей и давления, позволяющие оценивать $T_{\text{ст}}$, максимальные температуры, достигаемые в результате процессов, $V_{\text{уд}}$. Для некоторых смесей возможно получение и других характеристик экзотермических процессов.

4.1. Термическая стабильность экстракционных смесей

В основе всех технологических схем переработки ОЯТ лежат экстракционные процессы, прежде всего Purex-процесс, который заключается в восстановительной реэкстракции плутония из совместного экстракта с ураном и продуктами деления. Конкретные схемы переработки отличаются набором реагентов, последовательностью отдельных технологических операций, аппаратным оформлением, но физико-химическая основа процесса – это избирательное извлечение отдельных металлов при контакте экстрагента с азотнокислым раствором. Основные технологические операции экстракционного передела – экстракция, промывка и реэкстракция, а также межцикловая упарка азотнокислых растворов. В этой технологической схеме имеются также высокотемпературные операции упари-

вания раствора уранил нитрата, денитрации его плава и ректификации HNO_3 ; попадание в перечисленные операции экстрагента или продуктов его превращения исключить нельзя.

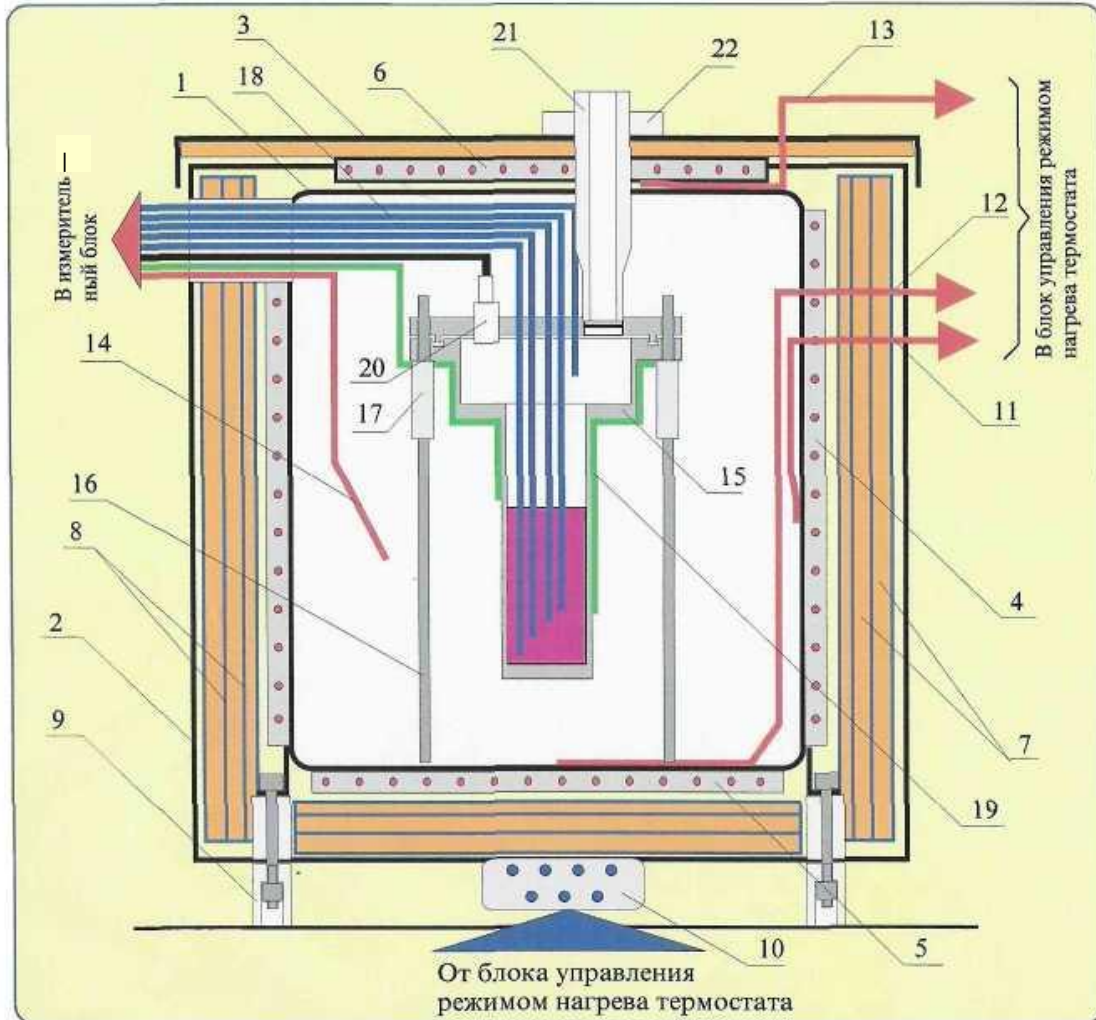


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для исследования термической стойкости систем в закрытых сосудах в условиях, близких к адиабатическим:

1 – корпус термостата; 2 – наружный кожух; 3 – крышка термостата; 4 – боковой нагреватель; 5 – донный нагреватель; 6 – верхний нагреватель; 7 – теплоизоляция; 8 – алюминиевая фольга; 9 – опорные стойки термостата; 10 – электрический разъем; 11, 12, 13 – термодатчики регулятора температуры соответственно – бокового, донного и верхнего нагревателя; 14 – термодатчик контроля температуры воздуха в термостате; 15 – экспериментальная ячейка с исследуемой системой; 16 – опорные стойки ячейки; 17 – теплоизолятор; 18 – внутренние термодатчики ячейки; 19 – наружные термодатчики ячейки; 20 – датчик давления; 21 – выхлопной патрубок; 22 – фиксирующая гайка

В настоящее время в качестве экстрагента на производстве в подавляющем большинстве случаев используются растворы ТБФ в легких разбавителях – смесях n-парафинов (РЭД-1, РЭД-3, С-13), смесях n-парафинов с нафтеновыми углеводородами (РЖ-3) или в тяжелом разбавителе – ГХБД.

При проведении технологических операций экстракционного передела имеют место два типа смесей «экстрагент – окислитель»:

- отдельно органическая фаза (растворы экстрагента в легком или тяжелом разбавителе с экстрагированной HNO_3 и/или нитратами металлов);
- двухфазные системы (растворы экстрагента в легком или тяжелом разбавителе с экстрагированной HNO_3 и/или нитратами металлов в смеси с водными растворами HNO_3 и нитратов).

Условия контакта восстановителей и окислителей в этих смесях существенно различаются. Органическая фаза представляет собой раствор, в котором окислители (HNO_3 , нитраты) равномерно распределены среди экстрагента и частично связаны химически. Содержание окислителей в органической фазе ограничено экстракционной способностью экстрагента и растворимостью в нем оксидов азота и сравнительно невелико. В двухфазных системах взаимодействие восстановителей с окислителями помимо органической фазы должно происходить и на поверхности контакта фаз, которая при перемешивании может быть значительной. Кроме того, расход окислителя в органической фазе может частично компенсироваться за счет поступления из водной фазы. Растворимость экстрагентов и разбавителей в азотнокислых растворах невелика и процессы, происходящие в них, не оказывают влияния на термическую стабильность экстракционных смесей.

Весьма существенным и важным отличием однофазных систем от двухфазных являются более низкие $T_{\text{кип}}$ водной фазы по сравнению с органической. Это ограничивает максимальные температуры, до которых могут быть нагреты двухфазные си-

стемы в открытых сосудах, в то время как органическая фаза может быть нагрета до весьма высоких температур.

Взаимодействие компонентов экстракционных смесей включает ряд последовательно и параллельно протекающих реакций: гидролиз ТБФ с образованием бутанола, этерификация бутанола, нитрование разбавителя, окисление продуктов превращения экстрагента и разбавителя. Эти реакции протекают с различными скоростями и различными экзотермическими эффектами. Доля их в процессе взаимодействия компонентов зависит от температуры и концентрации последних. На первых этапах взаимодействия при относительно низких температурах преобладают реакции гидролиза ТБФ, этерификации бутанола и нитрования; они протекают с небольшим тепловыделением и без образования газообразных продуктов. Результаты исследования области устойчивости систем «экстрагент – HNO_3 » [41] свидетельствуют о том, что образование нитросоединений происходит при более низких температурах, чем начинаются процессы окисления (газовыделения). С увеличением температуры возрастает роль реакций окисления, признаком которых служит газовыделение с появлением в газовой фазе основного окисляющего агента – NO_2 . Реакции окисления являются экзотермическими, автокаталитическими и при определенных условиях могут быть самоускоряющимися. Именно они были причиной серьезных инцидентов на радиохимических предприятиях США и России.

В литературе описаны шесть аварий, связанных с образованием, накоплением и интенсивным разложением смесей экстрагентов с азотнокислыми растворами [2–5]:

Саванна-Ривер, 1953 г. Взрыв при перепарке до начальной стадии кальцинации расплава гексагидрата уранил нитрата, содержащего в кубе выпарного аппарата 36 л ТБФ;

Хэнфорд, 1953 г. Взрыв при перепарке до начальной стадии кальцинации уранового концентрата, содержащего в кубе выпарного аппарата от 12 до 40 л ТБФ;

Окридж, 1959 г. После проведения дезактивации выпарного аппарата из-за возможного наличия ТБФ во время упаривания произошел взрыв;

Саванна-Ривер, 1975 г. Около 120 л ТБФ через два выпарных аппарата попали в денитратор и при повышении температуры с 250 до 400 °С последовал взрыв;

Онтарио, 1980 г. Взрыв при перепарке расплава гексагидрата уранил нитрата вследствие попадания в выпарной аппарат раствора ТБФ в керосине;

Томск-7, 1993 г. От 0,15 до 0,5 м³ отработанного экстрагента попали в аппарат с горячим раствором уранил нитрата, и при подаче 14 моль/л HNO₃ для корректировки кислотности при отсутствии перемешивания произошел взрыв.

Аварии сопровождались разрушением аппаратов, защитных барьеров, различного рода коммуникаций и радиоактивным заражением оборудования, помещений и окружающей местности. Материальный ущерб каждой аварии оценивался сотнями тысяч долларов.

Физико-химической основой этих аварий являлись экзотермические процессы окисления экстрагента HNO₃ и уранил нитратом, возникающие при нагревании смесей. Поэтому, для оценки взрывобезопасности технологических процессов экстракционного передела необходимы исследования термической стабильности этих смесей в различных условиях, в том числе наиболее благоприятных для возникновения и развития окислительных процессов.

4.1.1. Термическая стабильность экстракционных смесей при атмосферном давлении

4.1.1.1. Равновесная органическая фаза

Равновесная органическая фаза – важный объект для исследования процессов взаимодействия экстрагентов и разбавителей с азотнокислыми окислителями, так как именно в ней имеет место наиболее тесный контакт восстановителей с окислителями. Органическая фаза удобна для экспериментов, по-

скольку она гомогенна, имеет постоянный состав и может быть нагрета до относительно высоких температур как отдельно, так и в присутствии водной фазы.

Процессы газовой выделения в равновесной органической фазе

Параметр, сигнализирующий о возникновении потенциально опасных окислительных процессов при проведении технологической операции, – $T_{нг}$. Он зависит от многих факторов и может изменяться в достаточно широких пределах.

Для однофазных смесей «ТБФ – экстрагированная HNO_3 » величина $T_{нг}$, определенная по зависимости W_{max} от температуры при разных концентрациях HNO_3 (рис. 5), составляет 103 – 105 °С и не зависит от концентрации HNO_3 [42]. Газовыделение в 30%-ных растворах ТБФ в н-додекане, содержащих экстрагированную HNO_3 , начинается практически при тех же температурах [43].

Заметному газовыделению всегда предшествует появление в газовой фазе NO_2 . Экспериментальные зависимости суммарного количества выделяющихся газов при нагревании смесей экстрагентов с HNO_3 описываются s-образными кривыми, характерными для автокаталитических реакций. Через некоторый промежуток времени (индукционный период), определяемый температурой и концентрацией HNO_3 , $W_{газ}$ начинает быстро возрастать, достигает максимума и снижается до постоянной (невысокой) величины.

Для однофазных модельных систем «ТБФ или раствор его в н-додекане», содержащих экстрагированную HNO_3 , величины W_{max} не превышают 1 л/мин·л_{орг} даже при температурах 130–150 °С [43]. При температурах 100 – 120 °С эти величины для смесей экстрагентов (ТБФ, Ди-2ЭГФК, ТИАФ, ТАФО) после контакта с 6–8 моль/л HNO_3 составляют 0,5 – 0,7 л/мин·л_{орг}. По данным [45] для органической фазы 30 %-ного ТБФ в разбавителе РЖ-3 величина W_{max} при температуре 130 °С не превышает 1,2 л/мин·л_{орг}.

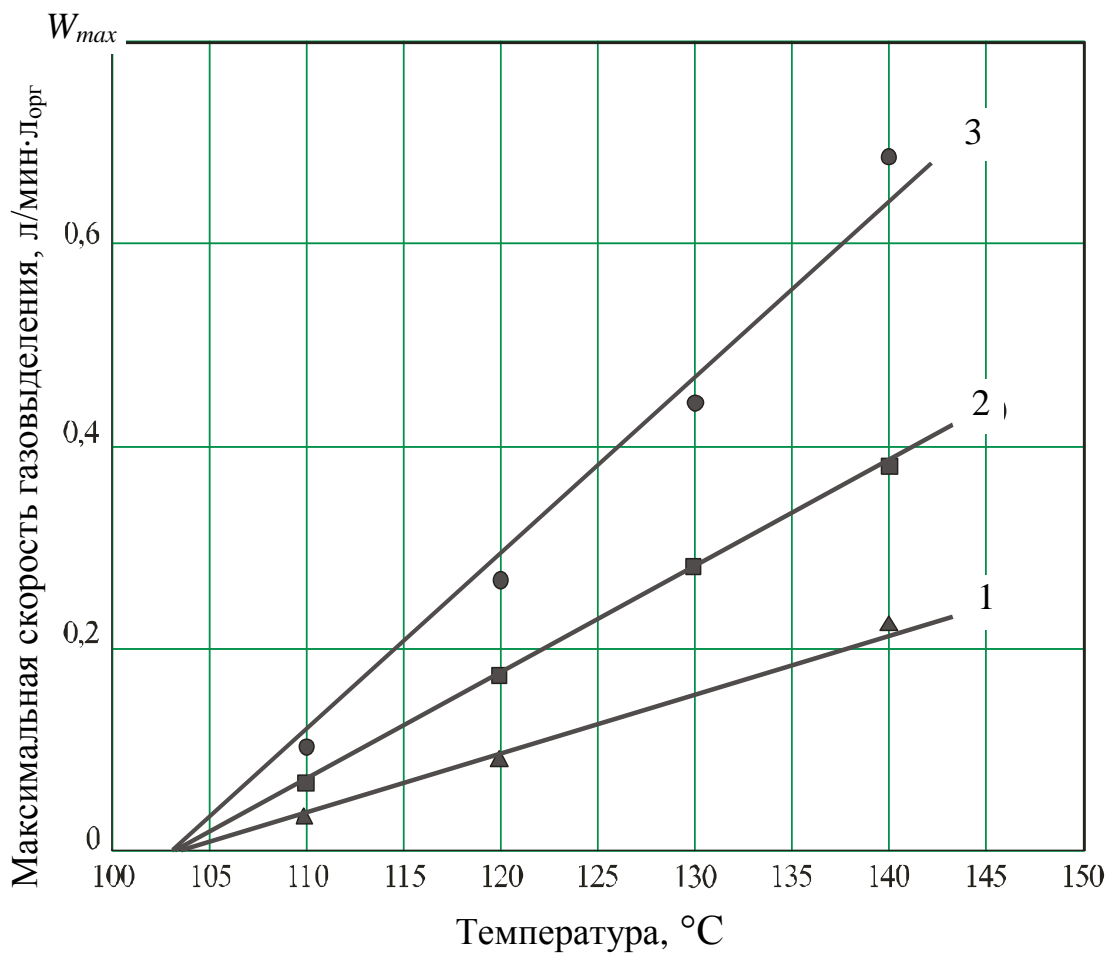


Рис. 5. Зависимость W_{max} экстрагированной HNO_3 в ТБФ от температуры при начальных концентрациях:
 1 – 1,4 моль/л; 2 – 3,6 моль/л; 3 – 5,6 моль/л

В системах с реальными разбавителями экстрагента T_{HT} оказались зависимыми от состава разбавителя и концентрации экстрагированной кислоты, как это видно из данных табл. 3 [44].

Таблица 3

Величина $T_{нг}$ экстрагентов с экстрагированной HNO_3 различной концентрации

Концентрация HNO_3 в органической фазе, моль/л	Величина $T_{нг}$ для 30 %-ного ТБФ в разбавителях, °С	
	н-парафины (РЭД-1)	н-парафины+нафтены (РЖ-3)
0,55	120	110
0,85	110	90
1,1	98	80

Один из факторов, повышающих W_{max} , – термообработка экстракционных смесей при температурах ниже $T_{нг}$. Так, например, предварительный нагрев органической фазы 30 %-го ТБФ в РЖ-3 с 1,1 моль/л экстрагированной HNO_3 в течение 4-х часов в 1,7 раза увеличивает W_{max} при температуре 100 °С по сравнению со «свежей» смесью, причем в несколько раз уменьшается время индукционного периода до начала газовой-деления.

Наряду с умеренными $W_{газ}$ имели место случаи возникновения интенсивных процессов при нагревании экстрагентов и их растворов в разбавителях, контактировавших с HNO_3 , до температур свыше 120–130 °С. Процессы сопровождались саморазогреванием смесей, выделением пены, отличались интенсивностью и кратковременностью. Органическая фаза при этом темнела (осмолялась), и в ряде случаев имело место образование более тяжелой второй фазы. В смесях с ТБФ продукты реакции имели отчетливый запах масляной кислоты (C_3H_7COOH).

Оценка расхода HNO_3 в процессах взаимодействия с ТБФ показала [42], что при температурах 130–140 °С количество HNO_3 , расходуемое на окисление, снижается с уменьшением концентрации экстрагированной кислоты и равняется нулю при концентрации около 2,5 моль/л (рис. 6). Эта концентрация

HNO_3 (соответствующая концентрации кислоты в равновесной водной фазе 4,5 моль/л), видимо, близка к предельной в отношении возникновения процессов газовой выделения при окислении экстрагента в открытых сосудах.

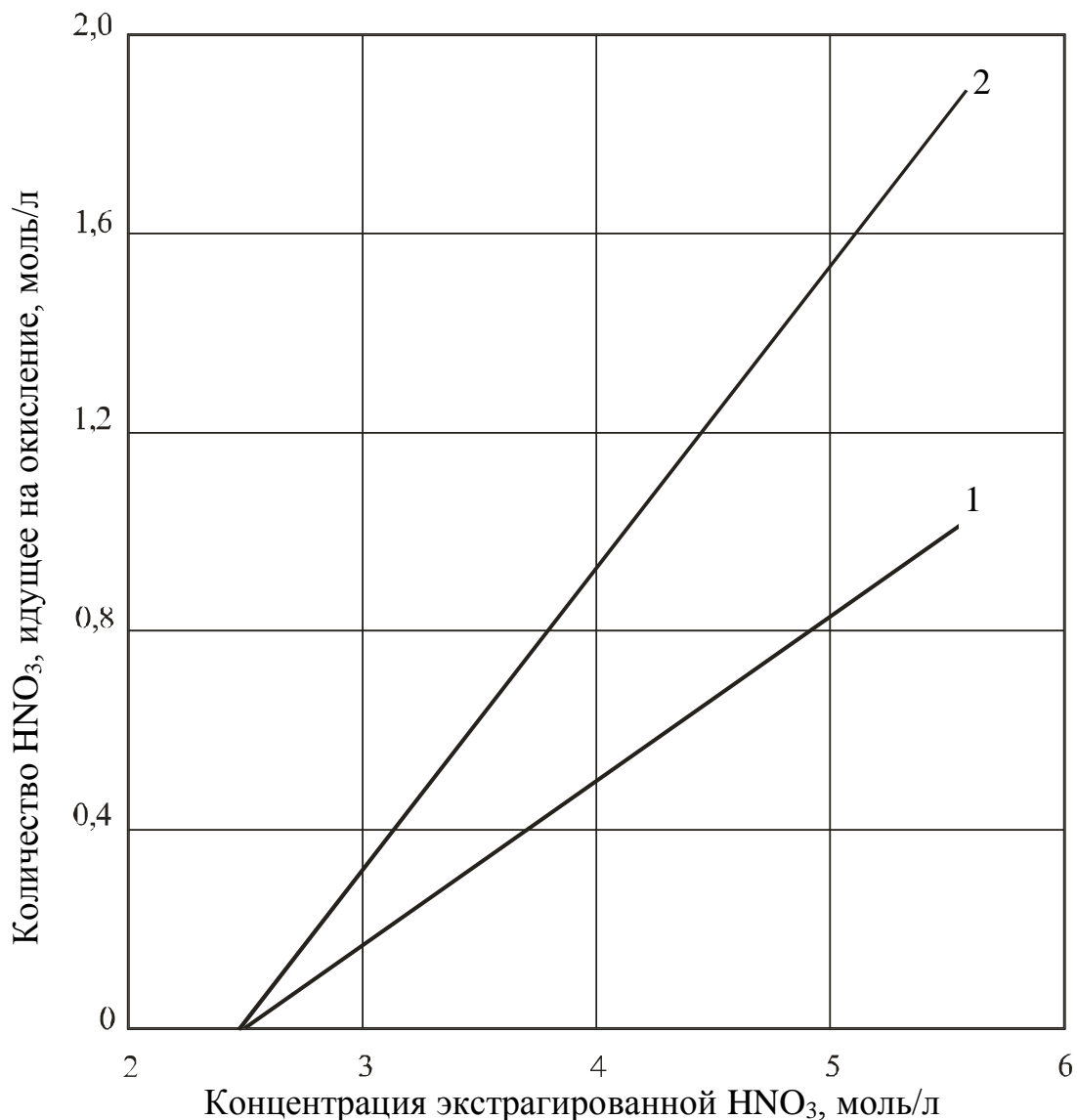


Рис. 6. Расход HNO_3 в процессах окисления при различных ее концентрациях в ТБФ после 90 мин нагревания при температуре: 1 – 130 °C; 2 – 140 °C

$V_{\text{уд}}$ газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании смесей «ТБФ – экстрагированная HNO_3 », составляют 35–70 л на л органической фазы [10].

Весьма похож по характеру процесс газовой выделения в экстракционной смеси с тяжелым разбавителем – ГХБД [46]. Заметное газовыделение начинается также при температурах выше 100 °С, только несколько меньше индукционный период и выше W_{max} (до 1,5 л/мин·л_{орг} при температуре 140 °С).

Продукты взаимодействия компонентов однофазных смесей

Газообразные продукты взаимодействия экстрагентов и разбавителей с HNO_3 – N_2 , N_2O , NO , NO_2 , CO , CO_2 . По данным [10] состав газовой фазы при нагревании равновесной органической фазы (ТБФ) относительно постоянен: около 4 % N_2 , 17 % CO , 34 % CO_2 , 37 % NO , 8 % N_2O . При температурах нагревания 130–180 °С среди конденсированных продуктов взаимодействия смеси экстрагированной HNO_3 с ТБФ обнаружено 60–70 % ТБФ, ДБФК, карбоновые кислоты (пропионовая – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, уксусная – CH_3COOH), бутил-нитрат, следовые количества МБФК при температуре 180 °С.

Идентифицированными жидкофазными продуктами термолитиза системы «ТБФ – додекан – HNO_3 », кроме ДБФК, являются продукты нитрования и окисления додекана – нитрододекан, додецилнитрат и смесь кетона, альдегида и карбоновой кислоты, сохраняющие углеродный скелет додекана [43]. Преобладающий продукт взаимодействия HNO_3 с додеканом – нитрододекан. Концентрация карбонильных соединений в 2–5 раз (в зависимости от температуры) ниже концентрации нитрододекана. Эти два класса соединений накапливаются со снижающейся скоростью до стационарных концентраций, которые достигаются после полного израсходования HNO_3 . Концентрация органических нитритов при всех условиях эксперимента находится на постоянном низком уровне (в пределах 0,005–0,01 моль/л) пока в системе присутствует HNO_3 , а после ее израсходования снижается до нуля.

Результаты анализов свидетельствуют, что при температуре 90 °С около 40 % HNO_3 (или продукта ее превращения NO) расходуется на образование нитратов и около 15 % – на

нитрование додекана. Но уже при температуре 110 °С и выше ситуация резко меняется: 40 % HNO_3 расходуется на нитрование и образуются продукты более глубокого окисления углеводов, а содержание нитритов и нитратов снижается до следовых количеств.

Снижение содержания нитратов помимо окисления до карбонильных соединений может быть обусловлено удалением их за счет испарения. Так, анализ продуктов перегонки после нагревания органической фазы при температурах 130 и 150 °С показал, что они, в основном, представляют собой смесь воды и бутил-нитрата [10].

К основным фосфорсодержащим продуктам термолиза растворов ТБФ в ГХБД с экстрагированной HNO_3 также относятся ДБФК и МБФК, причем скорость образования ДБФК выше, чем в смесях с углеводородными разбавителями [46]. При этом наблюдаемые константы скорости образования ДБФК близки к константам скорости расходования HNO_3 , что свидетельствует о преимущественном взаимодействии окислителя с ТБФ и продуктами его превращения.

Экзотермические эффекты при взаимодействии компонентов

При нагревании в открытых сосудах органической фазы с экстрагированной HNO_3 были отмечены случаи саморазогрева, то есть взаимодействие компонентов смесей сопровождалось выделением тепла. В смесях со 100 %-ным ТБФ эти эффекты наблюдались при нагревании до температур 130–150 °С, но интенсивность их была невелика. Например, величина саморазогрева для ТБФ с экстрагированной HNO_3 концентрации 4,6 моль/л при температуре внешнего нагревания 150 °С не превысила 15 °С. В растворах ТБФ в додекане при температурах выше 120 °С были отмечены слабые экзотермические эффекты (разогревы на несколько градусов). Для растворов фосфорорганических экстрагентов (ТБФ, ТИАФ, Ди-2ЭГФК, ФОР) в парафиновых разбавителях, контактировавших с HNO_3 , при температурах выше 120–130 °С некоторые процессы газовойде-

ления сопровождались саморазогревом и отличались интенсивностью и кратковременностью.

По мнению американских специалистов [11], большое значение для возникновения экзотермических процессов в смесях ТБФ с HNO_3 имеет содержание в них продукта гидролиза ТБФ – бутанола. Бутанол экзотермически реагирует с HNO_3 , нитратами и кипит при $117,5\text{ }^\circ\text{C}$. Если окисление бутанола произойдет прежде, чем он испарится, тепловыделение может превысить охлаждение и начнется саморазогрев смеси. Результаты исследования свидетельствуют о том, что эффект потери реагентов при испарении бутанола с $T_{\text{кип}} = 117,5\text{ }^\circ\text{C}$ и бутилнитрата с $T_{\text{кип}} = 135,5\text{ }^\circ\text{C}$ может быть настолько большим, что при благоприятных обстоятельствах уменьшает нагревание на 90 %. На основании результатов многочисленных экспериментов различные авторы делают вывод о том, что в хорошо вентилируемой системе при умеренной кислотности и температурах ниже $130\text{ }^\circ\text{C}$ тепловыделение за счет испарения воды, бутанола и конвективного охлаждения полностью исключено. Саморазогрев смесей с экстрагированной HNO_3 в открытых сосудах наблюдался при температурах $135\text{ }^\circ\text{C}$ и выше, что явилось основанием для ограничения температуры греющего пара выпарных аппаратов завода в Саванна-Ривер до $130\text{ }^\circ\text{C}$.

Дериватографический анализ смесей «ТБФ – экстрагированная HNO_3 », выполненный ИЭЛ РАН совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева, показал, что при температурах $135\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ в них начинаются экзотермические реакции. Оцененные тепловые эффекты экзотермических процессов приведены в табл.4.

В адиабатических условиях таких количеств выделяющегося тепла в смесях с высокой концентрацией HNO_3 достаточно для нагревания смесей на несколько десятков градусов. Приведенные в таблице тепловые эффекты того же порядка, что и полученные при нагревании смесей «ТБФ – HNO_3 – уранил нитрат» в открытом сосуде с хорошей вентиляцией (147 кДж/кг) [47].

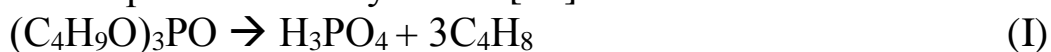
Таблица 4

**Тепловые эффекты окислительных процессов в смесях
«ТБФ – экстрагированная HNO₃» при нагревании
в открытом сосуде**

Концентрация HNO ₃ , моль/л	Тепловой эффект, кДж/кг
1,65	0
2,0	86
2,6	121
3,0	210
4,0	221

Следует обратить внимание на тот факт, что при нагревании в открытых сосудах в ряде случаев после испарения большей части воды наблюдалось обильное пенообразование. Следствием пенообразования может быть «забивка» сдувок аппаратов, а из-за плохой теплопроводности пены и развитой поверхности контакта экзотермическая реакция в пене может идти намного интенсивнее, чем в жидкости.

Экспериментально было также установлено, что помимо реакций окисления ТБФ и продуктов его превращения, в определенных условиях (в частности, при высоких температурах в присутствии уранил нитрата) происходит пиролиз ТБФ с образованием горючего газа бутена-1 [47]:



Согласно результатам термогравиметрического анализа, эта реакция начинается только при температурах выше 130 °С. Полагают, что воспламенение смеси бутена-1 с воздухом явилось главной причиной взрыва на заводе в Саванна-Ривер в 1975 г. [5].

4.1.1.2. Двухфазные системы

Процессы газовой выделения в двухфазных системах

По характеру процессы газовой выделения в двухфазных системах не отличаются от процессов газовой выделения в равновесной органической фазе. Заметное газовой выделение также начинается после индукционного периода, которому предшествует появление в газовой фазе NO_2 .

Данные ВНИИНМ свидетельствуют о практически одинаковых (в пределах ошибки измерения) величинах $T_{\text{нг}}$ для одно- и двухфазных систем. В двухфазных модельных системах «ТБФ – раствор его в додекане – HNO_3 » газовой выделение не наблюдалось при концентрации HNO_3 в водной фазе ниже 8 моль/л и температурах ниже 90°C [48]. Заметное газовой выделение ($W > 0,05$ л/мин·л_{орг}) в двухфазных системах с фосфорорганическими экстрагентами при концентрациях HNO_3 в водной фазе 10–12 моль/л начинается при температуре около 80°C .

Верхняя температурная граница нагревания в открытых сосудах для двухфазных водно-органических систем ограничена $T_{\text{кип}}$ водной фазы, которая для концентрированных растворов HNO_3 составляет 110 – 115°C , а для растворов с нитратами – до 130 – 140°C . Для необлученных экстракционных смесей при температурах до 110°C и концентрации HNO_3 в водной фазе 12 моль/л величина W_{max} не превышает 1,5 л/мин·л_{орг}; с уменьшением концентрации HNO_3 она снижается. Резкого увеличения $W_{\text{газ}}$ и «штормовых» процессов газовой выделения при нагревании двухфазных смесей экстрагентов с HNO_3 в открытых сосудах не зафиксировано.

$V_{\text{уд}}$ выделяющихся газов с отгонкой паров составляет 70 – 80 л/л_{ТБФ}, без отгонки паров – от 230 до 300 л/л_{ТБФ} [10].

Продукты взаимодействия компонентов двухфазных смесей

Газообразные и конденсированные продукты взаимодействия ТБФ и HNO_3 определялись после нагревания двухфазных смесей при температурах 150 – 180°C в жидкостном термостате

с дистилляцией паров [10]. Газообразные продукты реакции содержали около 6 % N_2 , 13 % CO , 34 % CO_2 , 32 % NO и около 7 % N_2O . В жидкофазных продуктах реакции найдены ДБФК, МБФК, бутил-нитрат и карбоновые кислоты C_1-C_3 . Количество прореагировавшего ТБФ в этих экспериментах составляло 43 – 60 % от исходного количества.

В ИЭЛ РАН определяли составы жидкофазных продуктов превращения ТБФ при нагревании подобных смесей [43]. Основной жидкофазный продукт – ДБФК. Накопление МБФК наблюдалось при высоких степенях разложения ТБФ, при этом ее концентрация не превышала 10–15 % от концентрации ДБФК. Максимальное количество ДБФК, образующейся за время эксперимента, составляло 0,1 – 0,3 моль/л, что хорошо согласуется с независимыми хроматографическими измерениями убыли концентрации ТБФ. Основным фактором, определяющим скорость накопления ДБФК, является температура; влияние концентрации кислоты нерегулярное.

Относительно конденсированных продуктов взаимодействия раствора ТБФ в разбавителях с водными растворами HNO_3 информации нет, но можно полагать, что они качественно будут близки к продуктам, образующимся при нагревании однофазных смесей «ТБФ – додекан – экстрагированная HNO_3 ».

Экзотермические эффекты

В проведенных нами многочисленных опытах при нагревании двухфазных смесей ТБФ и его растворов в разбавителях с HNO_3 концентрацией до 12 моль/л вплоть до $T_{кип}$ водной фазы (105 – 110 °С) экзотермических процессов зафиксировано не было, как не было и резких увеличений $W_{газ}$. Этот факт находит подтверждение также у других специалистов [47].

Обобщая имеющуюся информацию о термической стабильности одно- и двухфазных экстракционных смесей в открытых сосудах, можно констатировать следующее:

- взаимодействие экстрагентов и разбавителей с HNO_3 сопровождается несколькими последовательно и па-

раллельно протекающими реакциями. Реакция окисления – одна из них, доля ее возрастает с увеличением температуры и концентрации HNO_3 . При температурах выше 100–110 °С происходит глубокое превращение экстрагента и разбавителей;

- в условиях проведения технологических операций окислительные процессы с газовыделением не исключены. Вероятность газовыделения возрастает с увеличением концентрации HNO_3 и температуры;
- характер газовыделения свидетельствует о том, что в начальный период окислитель реагирует главным образом или с примесями, находящимися в экстрагенте, или с продуктами его разложения (например, гидролиза), или с продуктами радиолитического распада. Этот процесс относительно непродолжителен; после достижения W_{max} $W_{газ}$ падает практически до постоянной величины, в несколько раз (и даже на порядок) меньше максимальной, причем для двухфазных смесей она в 2–3 раза выше, чем для однофазных;
- по абсолютной величине W_{max} невелики; до температур 100–110 °С в одно- и двухфазных смесях резких увеличений $W_{газ}$ не наблюдалось;
- газообразные продукты окислительных процессов при температурах выше 90–100 °С содержат горючий газ СО в количествах, превышающих φ_n ; при температурах выше 150 °С возможно выделение еще одного горючего газа – бутена-1. Таким образом, при нагревании экстракционных смесей до высоких температур помимо образования горючих паровоздушных смесей не исключено образование горючих смесей газообразных продуктов окисления и пиролиза экстрагента с воздухом;
- при нагревании экстрагентов, бывших в контакте с HNO_3 , до температур выше 120–130 °С возможны экзотермические процессы, сопровождающиеся интенсивным выделением пены и газов. Такие процессы мо-

гут представлять опасность выброса содержимого из открытых аппаратов или создания в них избыточного давления. Для двухфазных смесей подобных явлений в смесях с концентрацией HNO_3 в водной фазе до 12 моль/л вплоть до $T_{\text{кип}}$ водной фазы не зафиксировано;

- конденсированные продукты взаимодействия ТБФ и парафиновых разбавителей не содержат компонентов, способных существенно понизить их термохимическую стабильность.

4.1.2. Термическая стабильность экстракционных смесей при давлении выше атмосферного

При различных условиях окислительные процессы в закрытых сосудах могут протекать и в изотермическом, и в экзотермическом режимах. Реализация того или иного режима протекания окислительных процессов с соответствующими $W_{\text{газ}}$ зависит от соотношения между теплоприходом в ЗХР и теплоотводом из нее. Выделение тепла в ЗХР при прочих равных условиях определяется температурой и концентрацией компонентов, теплоотвод же определяется физическими факторами – расходом тепла на испарение жидких компонентов и нагревание среды, окружающей ЗХР (стенок реакционного сосуда, водной фазы), потерями тепла с газообразными продуктами реакции. Кроме того, и это немаловажно, с парогазообразными продуктами удаляется часть окислителей (NO_2 , NO , HNO_3) и реакционноспособных продуктов превращения экстрагента (бутанола, бутил-нитрата), что снижает их концентрацию в ЗХР и уменьшает тепловыделение.

Наиболее значительное влияние на отвод тепла из ЗХР оказывают процессы испарения жидких компонентов и, прежде всего, воды. По оценке [47] ТБФ в равновесии с водными растворами содержит достаточное количество воды для того, чтобы забирать все тепло химической реакции в течение получаса при температуре 110 °С. Если возможно испарение, то самопроизвольный нагрев не начнется до тех пор, пока не испарится

большее количество воды, имеющейся в ТБФ. При наличии двухфазных смесей потери воды в органической фазе за счет испарения компенсируются поступлением ее из водной фазы.

При герметизации сосудов потери тепла на испарение резко снижаются. Так, по расчетам, некоторые экстракционные смеси, реагирующие в открытых сосудах без экзотермических эффектов, в закрытых сосудах становятся самонагревающимися. В закрытых сосудах часть газообразных окислителей возвращается в зону реакции, тем самым как бы повышая «коэффициент полезного действия» окислителя. Таким образом, герметичность сосудов создает весьма благоприятные условия для возникновения и развития в экстракционных смесях экзотермических процессов окисления в режиме теплового взрыва.

Безусловно, и изотермические процессы окисления экстрагентов в закрытых сосудах представляют опасность создания высокого давления, которое может привести к разрывам сосудов. Их появление легко обнаруживается по возрастанию давления в сосуде выше предельно допустимого. Для ликвидации их дальнейшего развития достаточно простой разгерметизации сосуда. Очень важно своевременно обнаружить рост давления относительно регламентных величин, так как его дальнейшее повышение может привести к переходу изотермического режима окисления в экзотермический и к тепловому взрыву.

Основной массив экспериментальных данных о термической стабильности экстракционных систем при давлении выше атмосферного был получен нами по методике [40, 49].

Типичный характер изменения температуры в различных зонах образца и давления в закрытом реакционном сосуде при нагревании систем «экстрагент – HNO_3 » показано на рис. 7. В начальный период нагревания испытываемая смесь ведет себя как инертная. После достижения смесью определенной температуры (условно называемой $T_{\text{ст}}$) температура смеси начинает прогрессивно возрастать, превышает температуру стенки реакционного сосуда, достигает максимума, после чего относительно быстро падает, приближаясь к температуре стенки сосуда.

За время протекания теплового взрыва стенки автоклава за счет тепловыделения в ЗХР успевают заметно прогреться, причем, наиболее сильно прогревается участок стенки, прилегающий к ЗХР. Основное количество тепла выделяется на заключительной стадии процесса. После достижения максимальной температуры процесс или полностью прекращается, или идет крайне медленно.

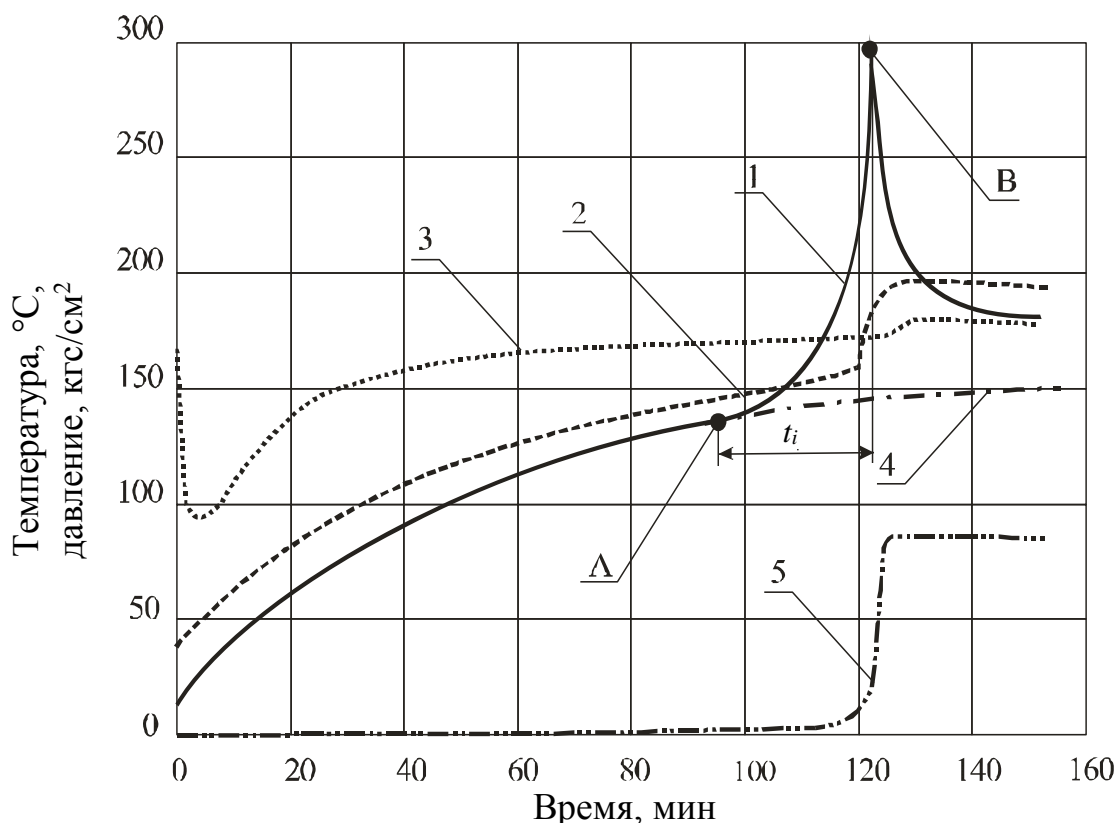


Рис. 7. Типичное изменение температуры в различных зонах образца и давления в закрытом реакционном сосуде при нагревании системы «экстрагент – HNO_3 »:

- 1 – температура в зоне реакции;
- 2 – температура стенки реакционного сосуда вблизи зоны реакции;
- 3 – температура воздуха в термостате;
- 4 – температура инертного компонента;
- 5 – давление в реакционном сосуде;
- А – температура начала экзотермической реакции;
- В – максимальная температура теплового взрыва;
- t_i – время протекания экзотермической реакции

Для экстракционных смесей на основании результатов экспериментов можно оценить следующие характеристики теплового взрыва: $T_{ст}$; скорость роста температуры смеси за счет саморазогрева; максимальная температура, достигаемая при взрыве; продолжительность; скорость тепловыделения; $W_{газ}$; $V_{уд}$; ориентировочно тепловой эффект взрыва (тротильный эквивалент).

Для взрывобезопасности наиболее важная характеристика – величина $T_{ст}$. Ее оценка по результатам экспериментов проводилась с использованием температурной кривой для одного из компонентов смесей – ТБФ, полученной в аналогичных условиях нагревания. До $T_{ст}$ смеси ведут себя практически как инертные и динамика изменения их температуры близка к динамике изменения температуры ТБФ. Определялась разность температур ΔT смеси и ТБФ при нагревании, и по скорости изменения ΔT или по ускорению оценивалась температура, при которой возникает саморазогрев, то есть $T_{ст}$ (рис. 8). В «окне» рисунка приведен увеличенный фрагмент изменения температуры и ее производных в координатах основного графика. Как следует из графика, величины $T_{ст}$, оцениваемые по скорости и ускорению, весьма близки, практически одинаковы, и при обработке экспериментальных данных можно использовать одну из них. Можно полагать, что в данных условиях проведения экспериментов и при этом способе оценки определяются минимальные значения $T_{ст}$.

Средняя скорость изменения температуры смеси рассчитывалась для временного интервала от начала экзотермического процесса до завершения, средняя $W_{газ}$ – от начала выделения газов (возникновения избыточного давления) за счет экзотермических процессов до прекращения роста давления. $V_{уд}$ оценивался непосредственно после завершения этих процессов по величине избыточного давления в автоклаве (с учетом температурного расширения воздуха в свободном объеме автоклава и температурного дрейфа датчика давления), $V_{уд}$ неконденсирующихся газов – после охлаждения автоклава до 30–40 °С.

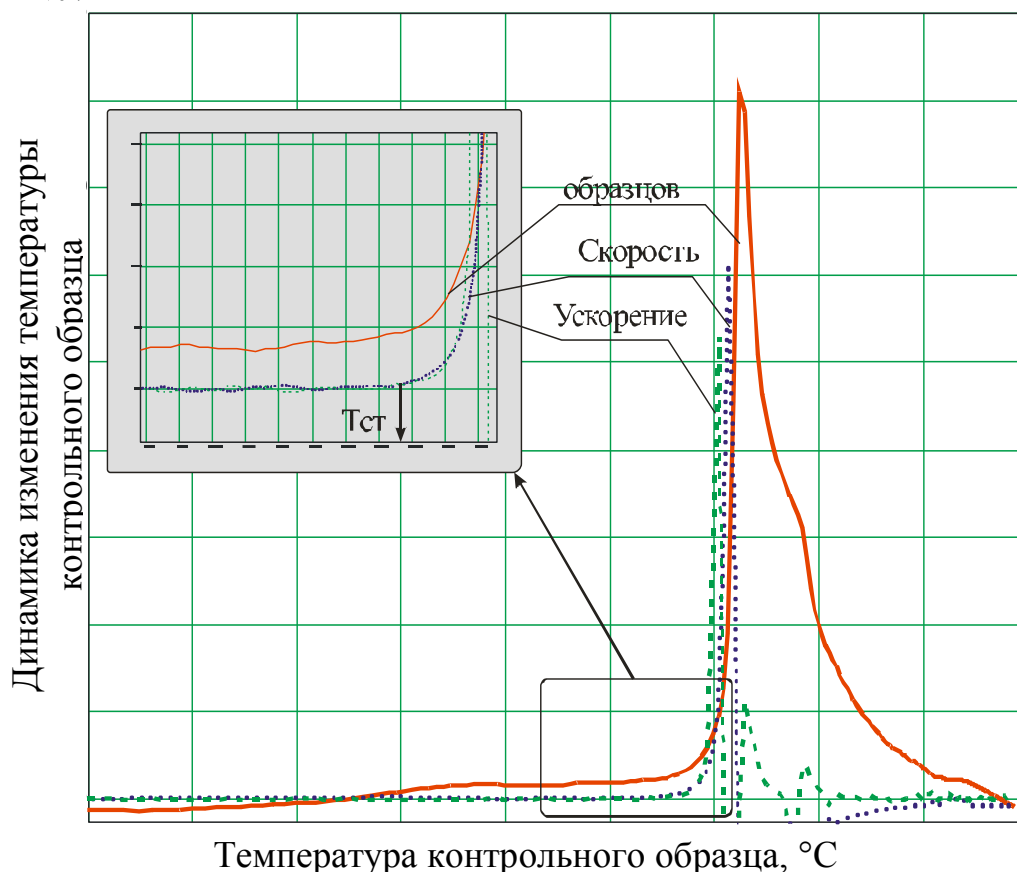


Рис. 8. Графическая иллюстрация способа определения $T_{ст}$ по динамике изменения температуры исследуемого образца относительно температуры контрольного образца

4.1.2.1. Равновесная органическая фаза

На ранних стадиях исследования термической стабильности экстракционных смесей в ВАХЗ были проведены эксперименты по методике, используемой для определения температуры вспышки взрывчатых веществ ($T_{всп(ВВ)}$), так как по существу $T_{ст}$ аналогична $T_{всп(ВВ)}$.

Испытывались смеси ТБФ и парафинового углеводорода (синтина) с 94 %-ной HNO_3 . С ТБФ она образует растворы, с синтином – двухфазные системы. Исследуемый образец в запаянной стеклянной ампуле помещался в отверстие нагретого до соответствующей температуры медного блока. Минимальная

температура, при которой происходил разрыв ампулы, принималась за $T_{\text{всп(вв)}}$.

Результаты экспериментов представлены на рис. 9.

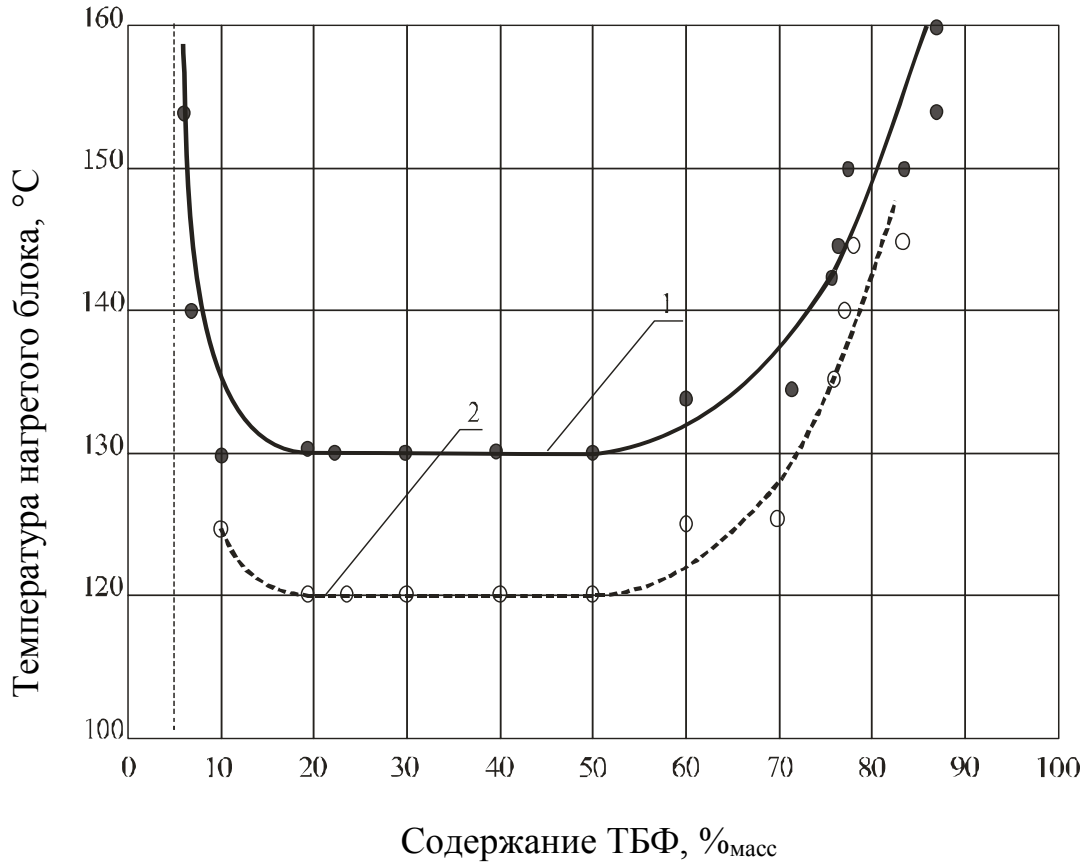


Рис. 9. Зависимость $T_{\text{всп(вв)}}$ растворов ТБФ в 94%-ной HNO₃ от содержания ТБФ:

1 — разрыв ампулы с пламенем; 2 — осмоление смесей без разрыва ампулы

Вспышка с пламенем растворов ТБФ в концентрированной HNO₃ происходит в широком интервале по содержанию ТБФ — от 10 до 82,5 %_{масс} при температуре 130 °C. При температуре 120 °C и содержании ТБФ 5 и 90 %_{масс} смеси осмолялись (темнели), причем ампулы находились под давлением. Для смесей синтина с 94 %-ной HNO₃ минимальная $T_{\text{всп(вв)}}$ составила 120 °C. При нагревании запаянных стеклянных ампул на металлическом противне была отчетливо видна последовательность процессов, происходящих во время нагревания — побуре-

ние конденсированной и газовой фазы за счет выделения NO_2 , вскипание (вспенивание), мгновенное обесцвечивание жидкости и газовой фазы с одновременным появлением пламени и дроблением ампулы (или после обесцвечивания осмоление смесей с созданием в ампуле избыточного давления).

Проведенные эксперименты с равновесной органической фазой при нагревании в закрытом сосуде (автоклаве) зафиксировали экзотермические процессы различной интенсивности – от близких к изотермическим до протекающих в режиме теплового взрыва. Чем выше концентрация экстрагированной HNO_3 и температура, тем интенсивнее и полнее реагируют компоненты смесей.

В табл. 5 представлены основные характеристики экзотермических процессов смесей «ТБФ – экстрагированная HNO_3 », полученные при температуре термостата $230\text{ }^\circ\text{C}$ [49].

Таблица 5

**Характеристики экзотермических процессов в смесях
«ТБФ – экстрагированная HNO_3 »**

Концентрация HNO_3 в органической фазе, моль/л	Мольное отношение ТБФ: HNO_3	Температура, $^\circ\text{C}$		Величина саморазогрева, $^\circ\text{C}$	Продолжительность процесса, мин	Скорость роста температуры, $^\circ\text{C}/\text{мин}$
		$T_{\text{ст}}$	максимальная в процессе			
1,6	1:0,46	146–147	207–208	61–62	9,5–15	4–6,5
1,8	1:0,54	145	236	91	14	6
2,0	1:0,67	143–144	243–253	100–109	9–11	10–11,5
2,5	1:0,8	139–143	250–278	110–135	9–11	10–15
2,8	1:0,93	129–131	311–318	181–187	10–11	16,5–8,5
5,07	1:1,82	122–125	332–350	207–228	9–11	18–25

При температуре воздуха в термостате 230 °С температура стенки автоклава превышает температуру смеси даже после возникновения в последней экзотермического процесса, так что в ЗХР не происходит потери тепла через стенки автоклава, и температура, при которой начинается саморазогрев смеси, должна быть близкой к минимальной $T_{ст}$ для смеси данного состава.

Экзотермические процессы, параметры которых приведены в табл. 5, можно характеризовать как тепловые взрывы разной интенсивности. За исключением продолжительности, параметры тепловых взрывов зависят от концентрации экстрагированной HNO_3 : с ее увеличением $T_{ст}$ снижаются, а остальные параметры возрастают.

До концентрации экстрагированной HNO_3 , равной 2,8 моль/л, рост параметров процессов близок к линейному, при мольном соотношении HNO_3 к ТБФ как 1:1 и выше увеличение содержания HNO_3 в смеси относительно слабо влияет на интенсивность экзотермических процессов (рис. 10).

Из рис.10 следует, что при концентрации экстрагированной HNO_3 около 1,0 моль/л взаимодействие ТБФ с ней не должно сопровождаться тепловыделением.

Органическая фаза после завершения экзотермических процессов представляет собой черную вязкую жидкость с черным осадком, количество которого увеличивается с повышением концентрации экстрагированной HNO_3 . В газообразных продуктах реакции такие оксиды азота как NO и NO_2 отсутствовали (газы без характерного бурого окрашивания); в ряде опытов ощущался запах масляной и уксусной кислот. Очевидно, что в результате экзотермических процессов окисления экстрагент (ТБФ) претерпевает глубокие изменения, при этом окислитель в форме NO_2 расходуется практически полностью. Изменение баланса «теплоприход – теплоотвод» оказывает влияние не только на интенсивность экзотермических процессов, но и на само их возникновение.

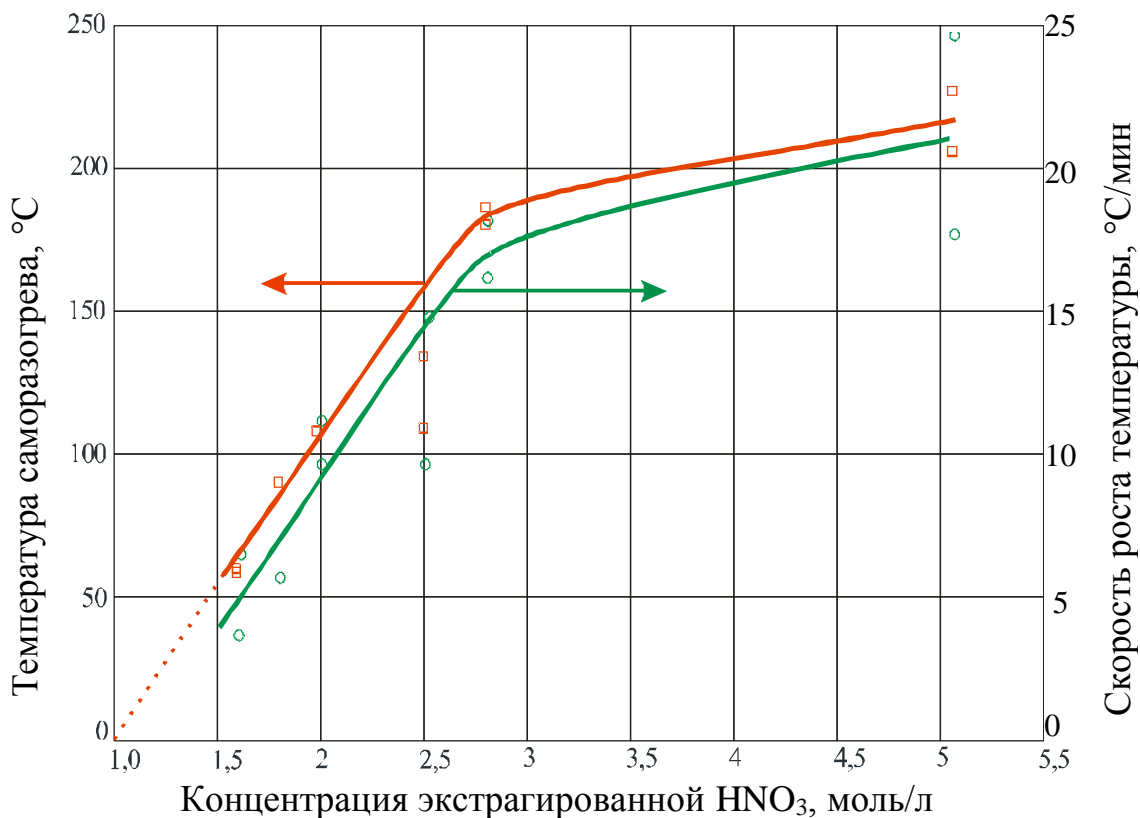


Рис. 10. Изменение температуры саморазогрева и скорости роста температуры смесей «ТБФ – экстрагированная HNO₃» при нагревании в закрытом сосуде

В табл. 6 приведены экспериментальные данные об экзотермических процессах при различных температурах внешнего нагревания смесей «ТБФ – экстрагированная HNO₃» в закрытом сосуде [50].

Возникновение экзотермических процессов окисления в смесях «ТБФ – экстрагированная HNO₃» определяется не только внешней температурой, но и концентрацией экстрагированной кислоты. При температуре 120 °C лишь в смеси с 4,6 моль/л HNO₃ наблюдается слабое тепловыделение, возникающее при 117 °C и разогревающее смесь на 8 °C, после чего процесс продолжается в изотермическом режиме при температуре, несколько превышающей внешнюю температуру. Такой же характер имеет экзотермический процесс в смеси с 3,5 моль/л HNO₃ при температуре 130 °C и в смесях с 2,0 – 2,8 моль/л HNO₃ при 150 °C. Экстрагент после окончания про-

цессов лишь слегка окрашивается в светло-коричневый цвет, что указывает на невысокую степень его превращения.

Таблица 6

Характеристики экзотермических процессов при различных температурах внешнего нагревания смесей «ТБФ – экстрагированная HNO₃» в закрытом сосуде

Заданная температура термостата, °С	Концентрация экстрагированной HNO ₃ , моль/л	T _{ст} , °С	Величина максимальной саморазогрева, °С	Длительность экзотермического процесса, мин	Скорость роста температуры, °С/мин
120	1,6–3,5	Тепловыделения нет			
	4,6	117	8	> 100	0,08
130	1,6–2,8	Тепловыделения нет			
	3,5	127	13	25	0,5
	4,6	125	18	60	0,3
140	1,6–2,0	Тепловыделения нет			
	2,8	134	5	14,5	0,35
	3,5	133	38	40	0,96
		134	139	22	6,2
	4,6	125	168	20	8,4
133		180	16,4	10,9	
150	1,7	Тепловыделения нет			
	2,0	128	35	29	1,2
	2,8	131	46	22,5	1,9
		133	42	22	1,8
	3,5	137	102	20	5,0
		110	100	20	5,0
	4,6	125	187	18	10,4
127		198	19	10,5	

Потери тепла из реагирующей смеси через стенки реакционного сосуда могут быть уменьшены при наличии между ними прослойки с малой теплопроводностью. Применительно к условиям технологических операций экстракционного передела такие ситуации возможны при отложениях на стенках аппаратов продуктов органического происхождения (полимерных образований типа «медуза») или отложениях солей. В этих случаях создаются еще более благоприятные условия для возникновения и развития экзотермических процессов окисления. Для имитации слабого теплоотвода из зоны реакции в стенки сосуда испытуемые смеси нагревались в тефлоновом стакане с толщиной стенок 4 мм, помещаемом в реакционный сосуд. На рис. 11 показаны экзотермические эффекты в смеси «ТБФ – экстрагированная HNO_3 » при нагревании ее непосредственно в ячейке из нержавеющей стали и в тефлоновом стакане, помещенном в ячейку.

При практически одинаковых $T_{\text{ст}}$ экзотермический процесс в тефлоне идет быстрее и полнее, чем в металле, разогрев – примерно в 1,5 раза больше, а время протекания реакции и разогрев стенок сосуда – заметно меньше.

Эксперименты показывают, что даже в условиях минимального теплообмена с окружающей средой продолжительность самых интенсивных экзотермических процессов в смесях экстрагентов с HNO_3 составляет несколько минут, а менее интенсивные процессы длятся десятки минут. В реальных условиях теплоотвод из реагирующих систем будет существенно больше, соответственно, ниже будет скорость процесса и он будет более длительным. Это дает возможность при своевременном обнаружении начала экзотермических процессов принимать эффективные технические меры для их ликвидации.

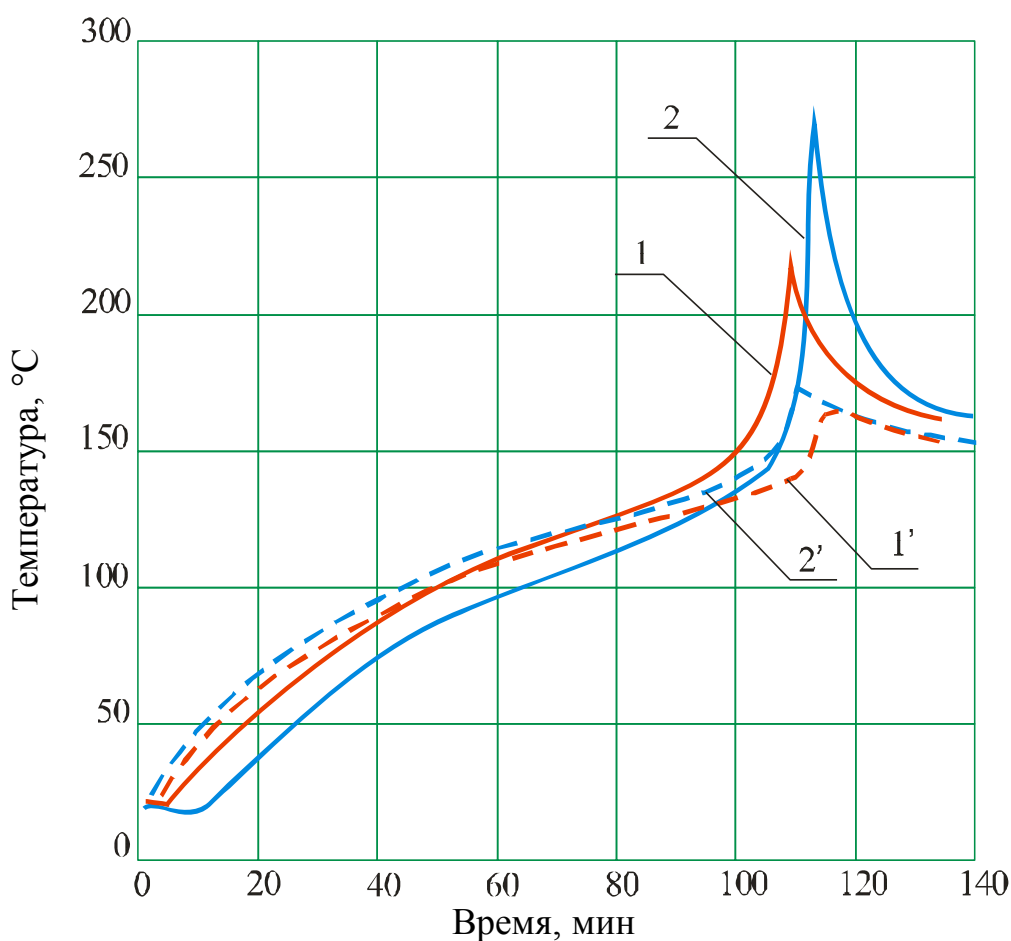


Рис. 11. Изменение температуры смеси «ТБФ – экстрагированная HNO_3 », нагреваемой в металлической ячейке (1, 1') и в тефлоновом стакане, помещенном в металлическую ячейку (2, 2'), и наружной стенки ячейки при экзотермических процессах:
 1, 2 – температура смеси; 1', 2' – температура наружной стенки ячейки

На рис. 12 показаны величины $T_{\text{ст}}$, полученные нами при различных температурах внешнего нагрева равновесной органической фазы «ТБФ – экстрагированная HNO_3 » при различной концентрации последней. Значения $T_{\text{ст}}$ экзотермических процессов, в том числе протекающих в режиме теплового взрыва, снижаются с ростом концентрации экстрагированной HNO_3 . Минимальная температура, при которой в экспериментах возникали экзотермические процессы, составляла около $120\text{ }^\circ\text{C}$, что несколько ниже полученной американскими специ-

алистами для систем «ТБФ – HNO_3 – нитраты» [11, 13]. Более низкие величины $T_{\text{ст}}$, зафиксированные в наших экспериментах, могут быть обусловлены меньшими теплопотерями из ЗХР (более жесткими условиями испытаний) или другими способами фиксации величин $T_{\text{ст}}$ по временным зависимостям температуры смесей.

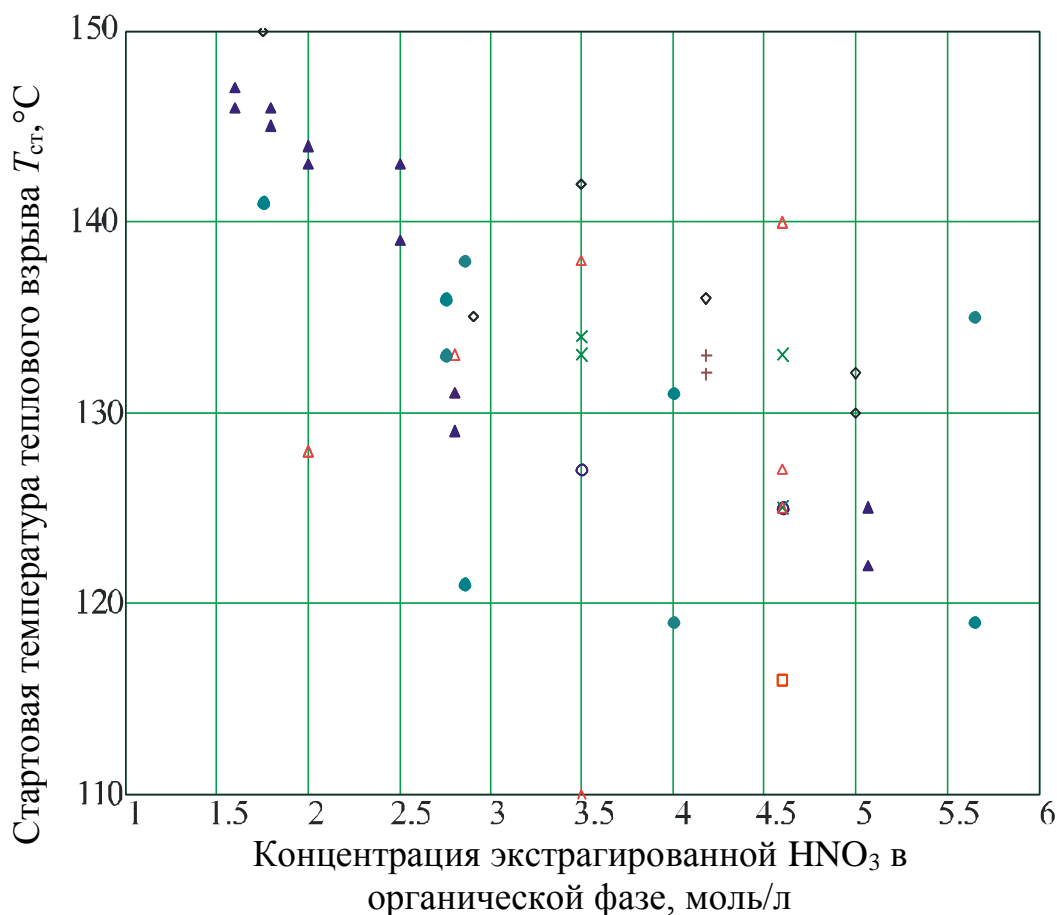


Рис. 12. $T_{\text{ст}}$ органической фазы «ТБФ – экстрагированная HNO_3 » при заданной температуре термостата (°C):
 □□□ -120; ○○○ -130; ××× -140; △△△ -150; ◇◇◇ -160; +++ -170; ▲▲▲ -230

Следует отметить, что слабые экзотермические эффекты были зафиксированы в органической фазе с экстрагированной HNO_3 при нагревании ее в закрытом теплоизолированном сосуде до температур ниже $T_{\text{ст}}$. Уже при 60–70 °C температура в образцах начинала возрастать на несколько градусов, при 90–100 °C разогрев достигал максимума (7–10 °C) и немного сни-

жался перед резким скачком [40]. Такой характер изменения температуры можно объяснить тем, что первоначально в реакцию вступают продукты превращения экстрагента и/или имеющиеся в нем примеси (в технических продуктах). Исследование кинетики тепловыделения в смесях ТБФ и/или алифатических углеводородов с HNO_3 и NO_2 , проведенное в дифференциальных микрокалориметрах [51–54], также показало наличие экзотермических реакций в довзрывной период при температурах 60–119 °С. Скорости тепловыделения зависели от температуры, концентрации окислителя и величины свободного пространства реакционного сосуда.

Количество легкоокисляющихся примесей и продуктов превращения экстрагента зависит от предшествующих условий эксплуатации. При накоплении значительных количеств этих продуктов их экзотермическое окисление может способствовать разогреванию смесей до $T_{\text{ст}}$ теплового взрыва. В такой ситуации полезна содовая промывка экстрагента, удаляющая большую часть примесей и продуктов разложения экстрагента с водной фазой.

Продукты взаимодействия ТБФ с экстрагированной азотной кислотой

Значительный объем информации о результатах взаимодействия компонентов органической фазы «ТБФ–экстрагированная HNO_3 » в закрытом сосуде при температурах жидкости в термостате 130, 150 и 180 °С приведен в работе [10].

С 3 моль/л экстрагированной HNO_3 при 150 °С реагирует около 30 % ТБФ, причем в газовой фазе определено более 12 % от исходного количества углерода в виде CO и CO_2 . W_{max} по сравнению с открытым вариантом увеличивается более чем в три раза (до 2,2 л/мин·Л_{орг}), $V_{\text{уд}}$ выделившихся газов составляет 52 л/Л_{орг}. Газовая фаза содержит около 27,5 % N_2 , 21 % CO , 33 % CO_2 , 6,5 % NO , 12,0 % N_2O .

С 6 моль/л HNO_3 при увеличении температуры нагревания от 130 до 180 °С количество прореагировавшего ТБФ возрастает с 41 % до 51 %, $W_{\text{газ}}$ с 1,7 до 14,5 л/мин·Л_{орг}, $V_{\text{уд}}$ со 100

до 125 л/л_{орг.}. В газовой фазе в виде CO и CO₂ найдено около 22 % C, содержащегося в исходном ТБФ. Состав газов для этого температурного интервала практически одинаков, газовая смесь содержит в среднем 9 % N₂, 28 % CO, 38 % CO₂, от 6 до 9 % NO, от 8 до 12 % N₂O. Жидкофазные продукты реакции помимо ДБФК содержат бутил-нитрат, карбоновые кислоты C₁–C₃, а при 130 °С – небольшие количества МБФК и бутанола.

Следует обратить внимание на тот факт, что содержание горючего газа CO в газообразных продуктах взаимодействия экстрагента с HNO₃ еще больше, чем при окислении в открытом сосуде, и значительно выше величины φ_н (12 %_{об}). Кроме того, в газовой фазе обнаружены пары горючих жидкостей – бутанола, бутил-нитрата, карбоновых кислот, так что она вполне может быть способной к воспламенению. Это предположение требует экспериментальной проверки. С большой вероятностью можно полагать, что при аварии на ФГУП «СХК» в 1993 г. произошел также вторичный взрыв смеси парогазообразных продуктов теплового взрыва после смешивания их с воздухом.

В ИЭЛ РАН проводились анализы конденсированных продуктов взаимодействия ТБФ и экстрагированной HNO₃ после завершения экзотермических процессов различной интенсивности [50]. По состоянию конденсированных продуктов эти процессы можно разделить на два типа: с величиной саморазогрева 10 – 30 °С и слабым окрашиванием жидких продуктов реакции и с саморазогревом на 100 – 170 °С и образованием вязкой и густой черной пасты. Для обоих типов процессов в интервале температур 130 – 150 °С расход HNO₃ составляет 70 – 90 % от исходного количества, а убыль ТБФ – от 65 до 85 %. Примерно такой же расход компонентов получен и при нагревании смесей в открытом сосуде в процессах со слабым саморазогревом. Анализ показал, что даже в высокотемпературном процессе, каковым является тепловой взрыв, оба компонента смеси расходуются не полностью, остается примерно 1 моль ТБФ и 0,5 – 1,0 моля HNO₃. Неполнота расходования кислоты при ее явном дефиците может быть связана с переходом части

ее в паровую фазу и, тем самым, удалением из зоны реакции. Помимо непрореагировавшего ТБФ, основными жидкофазными продуктами реакции являются фосфорная кислота (H_3PO_4), ДБФК и МБФК. С помощью метода ГЖХ обнаружены небольшие количества низкомолекулярных (предположительно с числом углеродных атомов 3–4) нитросоединений и органических нитратов. Черная окраска некоторых продуктов реакции и высокая вязкость обусловлены присутствием высокомолекулярных смол, что подтверждено газохроматографическими методами анализа.

При температуре внешнего нагревания $200\text{ }^\circ\text{C}$ было измерено давление в реакционном сосуде непосредственно после завершения тепловых взрывов и после быстрого охлаждения сосуда и определены величины $V_{\text{уд}}$ парогазовых смесей, образующихся при тепловом взрыве смесей ТБФ с экстрагированной HNO_3 различной концентрации. Результаты опытов представлены в табл. 7 [55].

Таблица 7

Удельный объем газообразных продуктов теплового взрыва $V_{\text{уд}}$ смесей «ТБФ – экстрагированная HNO_3 »

Концентрация HNO_3 в ТБФ, моль/л	$V_{\text{уд}}$, л/лТБФ	
	парогазообразных	неконденсирующихся
1,75	66	37
2,9	140	55
3,53	268	110
4,18	305	147
5	226	133

На 1 моль экстрагированной HNO_3 выделяется $0,044 \pm 0,02$ моля парогазообразных продуктов теплового взрыва, из них $0,021 \pm 0,01$ моль – неконденсируемых газов. $V_{\text{уд}}$ последних очень близок к величинам, рассчитанным по данным работы [10].

Максимальные температуры, достигаемые за счет тепловых взрывов, превышают 200 °С, и при этих температурах вода, HNO_3 и легкокипящие органические продукты превращения экстрагента находятся в газовой фазе наряду с газообразными продуктами окислительных процессов. После быстрого охлаждения давление в реакционном сосуде создается только за счет газообразных продуктов реакций, протекающих в смесях в период теплового взрыва. $V_{\text{уд}}$ парогазообразных продуктов теплового взрыва органической фазы с экстрагированной HNO_3 даже при высоких концентрациях последней не превышают 300 л/л_{ТБФ}. Эксперименты показали, что доля собственно газообразных продуктов теплового взрыва равновесной органической фазы в общем давлении, создаваемом в закрытом сосуде, составляет 40 – 60 %; за счет высоких температур, достигаемых при взрывах, и испарения жидких компонентов «фугасный» эффект возрастает примерно в два раза.

В опытах без охлаждения реакционного сосуда после завершения тепловых взрывов и резкого падения температуры конденсированных продуктов до температуры стенок (160 – 170 °С), газовыделение тем не менее продолжалось. Оно шло равномерно с невысокими скоростями, близкими к скоростям для смесей с различными концентрациями экстрагированной HNO_3 . Маловероятно, что это газовыделение связано с окислительными процессами, скорее всего, оно вызвано пиролизом ТБФ при температурах выше 150 °С с образованием бутена-1 [47].

В 30 %-ных растворах ТБФ в разбавителях концентрация экстрагированной HNO_3 не превышает 1,3 – 1,4 моль/л и процессы окисления в них протекают с невысоким тепло- и газовыделением. Как было установлено в работах ИЭЛ РАН, в смесях с разбавителем последний успешно конкурирует с экстрагентом в отношении взаимодействия с NO_2 . Образующиеся нитросоединения устойчивы и не окисляются вплоть до температур 150 – 160 °С, поэтому из тех небольших количеств окислителя, имеющих в смесях с разбавителем, только малая

часть его расходуется на окисление, чем и объясняется небольшое тепло- и газовыделение.

Тепловыделение при протекании экзотермических процессов

Фиксирование в данных экспериментах температуры конденсированных продуктов теплового взрыва и величин разогрева стенок реакционного сосуда позволило в первом приближении оценить количество тепла, выделяющегося в смесях «ТБФ – экстрагированная HNO_3 » в результате теплового взрыва.

На рис. 13 приведены результаты такой оценки при условии, что теплоемкость конденсированных продуктов реакции составляет $0,6 \text{ ккал}/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$ и происходит разогрев только цилиндрической части реакционного сосуда. Максимальное тепловыделение $220 \text{ ккал}/\text{л}_{\text{ТБФ}}$ ($922 \text{ кДж}/\text{л}$) было получено для смеси с концентрацией HNO_3 $5,07 \text{ моль}/\text{л}$, равновесной водному раствору HNO_3 с концентрацией $13,5 \text{ моль}/\text{л}$. Такое тепловыделение соответствует тротиловому эквиваленту примерно $0,22$, то есть разрушающий эффект теплового взрыва одного литра этой смеси эквивалентен эффекту от детонации 220 г тротила. В диапазоне концентраций экстрагированной HNO_3 $1,6 - 5,07 \text{ моль}/\text{л}$ за счет экзотермических процессов (при температуре внешнего нагревания 230°C) выделяется $196,7 \pm 41,8 \text{ кДж}/\text{МОЛЬ}_{\text{экстрагированной } \text{HNO}_3}$.

В литературе приводятся значительно различающиеся данные относительно величины тепловыделения при взаимодействии ТБФ с HNO_3 . В экспериментах Д.С. Николса [9] в закрытом сосуде определяли продукты разложения ТБФ, уравновешенного с $10,7 \text{ моль}/\text{л}$ HNO_3 , и по ним с некоторой корректировкой величина тепловыделения была рассчитана как $340 \text{ ккал}/\text{кг}$. Для открытых сосудов на базе данных о продуктах реакции величина тепловыделения оценивалась как $200 - 225 \text{ ккал}/\text{кг}$, а определенная с помощью сканирующих калориметрических измерений – на уровне $100 - 140 \text{ ккал}/\text{кг}$ [47].



Рис. 13. Зависимость величины тепловыделения от концентрации экстрагированной HNO₃ при окислении ТБФ в закрытом сосуде

4.1.2.2. Двухфазные системы

Исходя из общих соображений, можно полагать, что процессы окисления экстрагентов в двухфазных смесях должны проходить более интенсивно, чем в однофазных, так как в водной фазе присутствует дополнительное и значительное количество окислителя. Контакт компонентов смесей в двухфазных системах имеет место не только в органической фазе, но и в районе ГРФ. Окисляющий агент NO₂ из водной фазы диффундирует в органическую, частично растворяясь в ней, частично переходя в парогазовую фазу. По мере роста давления, часть NO₂ из газовой фазы перемещается в органическую и тем в большем количестве, чем выше давление. Таким образом, при

нагревании двухфазных систем в закрытом сосуде концентрация активной формы окислителя NO_2 в ЗХР значительно выше, чем при нагревании однофазных систем с экстрагированной HNO_3 . Кроме этого, в закрытом сосуде значительно меньше удаляются в газовую фазу реакционноспособные продукты превращения ТБФ – бутанол и бутил-нитрат. В двухфазных системах из ЗХР (органической фазы) часть теплоты реакции идет на нагревание прилежащих слоев водной фазы, то есть имеется дополнительный канал теплопотерь.

Различия в характере процессов взаимодействия ТБФ с HNO_3 в открытых и закрытых сосудах можно оценить по данным табл. 8, полученным при обработке результатов экспериментов, приведенных в [12].

Таблица 8

Характеристики окислительных процессов в открытых и закрытых сосудах

Концентрация HNO_3 , моль/л		Температура термостата, °С	Количество прореагировавшего ТБФ, %		$W_{\text{газ}}$, л/мин·Лорг		$V_{\text{уд}}$, л/ЛТБФ		$C_{\text{газ}}/C_{\text{ТБФ}}^*$, моль/моль	
в орг. фазе	в водной фазе		Открытый	Закрытый	Открытый	Закрытый	Открытый	Закрытый	Открытый	Закрытый
3	5,75	150	44,0	54,5	1,4	2,4	50	174	0,07	0,26
6	15,04	130	59	63,3	0,4	2,9	25	350	0,08	0,42
6	15,04	150	62,4	80,0	1,15	10,2	50	510	0,04	0,47
6	15,04	180	43,2	—	5,2	33,6	20	500	0,04	—

* Отношение количества углерода в газах к количеству углерода, содержащегося в прореагировавшем ТБФ

Очевидно, что в закрытом сосуде процессы, сопровождающиеся газовыделением, идут намного интенсивнее, в не-

сколько раз возрастает количество газообразных продуктов окисления и оксидов углерода в них, хотя количество прореагировавшего ТБФ отличается не столь сильно.

Результаты определения $T_{всп}$ двухфазных смесей «ТБФ – HNO_3 » в запаянных стеклянных ампулах (рис. 14) свидетельствуют, что даже с высококонцентрированными кислотами смеси реагируют с пламенем при нагревании до температуры не ниже $130\text{ }^\circ\text{C}$; с уменьшением концентрации HNO_3 $T_{всп}$ повышается, а при концентрации ниже 15 моль/л разложение смесей и разрыв ампул не сопровождается пламенем.

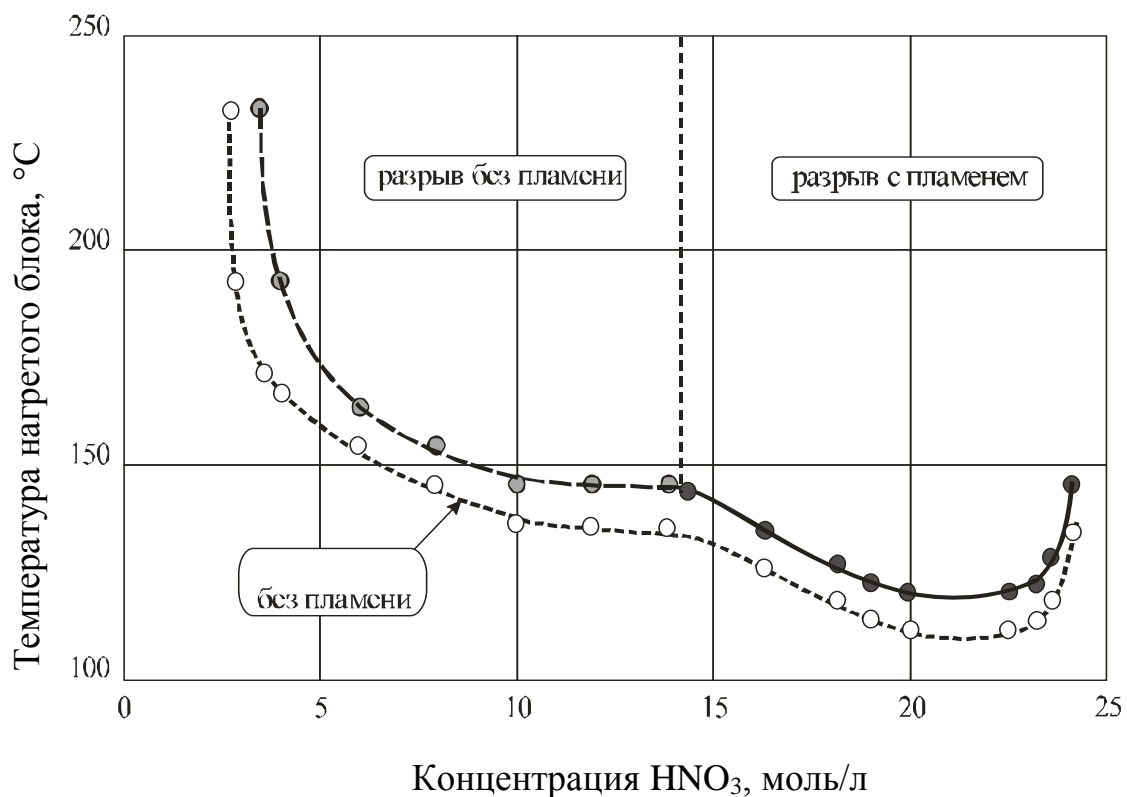


Рис. 14. Зависимость $T_{всп(вв)}$ двухфазных систем «ТБФ – HNO_3 » от концентрации HNO_3 в водной фазе

При измерении температуры в разных точках двухфазных систем [56] было установлено, что экзотермические реакции начинаются в органической фазе и зоне ГРФ. По мере развития экзотермического процесса происходит прогрев водной фазы и стенок реакционного сосуда (рис. 15). В момент резкого скачка

температуры (теплового взрыва) наблюдается большой градиент температур по высоте испытуемых образцов: температура в водной фазе оказывается значительно ниже, чем температура в органической фазе и зоне ГРФ.

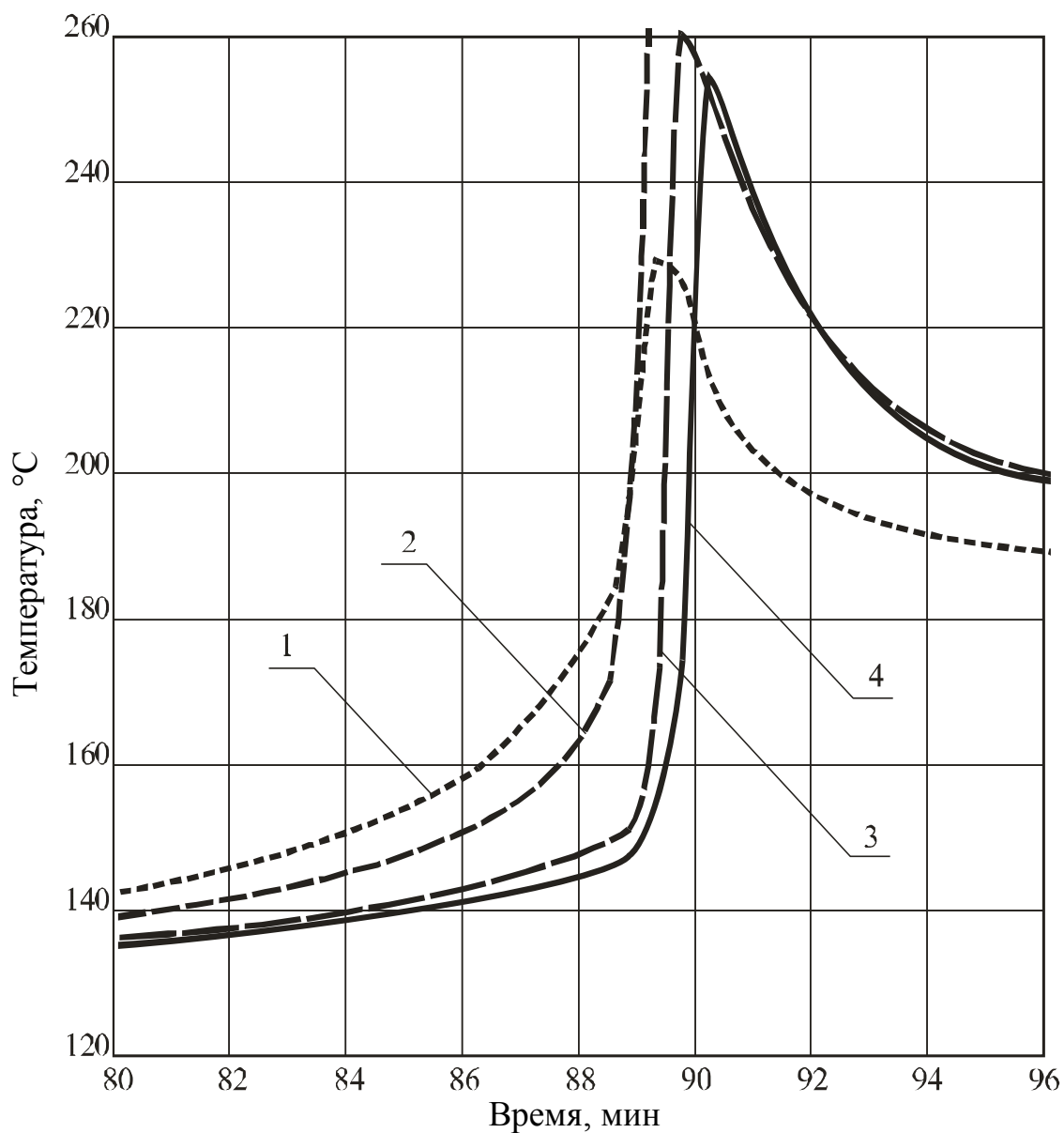


Рис. 15. Распределение температуры в объеме двухфазной системы «ТБФ – HNO_3 с концентрацией 12 моль/л» при развитии экзотермического процесса:

1 – органическая фаза вблизи ГРФ; 2 – водная фаза в 6 мм от ГРФ; 3 – водная фаза в 24 мм от ГРФ; 4 – водная фаза в 35 мм от ГРФ

Возникновение экзотермической реакции в двухфазных смесях в зависимости от распределения температуры в процессе нагревания смесей более наглядно изображено на рис. 16. На расстоянии 10 мм от центральной оси реакционного сосуда по вертикали располагались четыре датчика температуры: два – в водной фазе на расстоянии 40 и 20 мм от границы раздела органической и водной фаз, один – в районе границы раздела этих фаз и один – в органической фазе на расстоянии 10 мм от границы раздела органической и воздушной фаз. По показаниям этих датчиков были построены изотермы, представленные на рис. 16. Очевидно, экзотермическая реакция возникает в районе границы между органической и водной фазами (а также, вероятно, в органической фазе). Прилежащие к ГРФ слои водного раствора послойно прогреваются, температура водной фазы постепенно приближается к температуре реагирующего органического слоя, сравнивается с ней при температуре примерно 260 °С, и реакция, видимо, вследствие бурного газовыделения и перемешивания фаз захватывает практически весь объем смеси. Такие процессы наблюдали при соотношении органической и водной фаз как 1:2 и 1:5 по объему.

Как показали эксперименты, наличие водной фазы практически не оказывает влияния на $T_{ст}$: они для одно- и двухфазных систем близки (рис. 17). Это связано с тем, что тепловыделение начинается главным образом в органической фазе. Увеличение содержания окислителя за счет водной фазы существенно интенсифицирует окислительные процессы в двухфазных системах по сравнению с однофазными.

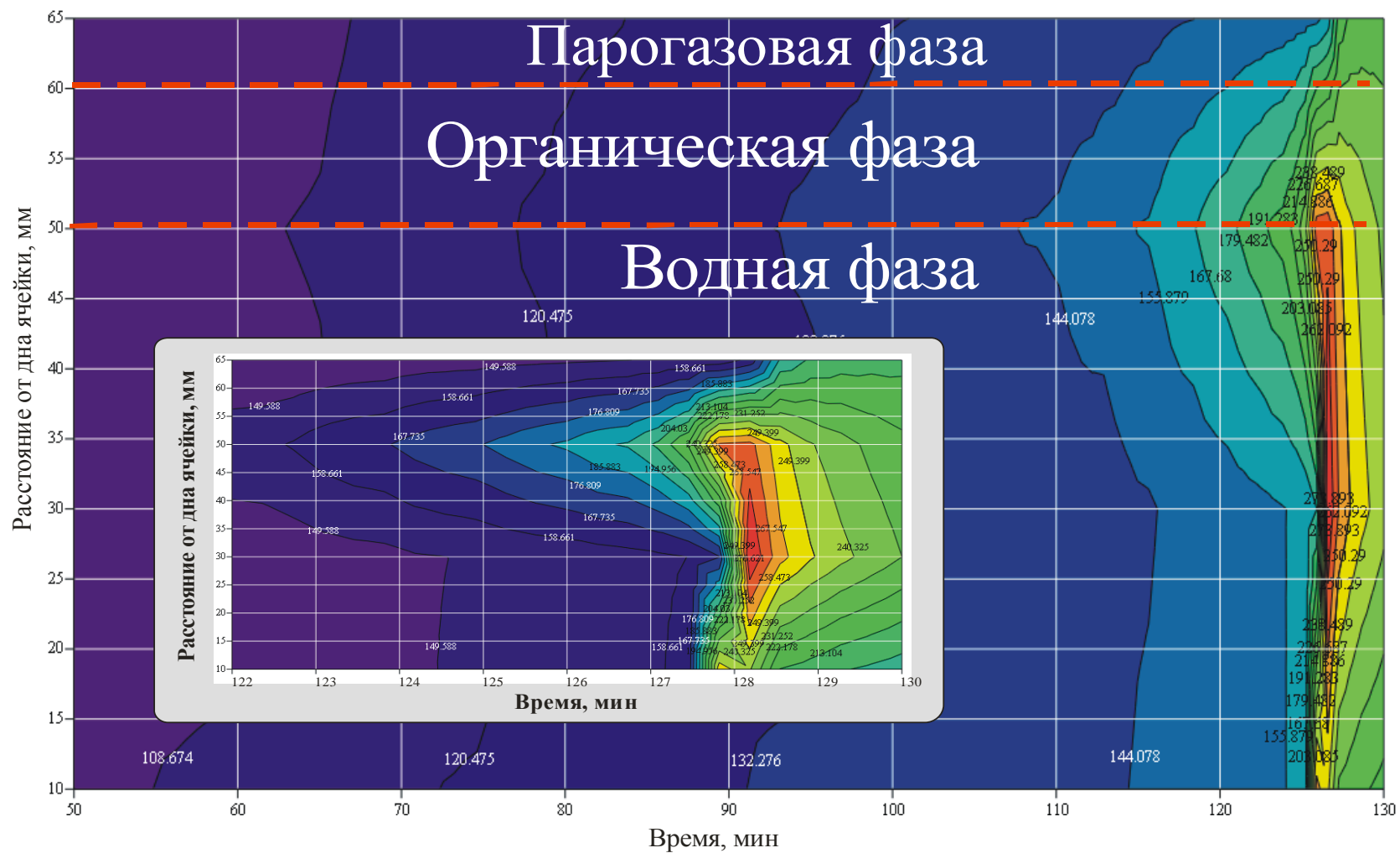


Рис. 16. Контурная диаграмма изменения температуры в различных слоях системы «ТБФ – HNO_3 с концентрацией 7 моль/л» при ее нагревании в закрытом сосуде

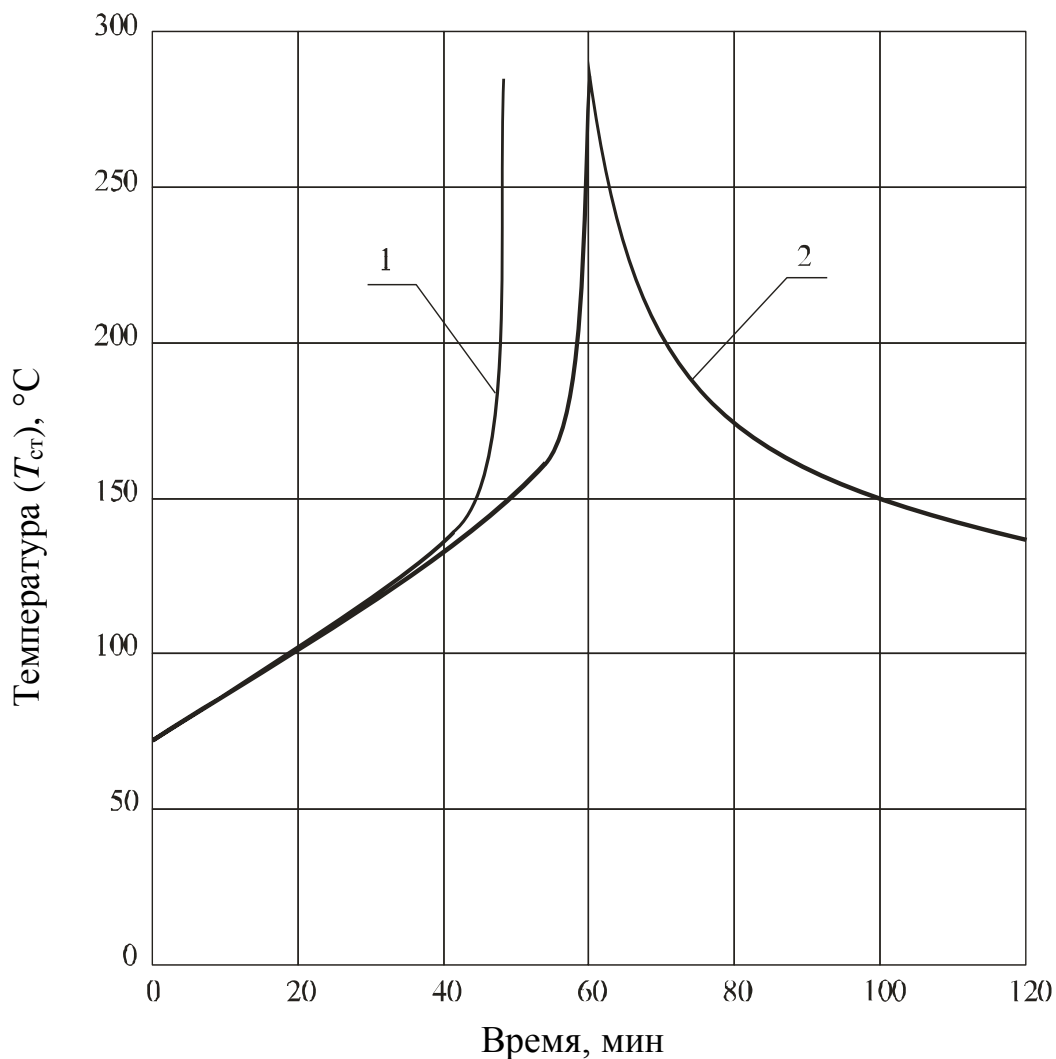


Рис. 17. Экзотермические процессы в двухфазной смеси «ТБФ – 7,8 моль/л HNO_3 » (1) и в равновесной ей по концентрации экстрагированной HNO_3 однофазной смеси (2)

На рис. 18 показана динамика изменения температуры в органической фазе и давления в реакционном сосуде (газовыделения) при нагревании смеси «ТБФ – HNO_3 » при различной концентрации последней.

Экзотермические процессы, которые можно считать тепловыми взрывами, возникают в смесях экстрагента с HNO_3 при концентрации 3 моль/л и выше. $T_{\text{ст}}$ теплового взрыва в двухфазных смесях по величине мало отличаются от таковых в равновесных органических фазах и также несколько снижаются с увеличением концентрации HNO_3 в водной фазе.

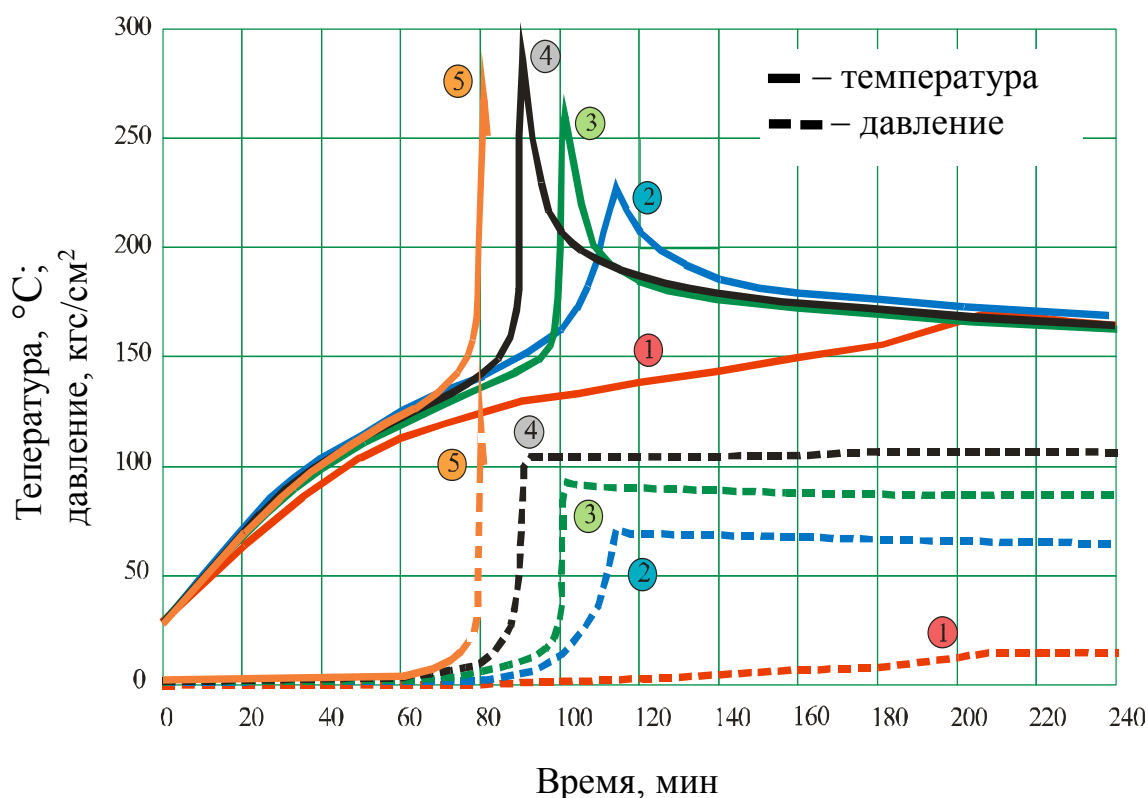


Рис. 18. Динамика изменения температуры и давления при нагревании двухфазных смесей «ГБФ – HNO₃» в закрытом сосуде при различных концентрациях HNO₃ в водной фазе:
 1 – 1,5 моль/л; 2 – 3,0 моль/л; 3 – 5,0 моль/л;
 4 – 7,0 моль/л; 5 – 10,0 моль/л

Минимальная $T_{ст}$ теплового взрыва 123 °С была получена в условиях испытаний для смеси с 14 моль/л HNO₃. Интенсивность экзотермических процессов окисления возрастает с повышением концентрации окислителя, увеличивается скорость тепло- и газовыделения и максимальные температуры, достигаемые в процессах. При нагревании смесей с 10 и 14 моль/л HNO₃ процессы были настолько интенсивны, что в условиях опытов не всегда выдерживали весьма прочные предохранительные мембраны.

В табл. 9 приведен ряд характеристик экзотермических процессов, возникающих при нагревании смеси «ТБФ – HNO₃ различной концентрации» (температура термостата 160–170 °С).

$T_{ст}$ оценивалась в органической фазе, поскольку именно в ней возникают экзотермические процессы. Характеристики приведены для смесей с отношением органической фазы к водной как 1:2 по объему. ТБФ предварительно уравнивался с HNO₃ соответствующей концентрации.

Таблица 9

Характеристики экзотермических процессов в двухфазных смесях «ТБФ–HNO₃», нагреваемых в закрытом сосуде

Концентрация HNO ₃ в водной фазе, моль/л	$T, ^\circ\text{C}$		Продолжительность процесса, мин	Средняя $W_{газ}$, л/мин·Лорг	$V_{уд}$, л/ЛТБФ
	$T_{ст}$	максимальная в опыте			
1,5	142	168	50–53	–	350
3	141	230	11	4,4	810
5	135	225	9,5	11	1050
7	135	300	10	17	1200
10	135	265	9,5	25,2	1080
14	123	>138			

По сравнению с равновесными им однофазными смесями в двухфазных смесях $W_{газ}$ и $V_{уд}$ парогазообразных продуктов теплового взрыва почти на порядок больше. Количество выделяющихся парогазообразных продуктов теплового взрыва двухфазных смесей для данных условий экспериментов составляет 1000–1200 л/ЛТБФ.

На интенсивность экзотермических процессов существенное влияние оказывает также соотношение органической и водной фаз. Увеличение относительного количества водной фазы повышает содержание окислителя и способствует более полному окислению экстрагента и продуктов его превращения. Влияние относительного количества водной фазы на интенсивность экзотермических процессов в двухфазных экстракционных смесях продемонстрировано данными в табл. 10 на примере смесей «ТБФ – 12 моль/л HNO_3 ».

Экстрагент после контакта с 12 моль/л HNO_3 (3,4 моль/л ТБФ и 4,18 моль/л экстрагированной HNO_3) смешивался с 12 моль/л HNO_3 в различных соотношениях. Стехиометрическое соотношение молей ТБФ и HNO_3 , составляющее 1:14,4 (с учетом экстрагированной в ТБФ кислоты) достигается при соотношении ТБФ и 12 моль/л HNO_3 как 1:3,78 по объему.

Таблица 10

Объемы парогазообразных продуктов теплового взрыва смесей «ТБФ – HNO_3 » при различных соотношениях компонентов

Соотношение органической и водной фаз по объему	Мольное соотношение ТБФ: HNO_3	$V_{\text{уд}}$, л/лТБФ	
		суммарный	неконденсируемых продуктов взрыва
2:1	1:2,96	359	225
1:1	1:4,7	653	297
1:2	1:8,19	900–200	
1:3	1:11,68	2094	873
1:5	1:18,65	2527	1180
1:10	1:36,1	2140	1073

С увеличением относительного объема окислителя весьма существенно возрастает количество выделяющихся газообраз-

ных продуктов теплового взрыва. Это естественно, так как с увеличением содержания окислителя процессы окисления проходят полнее, растет тепловой эффект реакции. Однако это увеличение не беспредельно, при некотором избытке окислителя относительно стехиометрического соотношения достигается максимум газовой выделенности, после которого $V_{уд}$ снижаются. Очевидно, что HNO_3 из водной фазы не только принимает участие в процессах окисления экстрагента, но и привносит свой вклад в образование парогазовых смесей по завершении тепловых взрывов. Испарением непрореагировавшей HNO_3 , видимо, и обусловлены столь высокие $V_{уд}$ паров и газов теплового взрыва – до $2,5 \text{ м}^3/\text{лТБФ}$.

Поскольку с уменьшением толщины слоя органической фазы (объема реагирующей смеси) уменьшается количество выделяющейся теплоты, должна существовать критическая величина слоя реагирующей смеси, при которой тепловыделение в ЗХР не превышает потери тепла из нее и экзотермический процесс окисления не возникает и не развивается. Этот вопрос является весьма важным для безопасного содержания органики (экстрагента и продуктов его превращения) в растворах при проведении высокотемпературных операций (упаривания, ректификации HNO_3 , получении плава уранил нитрата, денитрации).

Была поставлена серия опытов в закрытом сосуде для оценки характера экзотермических процессов окисления ТБФ в зависимости от толщины слоя, расположенного над раствором HNO_3 . При этом ТБФ был предварительно уравновешен с HNO_3 концентрацией 12 моль/л. Вследствие небольших количеств органической фазы корректное определение параметров этих процессов, кроме величин $V_{уд}$ газообразных продуктов, не представлялось возможным. Полученные результаты экспериментов представлены в табл. 11 и представлены на рис. 19.

Таблица 11

**$V_{уд}$ парогазообразных продуктов теплового взрыва
в зависимости от содержания ТБФ в двухфазной системе**

Состав смеси, % _{масс}		Концентрация HNO_3 , моль/л	Толщина слоя ТБФ, см	$V_{уд}$, л/лТБФ
HNO_3	ТБФ			
91,2	9,8	12	0,5	783
92,5	7,5	12	0,4	590
96,0	4,0	12	0,2	800–990
97,2	2,8	12	0,15	930
92,5	7,5	6	0,4	480

Температурные кривые, представленные на рис. 19, характерны для экзотермических процессов и свидетельствуют об их возникновении в слоях экстрагента толщиной всего 0,1 – 0,2 см. При содержании органической фазы в пределах растворимости экзотермические процессы также возникают, но они сопровождаются весьма слабым разогревом (на несколько градусов) и незначительными $V_{уд}$, которые оказались заметно меньшими, чем при больших объемах органической фазы, но достаточными (500–1000 л/лТБФ), чтобы вызывать существенное повышение давления в закрытых аппаратах, особенно, если свободный объем невелик. При содержании органических продуктов в пределах растворимости экзотермические процессы настолько слабы, что не могут представлять опасности резкого повышения давления в аппаратах.

Сам по себе факт способности смесей, содержащих небольшие количества свободной органической фазы, к экзотермическим процессам окисления еще не предопределяет реальную взрывоопасность конкретных операций. Чтобы получить представление об опасности таких процессов, необходима оценка величины давления, которое может возникнуть в конкретном аппарате за счет экзотермического процесса. Основой

для такой оценки могла бы стать величина $V_{уд}$ газообразных продуктов, выделяющихся в результате теплового взрыва, если бы имелась возможность надежного определения количества свободной органической фазы в азотнокислых растворах, подаваемых на высокотемпературные операции.

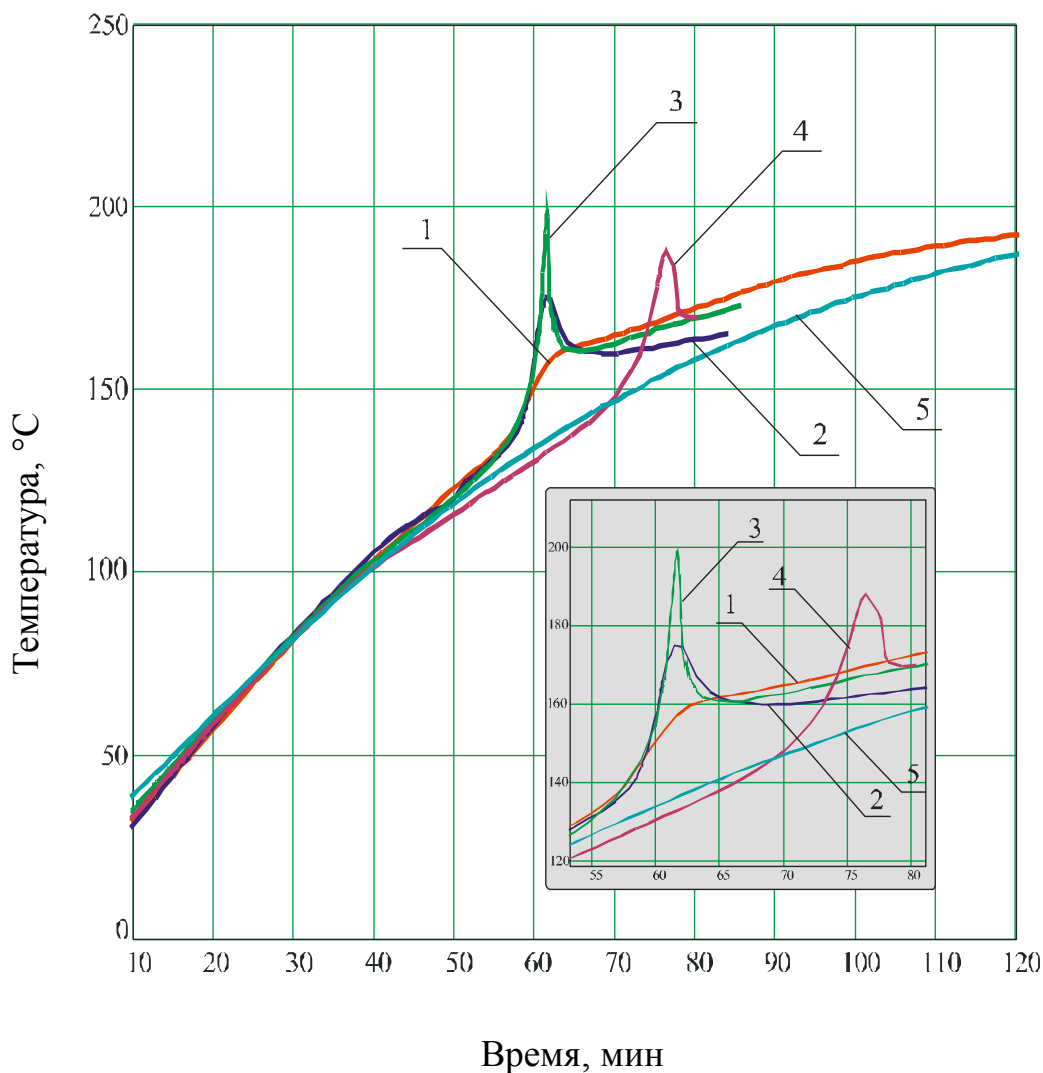


Рис. 19. Экзотермические эффекты при нагревании смеси «ТБФ – 12 моль/л HNO₃» в закрытом сосуде при различной толщине слоя ТБФ:
1 – 0,13 см; 2 – 0,2 см; 3 – 0,4 см; 4 – 0,4 см (с 6 моль/л HNO₃);
5 – 12 моль/л HNO₃ без ТБФ

После тепловых взрывов двухфазных смесей наблюдается значительно больший, чем в случае однофазных смесей, прогрев стенок реакционного сосуда, так что при приблизительно одинаковых температурах саморазогрева одно- и двухфазных смесей общее количество выделяющегося тепла при взрыве двухфазных смесей намного больше. Так, при нагревании ТБФ с экстрагированной 3,5 моль/л HNO_3 тепловыделение составило приблизительно 420–630 кДж/л_{ТБФ}, а при тепловом взрыве этой органической фазы в смеси с 7,8 моль/л HNO_3 – около 2630 кДж/л_{ТБФ}.

Хотя все эксперименты с двухфазными системами проводились в одинаковых условиях, в параллельных опытах со смесями с невысокой (3–5 моль/л) концентрацией HNO_3 в водной фазе наблюдалось существенное различие в развитии и интенсивности экзотермических процессов. Такого разброса экспериментальных данных при исследовании термической стабильности в закрытых сосудах отдельно взятой органической фазы с экстрагированной HNO_3 не было.

Экзотермические процессы в двухфазных системах являются результатом совокупности ряда последовательных и параллельных химических реакций в органической фазе и зоне ГРФ, на которые оказывают существенное влияние процессы теплопередачи из ЗХР в окружающую среду и массопередачи окислителя (NO_2) из водной и парогазовой фаз в органическую фазу, а также другие факторы (испарение, перемешивание фаз, газовыделение в органической и водной фазах). Развитие экзотермических процессов в двухфазных системах с относительно небольшим тепловыделением чрезвычайно чувствительно к воздействию различных факторов и поэтому нестабильно.

Влияние разбавителей на характеристики тепловых взрывов

Разбавители экстрагента (ТБФ) принадлежат к другим классам соединений и взаимодействие их с HNO_3 происходит иначе, чем с ТБФ. Как было показано выше, парафиновые разбавители реагируют с основным окисляющим агентом NO_2 с

образованием нитросоединений, устойчивых при температурах теплового взрыва. Из-за этого снижается количество окислителя, идущего на развитие экзотермических процессов окисления органических компонентов, по крайней мере, в начальный период взаимодействия.

На рис. 20 показана динамика развития теплового взрыва в смесях 100 %-ного ТБФ, 30 %-ного раствора в додекане и 100 %-ного додекана с 7,8 моль/л HNO_3 .

В смеси с одним додеканом экзотермический процесс начинается при более низкой температуре (120 °С), чем с ТБФ и его 30 %-ным раствором, но развивается медленнее, меньше величина саморазогрева (соответственно, и тепловыделения), меньше количество выделяющихся газообразных продуктов. Более длительный индукционный период теплового взрыва смеси с додеканом обусловлен изначальным отсутствием окислителя в органической фазе и более поздним попаданием его в додекан; меньший экзотермический эффект можно объяснить преобладанием процессов нитрования додекана, протекающих с относительно небольшим тепловыделением, и устойчивостью нитросоединений в условиях опыта. Смесь с 30 %-ным содержанием ТБФ занимает промежуточное положение.

В табл. 12 представлены результаты сравнения характеристик теплового взрыва в двухфазных смесях 7,8 моль/л HNO_3 с ТБФ и его 30 %-ными растворами в разбавителях, используемых в производстве. Разбавитель С-13 представляет собой смесь парафиновых углеводородов с преобладанием фракции тридекана, разбавитель РЖ-3 – смесь парафиновых и нафтеновых углеводородов, ГХБД – полностью хлорированный тяжелый разбавитель. Эксперименты проведены при температуре внешнего нагревания 150 °С.

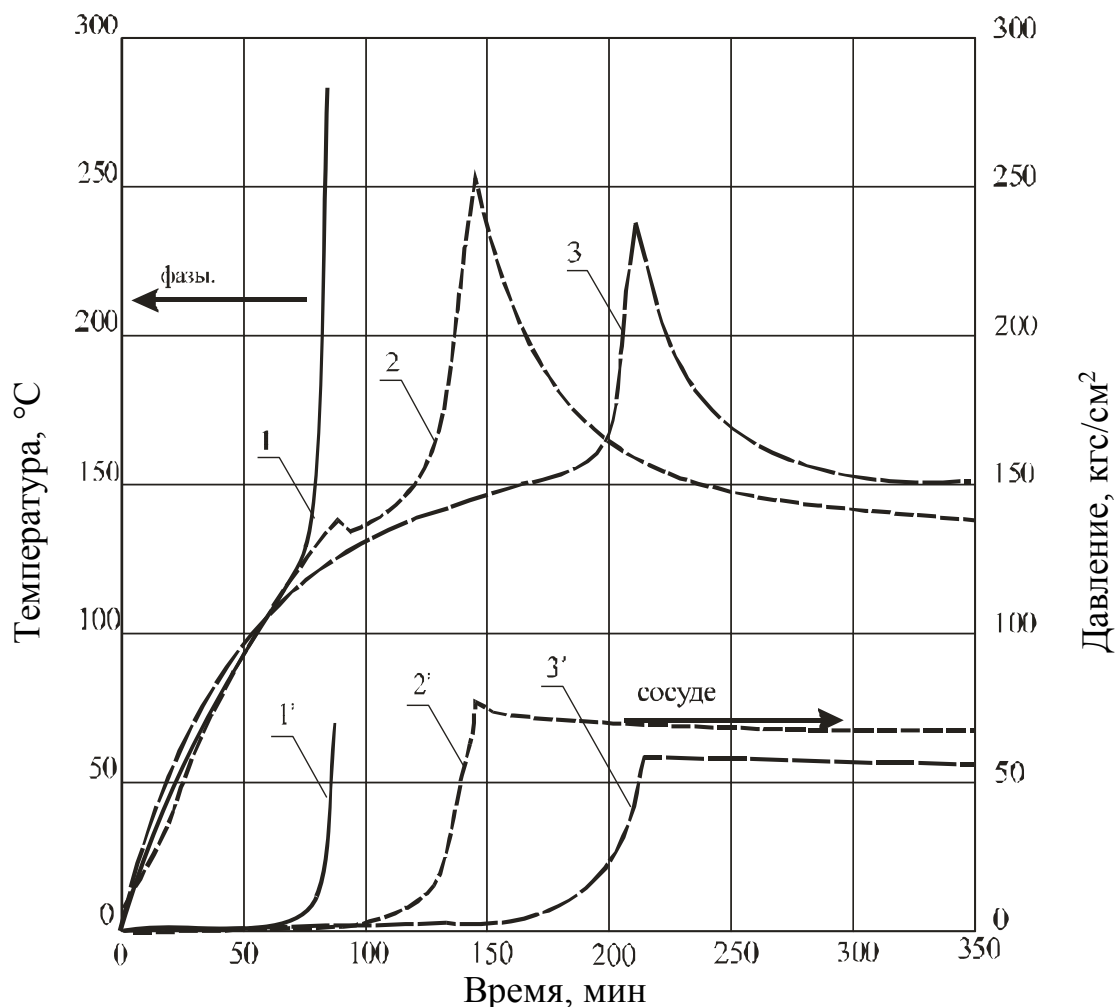


Рис. 20. Динамика изменения характеристик теплового взрыва в смесях 7,8 моль/л HNO_3 со 100% -ным ТБФ (1;1'), 30%-ным раствором ТБФ в додекане (2, 2') и со 100%-ным додеканом (3, 3'): 1, 2, 3 – температура; 1', 2', 3' – давление

Следует отметить, что наличие углеводородных разбавителей не оказывает негативного влияния на термическую стабильность смесей экстрагента с HNO_3 . Наоборот, процессы в смесях с разбавителями более длительны и протекают с меньшими экзотермическими эффектами и скоростями. $T_{\text{ст}}$ и другие характеристики теплового взрыва смесей с разбавителем С-13 (как и с разбавителями РЭД-1, РЭД-2, РЭД-3) и с додеканом близки, с РЖ-3 – несколько ниже $T_{\text{ст}}$ и выше экзотермический эффект, а в целом термическая стабильность их различается несущественно.

Таблица 12

**Характеристики теплового взрыва растворов ТБФ
в разбавителях с HNO₃**

Органиче- ская фаза	T_{ст}, °C	Величина саморазо- грева, °C	Продол- житель- ность эк- зотерми- ческого процесса, мин	Скорость роста тем- пературы, °C/мин
100%-ный ТБФ	130–135	110–116	15–20	4,5
30%-ный ТБФ в додекане	131–134	90–95	35–40	2,2–2,5
30%-ный ТБФ в С-13	135–137	80–93	26–31	2,5–3,5
30%-ный ТБФ в РЖ-3	125–132	103–108	24–30	4,2–4,5
30%-ный ТБФ в ГХБД	150–155	53–55	24–26	2,1–2,3

Тяжелый разбавитель ГХБД существенно повышает термическую стабильность экстракционных смесей. Нагревание в закрытом сосуде 30 %-ного раствора ТБФ в ГХБД с экстрагированной HNO₃ при температуре около 130 °C сопровождается лишь слабым разогревом (на 5–7 °C) и незначительным газовыделением. При нагревании в аналогичных условиях двухфазных смесей после достижения температур 150–155 °C одновременно в органической и водной фазах начинается саморазо-

грев на 50–125 °С, сопровождающийся интенсивным газовыделением. Если учесть невысокое содержание ТБФ в смеси и наличие полностью хлорированного разбавителя, то столь высокий экзотермический эффект является неожиданным.

Продукты взаимодействия компонентов экстракционных смесей в закрытых сосудах

Составы газообразных и конденсированных продуктов, выделяющихся при нагревании двухфазных смесей ТБФ с HNO_3 концентрацией 6 и 15 моль/л в закрытом сосуде (температура 130, 150 и 180 °С), приведены в [10]. Качественный состав газообразных продуктов оказался примерно таким же, как и при нагревании одно- и двухфазных смесей в открытом сосуде, но содержание CO , CO_2 и N_2O выше. Следует отметить, что соотношение $\text{CO}_2:\text{CO}$ для всех вариантов нагревания одно- и двухфазных смесей примерно одинаково и составляет 2:1 по объему.

В конденсированной фазе после завершения процессов определены ТБФ, ДБФК, МБФК, бутил-нитрат и карбоновые кислоты $\text{C}_1\text{--C}_4$. Количество прореагировавшего ТБФ в условиях эксперимента составляло 55–80 % от исходного количества. Можно полагать, что при достаточно жестких условиях проведения этих экспериментов газообразные продукты окисления ТБФ близки по составу к продуктам теплового взрыва.

Проведенный ИЭЛ РАН анализ конденсированных продуктов теплового взрыва двухфазных смесей «ТБФ – HNO_3 » свидетельствует о глубоком превращении ТБФ в ходе этих процессов. В табл. 13 представлены результаты определения фосфорсодержащих соединений в продуктах теплового взрыва смесей «ТБФ – HNO_3 », нагреваемых в закрытом сосуде при температуре термостата 180 °С в соотношении 1:2 по объему.

Таблица 13

Содержание фосфорорганических соединений в продуктах теплового взрыва двухфазных смесей «ТБФ – HNO₃»

Концентрация HNO ₃ в водной фазе, моль/л	Количество фосфорсодержащих соединений в конденсированных продуктах теплового взрыва (% от исходного количества)				
	ТБФ	ДБФК	МБФК	H ₃ PO ₄	в % от исходного содержания фосфора
3	14,7	15	39	19,6	88,3
6	1,6	9,0	45	45	100,6
8	2,4	4,4	9,0	72,0	87,8
12	0	0	14,0	101	115,0

ТБФ и ДБФК были обнаружены только в органической части продуктов взрыва, а МБФК и фосфорная кислота – только в водной фазе. Поскольку последние определялись титрованием, не исключено, что одновременно титровались и органические кислоты, и при этом завышалось количество найденных соединений фосфора. Это весьма вероятно, тем более что почти во всех опытах в продуктах теплового взрыва ощущался запах уксусной кислоты.

Вероятность этого тем более велика, так как из данных таблицы следует, что при концентрациях HNO₃ 6 моль/л и выше после завершения экзотермических процессов остается лишь ничтожная часть ТБФ и немного ДБФК, в основном превращение идет до МБФК и фосфорной кислоты. Отщепление бутильных групп может быть связано не только с окислительными процессами, но и с гидролизом ТБФ, скорость которого при высоких температурах должна быть значительной, и с пиролизом ТБФ (при температурах выше 150 °С).

В смесях с концентрацией HNO₃ 3–8 моль/л от трети до четверти исходных количеств углерода определено в ТБФ и

продуктах его превращения, а в смесях с HNO_3 концентрацией 12 моль/л практически весь С окисляется или до оксидов, или до растворимых в водной фазе органических продуктов (кислот, нитратов, альдегидов).

Во всех опытах с двухфазными смесями при концентрации HNO_3 в водной фазе до 12 моль/л и при соотношении органической и водной фаз 1:3 по объему газообразные продукты взрыва не содержали NO и NO_2 , присутствие которых легко обнаружить визуально. Вероятнее всего, газообразными продуктами превращения HNO_3 при взаимодействии с органическими компонентами в режиме теплового взрыва являются N_2 и N_2O , а жидкофазными продуктами – нитраты, нитриты, нитросоединения.

По сравнению со смесями «100 %-ный ТБФ – HNO_3 », в конденсированных продуктах теплового взрыва смесей с додеканом остается заметно большее количество фосфорорганических продуктов и даже ТБФ. Экзотермические процессы в этих смесях, судя по величинам саморазогрева, идут менее интенсивно. Этот факт согласуется с результатами работ ИЭЛ РАН, доказавших высокую эффективность конкурирующих с окислением реакций нитрования предельных углеводородов с образованием весьма стойких нитросоединений. При значительно меньшем содержании окислителя в органической фазе и превалировании реакции нитрования углеводородов вполне понятны и более низкие экзотермические эффекты, и сохранность органической фазы при тепловых взрывах двухфазных смесей с углеводородным разбавителем.

На основании вышеизложенной информации о термической стабильности экстракционных смесей при давлении выше атмосферного можно констатировать следующее:

- условие возникновения экзотермических процессов окисления и развития их в режиме теплового взрыва в смесях экстрагента с HNO_3 – это нагревание смесей до $T_{\text{ст}}$ при давлении выше атмосферного (в закрытых аппаратах или при недостаточной пропускной способности сдувок открытых аппаратов);

- величина $T_{ст}$ не является константой и зависит от состава смесей, времени нагревания, концентрации HNO_3 . Минимальная величина $T_{ст}$, определенная экспериментально в условиях, близких к адиабатическим, составляет 112–115 °С;
- в закрытых аппаратах тепловые взрывы возможны в двухфазной смеси экстрагента с HNO_3 при концентрации 3 моль/л и выше; с увеличением концентрации HNO_3 возрастает интенсивность теплового взрыва;
- тепловые взрывы могут возникать при наличии тонких слоев (0,3–0,5 см) органики (экстрагента, продуктов его превращения и радиолиза) над азотнокислыми растворами;
- признаки возникновения экзотермического процесса, предшествующего тепловому взрыву, – повышение температуры органической фазы и газовыделение (повышение давления). Промежуток времени от возникновения экзотермического процесса до завершения теплового взрыва в условиях, близких к адиабатическим, зависит от температуры внешнего (или внутреннего) нагревания и составляет величину от несколько минут до нескольких часов;
- в диапазоне температур 110–120 °С процессы окисления протекают и в изотермическом, и в экзотермическом режимах, причем в последнем случае они возникают через несколько часов после начала нагревания и имеют большую продолжительность для смеси одного и того же состава;
- нагревание экстракционных смесей при температурах ниже $T_{ст}$ может привести к созданию в закрытых аппаратах избыточного давления.

4.1.3. Термическая стабильность экстракционных смесей с уранил нитратом

Вопрос термической стабильности смесей экстрагента с уранил нитратом – один из важнейших для решения проблемы

взрывобезопасности, так как большинство крупных аварий произошло при проведении высокотемпературных операций упаривания концентрированных растворов и получении расплава уранил нитрата и его денитрации.

Уранил нитрат является окислителем и, как и остальные нитраты, проявляет способность к окислению только при высоких температурах. В водных растворах вплоть до $T_{\text{кип}}$ водной фазы он не окисляет ТБФ и продукты его превращения, а наоборот, вытесняя HNO_3 из ТБФ, служит своего рода флегматизатором. Уранил нитрат, находящийся в органической и водной фазах, повышает температурный порог газовыделения, причем существенно, как это показано в табл. 14 [57] на примере смесей раствора ТБФ в РЖ-3 с HNO_3 концентрацией 3–12 моль/л.

Таблица 14

Температура начала газовыделения в смесях с уранил нитратом

Концентрация HNO_3 в водной фазе, моль/л	$T_{\text{нг}}, ^\circ\text{C}$			
	концентрация урана в органической фазе, моль/л			
	0	0,3	0,7	1,1
3	110	120	130	130
8	80	100	110	120
12	75	90	95	100

При более высоких температурах уранил нитрат начинает проявлять свою окислительную способность в смесях с органическими веществами. Опыты в запаянных стеклянных ампулах по определению $T_{\text{всп(вв)}}$ смесей ТБФ с некоторыми нитратами показали повышенную по сравнению с другими нитратами окислительную способность уранил нитрата. Результаты этих опытов представлены в табл. 15.

Уранил нитрат в данных условиях испытаний оказался более энергичным окислителем, чем нитрат аммония. Несмотря

на значительное количество воды, $T_{всп(вв)}$ его смеси с ТБФ оказалась ниже, чем с нитратом аммония, – 214–216 °С. Еще ниже $T_{всп(вв)}$ органической фазы «ТБФ – экстрагированный уранил нитрат» и двухфазной смеси «ТБФ – насыщенный раствор уранил нитрата» – 170–180 °С.

Таблица 15

**$T_{всп(вв)}$ смесей ТБФ с различными нитратами
в закрытой емкости**

Окислитель	Состав смеси, % _{масс}		$T_{всп(вв)}$ (осмоления), °С	Характер разложения
	ТБФ	нитрат		
Нитрат аммония	0	100	260–264	Разрыв с пламенем в жидкой и газовой фазах
	5	95	260–262	
	10	90	230–232	
Нитрат калия	5	95	420	Осмоление
	10	90	420	
Нитрат кальция	5	95	295	Осмоление или разрыв без пламени
	10	90	238–240	Разрыв без пламени
Нитрат уранила	10	90	214–216	Разрыв с пламенем
	равновесная органическая фаза ТБФ + уранил нитрат		178–180	Разрыв с пламенем
	ТБФ + насыщенный раствор уранил нитрата (эмульсия)		168–170	Разрыв с пламенем

Визуально наблюдаемая последовательность процессов при нагревании этих смесей была следующей: плавление нитратов, вспенивание и, в зависимости от типа нитрата, вспышка с пламенем в жидкой или газовой фазах или осмоление ТБФ с созданием давления в ампулах.

Интенсивность разложения смеси «ТБФ – уранил нитрат» зависит от содержания воды в соли, что отражено в табл.16 [22]. Имитируя вариант упаривания досуха азотнокислых растворов в присутствии экстрагента, в открытом сосуде при температуре нагревания 200 °С были испытаны смеси ТБФ с водным раствором уранил нитрата и солью $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Характер протекающих процессов показан на рис. 21.

Таблица 16

Интенсивность разложения ТБФ в зависимости от содержания уранил нитрата в расплаве

Средний состав расплавов	Содержание $UO_2(NO_3)_2$ в расплаве, %_{масс}	$T_{кип}$, °С	Наблюдаемая скорость разложения ТБФ
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	78,5	128	Очень медленная
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$	81,4	137	Медленная
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	84,6	150	Заметная
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	88	164	Интенсивная
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	91,6	Разлагается при $T_{пл}$	Неконтролируемая

Тепловые взрывы смесей происходят при достижении температуры около 160 °С после удаления из нитрата всей или большей части воды. Сам процесс протекает чрезвычайно быстро и по характеру напоминает воспламенение пиротехнических составов, что отличает его от окислительных процессов в смесях ТБФ с HNO_3 . Интенсивность окислительных процессов в смесях ТБФ с уранил нитратом не меньше, чем в смесях его с HNO_3 . Продукты теплового взрыва – черная пористая масса без следов жидкости.

Экспериментально было установлено, что экзотермические эффекты возникают при нагревании растворов (расплавов) уранил нитрата, на поверхности которых находится слой свободного ТБФ толщиной 0,3 см и более [46].

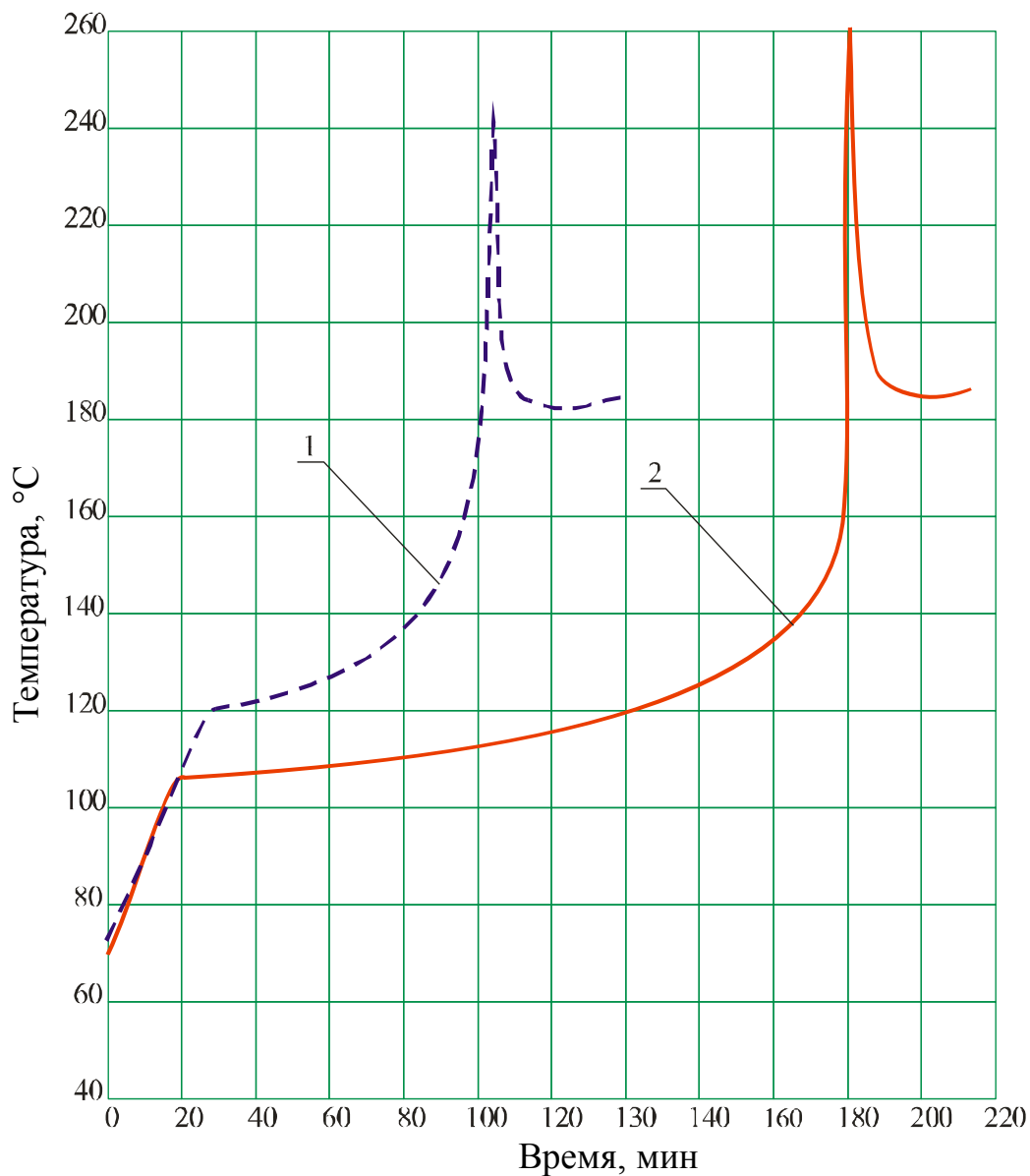


Рис. 21. Экзотермические эффекты при нагревании в открытом сосуде смеси ТБФ с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и с водным раствором уранил нитрата (2)

В присутствии HNO_3 двухфазные смеси ТБФ с растворами уранил нитрата начинают экзотермически разлагаться в закрытых сосудах при более низких температурах (130–140 °С) и с большой интенсивностью. В частности, при нагревании смеси ТБФ с 1,53 моль/л экстрагированного уранил нитрата и 7,8 моль/л HNO_3 мощный тепловой взрыв произошел при температуре 140 °С и скорость его была такова, что предохранительная мембрана успела только слегка выгнуться, в то время как были срезаны 6 болтов крышки автоклава диаметром 8 мм. Интенсивность тепловых взрывов также существенно увеличивается при предварительном упаривании подобных смесей в негерметичном сосуде с его последующей герметизацией. Вероятно, термообработка в сочетании с концентрированием HNO_3 приводит к повышению реакционной способности как органического компонента смесей, так и окислителей, при этом уранил нитрат выступает в роли дополнительного окислителя.

К экзотермическим реакциям окисления способен не только уранил нитрат, но и некоторые другие нитраты, причем взаимодействие начинается при более низких температурах, чем в смесях с уранил нитратом, и с большей интенсивностью. В качестве примера на рис. 22 показаны тепловые взрывы смесей ТБФ с нитратами железа и циркония. Способны ли смеси экстрагента с нитратом плутония к тепловому взрыву – неизвестно. С нитратом тория до 200 °С экзотермические процессы не возникают.

Еще одна возможность возникновения аварийной ситуации при проведении высокотемпературных операций с уранил нитратом в присутствии экстрагента обсуждалась в работе [23]. При исследовании термической стойкости комплексов «ТБФ – уранил нитрат», проведенном для выяснения причины аварии на заводе в Саванна-Ривер в 1975 г. во время операции денитрации плава уранил нитрата, было установлено, что в интервале температур 170–210 °С происходит быстрое разложение органической фазы с интенсивным выделением газообразных продуктов. Согласно анализу, газы содержали в основном NO_2 , углеводород C_4 , соединения $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_x$ ($x = 1, 2$ или 3), не-

большие количества бутанола, H_2O и NO . Был сделан вывод о том, что причиной взрыва явилось воспламенение горючей газовой смеси, образовавшейся при разложении нитратного комплекса.

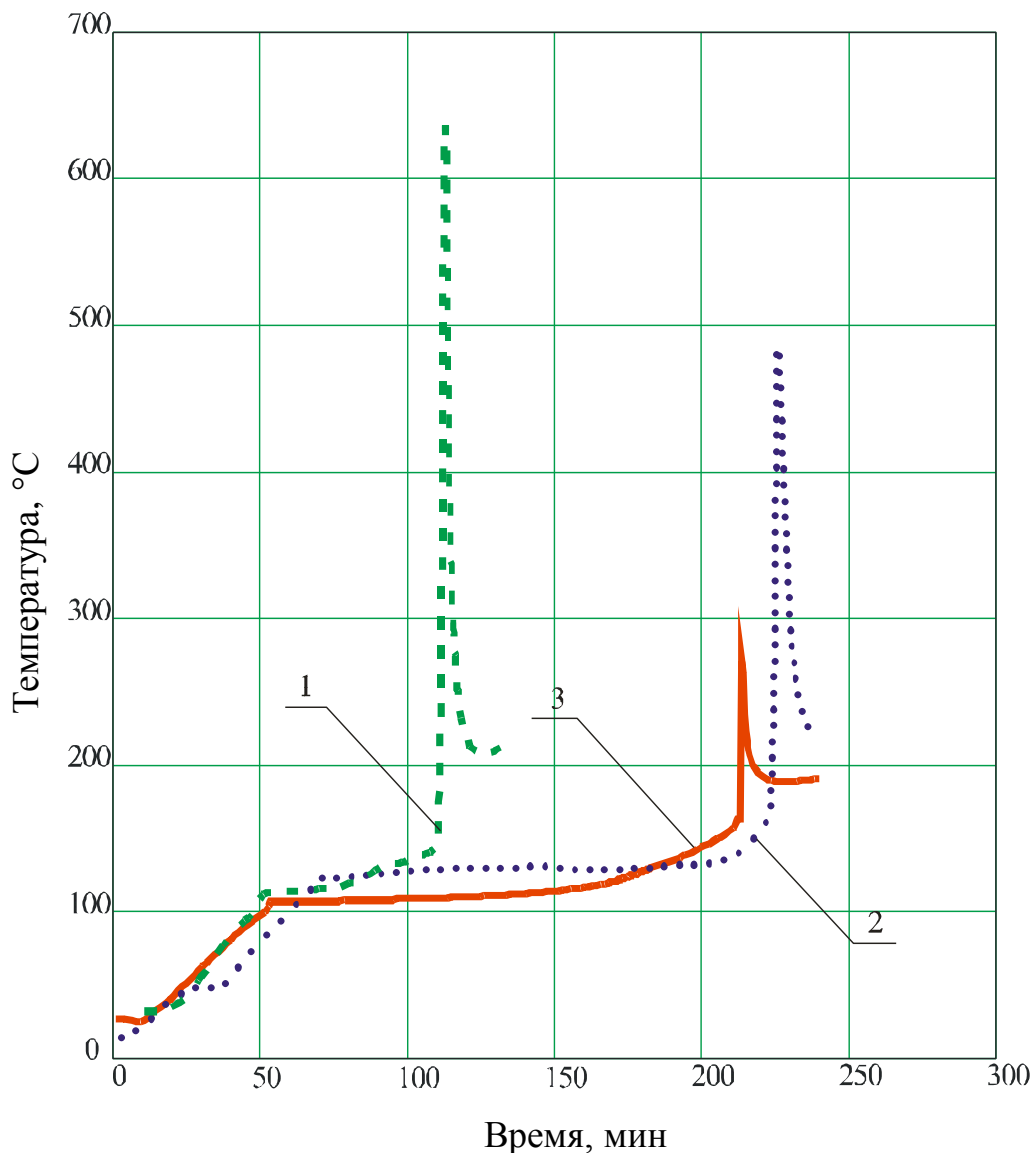


Рис. 22. Экзотермические эффекты при нагревании смесей ТБФ с нитратом циркония (1), нитратом железа (2) и нитратом уранила (3)

Относительно термической стабильности смеси «ТБФ – уранил нитрат» можно констатировать следующее:

- уранил нитрат является эффективным окислителем экстрагента и разбавителей. $T_{ст}$ теплового взрыва смесей с уранил нитратом составляет 160–170 °С, в присутствии HNO_3 она снижается до 140 °С;
- тепловой взрыв смеси «ТБФ – уранил нитрат» происходит как в открытом, так и в закрытом аппаратах; в первом случае предварительно удаляется большая часть воды;
- до момента взрыва признаки приближения его для смеси «ТБФ – уранил нитрат» отсутствуют;
- мощность теплового взрыва смеси «ТБФ – уранил нитрат» существенно выше, чем смесей с HNO_3 ;
- тепловой взрыв возможен при наличии тонких (0,3–0,5 см) слоев ТБФ над расплавом (раствором) уранил нитрата;
- при температурах ниже 120–130 °С уранил нитрат не проявляет окисляющего действия на органические компоненты экстракционных смесей.

4.1.4. Влияние облучения на термическую стабильность экстракционных смесей

Влияние радиолитического разложения на термическую стабильность экстракционных смесей исследовалось на образцах, облученных на γ -источнике Со-60.

При облучении экстракционных систем происходит радиолитическое разложение органической фазы с образованием низкомолекулярных углеводородных продуктов и радиолитическое разложение водной фазы с выделением NO_2 . Известно, что продукты радиолитического разложения ТБФ включают H_2 , легкие углеводороды C_1-C_4 , ДБФК, МБФК и фосфорную кислоты, а также полимер [21]. Существенным отличием радиолитического разложения ТБФ в присутствии HNO_3 является эффективный захват углеводородных радикалов NO_2 , образующихся за счет радиационного разложения HNO_3 . Следствие взаимодействия углеводородных радикалов с NO_2 – накопление в облученном ТБФ вместо углеводородных газов менее летучих жидкофаз-

ных продуктов (нитросоединений, органических нитратов и нитритов), присутствие которых в облученных образцах подтверждено методом ИК-спектроскопии. Радиолит углеводородного разбавителя, додекана, приводит к образованию, главным образом, нитрододекана.

Облучение, как и следовало ожидать, снижает величины $T_{нг}$ за счет появления легкоокисляемых продуктов радиолита экстрагента и разбавителя. Так, по данным [44] для органической фазы ТБФ в РЖ-3 с 0,55 моль/л HNO_3 при дозах облучения 250 и 650 Вт·ч/л величина $T_{нг}$ снижается со 110 °С до, соответственно, 100 и 90 °С, а в разбавителе РЭД-1 со 120 до 105 и 100 °С. При концентрации экстрагированной HNO_3 1,1 моль/л в смеси с РЖ-3 величина $T_{нг}$ снижается с 80 до 60 – 70 °С, то есть до рабочих температур процессов экстракции.

В работе [58] приведены результаты исследования влияния облучения дозами до 2,2 МГр на термическую стабильность однофазных систем «ТБФ – экстрагированная HNO_3 » в температурном интервале 75–140 °С в открытом сосуде. Как показали эксперименты, продукты радиолита ТБФ снижают $T_{нг}$ до 70–75 °С (в необлученных смесях она составляет 102–104 °С), уменьшают продолжительность индукционного периода и повышают W_{max} в несколько раз. Следует отметить, что после периода активного газовыделения, обусловленного окислением продуктов радиолита ТБФ при температурах 90–110 °С, дальнейшее поведение облученных и необлученных смесей одинаково. В целом, суммарное количество выделяющихся газов в облученных смесях на 15–20 % больше, чем в необлученных.

Облучение двухфазных смесей также существенно снижает $T_{нг}$, как это можно видеть по данным, приведенным в табл. 17 [45]. При высоких дозах облучения в сочетании с высокой концентрацией HNO_3 в водной фазе облученная органическая фаза начинает реагировать при температурах более низких, чем максимальные температуры проведения экстракционных процессов.

Облучение весьма существенно влияет на величины W_{max} в сторону их увеличения. На рис. 23 показано влияние дозы облучения на $W_{газ}$ в экстракционной смеси на основе ТБФ.

Таблица 17

Влияние облучения на $T_{нг}$ в двухфазных смесях

Концентрация HNO_3 в водной фазе, моль/л	Органическая фаза					
	30 %-ный ТБФ в РЭД-1			30 %-ный ТБФ в РЖ-3		
	$D^* = 0$	$D = 250$ Вт·ч/л	$D = 2500$ Вт·ч/л	$D = 0$	$D = 250$ Вт·ч/л	$D = 2500$ Вт·ч/л
3	115	100		110		85
8	100	90		80		65
12	90	85		75	65	60
14,5	80		65	70	55	45

* – доза облучения.

По $W_{газ}$ и по объему выделяющихся газов облученная смесь резко отличается от необлученной. Газовыделение в облученной смеси начинается практически без индукционного периода, максимальная скорость его в несколько раз выше и имеет место относительно длительный период газовыделения с высокой скоростью.

Влияние дозы облучения на величины W_{max} для двухфазных смесей «30 %-ный ТБФ в разбавителях – HNO_3 » показано на рис. 24.

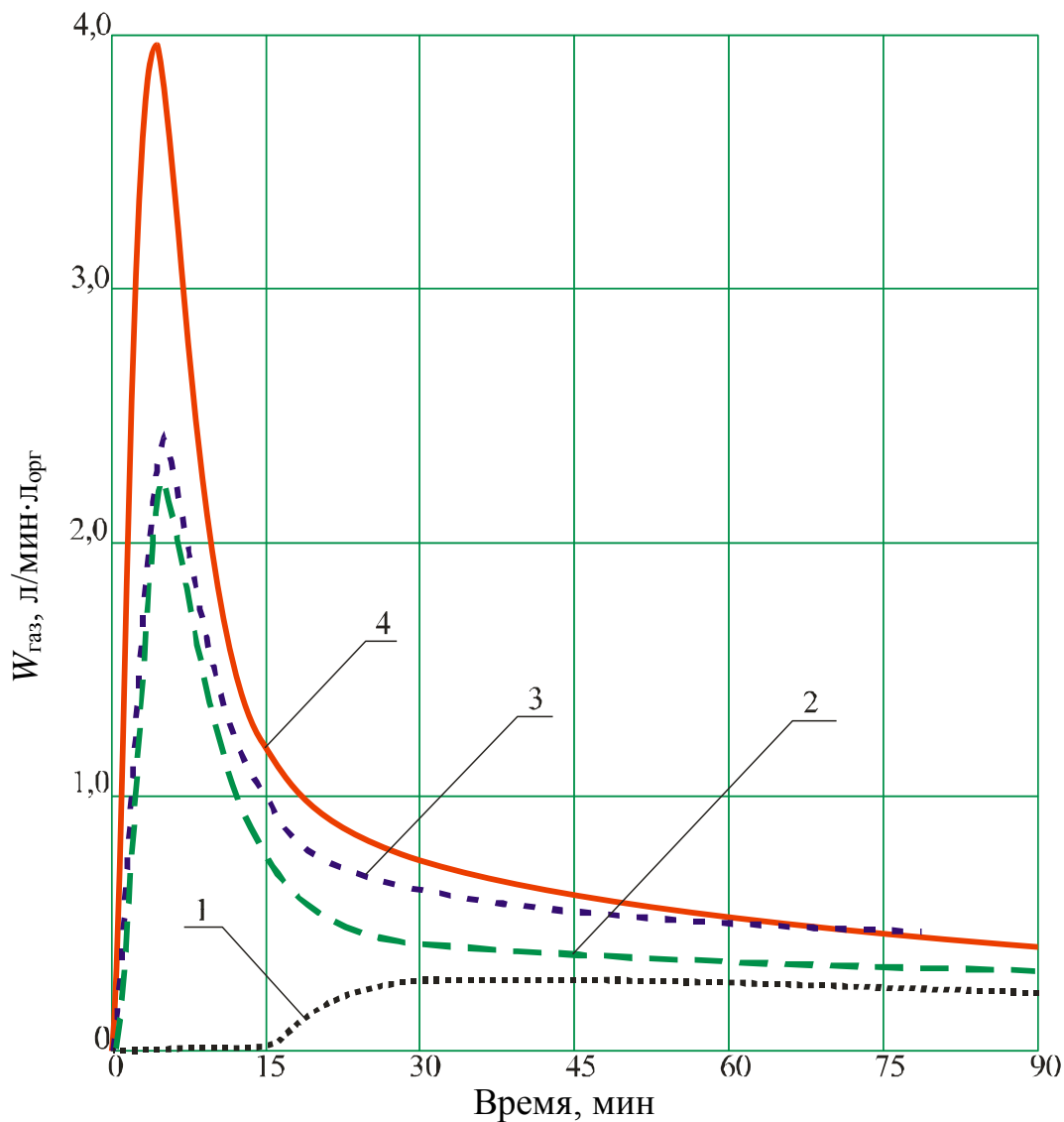


Рис. 23. Влияние облучения на $W_{газ}$ в смеси «ТБФ – 12 моль/л HNO_3 »: 1 – 0 Вт·ч/л; 2 – 80 Вт·ч/л; 3 – 250 Вт·ч/л; 4 – 500 Вт·ч/л

Величина W_{max} облученных смесей увеличивается не пропорционально дозе облучения: более резкое ее увеличение имеет место при дозах облучения 80–100 Вт·ч/л. Дальнейшее увеличение дозы облучения приводит к относительно медлен-

ному росту W_{max} . Этот факт может быть связан с образованием в экстракционных смесях при облучении в присутствии HNO_3 нитросоединений, нитратов или продуктов полимеризации, способность к окислению которых в данных условиях невелика и количество которых с увеличением дозы облучения возрастает. Состав разбавителей оказывает влияние и на качественный, и на количественный состав продуктов радиолиза. Очевидно, что при радиолизе разбавителя, содержащего нафтеновые углеводороды, выделяется большее количество реакционноспособных продуктов, чем при радиолизе парафиновых углеводородов.

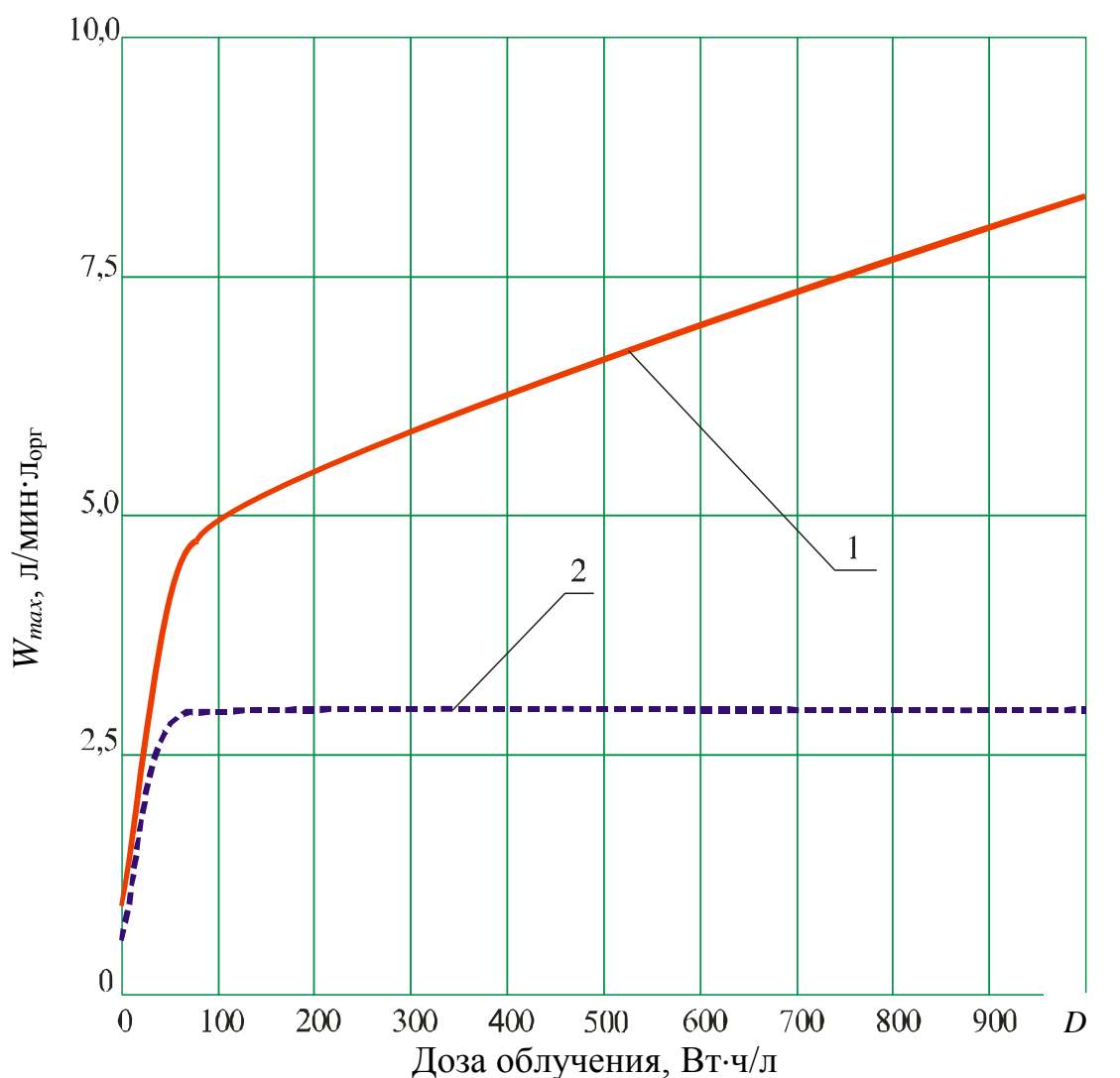


Рис. 24. Зависимость W_{max} от дозы облучения D

для смеси экстрагентов с 12 моль/л HNO_3 :

1 – раствор ТБФ в разбавителе РЖ-3; 2 – раствор ТБФ
в разбавителе РЭД-2

По сравнению с необлученными смесями, газовыделение в облученных двухфазных смесях имеет ряд особенностей, обусловленных наличием продуктов радиолиза в органической и водной фазах. Во-первых, отсутствует индукционный период, а во-вторых, на кинетических зависимостях $W_{\text{газ}}$ от времени наблюдается два максимума (рис. 25).

Первое «залповое» выделение газов вызвано термохимическим разложением продуктов радиолиза в водной фазе и по кинетическим параметрам, и объему выделившихся газов соответствует газовыделению при термолизе одной водной фазы облученной смеси. Второй максимум газовыделения обусловлен преимущественно термохимическим разложением продуктов радиолиза в органической фазе и сдвиг его по времени вызван как пониженным содержанием HNO_3 в органической фазе, так и различием в химической активности растворимых и слаборастворимых в водной фазе продуктов радиолиза.

Следует отметить, что промывка органической фазы «свежим» раствором HNO_3 не устраняет полностью газовыделения из двухфазных экстракционных смесей, но существенно снижает $W_{\text{газ}}$.

По абсолютным величинам $W_{\text{газ}}$ смесей HNO_3 при концентрации до 12 моль/л с растворами ТБФ в разбавителях РЭД-1 и РЖ-3, облученных дозами до 500 Вт·ч/л, не превышают 3–4,5 л/мин·л_{орг} в интервале температур 80–100 °С.

Состав газообразных продуктов взаимодействия компонентов облученных и необлученных экстракционных смесей с 14,4 моль/л HNO_3 , нагреваемых до температуры 110 °С, приведен в табл. 18 [45].

Составы газообразных продуктов окисления необлученных и облученных смесей близки. С увеличением дозы облучения изменяется только соотношение между оксидами углерода: количество CO_2 падает, а CO – растет, хотя в сумме их содержание в газовой смеси остается примерно одинаковым. Инте-

ресно отметить, что среди газообразных продуктов отсутствует NO_2 (или его количество чрезвычайно мало), вероятно, он полностью расходуется в реакциях в конденсированной фазе.

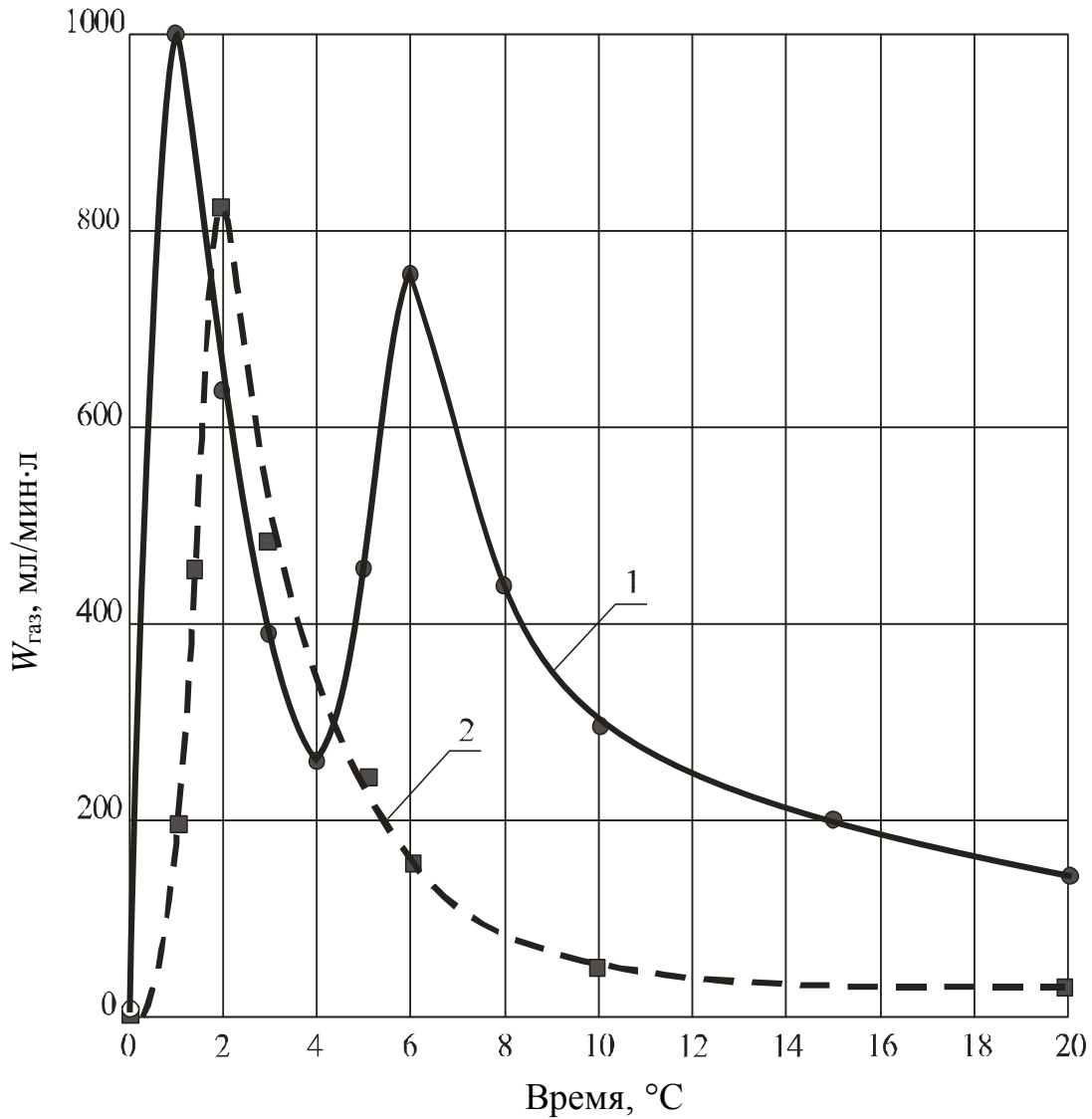


Рис. 25. Динамика газовыделения в облученных двухфазных системах «ТБФ – HNO_3 »:

- 1 – органическая и водная фаза облученной смеси;
- 2 – водная фаза облученной смеси

При облучении органической фазы «экстрагент – экстрагированная HNO_3 » наряду с образованием продуктов радиолита экстрагента происходит существенное снижение концентрации

кислоты, то есть идут процессы, противоположно влияющие на термическую стабильность. Представление о результирующем действии облучения могут дать экспериментальные данные, полученные при нагревании облученной однофазной смеси «ТБФ – 2,8 моль/л HNO_3 » в закрытом сосуде (табл. 19).

Таблица 18

Состав газообразных продуктов окисления облученных экстракционных смесей

Компоненты газовой смеси	Содержание компонента газовой смеси, % объемных		
	Доза облучения, Вт·ч/л		
	<i>D</i> = 0	<i>D</i> = 250	<i>D</i> = 2500
N_2	13–17	15–18	17–20
NO	22–25	22–25	22–25
N_2O	10–12	12–15	12–15
CO	4–6	6–8	12–14
CO_2	30–40	25–30	25–30

Таблица 19

Характеристики экзотермических процессов в равновесной органической фазе при различных дозах облучения

Концентрация HNO_3 в ТБФ, моль/л	<i>D</i> , МГр	Температура термостата, °С	$T_{ст}$, °С	Величина саморазогрева, °С	Скорость роста температуры, °С/мин
2,8	0	130	Тепловыделения нет		
2,8	0	140	134	5	0,35
2,7	0,8	130	131	38	1,7
2,7	0,8	140	132	64	1,1

2,4	1,2	130	126–129	59	3,9
1,8	2,2	130	113	39	2,3

Прежде всего, следует отметить, что в одних и тех же условиях в облученных смесях происходят заметные экзотермические процессы, в то время как в необлученной смеси окисление проходит практически без тепловыделения. Хотя с увеличением дозы облучения концентрация экстрагированной HNO_3 снижается, интенсивность экзотермических процессов (величина саморазогрева и его скорость) до определенной величины дозы растет, а $T_{\text{ст}}$ снижается. Видимо, влияние продуктов радиолиза на экзотермические процессы оказывается более сильным, чем падение концентрации HNO_3 . Обращает на себя внимание факт разогрева органической фазы за счет окисления продуктов радиолиза экстрагента до относительно высоких температур (на 40–60 °С), хотя сам процесс окисления в органической фазе в целом носит характер сильно вырожденного теплового взрыва. Дальнейшее развитие теплового взрыва за счет взаимодействия окислителя непосредственно с экстрагентом не реализуется вероятнее всего из-за недостаточного количества HNO_3 для окисления экстрагента.

Если содержание окислителя достаточно большое, например, в двухфазных смесях, окисление продуктов радиолиза может служить «спусковым крючком» для возбуждения в облученной смеси теплового взрыва. В этом отношении весьма показательны результаты экспериментов, полученные при нагревании в закрытом сосуде облученной двухфазной смеси «30 %-ный ТБФ в додекане – 7 моль/л HNO_3 » (рис. 26). Для сравнения временные зависимости температуры и давления приведены для необлученной смеси, испытанной в аналогичных условиях. Очевидно, что динамика изменения температуры и давления для облученной двухфазной смеси качественно отличается от динамики для необлученной смеси. В первом случае окисление проходит в экзотермическом режиме, во втором – в изотермическом, и причиной этого является окисление продуктов радиолиза экстрагента.

С увеличением дозы облучения снижаются $T_{ст}$. Наименьшая $T_{ст}$ в проведенных экспериментах была получена для смеси «30 %-ный ТБФ в додекане – 14 моль/л HNO_3 », облученной дозами 1,5–2,4 МГр. При температурах внешнего нагрева 90 и 110 °С экзотермические процессы начинаются при температурах 85–95 °С, но при температуре термостата 90 °С процесс идет с малой скоростью, равномерно растет температура в органической и водной фазах, и все заканчивается небольшим повышением температуры и давления. При температуре термостата 110 °С начавшийся экзотермический процесс примерно за 20 мин переходит в режим теплового взрыва, причем температура водной фазы в этот момент составляет всего 129 °С, в то время как в органической фазе она достигает 200 °С.

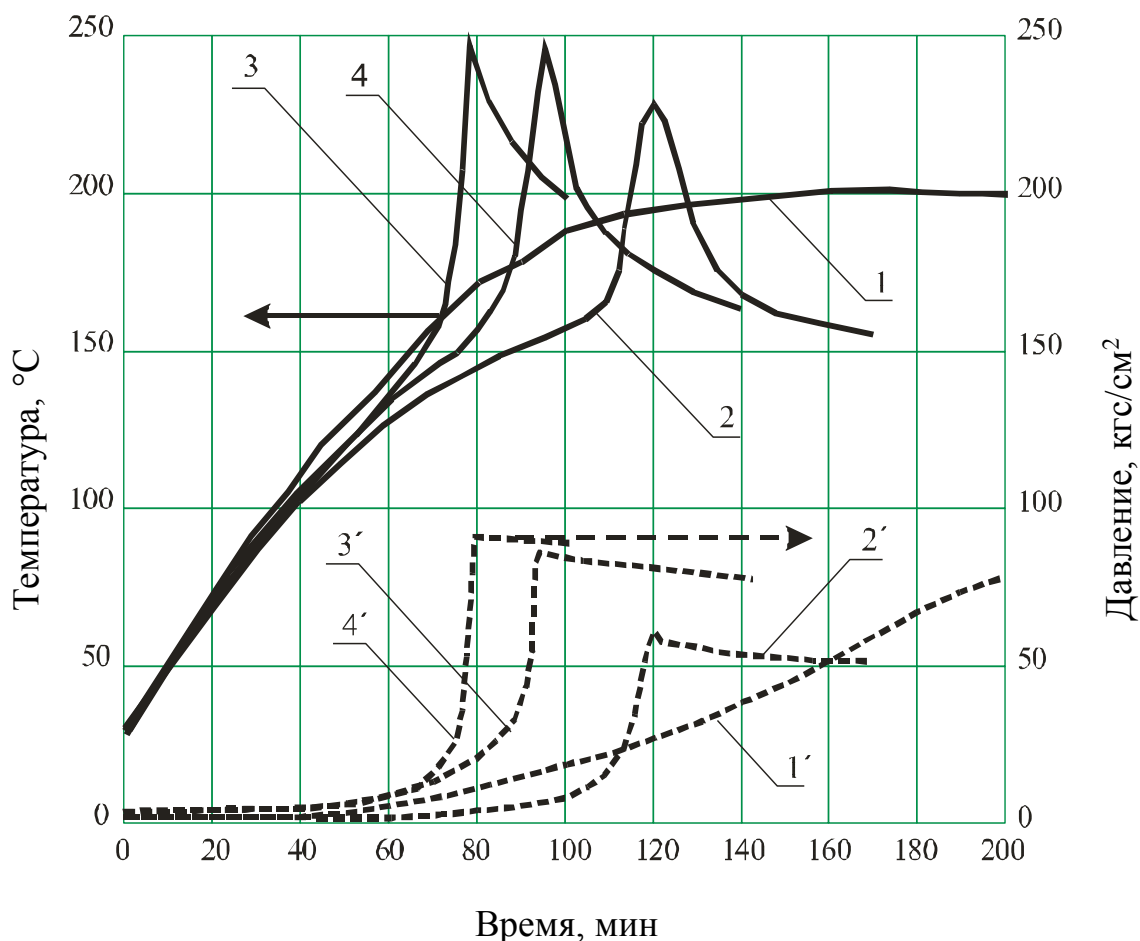


Рис. 26. Влияние облучения на термическую стабильность смеси «30 %-ный раствор ТБФ в додекане –

HNO_3 с концентрацией 7 моль/л»: 1, 1' – 0 МГр; 2, 2' – 1 МГр; 3, 3' – 1,5 МГр; 4, 4' – 2,6 МГр

Результаты экспериментальных исследований со всей очевидностью свидетельствуют о том, что радиолиз экстракционных смесей приводит к заметному снижению их термической стабильности, – к снижению температур, при которых возникают экзотермические процессы окисления. Поскольку окисляются продукты радиолиза экстрагента, экзотермические эффекты зависят от их количества, а также от содержания окислителя. При достаточных количествах того и другого выделенного тепла реакции окисления может быть достаточно для нагревания смесей до $T_{\text{ст}}$ теплового взрыва. Поэтому при решении вопроса безопасного проведения технологических операций экстракционного передела с радионуклидами обязательно должен учитываться фактор радиолиза.

4.1.5. О механизме взаимодействия компонентов экстракционных смесей

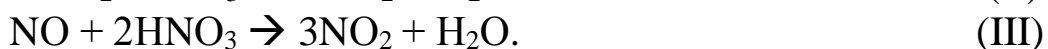
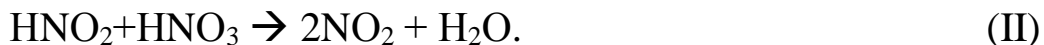
Механизм процессов в экстракционных смесях на основании теоретических моделей взаимодействия между HNO_3 и органическими продуктами был рассмотрен в работах [42, 51, 58].

Исследования кинетики взаимодействия ТБФ и раствора его в додекане с HNO_3 , характера газовыделения, составов газообразных и жидкофазных продуктов реакции дало возможность конкретизировать эти теоретические модели применительно к процессам, происходящим при нагревании экстракционных смесей.

Из-за различия в химических свойствах компонентов экстракционных смесей начальные и промежуточные этапы взаимодействия их с HNO_3 будут различными, но в конечном итоге нагревание до высоких температур приводит к возникновению интенсивных окислительных процессов.

Как известно, основной нитрующей и окисляющей агент в смесях органических веществ с HNO_3 – это NO_2 [59]. В начальный период, когда содержание его невелико, HNO_3 реа-

гирует с органическими продуктами с образованием азотистой кислоты (HNO_2) и NO . Важная роль HNO_3 , однако, состоит в том, что она служит средством для регенерации NO_2 в реакции ее с HNO_2 или NO :



Во втором случае на один моль NO выделяется 3 моля NO_2 , что предопределяет автокаталитический характер процесса взаимодействия органических веществ с HNO_3 . О выделении NO во время индукционного периода взаимодействия ТБФ с HNO_3 свидетельствует определенное экспериментально весьма высокое (до 75–90%) содержание NO в газообразных продуктах.

Характер газовой выделения при нагревании экстракционных смесей показывает, что первоначально в реакцию вступают продукты превращения ТБФ и имеющиеся в нем примеси (в технических продуктах). Их количество зависит от «предыстории» экстрагента, предшествующих условий его эксплуатации. Установлено, что длительный контакт экстрагентов с азотнокислыми растворами при регламентных температурах технологических операций и их облучение существенно увеличивают содержание реакционноспособных продуктов превращения. Эти продукты реагируют с HNO_3 при более низких температурах, чем экстрагенты и разбавители, с выделением NO . По мере нагревания смесей экстрагента с HNO_3 количество NO_2 будет возрастать, тем более что помимо образования NO_2 по реакциям (II) и (III) NO_2 выделяется и за счет термического разложения HNO_3 . Следствием увеличения количества NO_2 будет интенсификация взаимодействия его с органическими продуктами, причем часть реакций с его участием представляет собой радикальные экзотермические реакции, идущие с очень высокой скоростью.

Взаимодействие компонентов смесей продолжается до истощения одного из них, при этом качественный и количественный состав продуктов реакции и глубина превращения органических компонентов определяются режимом протекания

окислительных процессов и химическими свойствами органических продуктов.

Смеси со 100 %-ным ТБФ

Поскольку ТБФ представляет собой сложный эфир, первичной реакцией в азотнокислой среде будет, несомненно, гидролиз его с образованием бутанола:



Первичной реакцией HNO_3 будет реакция этерификации бутанола:



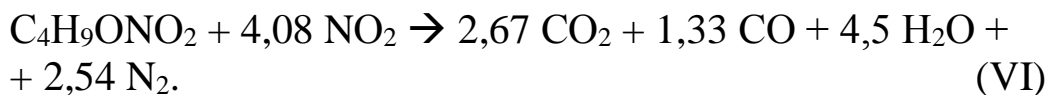
Реакция (V) практически не сопровождается тепловыделением, идет без образования газообразных продуктов и скорость ее определяется скоростью гидролиза ТБФ.

Из числа последовательно и параллельно протекающих реакций между продуктами превращения ТБФ и окислителями с точки зрения взрывоопасности интерес представляют экзотермические реакции окисления, ведущие к тепловым взрывам.

К моменту достижения $T_{ст}$ 130–140 °С (в условиях проведения экспериментов это десятки минут) происходит достаточно глубокий гидролиз ТБФ с накоплением бутил-нитрата $C_4H_9ONO_2$. Как показали визуальные наблюдения, при этих температурах в органической и водной фазах, судя по их окрашиванию, находится большое количество NO_2 , мгновенно исчезающего во время быстрой реакции со вспышкой или осмолением ТБФ. Можно полагать, что такая быстрая реакция – результат взаимодействия NO_2 с бутил-нитратом или другими продуктами разложения ТБФ.

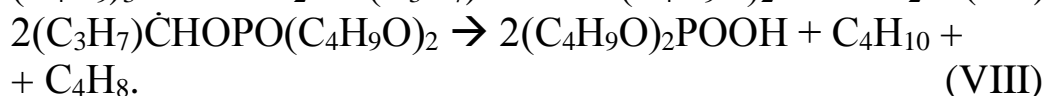
Согласно анализам, среди газообразных продуктов экзотермических реакций имеются CO_2 и CO в соотношении 2:1 по объему и отсутствуют NO_2 и NO , что подтверждается при визуальном наблюдении. В жидкофазных продуктах реакций найдено небольшое количество карбоновых кислот. Основное количество фосфора находится в виде МБФК и фосфорной кислоты, ДБФК присутствует в незначительном количестве, а ТБФ практически отсутствует. Следует отметить, что при до-

статочном количестве окислителя объемы органической фазы существенно сокращаются. На основании этой информации можно предположить, что одна из основных реакций, обуславливающих быстрое выделение теплоты и газообразных продуктов в момент теплового взрыва, – взаимодействие бутилнитрата с NO_2 :

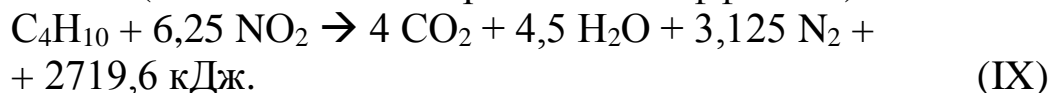


Реакция протекает с выделением 2150,6 кДж.

С помощью анализа было обнаружено аномально высокое содержание ДБФК в органической фазе к моменту достижения $T_{\text{ст}}$ экзотермических процессов по сравнению с тем, которое должно образоваться в результате гидролиза ТБФ. Это свидетельствует о каком-то другом механизме ее образования. Одним из таких путей может быть взаимодействие NO_2 непосредственно с молекулой ТБФ [42]:



Выделяющиеся бутан и бутен-1 весьма энергично реагируют с NO_2 (с большим экзотермическим эффектом):



Можно также предположить, что вследствие высоких скоростей гидролиза ТБФ в «предвзрывной» период, образующийся бутанол непосредственно реагирует с NO_2 ; по составу газообразных продуктов и по тепловыделению эта реакция близка к реакции (VI).

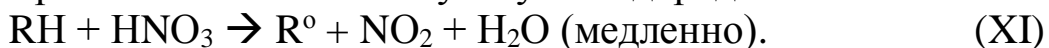
Скорость реакций IX, X ограничивается концентрацией NO_2 , а она прогрессивно возрастает (реакция (III)), так что перед возникновением экзотермического процесса NO_2 насыщает реагирующие компоненты экстракционных смесей. Вклад приведенных выше реакций в экзотермический процесс различен и для некоторых из них может быть невысок, однако результатом

является разогрев реагирующих смесей и интенсивное газовыделение, заканчивающееся тепловым взрывом.

Смеси с растворами ТБФ в предельных углеводородах

В смесях экстрагента с разбавителями, помимо рассмотренного выше взаимодействия ТБФ с окислителями, параллельно HNO_3 будет реагировать с разбавителем – предельным углеводородом.

Согласно литературным данным [60, 61], первичным актом взаимодействия HNO_3 с предельным углеводородом является отрыв атома H^+ от молекулы углеводорода:



Образующийся NO_2 быстро реагирует с углеводородом с выделением в газовую фазу NO :



При достаточно высокой концентрации HNO_3 в жидкой фазе часть NO взаимодействует с ней, регенерируя NO_2 (реакция (III)), что приводит к автокаталитическому характеру процесса взаимодействия. В дальнейшем NO_2 расходуется в реакциях нитрования и окисления, причем образующиеся нитросоединения химически и термически достаточно устойчивы. Продуктами окисления являются спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и оксиды углерода, их образование сопровождается значительным тепло- и газовойделением. Таким образом, и при взаимодействии разбавителей (предельных углеводородов) с HNO_3 протекают экзотермические реакции, способные привести к тепловому взрыву.

Как показали наши эксперименты, в условиях высоких температур, развивающихся при тепловых взрывах, происходит глубокое превращение органических компонентов экстракционных смесей. При дефиците окислителя ТБФ помимо окисления подвергается, видимо, пиролизу и полимеризации, о чем свидетельствует внешний вид конденсированных продуктов теплового взрыва. При достаточном количестве окислителя в продуктах взрыва практически отсутствует не только ТБФ, но и

ДБФК, а сами продукты представляют собой водорастворимые соединения (МБФК, H_3PO_4 , карбоновые кислоты). Высокие значения $V_{\text{уд}}$ свидетельствуют об окислении большей части органических компонентов до оксидов углерода.

В целом, имеющиеся экспериментальные данные не противоречат основным положениям теории окисления и нитрования органических веществ HNO_3 . При этом следует иметь в виду, что они получены для весьма специфических условий теплового взрыва, когда конденсированные продукты взрыва представляют собой сложные двух-трехфазные смеси органики, азотнокислого раствора и в ряде случаев осадка. Точный количественный и качественный анализ конденсированных продуктов взрыва затруднителен. Тем не менее, представления о механизме взаимодействия компонентов и возможных промежуточных продуктов реакций в сочетании с результатами экспериментальных исследований могут послужить основой для ориентировочных оценок экзотермических эффектов тепловых взрывов и, соответственно, возможных их последствий.

4.1.6. Детонационная способность смесей экстрагентов с азотной кислотой

На производстве используются два типа смесей «экстрагент – азотнокислый окислитель», которые можно рассматривать как потенциально способные к детонации. Во-первых, это растворы, образующиеся после контакта экстрагента с водными растворами HNO_3 . В них окислитель равномерно распределен среди экстрагента, и содержание его определяется концентрацией HNO_3 в водной фазе. Во-вторых, это двухфазные смеси экстрагента с водными растворами HNO_3 и/или нитрата уранила. В этих смесях окислитель и экстрагент находятся, в основном, в разных трудно смешиваемых фазах, и для равномерного распределения компонентов требуется создание тонкой эмульсии.

Экспериментальная оценка детонационной способности бинарных смесей «ТБФ – 96 % HNO_3 » (растворов) проводилась

в стальных трубах диаметром до 200 мм при инициировании детонатором с промежуточным зарядом ВВ.

Эксперименты по определению детонационной способности двухфазных смесей «ТБФ – HNO_3 » проводились в стальных неразрывающихся оболочках при инициировании детонатором и промежуточным зарядом ВВ. Так как детонация двухфазных смесей возможна только при равномерном распределении компонентов в виде тонкой эмульсии, в испытуемые образцы вводился эмульгатор в количестве 1 %_{масс} и осуществлялось перемешивание смеси воздухом. «Время жизни» получаемых тонких эмульсий было достаточным для проведения экспериментов. На рис. 27 представлена область детонации смесей «ТБФ – HNO_3 – вода», построенная по результатам экспериментов.

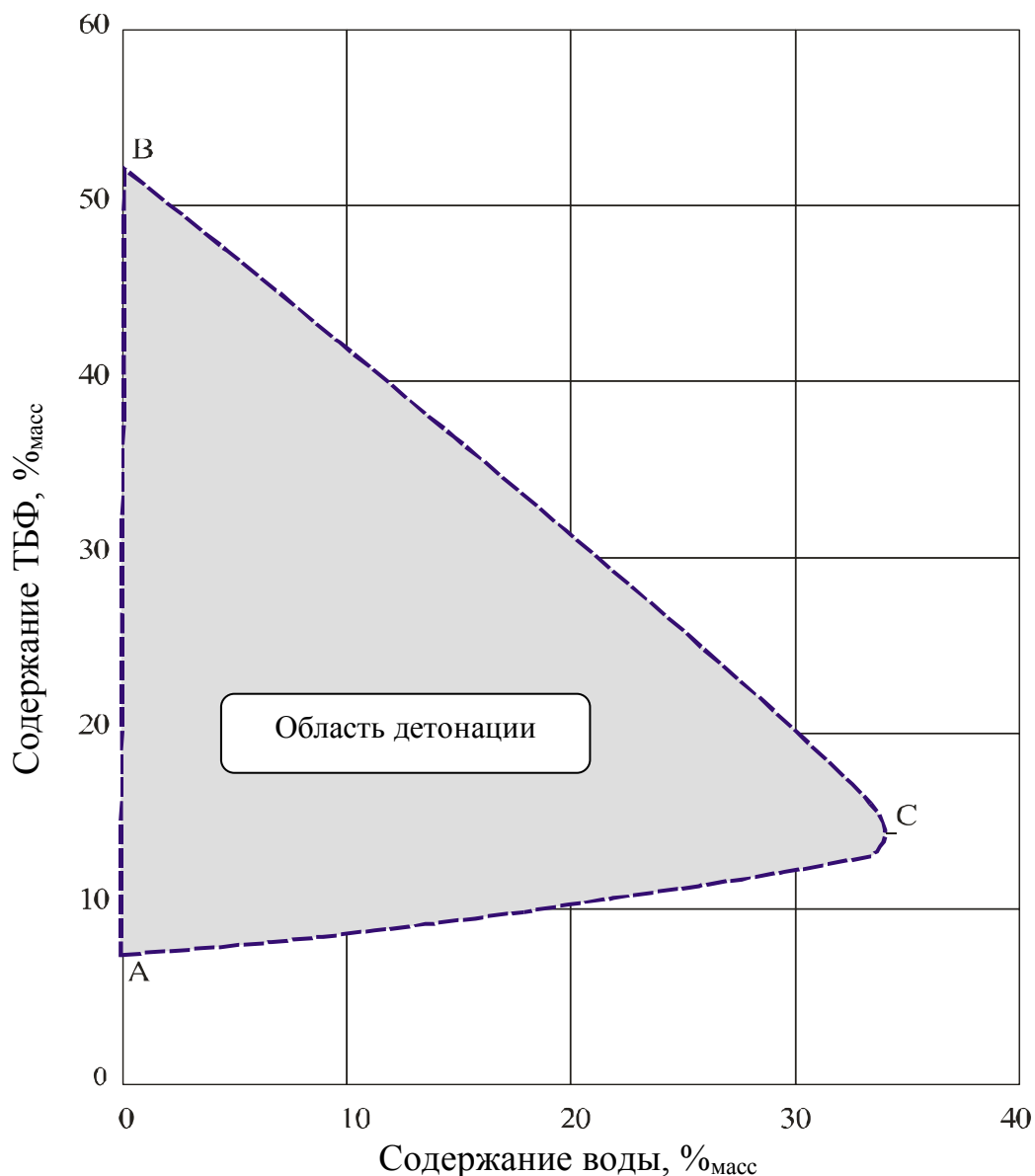


Рис. 27. Область детонации смесей ТБФ с HNO₃

Бинарные смеси «ТБФ – HNO₃» детонировали в диапазоне от 7 %_{масс} (точка А) до 52 %_{масс} (точка В) по содержанию ТБФ; скорости детонации на пределах в точках А и В составляли, соответственно, 4,0 и 4,4 км/сек. На «мысе» области детонации (точка С) концентрация HNO₃ составляла 12,5 моль/л, смесь детонировала со скоростью около 2,5 км/сек. Смесии по своему составу (в %_{масс}), находящиеся внутри области АВС, при определенных условиях способны детонировать. Смесии других фосфорорганических экстрагентов, а также парафино-

вых разбавителей с HNO_3 детонируют практически в тех же пределах, что и смеси со 100 %-ным ТБФ.

Для экспресс-оценки способности к детонации экстракционных смесей можно пользоваться простыми правилами – смеси фосфорорганических экстрагентов и разбавителей с HNO_3 не способны к детонации, если:

- содержание экстрагента в смеси менее 7 %_{масс} при любой концентрации HNO_3 ;
- концентрация HNO_3 (или суммарное содержание иона NO_3) в водной фазе менее 12 моль/л при любом содержании экстрагента.

Смеси ТБФ с солью $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ стехиометрического состава в жестких условиях испытаний не детонируют.

Равновесная органическая фаза, получающаяся после контакта ТБФ и HNO_3 с концентрацией до 15 моль/л, по своему составу находится вне области детонации, так что растворов экстрагента с HNO_3 , способных к детонации, в технологии РХП не имеется. Использование в технологических операциях HNO_3 с концентрацией выше 12,5 моль/л не исключено, однако, условия возбуждения детонационного превращения в двухфазных смесях настолько специфические, что на производстве практически недостижимы, особенно в отношении инициирования детонации.

Таким образом, на основании результатов наших экспериментальных исследований можно сделать вывод о том, что смеси экстрагента с азотнокислыми окислителями, которые используются или могут образовываться в технологических операциях экстракционного передела, не представляют опасности в отношении возникновения в них детонации.

4.1.7. Основные условия пожаровзрывобезопасности при проведении технологических операций с экстракционными смесями

Потенциальную опасность при проведении технологических операций экстракционного передела представляют горю-

чие газопаровоздушные смеси и термохимическое разложение конденсированных смесей горючих с окислителями.

Следует подчеркнуть, что имеющиеся регламентные условия проведения операций экстракции, промывки и реэкстракции в сочетании с существующим оборудованием обеспечивают безопасность образования горючих газопаровоздушных смесей и возникновения интенсивных процессов окисления.

В регламентных условиях при наличии разрежения или вентиляции и соблюдении температурного режима образование горючих газопаровоздушных смесей представляется маловероятным. В случае отклонения от регламента их образование возможно и даже неизбежно, например, при длительной выдержке экстракционных смесей с ядерным материалом в аппаратах без вентиляции (остановка процессов, хранение радиоактивных отходов).

Мероприятия по предотвращению образования горючих газопаровоздушных смесей очевидны:

- контроль за количеством выделяющихся горючих газов, прежде всего, радиолитического H_2 , и динамикой их выделения;
- подача воздуха для поддержания концентрации горючих газов ниже ПБЭ;
- контроль за температурой экстрагента и ограничение температуры экстрагента ниже T_n или $T_{всп}$ (ниже ПБЭ).

Как установлено экспериментально, при регламентных температурах проведения операций экстракции, промывки и реэкстракции потенциально опасные процессы газовой выделенности возможны, но скорости их невелики и экзотермических эффектов не отмечено. Они могут представлять опасность только при длительном нагревании экстракционных смесей в закрытых аппаратах. В открытых аппаратах, если пропускная способность сдувок достаточна для отвода образующихся газов, изотермические и слабоэкзотермические процессы даже при температурах упаривания не представляют опасности. Для предотвращения аварийных ситуаций в этих случаях достаточно контролировать температуру смесей (желательно в органической

фазе) и давление в аппарате; при повышении температуры на 5 °С выше регламентной или давления в аппарате на 2–3 атм выше рабочего следует принять меры по разгерметизации аппарата и охлаждению реагирующих смесей.

Очень опасные экзотермические окислительные процессы (тепловые взрывы) в смесях экстрагента с HNO_3 возникают при наличии одновременно двух условий:

- закрытые аппараты или аппараты с пропускной способностью сдувок, недостаточной для удаления образующихся газов;
- нагрев смесей до $T_{\text{ст}}$ экзотермических процессов.

Выполнение первого условия на производстве вполне реально. Выполнение второго условия зависит от ряда факторов – концентрации окислителя, температуры внешнего нагревания, дозы облучения, длительности нагревания. Наименьшая величина $T_{\text{ст}}$, полученная в экспериментах при нагревании в условиях, близких к адиабатическим, для необлученных смесей составляла 112–115 °С; в облученных смесях возникновение экзотермических процессов наблюдалось при 90 °С, а при 110 °С они переходили в тепловой взрыв. Нагрев экстракционных смесей до таких температур вполне вероятен, так как эти температуры близки к температурам упаривания. Кроме того, в определенных условиях смеси могут быть нагреты до $T_{\text{ст}}$ за счет теплоты радиоактивного распада радионуклидов (например, при хранении высокоактивных отходов).

Нагревание смесей экстрагентов с азотнокислыми окислителями до высоких (выше 75 °С) температур не предусмотрено ни одним технологическим регламентом, это может произойти только при случайном попадании свободной органической фазы в азотнокислые растворы. Как показывает практика, исключить миграцию экстрагента по технологической цепочке различными техническими приемами (в основном, пассивными) чрезвычайно трудно, поэтому следует принимать как реальное и упаривание азотнокислых растворов, содержащих свободную органическую фазу, и хранение РАО в присутствии экстрагента.

Условия работы выпарных аппаратов (перемешивание при кипении, частичная отгонка органики с паром, мощные сдувки) дают основание предполагать, что даже при наличии в азотнокислых растворах экстрагента (органической фазы) сверх пределов растворимости экзотермические процессы взаимодействия экстрагентов с азотнокислыми окислителями, если и возникнут, не приведут к взрывоопасной ситуации. Правда, возможен вариант, когда органическая фаза может оказаться под азотнокислым раствором из-за инверсии фаз [22, 23], при этом условия теплоотвода и газоотвода из органической фазы, находящейся под раствором, резко изменятся, и не исключено нагревание ее до $T_{ст}$ с последующим тепловым взрывом.

Американские специалисты считают, что потенциальная взрывоопасность высокотемпературных технологических операций экстракционного передела обусловлена образованием «красного масла» – продукта неопределенного состава, образующегося при нагревании экстрагента с концентрированной HNO_3 при температурах выше $120\text{ }^{\circ}C$ [12, 62]. Как полагают, этот продукт, красный цвет которого обусловлен накоплением азотсодержащих органических веществ, способен экзотермически разлагаться при температурах свыше $130\text{ }^{\circ}C$. Необходимые условия образования «красного масла» следующие:

- присутствие ТБФ в органической фазе;
- контакт органической фазы и HNO_3 с концентрацией более 10 моль/л;
- температура выше $130\text{ }^{\circ}C$;
- затрудненный отвод газов.

Для предотвращения образования «красного масла» предлагается поддерживать температуру не выше $130\text{ }^{\circ}C$, обеспечивать отвод газов, исключить попадание экстрагента и/или продуктов его превращения в растворы, подаваемые на высокотемпературные операции, или ограничивать содержание экстрагента в упариваемых растворах до 0,5 %, использовать HNO_3 с концентрацией не выше 10 моль/л [11]. Соответственно этим рекомендациям должны быть предусмотрены средства

контроля, причем все средства контроля должны использоваться вместе, чтобы обеспечить эффективную защиту от взрыва «красного масла».

Перечисленные мероприятия необходимы и полезны, однако, их эффективность при наличии в нагреваемых растворах органических веществ сверх пределов растворимости вызывает сомнения. Во-первых, экспериментально получены более низкие величины $T_{ст}$ теплового взрыва (для необлученных смесей – 112–115 °С, а для облученных – 110 °С), а во-вторых, тепловой взрыв происходит и при более низких концентрациях HNO_3 , (3 моль/л и выше). Для возникновения теплового взрыва не обязательно присутствие ТБФ, экзотермические процессы примерно такой же интенсивности возникают и в смесях разбавителей с азотнокислыми окислителями. При этом температура кипения разбавителей заметно ниже, чем ТБФ, и при проведении высокотемпературных операций основная часть разбавителя будет отгоняться с паром.

Интервал времени от возникновения экзотермической реакции в смесях экстрагентов с HNO_3 до ее завершения в режиме теплового взрыва составляет минуты, десятки минут и даже часы. При своевременном обнаружении можно принять меры по ее прекращению (разгерметизация аппарата, охлаждение его содержимого, перемешивание фаз). К сожалению, вероятность обнаружения начала экзотермических процессов при наличии небольших объемов органики (тонких слоев) в промышленных аппаратах представляется весьма невысокой. Поскольку самогрев возникает в органической фазе, невозможно надежно контролировать температуру неизвестного количества случайно попавшей в аппарат органики, тем более, если объемы водного раствора в аппарате изменяются.

Измерив давление в аппарате, можно зафиксировать начало экзотермического процесса по возникновению газовой выделения, но это не исключает создания аварийной ситуации, так как экзотермический процесс к этому моменту может быть уже необратимым и неконтролируемым.

Как показали эксперименты, условия возникновения и характер теплового взрыва смесей экстрагента с уранил нитратом несколько отличаются от таковых для смесей экстрагента с HNO_3 . Несмотря на то, что $T_{\text{ст}}$ теплового взрыва смесей с уранил нитратом выше (170–180 °С), он может возникать и в открытом аппарате, причем без видимых признаков приближения, внезапно. Температуры процессов получения плава уранил нитрата и его денитрации выше $T_{\text{ст}}$, поэтому вероятность возникновения теплового взрыва в случае попадания экстрагента в растворы уранил нитрата значительно выше, чем в случае упаривания азотнокислых растворов и ректификации HNO_3 .

Наиболее радикальным решением проблемы тепловых взрывов при экстракционном переделе было бы предотвращение попадания свободной (сверх предела растворимости в водной фазе) органической фазы в азотнокислые растворы, направляемые на высокотемпературные операции. В соответствии с этим, контроль за содержанием экстрагента и/или продуктов его превращения в азотнокислых растворах, поступающих на высокотемпературные операции, – решающий фактор для обеспечения безопасности операций в отношении теплового взрыва. Необходимо или изыскивать технические средства для исключения попадания органических веществ в упариваемые растворы, или разрабатывать методы определения малых объемов (тонких слоев) органической фазы, в том числе и при перемещении ее по высоте аппаратов.

Еще один участок, потенциально опасный в отношении возникновения экзотермических процессов, – хранилище высокоактивных азотнокислых отходов. В присутствии свободной органической фазы (экстрагента, продуктов его превращения, межфазных образований типа «медуза») даже при невысокой концентрации HNO_3 в растворах за счет тепла радиоактивного распада нуклидов органическая фаза с экстрагированными нуклидами и HNO_3 без перемешивания может быть нагрета до $T_{\text{ст}}$ независимо от водной фазы. В органической фазе может возникнуть экзотермический процесс, сопровождающийся газовыделением, и при затрудненном отводе газов – избыточное

давление в аппарате. В этом случае начальный момент возникновения теплового взрыва измерением температуры определить практически невозможно вследствие небольших количеств органических продуктов. Наиболее надежное средство предотвращения возникновения аварийных ситуаций для подобных случаев – вентиляция свободного объема аппаратов. Поток воздуха охлаждает поверхность органической фазы, уносит газообразный окислитель и пары реакционно-способных продуктов ее разложения и тем самым препятствует достижению $T_{ст}$. Если по тем или иным причинам аппарат окажется закрытым и в нем возникнет избыточное давление, следует срочно произвести перемешивание; при этом происходит охлаждение органической фазы, частичное нарушение ее сплошности и прекращение экзотермической реакции.

Тепловые взрывы в экстракционных смесях могут происходить при весьма редком сочетании факторов, вызванных серьезными нарушениями технологических регламентов. Более реальным является создание в аппаратах избыточного давления в результате возникновения окислительных процессов, протекающих в изотермическом режиме при температурах, близких к рабочим температурам. Их возникновение легко фиксируется по созданию давления в негерметичных аппаратах или по превышению рабочего давления в закрытых аппаратах, поэтому контроль за давлением в данном случае должен быть обязательным. Прекращение таких процессов обеспечивается простой разгерметизацией аппаратов.

При оценке вероятности возникновения аварий во время проведения технологических операций экстракционного передела необходимо исходить из характера потенциальной опасности.

В отношении воспламенения горючих парогазовоздушных смесей необходимо оценивать вероятность их образования, то есть достижения нижних концентрационных (для газов) или температурных (для горючих жидкостей) пределов распространения пламени.

Для оценки вероятности разрыва или деформации аппаратов за счет газовыделения при изотермическом режиме окисления следует путем сопоставления скоростей выделения газов и отвода их через сдувки определить вероятность создания в аппаратах давлений, превышающих предельно допустимые. В данной монографии приведены величины W_{max} , которые можно использовать для расчетов применительно к различным составам смесей и условиям их нагревания.

Вероятностная оценка тепловых взрывов в экстракционных смесях должна включать, во-первых, вероятность попадания органических продуктов в упариваемые растворы в виде отдельной фазы, и, во-вторых, вероятность нагревания смесей до $T_{ст}$. Величины $T_{ст}$ для типовых смесей, определенные в жестких условиях испытаний, приведены в данной монографии и могут быть использованы. При наличии сведений о количествах органических продуктов в нагреваемых растворах по величинам $V_{уд}$ можно оценить и последствия аварий.

Системы контроля и мероприятия по предотвращению воспламенения газовых и паровоздушных смесей известны, надежны и успешно применяются на промышленных предприятиях. Контроль за температурой и давлением в сочетании с предохранительными устройствами на аппаратах при проведении операций экстракционного передела (экстракции, промывки, рекстракции) вполне достаточен для предотвращения создания в аппаратах давления, способного деформировать или нарушить их целостность.

Намного сложнее дело обстоит с безопасностью высокотемпературных операций (упаривания азотнокислых растворов, ректификации HNO_3 , получения плава уранил нитрата и его денитрации). Полностью исключить возможность попадания в упариваемые растворы экстрагента или продуктов его превращения сверх пределов растворимости нельзя, при этом даже в тонких слоях органики над азотнокислыми растворами возможны экзотермические процессы окисления. Как показали эксперименты, возникновение и развитие экзотермических процессов в режиме теплового взрыва зависит от многих фак-

торов и весьма чувствительно даже к небольшим изменениям условий, особенно в диапазоне температур 110–120 °С. Процессы окисления могут проходить без тепловыделения, со слабым тепло- и газовыделением и, наконец, с высокими скоростями. Фатальной неизбежности тепловых взрывов при температурах ниже 120–130 °С нет, особенно в тонких слоях экстрагента. Тем не менее, при оценке взрывоопасности в данном случае надо исходить из худшего варианта, полагая тепловой взрыв неизбежным. Этот консервативный подход вполне оправдан, так как контроль за наличием свободной органической фазы в растворах, поступающих на упаривание, пока отсутствует, обнаружить начальную стадию экзотермических процессов практически невозможно, к тому же температурные режимы производственных операций близки и даже превосходят температуры возникновения взрывов. Все это делает высокотемпературные операции в присутствии свободной фазы экстрагентов и/или продуктов их превращения весьма опасными, и практика подтверждает это. Поэтому весьма актуальными являются: проблема надежного отделения перед упариванием растворов от органической фазы и проблема надежного контроля за содержанием свободной органической фазы. Если будет найден способ количественного определения содержания органических продуктов в азотнокислых растворах, можно будет оценивать реальную опасность возникновения тепловых взрывов, максимальные давления, развивающиеся в аппаратах после их завершения – исходные данные для этого имеются.

В настоящей монографии по вопросу термической стабильности экстракционных смесей изложены, в основном, результаты исследований нескольких типов модельных смесей. Установлено, что на возникновение тепловых взрывов существенное влияние оказывают различные факторы, количество которых для реальных производственных смесей может быть еще больше, а влияние еще сильнее. Таким образом, для надежной оценки термической стабильности производственных экстракционных смесей необходимо исследовать непосредственно их или, по крайней мере, смеси с максимальным

приближением к реально используемым смесям по составу и условиям воздействия на них производственных факторов.

Наряду с изучением термической стабильности конкретных производственных смесей желательнее проводить исследования в более широком плане для установления механизма взаимодействия компонентов экстракционных смесей и кинетических характеристик процессов, протекающих в предвзрывной период и в начальный период тепловых взрывов. Такая информация позволила бы использовать известные теоретические модели при оценке опасности тепловых взрывов производственных экстракционных смесей в конкретных технологических аппаратах.

4.2. Термическая стабильность сорбционных смесей

Сорбционные процессы в технологии РХП используются для очистки и концентрирования азотнокислых растворов плутония и нептуния и в ряде других операций. Их количество по сравнению с операциями экстракционного передела невелик, но по количеству аварийных случаев они вполне сопоставимы.

В обзоре [14] дается анализ аварийных случаев с сорбционными системами за период с 1962 по 1967 гг. и результаты исследований, выполненных с целью определения термической стабильности анионообменных сорбентов в HNO_3 для каждого случая аварии. Во всех 7-ми описанных случаях причиной разрыва сорбционных колонок и выброса содержимого являлись экзотермические процессы взаимодействия анионита с азотнокислыми окислителями, сопровождающиеся газовыделением. Общими для них были 4 фактора:

- сорбент в нитратной форме;
- высокая концентрация HNO_3 (в одном случае вместо HNO_3 присутствовал нитрат лития);
- время контакта сорбента и окислителя превышало 1 ч;
- низкая теплопроводность сорбента.

Аварии происходили как в открытых сорбционных колонках, так и в закрытых, с внешним нагреванием и без него. Как правило, в смесях сорбентов с HNO_3 по какой-то причине

поднималась температура, появлялся в газовой фазе NO_2 , в колоннах медленно или быстро возникало избыточное давление, и процессы заканчивались разрывами не только стеклянных, но и стальных сорбционных колонн. После разрыва колонн наряду с исходными гранулами сорбента находили черные обугленные или расплавленные гранулы, что свидетельствовало о достижении в процессе окисления высоких температур.

Исследования в нескольких лабораториях США показали [14], что когда анионит в нитратной форме нагревается выше определенной предельной температуры (названной температурой самовоспламенения) в открытой системе, происходит тепловой сдвиг (взрыв). Согласно экспериментальным данным, абсолютная величина температуры самовоспламенения анионообменных сорбентов зависит от ряда факторов.

1. Форма сорбента. При использовании ненасыщенных сорбентов они могут самовоспламеняться только в нитратной форме. Сорбент в хлоридной, сульфатной или гидроксильной формах при нагревании просто обугливается.

2. Скорость нагревания. Более быстрое нагревание приводит к понижению температуры воспламенения.

3. Марка сорбента. Термостойкость сорбента значительно изменяется в зависимости от его марки.

4. Поперечная связь. Увеличение поперечной связи приводит к понижению температуры воспламенения.

5. Загрузка сорбента. Когда анионит загружается нитратным комплексом, например, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{-2}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_6^{-2}$, температура воспламенения уменьшается при увеличении степени загрузки.

6. Объем сорбента. Увеличение геометрических размеров сосуда понижает температуру воспламенения.

7. Старение. Использованный сорбент имеет более высокую температуру воспламенения, чем свежий.

8. Предварительная обработка. Если сорбент промывается HNO_3 перед нагреванием, температура воспламенения находится в обратной зависимости от концентрации HNO_3 .

Наиболее низкая температура воспламенения (135°C) была получена для сорбента, сильно загруженного плутонием.

В обзорной работе [63] приведены случаи аварий при использовании сорбционных смесей, случившиеся в более поздний период (до 1976 г.). Помимо аварий с анионитами имели место аварии и со смесями катионитов с HNO_3 . В одном случае колонна с катионитом и концентрированной (9 моль/л) HNO_3 выдерживалась не менее 12 ч в закрытом состоянии, затем начался саморазогрев с выделением газообразных продуктов и последующим разрывом колонны. Эффект от взрыва мог усиливаться за счет разложения находящегося в сорбенте нитрата аммония. Вторая авария с катионитом произошла после 4-х месячной выдержки его в растворе разбавленной HNO_3 в присутствии сорбированного америция. Облучение привело к значительному разрушению сорбента, и когда была подана для вымывания америция концентрированная HNO_3 , произошла быстрая экзотермическая реакция окисления продуктов радиолитического разложения сорбента. Два случая произошли при контакте катионитов с концентрированной (около 50 %) HNO_3 в присутствии меди без внешнего нагревания; взаимодействие продуктов сопровождалось газовыделением невзрывного характера, но вызвавшего деформацию аппаратов.

В работе [64] представлены сценарий и результаты исследования причин аварии на сорбционной установке завода ФГУП «ПО «Маяк». На основе результатов теплофизических расчетов и термогравиметрических исследований образцов анионита ВП-1АП (необлученных, облученных, насыщенных плутонием) было установлено, что авария вызвана термохимической деструкцией осушенного анионита ВП-1АП. Решающую роль при этом сыграло тепловыделение ^{238}Pu , которое способствовало осушению верхних слоев сорбента и нагреванию его до температуры свыше 200 °С.

Изучением термической стабильности сорбционных смесей и взрывобезопасности сорбционных процессов занимались в РИ и в ВАХЗ. По материалам этих работ опубликован ряд статей [64–68], выпущен отчет [69] и выполнена кандидатская диссертация [70], основные положения которых излагаются ниже. В настоящей монографии приводятся также ранее не

публиковавшиеся материалы исследований, проведенных в последние годы в ВАХЗ и НТЦ ЯРБ.

По сравнению с экстракционными сорбционные смеси имеют ряд особенностей. Вследствие пористой структуры сорбентов, а также способности некоторых из них включать группу NO_3^- в молекулу, распределение окислителей и горючих компонентов в сорбционных смесях достаточно равномерное и поверхность контакта их весьма значительная. Это создает благоприятные условия для развития в сорбционных смесях окислительных процессов, причем низкая теплопроводность сорбентов предопределяет возможность сильных локальных самоподогревов в случае возникновения в каком-либо объеме смеси экзотермических реакций.

Количество окислителя в сорбенте и равномерность его распределения в существенной степени зависят от типа сорбента и его пористости. В пористых анионитах и амфолитах помимо нахождения окислителя в разветвленных порах сорбентов он связывается с молекулой сорбента в виде нитратной группы NO_3^- или в виде нитратного комплекса металла. В гелевых анионитах и амфолитах, а также в катионитах количество окислителя, находящегося в порах и, в целом, в сорбенте, значительно меньше. Таким образом, наиболее потенциально опасными в отношении интенсивного разложения (теплового взрыва) являются смеси пористых анионитов и амфолитов с HNO_3 .

По техническим заданиям ряда институтов и предприятий Минатома было исследовано значительное количество сорбентов различных классов – анионитов, катионитов, амфолитов и их модификаций на предмет термической стабильности в смесях с HNO_3 . В настоящее время в технологических процессах РХП наиболее широкое применение находят пористые аниониты типа ВП-1АП и катиониты типа КУ-2, и основная масса информации относится именно к этим сорбентам.

Самые жесткие регламентные условия проведения сорбционных процессов с анионитами – температура 70 ± 5 °С, концентрация HNO_3 в водной фазе $-7,5 \pm 0,5$ моль/л; с катионитами концентрация HNO_3 в подавляющем большинстве случаев не

превышает 3 моль/л. Основные технологические операции сорбционного передела – сорбция, промывка, десорбция проводятся в закрытых колоннах путем пропускания соответствующих растворов через сорбент.

Как правило, сорбент в процессе проведения технологических операций находится под раствором, но могут быть случаи, когда по различным причинам (и не всегда из-за нарушений) сорбенты частично или полностью осушаются. Таким образом, практически имеют место две комбинации смесей сорбентов с окислителями:

- сорбент, в том числе в нитратной форме или с нитратным комплексом металла, поры гранул которого и промежутки между ними заполнены азотнокислыми водными растворами;
- сорбент, в том числе в нитратной форме или с нитратным комплексом металла, набухший в HNO_3 , но сплошная водная фаза между гранулами отсутствует.

Несмотря на меньшее количество окислителя, осушенные смеси представляют значительно большую потенциальную опасность, так как условия теплопередачи между гранулами сорбента изменяются, теплопроводность резко снижается.

4.2.1. Термическая стабильность сорбционных смесей при атмосферном давлении

Как и для экстракционных смесей, характеристики термической стабильности сорбционных смесей, необходимые для оценки взрывобезопасности технологических операций, – $T_{нг}$, W_{max} и $T_{ст}$. Эти характеристики в существенной степени зависят от влажности сорбента, от наличия между гранулами сорбента водной фазы.

Экспериментальная оценка термической стабильности сорбционных смесей проводилась термогравиметрическим и волюмометрическим методом в РИ, в открытых и закрытых ячейках из нержавеющей стали – в ВАХЗ и НТЦ ЯРБ. Схема

установки с открытой ячейкой приведена в [66], с закрытой ячейкой описана в [10].

4.2.1.1. Сорбенты в нитратной форме

Как уже было сказано выше, наиболее потенциально опасными являются аниониты в нитратной форме или с нитратными комплексами металлов и смеси с азотнокислыми растворами. Поэтому первым объектом при изучении термической стабильности смесей анионитов с азотнокислыми растворами был сам сорбент ВП-1АП в нитратной форме.

Пока между гранулами сорбента находится водная фаза (но не окислитель), нагревание его вплоть до $T_{\text{кип}}$ водной фазы не сопровождается газовыделением или экзоэффектами, он не разлагается. Совершенно другая ситуация возникает при высушивании сорбента. На дериватограмме образца сорбента в нитратной форме после удаления всей или большей части водной фазы имеют место экзотермические пики с максимумом при 190 и 250–270 °С (рис. 28) [6, 8], сопровождающиеся потерей массы соответственно 7,4 и 25 %.

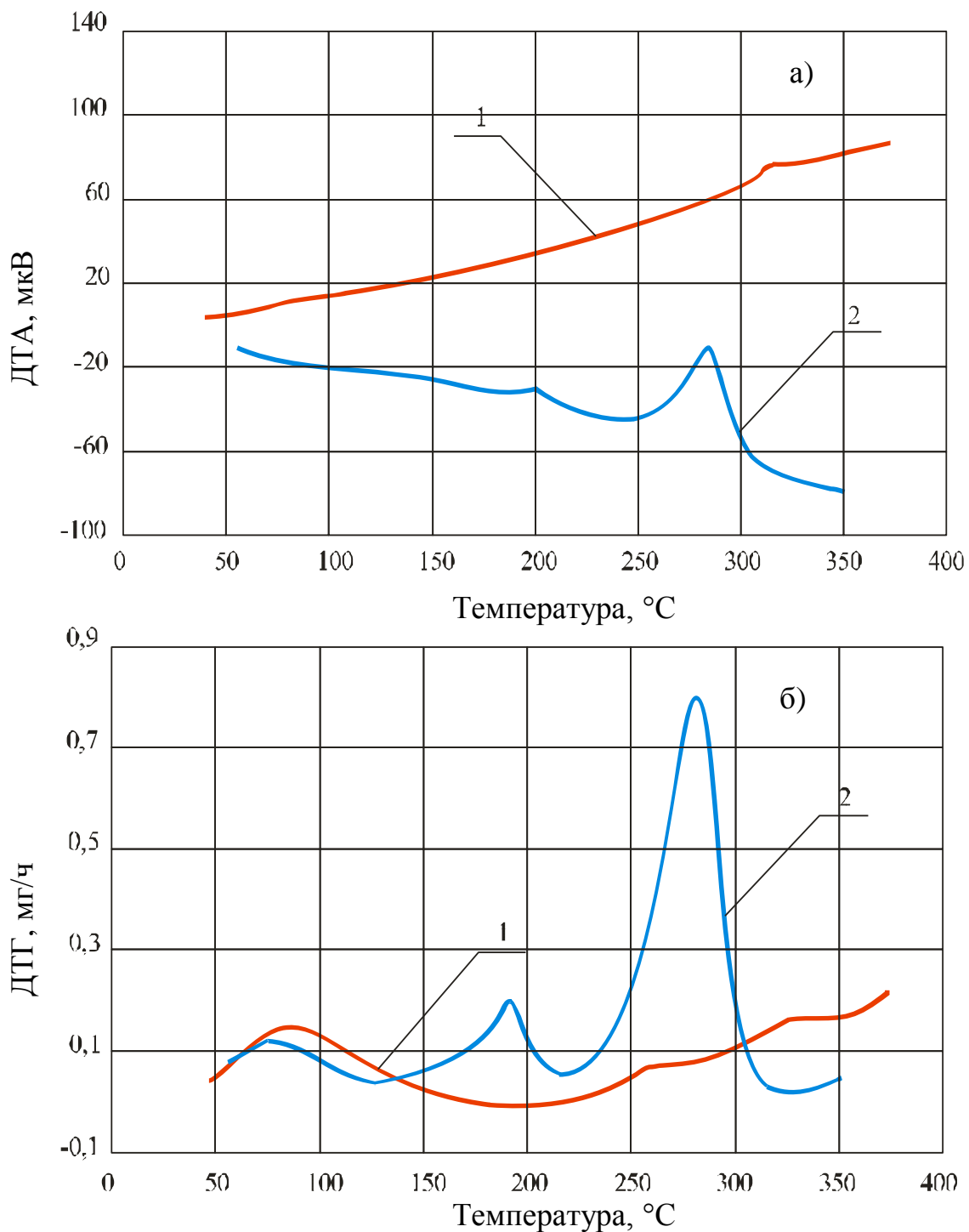


Рис. 28. Термогравиметрические превращения анионита ВП-1АП:

1 – анионит ВП-1АП в сульфатной форме;

2 – анионит ВП-1АП в нитратной форме;

а) – дифференциальный термический анализ;

б) – дифференциальный термогравиметрический анализ

Эксперименты в ячейках из нержавеющей стали с измерением температуры внутри образцов ВП-1АП в нитратной форме показали, что при нагревании влажного сорбента после достижения определенной температуры происходят резкие скачки температуры сорбента на 50–70 °С и интенсивное газо-выделение с выбросом из реакционного сосуда части твердых продуктов реакции (порошка и обугленных гранул), а также не прореагировавшего и частично прореагировавшего сорбента (рис. 29). Фотодиодом в момент возникновения таких процессов зафиксировано появление пламени. Характерно, что и скачок температуры, и газовыделение начинаются внезапно, без предварительного «разгона», так что термическое разложение сорбента в нитратной форме внешне напоминает воспламенение пороха.

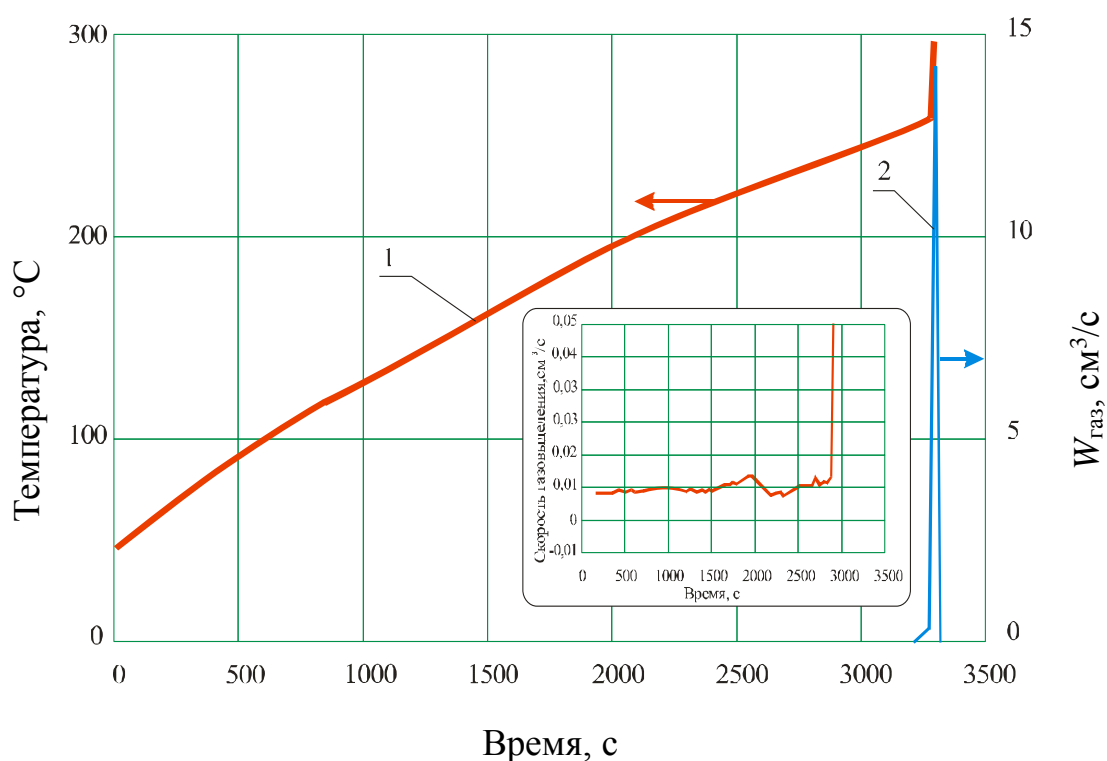


Рис. 29. Динамика изменения температуры (1) и $W_{\text{газ}}$ (2) при нагревании воздушно-сухого сорбента в нитратной форме в открытом сосуде

В «окне» на рис. 29 дан увеличенный фрагмент части графика.

Некоторые характеристики процесса воспламенения сорбента ВП-1АП в нитратной (NO_3) форме при нагревании в открытом сосуде приведены в табл. 20. Заданная температура термостата в этих экспериментах составляла 270 °С.

Таблица 20

Характеристики экзотермического процесса в сорбенте ВП-1АП в нитратной форме

Объем сорбента, см ³	$T_{ст}$, °С	Максимальная температура теплового взрыва, °С	Скорость роста температуры, °С/с
4*	241±10	290±30	1,3–5,5
16	211	272	7,6
20	216–220	285–296	6,7–9,4
50	235	302	8,6

* – среднее из 7 опытов.

В «окне» на рис. 30 приведен увеличенный участок кривой скорости изменения температуры сорбента перед воспламенением. Этот фрагмент графика свидетельствует, что непосредственно перед воспламенением имеет место резкое снижение скорости роста температуры сорбента, то есть происходят какие-то эндотермические процессы, замедляющие разогрев. Можно полагать, что для экзотермического разложения анионита ВП-1АП в NO_3 -форме необходима предварительная частичная деструкция его молекул, сопряженная с существенными затратами тепла. При этом образуются некоторые количества легкоокисляющихся продуктов, и после отщепления нитратной группы, сопровождающегося поглощением тепла, происходит быстрое взаимодействие окислителя (вероятно, NO_2) с продуктами разложения сорбента.

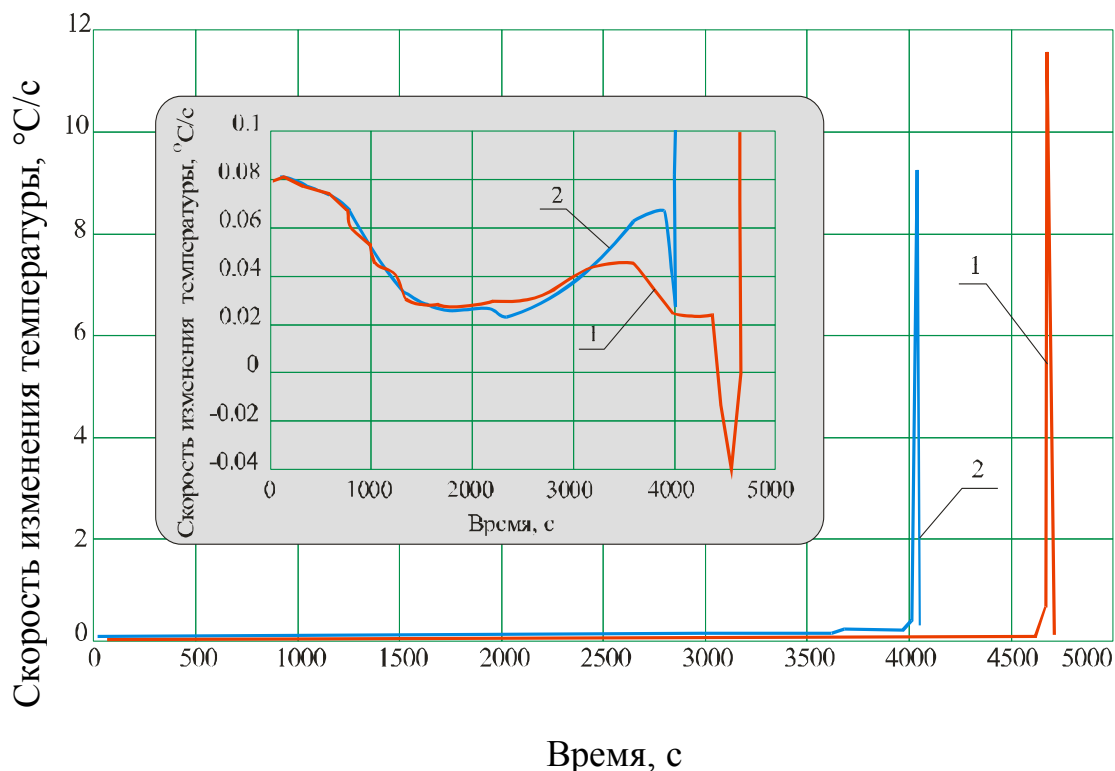


Рис. 30. Скорость изменения температуры воздушно-сухого сорбента ВП-1АП в нитратной форме при нагревании в открытом (1) и закрытом (2) сосудах

Измерение температуры в зонах сорбента, находящихся на различном расстоянии от нагреваемых стенок реакционного сосуда, показало, что во время нагревания сорбента и перед его воспламенением в объеме сорбента имеет место существенный градиент температур. Длительное время температура стенки превышает температуру сорбента и тем больше, чем дальше от стенок сосуда находится слой сорбента. При достижении температуры примерно $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ температура стенки и всего объема сорбента практически сравниваются, и через небольшой промежуток времени температура центрального слоя сорбента резко возрастает до $360\text{--}380\text{ }^{\circ}\text{C}$ и зона с высокой температурой начинает распространяться в направлении стенок сосуда. Наглядно динамика изменения температуры в объеме сорбента видна на рис. 31. Это типичная картина возникновения теплового взрыва систем с малой теплопроводностью в локальной зоне с наихудшими условиями теплоотвода.

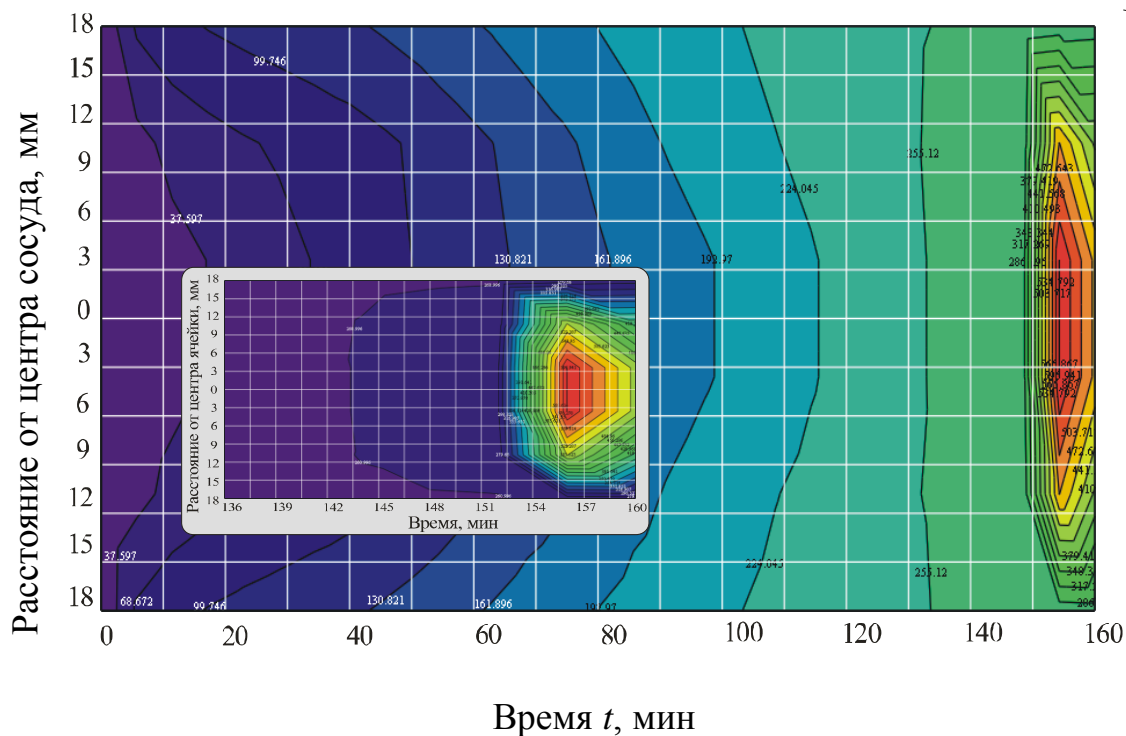


Рис. 31. Диаграмма изменения температуры образца сорбента ВП 1-АП в нитратной форме при нагревании в открытом сосуде

Термическая стабильность нитратных комплексов металлов, сорбирующихся на анионите, изучалась на примере гексанитратного комплекса тория. В комплексе содержание окислителя (NO_3 -группы) значительно выше, чем в нитратной форме, так что экзотермические эффекты должны быть более интенсивными.

При нагревании в открытом сосуде высушенного гексанитратного комплекса ВП-1АП с нитратом тория характер временного изменения температуры в объеме примерно такой же, как и при нагревании сорбента в нитратной форме, но $T_{\text{ст}}$ значительно ниже. На рис. 32 отчетливо виден длительный эндотермический процесс, предшествующий тепловому взрыву и возникающий при температуре 155°C .

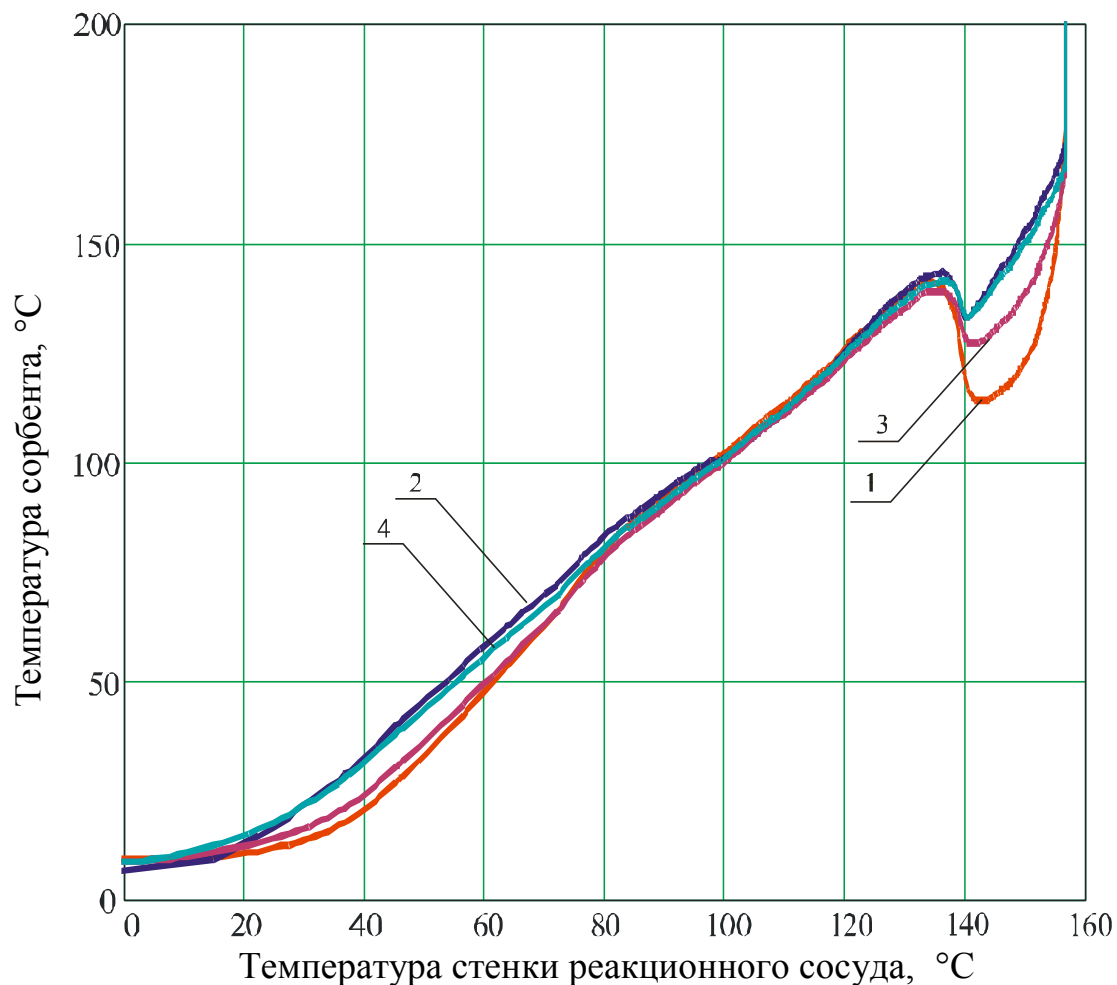


Рис. 32. Динамика изменения температуры в различных зонах сорбента ВП-1АП в гексанитратной форме при нагревании в открытом сосуде:

- 1, 3 – центральная зона (7 и 17 мм от дна реакционного сосуда);
- 2, 4 – пристеночная зона (7 и 17 мм от дна реакционного сосуда)

Падение температуры вследствие этого эндотермического процесса для различных слоев сорбента неодинаково: на 10–13 °C – около стенок реакционного сосуда и на 25–28 °C – в центральной зоне образца вблизи дна сосуда. Быстрый рост температуры после ее падения начинается при 130–135 °C в пристеночных слоях сорбента и при 114 °C – в наиболее удаленном от стенок слое сорбента, в котором по существу и возникает тепловой взрыв.

Таким образом, для воспламенения сорбента ВП-1АП в нитратной форме или с нитратным комплексом металла необходима активизация окислителя, содержащегося в нитратных группах, и деструкция молекул анионита с образованием реакционноспособных продуктов. Все факторы, способствующие этим процессам, будут повышать склонность сорбента к воспламенению; к этим факторам следует отнести термообработку при повышенных температурах и радиолиз.

4.2.1.2. Смеси сорбентов с азотной кислотой

Характер газовой выделенной при нагревании сорбционных смесей в открытом сосуде при наличии между гранулами сорбентов водных растворов HNO_3 такой же, как и при нагревании экстракционных смесей: после индукционного периода, продолжительность которого зависит от температуры и концентрации HNO_3 , $W_{\text{газ}}$ относительно быстро достигает максимума, затем быстро или медленно падает до невысоких значений или газовыделение полностью прекращается. Заметному газовыделению ($W_{\text{газ}} > 0,3$ л/мин·л_{сорб}) предшествует появление в газовой фазе NO_2 . Типичный характер временного изменения $W_{\text{газ}}$ в смесях сорбентов всех типов с HNO_3 показан на рис. 33.

Такой характер изменения $W_{\text{газ}}$ указывает на то, что, в первую очередь, и в основном, окисляются примеси, имеющиеся в сорбентах, а сами сорбенты в подавляющем большинстве случаев устойчивы к действию HNO_3 даже при температурах порядка 100°C и концентрациях HNO_3 12 моль/л.

$T_{\text{нг}}$ для смесей анионита ВП-1АП в нитратной форме с 7 моль/л HNO_3 составляет 70°C , с 12 моль/л – 60°C ; по этому показателю сорбционные смеси заметно уступают экстракционным смесям.

Помимо смесей с анионитом ВП-1АП, исследовалась термическая стабильность смесей HNO_3 и с другими сорбентами. Поскольку эти исследования проводились в ходе выполнения конкретных заданий, полученная информация весьма ограни-

чена, но определенное представление о термической стабильности ряда сорбционных смесей дает.

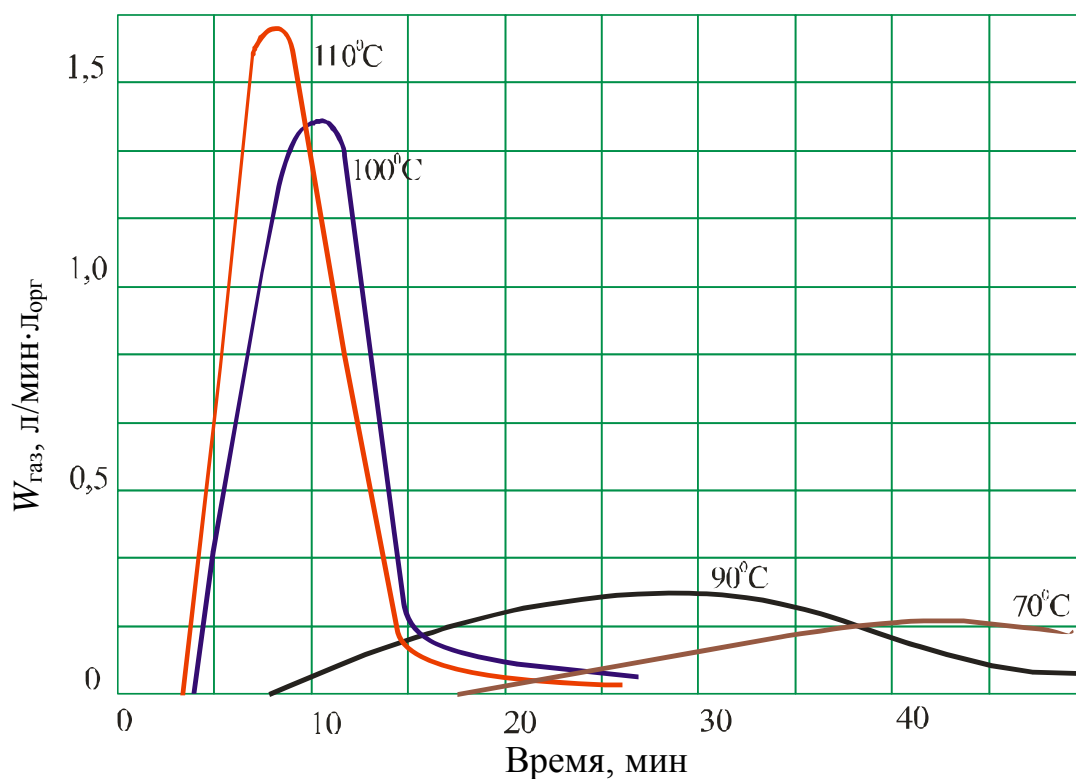


Рис. 33. Характерные зависимости $W_{газ}$ от температуры в сорбционных системах

При концентрации HNO_3 7–12 моль/л в интервале температур 70–100 °С и при увеличении температуры на 10 °С $W_{газ}$ в смесях различных сорбентов с HNO_3 возрастает в 1,5–2,0 раза. В этих же условиях повышение концентрации HNO_3 на 1 моль/л приводит для большинства сорбционных смесей к увеличению $W_{газ}$ в 1,2–1,3 раза.

По абсолютной величине $W_{газ}$ в сорбционных смесях невелики; так, например, W_{max} в смесях ВП-1АП с 12 моль/л HNO_3 при температуре 100 °С не превышает 0,7–0,8, в смесях с АВ-17 – 0,9–1,2 л/мин·л_{сорб}. В целом, при атмосферном давлении процессы газовой выделения в двухфазных сорбционных смесях при концентрациях HNO_3 в водной фазе до 12 моль/л вплоть до $T_{кип}$ водной фазы (105–110 °С) проходят с невысоки-

ми скоростями и не носят штурмового характера. Случаев самопроизвольного повышения температуры при наличии водной фазы между гранулами сорбента не наблюдалось.

Аниониты фирмы PUROLITE A 500U и PFA 100 с 8 моль/л HNO_3 начинали экзотермически реагировать при температурах 110–120 °С, но если первый сорбент как и ВП-1АП воспламеняется, то второй сорбент медленно разогревается до 175–180 °С.

В смесях анионита АВ-17 и его аналога DOWEX-SBR с 3 моль/л HNO_3 заметное газовыделение начиналось при температурах 100–110 °С и до 250 °С проходило без выделения теплоты с W_{max} около 2 л/мин·л_{сорб.}

Нагревание в открытом сосуде смесей катионитов (КУ-2, КРФ, DOWEX-HCR-S) с HNO_3 концентрацией 3–8 моль/л до температур 130–140 °С сопровождается слабым газовыделением и очень слабым тепловыделением (разогрев 10–30 °С).

Таким образом, при нагревании сорбционных смесей в открытом сосуде, независимо от типа сорбентов, в двухфазных системах (водная фаза находится между гранулами сорбента) происходят непродолжительные процессы газовыделения с относительно невысокой скоростью и незначительными экзотермическими эффектами или без них. После удаления всей или большей части водной фазы интенсивные экзотермические процессы (тепловые взрывы) происходят только в смесях с анионитами в нитратной форме (или в нитратных комплексах металлов); в смесях с катионитами они значительно слабее или вообще отсутствуют.

Совсем другая ситуация возникает при нагревании смесей сорбента ВП-1АП в NO_3 -форме с HNO_3 в открытых сосудах, когда HNO_3 удаляется из смеси. В нагреваемых смесях сорбента с HNO_3 при температурах выше 100 °С наряду с эндотермическим процессом испарения водной фазы происходит процесс окисления сорбента HNO_3 и NO_2 , сопровождающийся выделением газообразных продуктов. Вероятно, окисление проходит с выделением тепла, но эндотермический процесс превалирует, пока имеется водная фаза между гранулами сорбента. По мере

нагревания водная фаза из пространства между гранулами сорбента удаляется, причем часть кислоты и NO_2 остается в микропорах сорбента и он «обогащается» окислителем, а теплопроводность его резко снижается. Все это создает благоприятные условия для возникновения и развития в осушенном сорбенте экзотермических окислительных процессов.

Согласно термогравиметрическим исследованиям [67], после испарения всей (или большей части) водной фазы и при дальнейшем нагревании имеют место два экзотермических эффекта при температурах около 150 и 250 °С. Интенсивность первого из них возрастает с увеличением концентрации HNO_3 в водной фазе, из которой был высушен сорбент, и с увеличением температуры предварительной термообработки смесей сорбента с HNO_3 . В сорбенте, высушенном из растворов HNO_3 с концентрацией 7 и 12 моль/л, экзотермические пики по интенсивности (остроте) можно интерпретировать как тепловые взрывы.

Эксперименты со смесями ВП-1АП и HNO_3 с концентрацией 3–12 моль/л в ячейках из нержавеющей стали с измерением температуры в объеме сорбента [65] показали, что после высушивания сорбента при температурах 130–150 °С возникают экзотермические процессы, которые быстро разогревают сорбент до $T_{\text{ст}}$. Одновременно с началом разогрева сорбента начинается выделение газов с постоянно возрастающей скоростью; в момент теплового взрыва $W_{\text{газ}}$ скачкообразно возрастает (рис. 34). При этом первоначально экзотермический процесс возникает в локальном объеме сорбента, удаленном от источника нагревания, и распространяется на весь объем сорбента. Тепловому взрыву смесей ВП-1АП с растворами HNO_3 предшествует, наряду с испарением водной фазы, газовыделение, что отличает его от теплового взрыва сорбента в нитратной форме.

Конденсированные продукты теплового взрыва смесей ВП-1АП с HNO_3 представляют собой как сохранившие форму гранулы сорбента различной окраски (от светло-коричневой до черной), так и спекшиеся обугленные куски.

Возникновение теплового взрыва зафиксировано при нагревании смесей сорбента в нитратной форме и HNO_3 с концентрацией от 3 до 12 моль/л, при этом увеличение концентрации HNO_3 снижает $T_{\text{ст}}$. Минимальная $T_{\text{ст}}$, полученная для смеси с 12 моль/л HNO_3 , составила 127 °С. Выдерживание этой смеси при температуре 120 ± 5 °С в течение 25 ч не сопровождалось выделением тепла; сорбент после опытов имел светло-коричневую окраску, что свидетельствовало о незначительном его окислении.

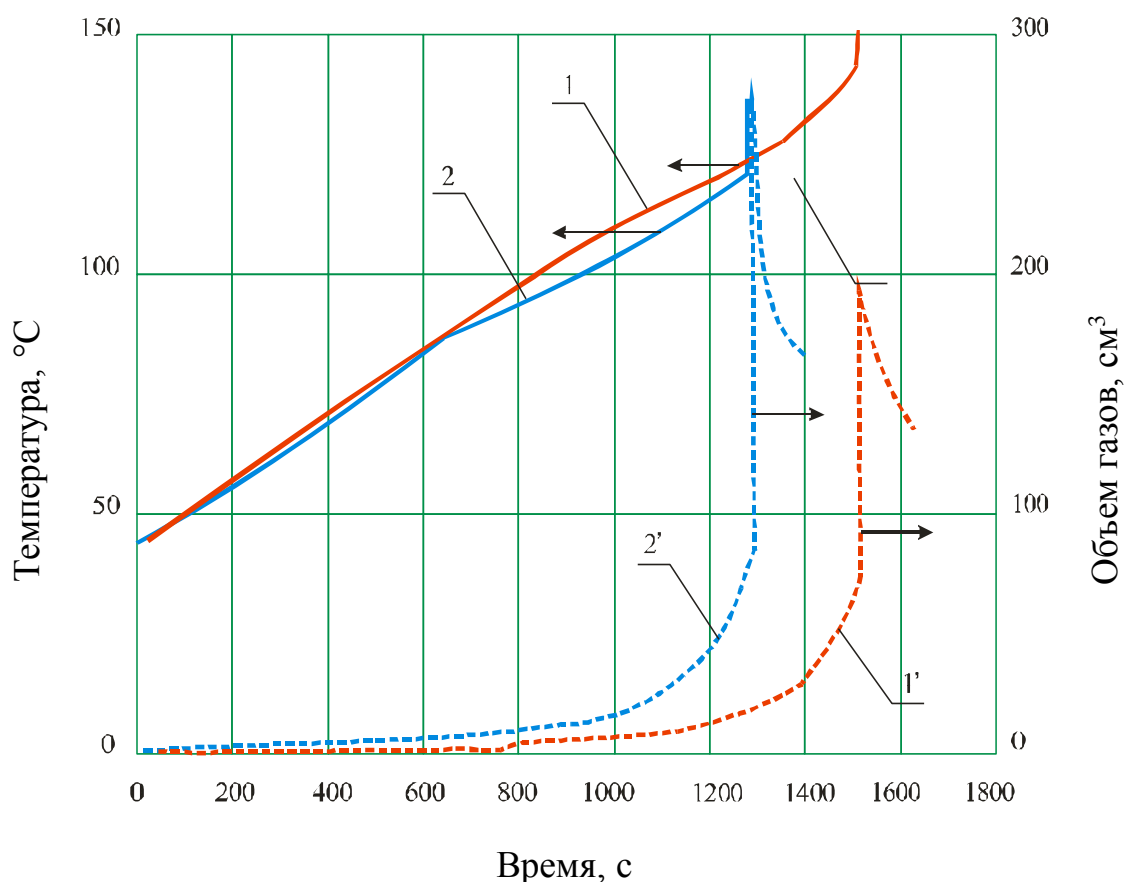


Рис. 34. Характер изменения температуры и газовыделения при нагревании в открытом сосуде высушенных смесей сорбента ВП-1АП в нитратной форме с 7 моль/л (1, 1') и 12 моль/л (2, 2') HNO_3

Предварительная термическая обработка ВП-1АП в растворах HNO_3 снижает температуру, при которой в смесях возникают тепловые взрывы. В частности, в смесях с 7 моль/л

HNO_3 , предварительно выдержанных в течение 100 ч при температурах 40, 60 и 100 °С, величины $T_{\text{ст}}$ составляют, соответственно, 185, 180 и 130 °С. В смесях с 12 моль/л HNO_3 , нагреваемых при 100 °С в течение 100 ч, тепловой взрыв происходит при температуре 120 °С.

Нагревание двухфазной смеси сорбента ВП-1АП с гексаниндратным комплексом тория и 7 моль/л HNO_3 в открытом сосуде при температуре 150–155 °С в течение 2-х ч не сопровождалось тепловыделением; после высушивания и нагрева до 190 °С произошел тепловой взрыв, которому предшествовало кратковременное снижение температуры сорбента на 3–5 °С с последующим ростом ее вплоть до взрыва.

Согласно термогравиметрическим исследованиям [66], наличие сорбированного из азотнокислых растворов плутония приводит к тому, что окисление сорбента идет в одну стадию, начиная с температуры 150 °С.

Нагревание сорбента ВП-1АП в сульфатной форме с 12 моль/л HNO_3 в открытом сосуде при температуре термостата 170 °С после подсыхания сопровождалось тепловым взрывом при достижении температуры 140 °С, с 6 моль/л HNO_3 в аналогичных условиях экзотермических эффектов не наблюдалось.

Влияние облучения на термическую стабильность сорбционных смесей

По тем же причинам, что и для экстракционных смесей, облучение сорбционных смесей понижает их термическую стойкость. Термогравиметрический анализ сорбента ВП-1АП в нитратной форме, облученного до дозы 5 МГр [67, 70], зафиксировал значительное уширение второго экзотермического пика, в результате чего первый и второй экзотермические пики слились. Практически два процесса окислительной деструкции для облученного сорбента слились в один процесс с началом при температуре 110 °С.

Влияние облучения на двухфазные сорбционные смеси (с наличием водной фазы между гранулами сорбента) сказывается следующим образом:

- заметное газовыделение ($W_{\text{газ}} > 0,05$ л/мин·л_{сорб}) начинается при более низких температурах и концентрациях HNO_3 в водной фазе;
- W_{max} значительно выше;
- больше длительность интенсивного газовыделения.

Типичная зависимость $W_{\text{газ}}$ от дозы облучения для сорбционных смесей представлена на рис. 35.

Видно, что при дозах облучения до $1,0 \cdot 10^8$ рад $W_{\text{газ}}$ и периоды «активного» газовыделения мало отличаются от соответствующих характеристик смесей с необлученными сорбентами. При дозах облучения 5 и $7,5 \cdot 10^8$ рад $W_{\text{газ}}$ возрастают в несколько раз так же, как и длительность периода «активного» газовыделения. Видимо, при этих дозах облучения происходит уже глубокая деструкция сорбента.

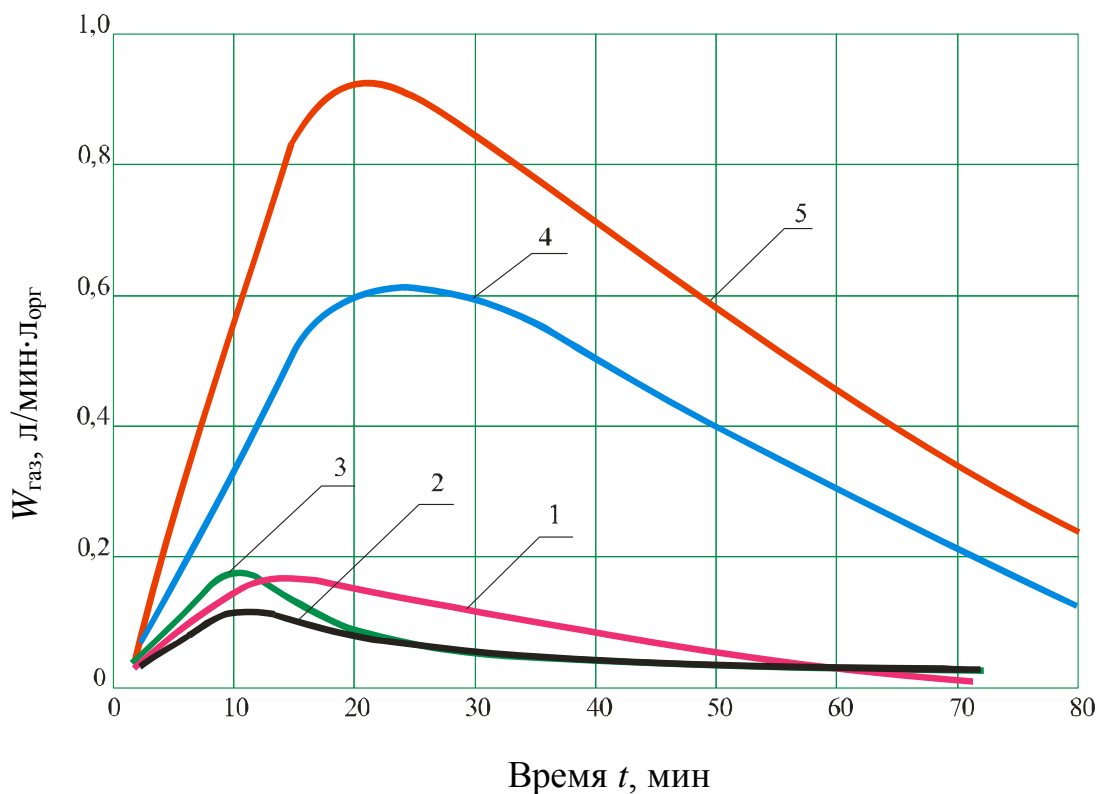


Рис. 35. Влияние дозы облучения на $W_{\text{газ}}$ смеси ВП-1АП с 8 моль/л HNO_3 :

1 — 0 рад; 2 — $0,5 \cdot 10^8$ рад; 3 — $1,0 \cdot 10^8$ рад; 4 — $5,0 \cdot 10^8$ рад; 5 — $7,5 \cdot 10^8$ рад

На рис. 36 показан характер изменения температуры при нагревании высушенных образцов двухфазной смеси сорбента ВП-1АП с 7 моль/л HNO_3 , облученной дозой 5 МГр и необлученной.

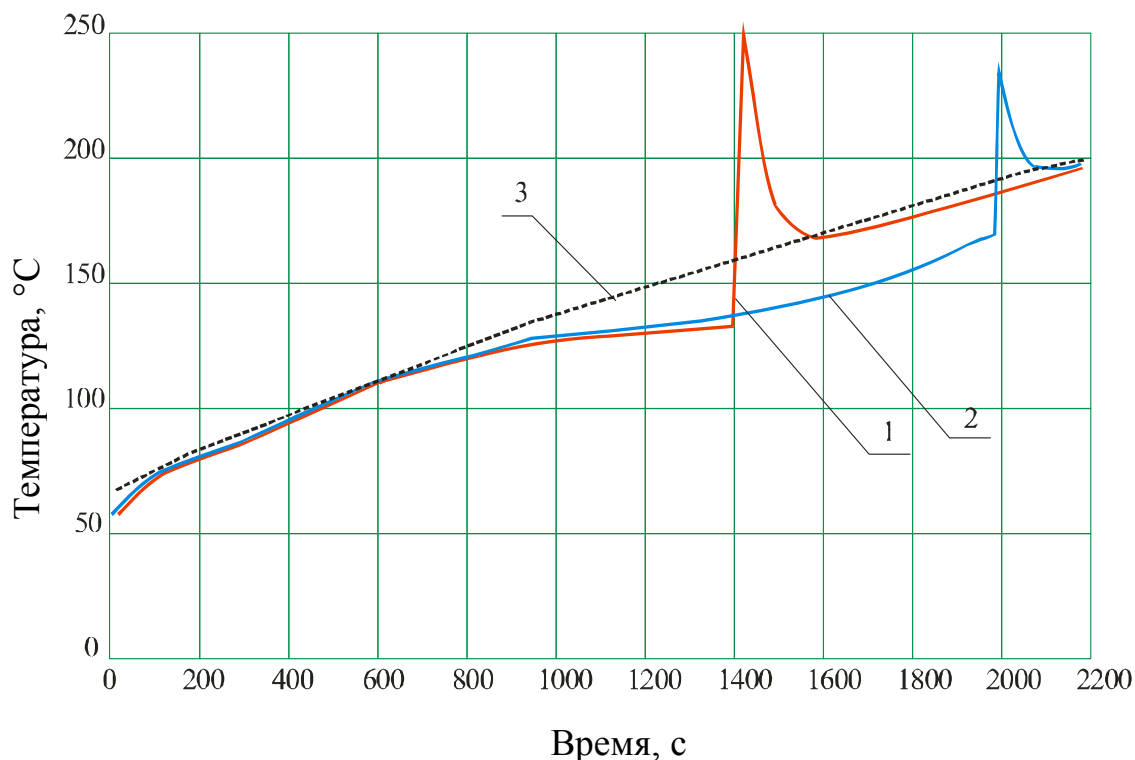


Рис. 36. Динамика изменения температуры облученной и необлученной смеси сорбента ВП-1АП в нитратной форме с 7 моль/л HNO_3 при нагревании в открытом сосуде:
 1 – облученная смесь; 2 – необлученная смесь;
 3 – температура стенки сосуда

Прежде всего, следует отметить, что начало экзотермического процесса и тепловой взрыв в облученной смеси происходят при существенно более низких температурах, чем в необлученной. Продолжительность индукционного периода теплового взрыва в облученной смеси меньше, а интенсивность, наоборот, значительно выше.

$T_{ст}$ для этой смеси составила уже 115 °C, при этом в смеси при температурах 80–90 °C возникают экзотермические

процессы, сопровождающиеся газовой выделением. Различия наблюдаются также и во внешнем виде конденсированных продуктов реакции облученной и необлученной смеси. В первом случае продукты представляют собой черный порошок различной дисперсности (в том числе пыль), гранулы сорбента почти полностью разрушаются. Во втором случае – сохранившие форму черные, слегка обугленные гранулы и частично спеченные комки. Столь значительное снижение термической стабильности облученной смеси сорбента ВП-1АП с HNO_3 можно приписать образованию за счет радиолиза легкоокисляющихся продуктов деструкции сорбента. Кроме того, не исключено дополнительное «обогащение» смесей NO_2 , образующихся при радиолизе HNO_3 .

Заслуживает внимание то обстоятельство, что термическая стабильность высушенной облученной смеси, промытой 25-кратным объемом воды, оказалась практически такой же, как и у исходной (необлученной) смеси. Видимо, в воде растворяются реакционноспособные продукты радиолиза сорбента, обуславливающие пониженную термическую стойкость облученных сорбционных смесей. Подтверждением этому служат небольшие экзотермические эффекты, полученные в опытах с нагреванием HNO_3 , отделенной от облученной органики. Таким образом, периодическая промывка облученного сорбента водой или HNO_3 , удаляя из него легкоокисляющиеся продукты радиолиза, заметно повышает термическую стойкость сорбента.

4.2.2. Термическая стабильность сорбционных смесей при давлении выше атмосферного

В закрытых сосудах, как было сказано выше, процессы окисления проходят более интенсивно, чем в открытых, т.к. в этих условиях значительно повышается «коэффициент полезного действия» окислителя (NO_2 частично возвращается в зону реакции) и резко уменьшаются потери из ЗХР на испарение, кипение. Вместе с тем, при нагревании в закрытых сосудах водная фаза из сорбционных смесей не удаляется, поэтому

процессы окисления проходят при наличии водной фазы между гранулами сорбента и смесь в целом имеет хорошую теплопроводность.

При экспериментальной оценке термической стабильности сорбционных смесей в закрытых сосудах не происходило разгерметизации сосуда, так что процессы окисления проходили до конца. Соответственно, фиксировались все изменения температуры образцов от начала нагревания до прекращения реакции и измерялся весь объем газообразных продуктов, выделяющихся как при медленных процессах окисления, так и при интенсивной экзотермической реакции.

4.2.2.1. Сорбенты в нитратной форме

В закрытом сосуде анионит ВП-1АП в нитратной форме, воздушно-сухой или влажный, воспламеняется при тех же температурах, что и в открытом сосуде (рис. 37).

Начало газовыделения (рост давления) в закрытом сосуде происходит также одновременно с возникновением экзотермической реакции и сразу имеет скачкообразный характер. По ориентировочной оценке $V_{уд}$ составляет около 150 л на литр воздушно-сухого сорбента. В конденсированных продуктах реакции не обнаружено неокисленных или даже частично окисленных гранул сорбента, что свидетельствует о более полном окислении сорбента в закрытом сосуде. Сорбент ВП-1АП с нитратным комплексом тория экзотермически разлагается при значительно более низких температурах (140–150 °С), чем сорбент в нитратной форме, и интенсивность теплового взрыва намного выше.

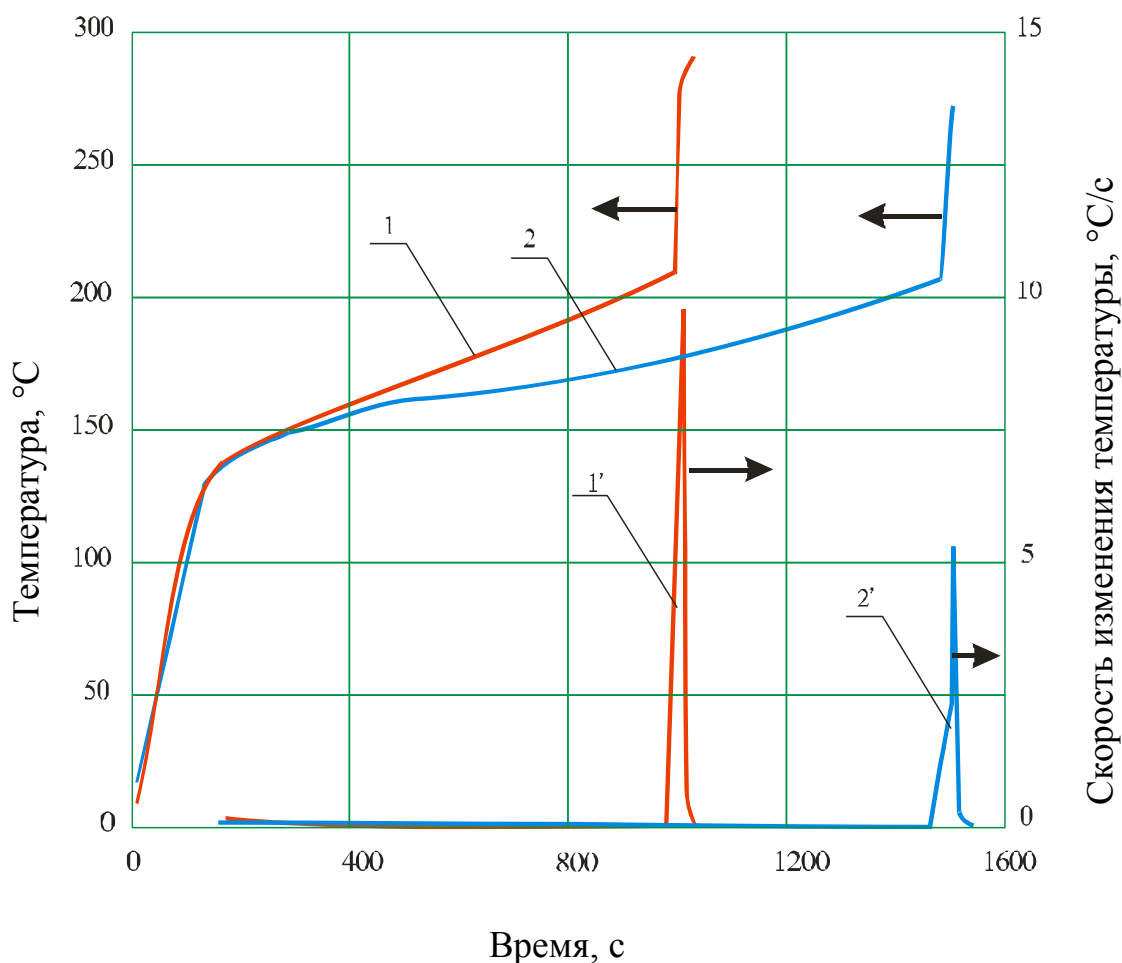


Рис. 37. Динамика изменения температуры сорбента ВП-1АП в нитратной форме при нагревании:

1, 1' – в открытом сосуде; 2, 2' – в закрытом сосуде

4.2.2.2. Смеси сорбентов с азотной кислотой

Нагревание двухфазных смесей сорбента ВП-1АП с HNO_3 в закрытом сосуде не всегда сопровождается ясно выраженными экзотермическими эффектами. На рис. 38 приведены температурные кривые для смеси ВП-1АП и HNO_3 с концентрацией 6 моль/л, иллюстрирующие различие в характере процессов, происходящих при нагревании двухфазных сорбционных смесей в закрытом сосуде.

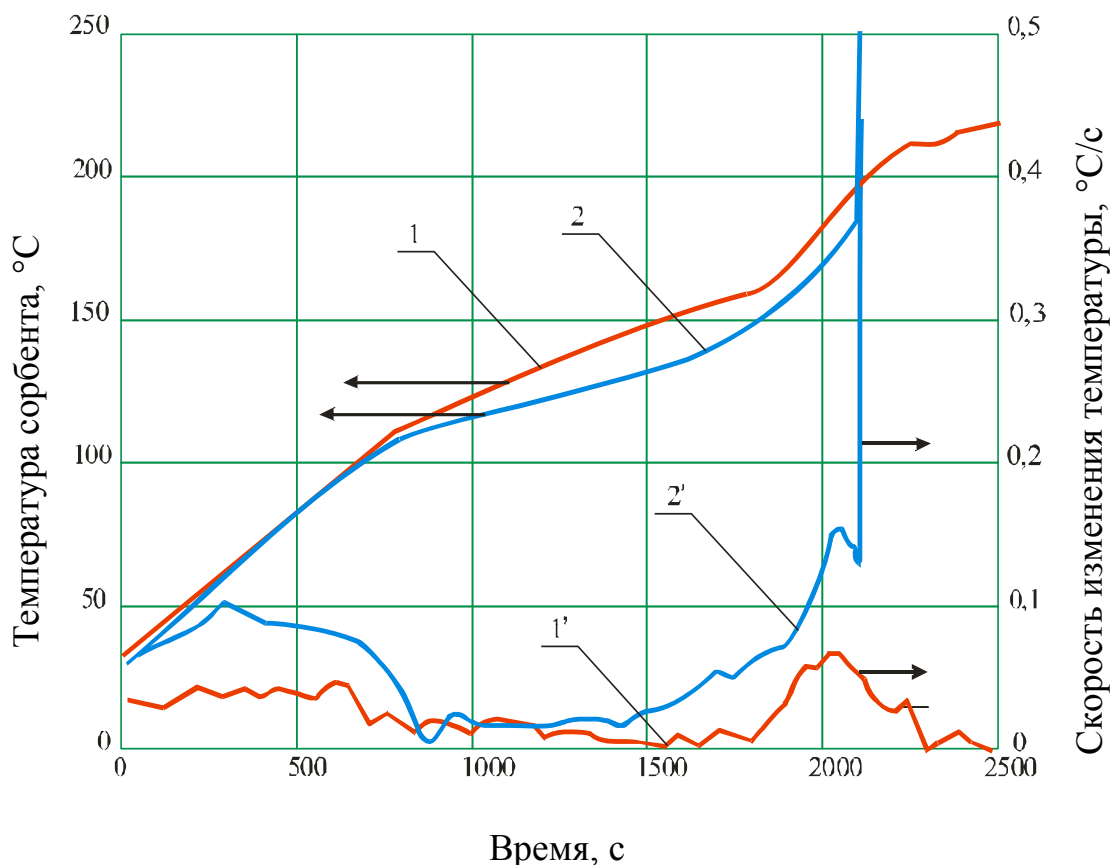


Рис. 38. Динамика изменения температуры при нагревании смеси ВП-1АП в нитратной форме с HNO_3 концентрацией 6 моль/л:
1, 1' — в закрытом сосуде; 2, 2' — в открытом сосуде

Видно, что в открытом сосуде происходит нормальный тепловой взрыв, в то время как в закрытом сосуде при небольшом экзотермическом эффекте температура смеси относительно медленно возрастает и далее слабо изменяется. Судя по результатам экспериментов, процесс экзотермического разложения в режиме теплового взрыва в закрытых сосудах протекает только в смеси ВП-1АП и HNO_3 с концентрацией 12 моль/л (рис. 39).

С увеличением концентрации HNO_3 в водной фазе возрастает тепловыделение и количество выделяющихся газообразных продуктов реакции.

$V_{\text{уд}}$ парогазовой смеси, выделяющейся при нагревании сорбента ВП-1АП в нитратной форме с 3 моль/л HNO_3 , состав-

ляет 600 л/л сорбента, с 6 и 12 моль/л HNO_3 он возрастает до 1200 и 1670 л/л сорбента.

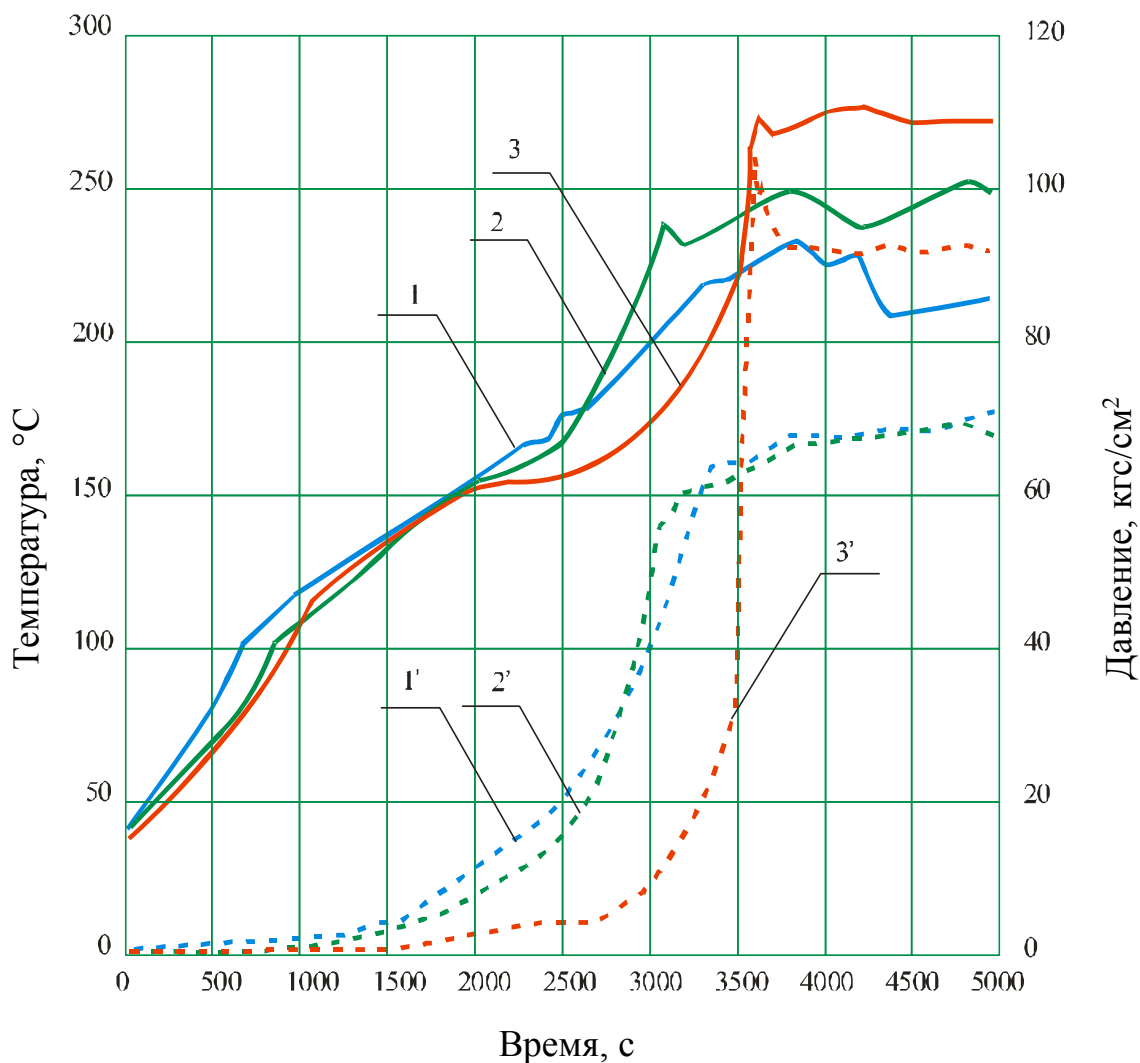


Рис.39. Динамика изменения температуры и давления при нагревании в закрытом сосуде смесей сорбента ВП-1АП и HNO_3 :
 1, 2, 3 – температура; 1', 2', 3' – давление;
 концентрация HNO_3 , моль/л: 1, 1' – 3; 2, 2' – 6; 3, 3' – 12

Следует отметить, что при нагревании в закрытом сосуде двухфазных смесей с ВП-1АП экзотермические процессы начинаются при более высоких температурах, чем в открытом сосуде, а максимальные температуры, достигаемые за счет тепловыделения, заметно снижаются.

Безусловно, наиболее важная характеристика для оценки взрывобезопасности сорбционных процессов – температура, при которой возникают интенсивные экзотермические процессы (тепловые взрывы). Эта температура не является константой, величина ее зависит от формы сорбента, наличия и концентрации HNO_3 , облучения. Влияния этих факторов на термическую стабильность сорбционных систем показаны на рис. 40. Очевидно, в наибольшей степени ее снижает облучение, однако, этот вопрос изучен еще недостаточно и требует более детальной проработки.

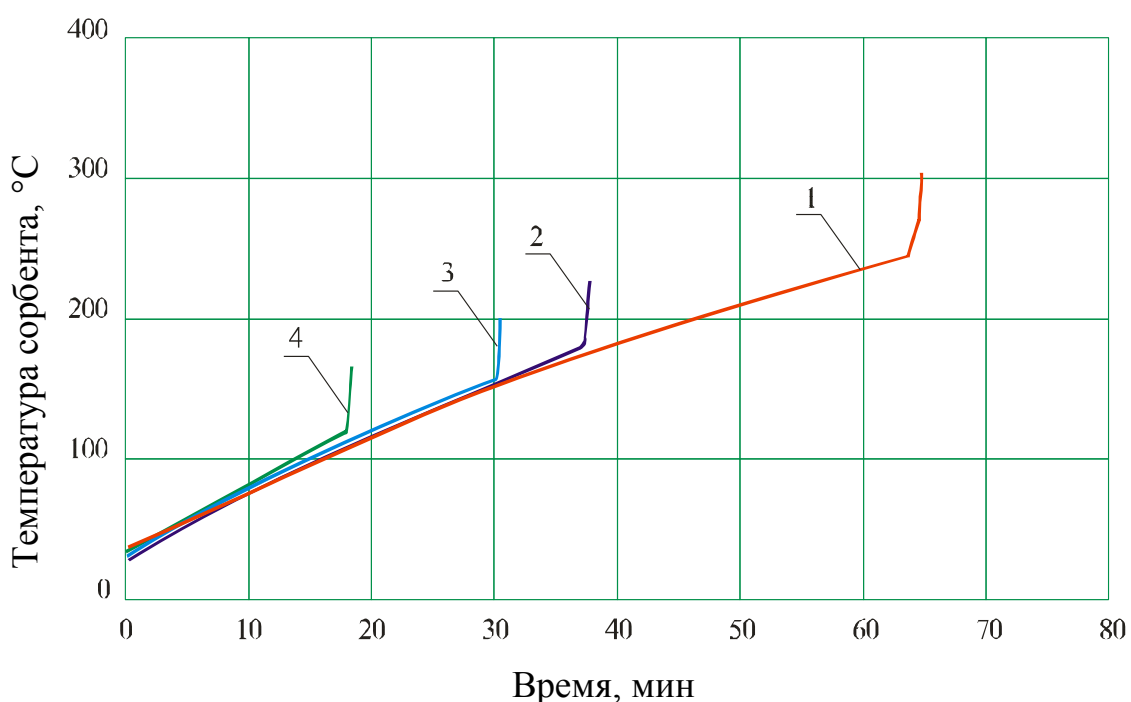


Рис. 40. Величина $T_{ст}$ сорбента ВП-1АП и его смесей:
 1 – нитратная форма; 2 – смесь нитратной формы с 7 моль/л HNO_3 ; 3 – гексанитратная форма; 4 – облученная смесь нитратной формы с 7 моль/л HNO_3

Помимо анионита ВП-1АП, в небольшом объеме была экспериментально оценена термическая стабильность ряда других сорбентов, анионитов и катионитов, предлагаемых для производства.

Двухфазная смесь анионита PUROLITE A500U с 8 моль/л HNO_3 в закрытом сосуде начинает реагировать с тепловыделением при 140–150 °С и сильным газовыделением, но в целом интенсивность разложения ниже, чем в открытом сосуде. Анионит АВ-17, его аналог DOWEX-SBR и 7,8 моль/л HNO_3 реагируют с экзотермическим эффектом при температурах 118–120 °С, но саморазогрев непродолжителен и величина его не превышает 45–50 °С.

В смесях катионитов (КУ-2, его аналога DOWEX-HCR-S, КРФ) и HNO_3 с концентрацией 7,8 моль/л при температурах 130–135 °С наблюдались небольшие экзотермические эффекты (саморазогрев на 15–30 °С), которые не сопровождались резким повышением давления в реакционном сосуде.

Суммируя информацию о термической стабильности сорбционных смесей (в основном, с анионитом ВП-1АП), можно констатировать следующее:

- в открытых сосудах при наличии растворов HNO_3 между гранулами сорбентов смеси их и HNO_3 с концентрацией до 12 моль/л при температурах до 100 °С устойчивы: газовыделение слабое и кратковременное, экзотермические эффекты отсутствуют;
- в открытых сосудах при удалении водной фазы аниониты в нитратной форме или с нитратными комплексами металлов способны к тепловому взрыву при нагревании до соответствующих температур; катиониты в этих условиях окисляются с небольшим тепловыделением;
- при удалении водной фазы (воды или растворов HNO_3) тепловые взрывы в анионитах в нитратной форме, с нитратным комплексом металла или в смесях с азотной кислотой возникают внезапно, без видимых признаков приближения (выделения газов, саморазогрева);
- в закрытых сосудах при наличии водной фазы между гранулами сорбентов окислительные процессы проходят со значительно меньшими экзотермическими эф-

фектами, но сопровождаются интенсивным газовыделением;

- в закрытых сосудах сухие или влажные аниониты в нитратной форме или в виде нитратных комплексов металлов, а также высушенные из растворов HNO_3 , способны к тепловому взрыву при нагревании до соответствующих температур; катиониты в этих условиях обугливаются со слабым экзотермическим эффектом или без него;
- вследствие весьма низкой теплопроводности высушенных сорбционных смесей «критический диаметр» («критическая толщина слоя»), при котором уже может возникнуть тепловой взрыв, составляет всего 1–2 см;
- облучение существенно уменьшает термическую стойкость сорбционных смесей, что выражается в снижении $T_{\text{нг}}$, увеличении $W_{\text{газ}}$ и продолжительности газовыделения, а также в снижении $T_{\text{ст}}$ и увеличении его интенсивности теплового взрыва;
- наиболее потенциально взрывоопасными являются смеси пористых анионитов с азотнокислыми окислителями, так как окислитель в них более равномерно распределен по объему и содержание его значительно выше, чем в смесях с другими типами сорбентов (амфолитами, катионитами).

К сожалению, совершенно не изучен вопрос о влиянии времени контакта сорбентов с азотнокислыми растворами при умеренно повышенных (50–80 °С) температурах на возникновение экзотермических процессов в сорбционных смесях. Во-первых, эти температуры близки к реальным температурам технологических операций, а во-вторых, величины индукционных периодов до начала экзотермических процессов могут быть использованы для оценки безопасного времени нахождения сорбционных смесей в аппаратах.

4.2.3. Детонационная способность смесей сорбентов с азотной кислотой

Из всех процессов сорбционного передела потенциальную взрывоопасность представляют лишь операции сорбции из азотнокислых растворов, так как только в этом случае могут образоваться способные к взрыву системы «горючее – окислитель».

Сорбционные смеси представляют собой гетерогенные системы «твердое тело – жидкость», в которых между твердыми гранулами сорбентов распределены HNO_3 или азотнокислые растворы, причем часть окислителя в виде нитрат-иона может быть непосредственно связана с матрицей молекулы сорбента. Вследствие развитой поверхности сорбентов, а также частичной химической связи между молекулами сорбента и окислителя распределение окислителей и горючих компонентов в этих системах оказывается более равномерным, чем в случае экстракционных систем «жидкость – жидкость». За счет сильно развитой поверхности сорбенты набухают в HNO_3 и объемы их существенно увеличиваются.

В зависимости от соотношения сорбентов и HNO_3 смеси могут быть различной «влажности» – сухие (полусухие), набухшие в HNO_3 , с избытком HNO_3 по отношению к набухшему сорбенту (расслаивающиеся). От «влажности» или консистенции смесей в существенной степени зависит равномерность распределения в них горючего и окислителя. Наиболее равномерное распределение компонентов происходит во влажных набухших смесях, в сухих (полусухих), тем более в расслаивающихся смесях окислитель и горючее контактируют локально. Более равномерное распределение HNO_3 в сорбционных смесях осуществляется для анионитов, так как в азотнокислых средах они переходят в NO_3 -форму и в этом случае окислитель непосредственно связан с молекулами сорбента.

В результате экспериментальных исследований, проведенных в жестких условиях испытаний (прочные оболочки, мощный инициатор), нами были установлены следующие особенности детонации смесей сорбентов с HNO_3 :

- на детонационную способность сорбционных смесей сильнейшее влияние оказывает их консистенция, не в последнюю очередь определяемая способностью сорбентов набухать в HNO_3 . Полусухие и влажные смеси детонируют, а очень влажные (с визуально наблюдаемым расслоением водной фазы относительно набухшего сорбента) не способны к детонации. Влияние консистенции сказывается настолько сильно, что очень влажные смеси стехиометрических составов (более мощные, чем полусухие и влажные) не детонируют, в то время как последние детонируют в условиях опытов сравнительно легко. Для смесей с сорбентами ВП-1АП, ВП-3АП, АВ-23М нижние границы детонационной области примерно совпадают с границей, разделяющей смеси с влажной и очень влажной консистенцией (расслаивающимися смесями);
- с увеличением температуры смесей область их детонации расширяется;
- область детонации смесей сорбентов в нитратной форме шире, чем в других (J^- , OH^- , SO_4^{2-}) формах;
- облучение влияет на детонационную способность сорбционных смесей так же, как оно влияет на набухаемость сорбентов в HNO_3 .

Предельная концентрация HNO_3 , при которой сорбционные смеси детонируют, зависит от типа сорбента. Для смесей с сорбентами ВП-1АП, ВП-3АП, АВ-23М в нитратной форме минимальная концентрация HNO_3 , при которой смеси начинают детонировать, составляет примерно 2 моль/л. Катионит КУ-2 детонирует в смесях с HNO_3 (концентрация выше 10 моль/л), для СФ-5 детонации не было при концентрации HNO_3 в водной фазе от 5 до 12 моль/л.

Области детонации смесей HNO_3 с сорбентами ВП-1АП и КУ-2 приведены на рис. 41 и 42.

Анионит ВП-1АП в нитратной форме не детонирует, детонационная способность сорбента с нитратным комплексом металлов не исследовалась.

Условия инициирования детонации в сорбционных смесях такие же жесткие, как и в экстракционных, достижение их на производстве представляется невозможным, и технологические операции сорбционного передела следует считать безопасными в отношении возникновения детонации.

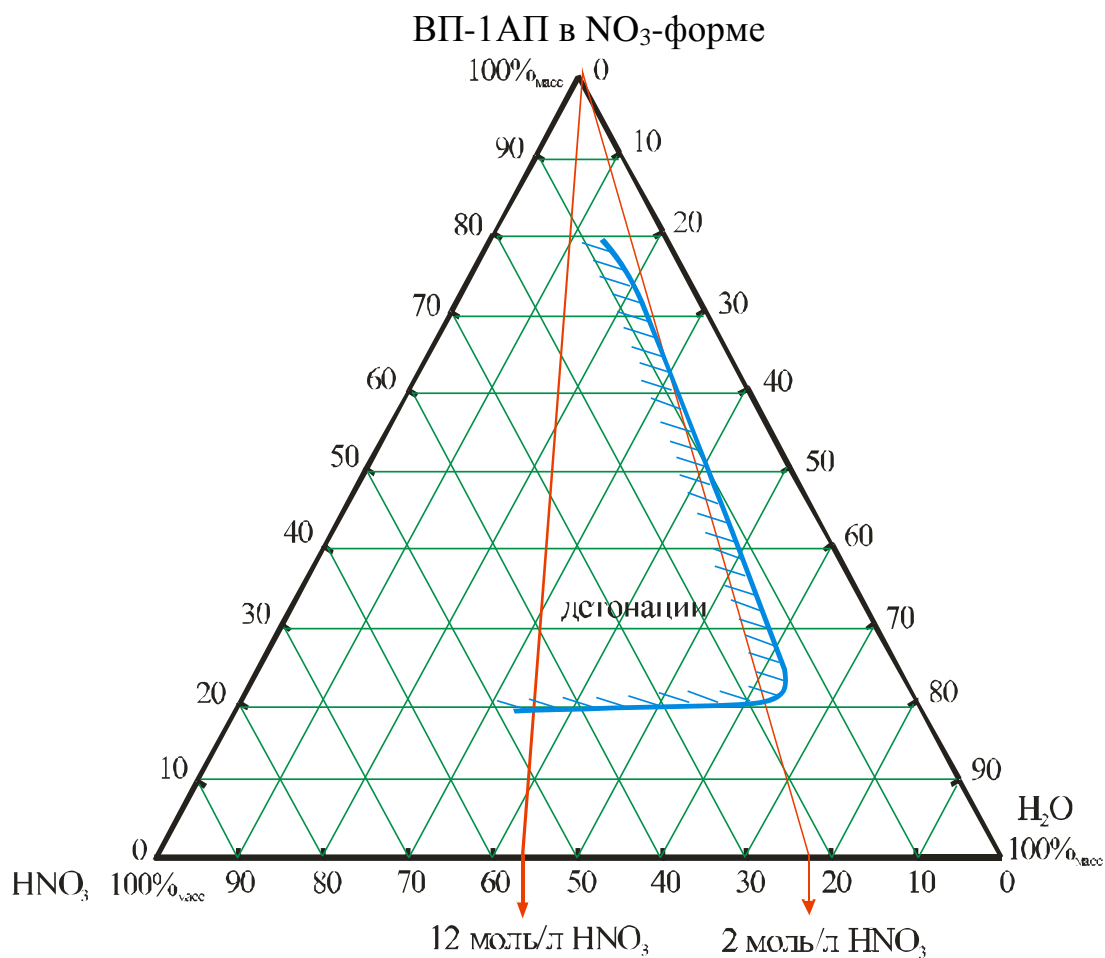


Рис. 41. Область детонации смесей ВП-1АП в NO_3 -форме с HNO_3

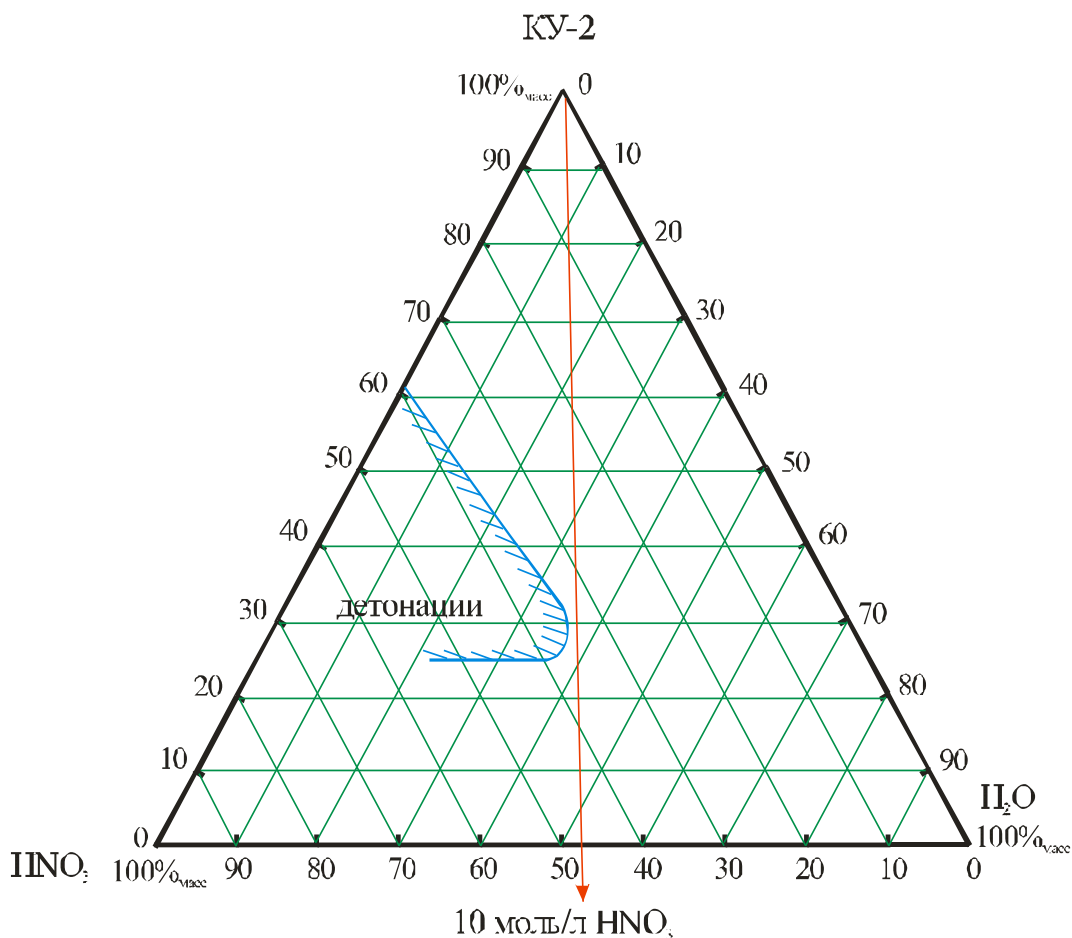


Рис. 42. Область детонации смесей катионита КУ-2 с HNO_3

4.2.4. Основные условия взрывобезопасности при проведении технологических операций с сорбционными смесями

На основании имеющейся информации можно достаточно ясно представить себе потенциально опасные моменты при проведении технологических операций сорбционного передела, условия возникновения аварийных ситуаций и мероприятия по их предотвращению. Процессы окисления сорбента и продуктов его превращения, как и в экстракционных смесях, могут протекать в изо- и экзотермических режимах. В первом случае скорости газовыделения невелики и стабильны, во втором случае могут прогрессивно возрастать до весьма высоких значе-

ний. Наиболее интенсивно экзотермические процессы проходят в смесях HNO_3 с анионитами в нитратной форме или с нитратными комплексами металлов. Как показали эксперименты, условие возникновения в сорбционных смесях экзотермических процессов окисления сорбентов – осушение их с одновременным нагревом до определенных температур, причем герметичность аппаратов не играет никакой роли.

При регламентных условиях проведения технологических операций (температура не выше 70 ± 5 °С, концентрация HNO_3 не выше $7,0 \pm 0,5$ моль/л, наличие слоя водной фазы над слоем сорбента, непрерывный поток водных растворов через сорбент) опасность может представлять только создание избыточного давления в аппарате за счет слабого газовыделения в результате изотермического процесса окисления. Марка и форма сорбента при этом не имеют особого значения, так как W_{max} смесей с различными сорбентами для этих условий близки и малы по абсолютной величине. Для предотвращения создания избыточного давления в сорбционных аппаратах должен осуществляться контроль за температурой содержимого и давлением; при повышении температуры смесей выше регламентной на 5 °С и/или давления в аппарате на 0,3 МПа выше рабочего необходимо открыть сдвух аппарата или предохранительное устройство и подать в рубашку аппарата или непосредственно в аппарат охлаждающую воду (слабую HNO_3).

Выполнение условий возникновения экзотермических процессов окисления на РХП при переработке растворов с нуклидами вполне возможно, и имевшие место аварии служат подтверждением этому.

Осушение всего объема сорбента или его части возможно по различным причинам. Наиболее вероятно осушение верхних слоев сорбента как при несанкционированном снижении уровня раствора, так и вследствие испарения водной фазы за счет теплоты радиоактивного распада радионуклидов. Также не исключен вариант осушения локального объема сорбента внутри сорбционной колонны (образование воздушного пузыря). В осушенном сорбенте, содержащем окислитель, при нагреве

(внешнем или внутреннем) в глубинных слоях могут возникнуть очаги экзотермических процессов, переходящие в тепловой взрыв. Зафиксировать приближение теплового взрыва в сорбционных смесях весьма затруднительно, так как он начинается в локальных зонах и происходит внезапно, без видимых внешних признаков приближения. Измерение температуры в нескольких точках объема сорбционных смесей не может гарантировать своевременное обнаружение очагов теплового взрыва. Можно представить ситуацию, когда верхний слой сорбента, содержащий нуклиды, осушен и в нем идет саморазогрев за счет тепла радиоактивного распада, а термометры находятся в неосушенной зоне.

Самым надежным средством для предотвращения аварий такого рода является исключение образования в объеме сорбента локальных осушенных зон. Этого можно добиться:

- поддержанием уровня водных растворов выше уровня слоя сорбента;
- контролем за скоростью пропускания растворов через сорбционную колонну;
- обоснованием теплофизическими расчетами количества нуклидов в колонне;
- ограничением времени нахождения смесей сорбентов с азотнокислыми растворами (с нуклидами и без них) в статическом состоянии технологической необходимостью.

4.3. Термическая стабильность азотнокислых растворов, содержащих восстановители

При проведении экстракционных и сорбционных процессов в азотнокислых растворах присутствуют восстановители, например, производные гидразина, карбамид, органические кислоты, формальдегид и т.п. Кроме того, такие смеси присутствуют при проведении и других технологических операций, таких как приготовление растворов гидразин-нитрата, разрушение HNO_3 , растворение пульп и отложений при хранении отходов. Хотя содержание восстановителей в азотнокислых

растворах, как правило, невелико вследствие высокой реакционной способности по отношению к HNO_3 , вклад некоторых из них в процессы газовой выделенной оказывается весьма существенным. Помимо того, что опасность представляет сам процесс смешивания компонентов, наличие в азотнокислых растворах таких восстановителей представляет потенциальную опасность при дальнейшей переработке этих растворов (например, упаривании), так как нагревание их в больших объемах из-за высокой $W_{\text{газ}}$ может привести к созданию в аппаратах избыточного давления.

Подобные системы изучались, в основном, в связи с оценкой взрывобезопасности конкретных технологических операций, для конкретных условий, и сведения о термодинамической стабильности их фрагментарны. Хотя не все рассмотренные ниже восстановители и не все операции нашли применение в производстве, тем не менее, информация о термической стабильности таких смесей и о характере процессов при смешивании компонентов может дать представление о специфике взаимодействия HNO_3 с различными восстановителями, соответственно, и наличии или отсутствии потенциальной опасности при их использовании.

Потенциальную опасность представляют не только растворы восстановителей в HNO_3 , но и сам процесс их приготовления, если он сопровождается тепло- и газовой выделенной. Например, приготовление раствора гидразин-нитрата при взаимодействии гидразин-гидрата и HNO_3 – экзотермический процесс, и необходимо строго контролировать условия, не доводя реакцию до взрыва. С другой стороны, некоторые операции предназначены для полного разрушения одного из компонентов (HNO_3 , гидразин-нитрата) и для этого создаются специально жесткие условия.

При оценке потенциальной опасности смесей восстановителей с HNO_3 необходима та же информация, что и для экстракционных и сорбционных смесей: $T_{\text{нг}}$, W_{max} и $T_{\text{ст}}$ экзотермических процессов (теплового взрыва). Эти характеристики нужны как для процессов смешивания компонентов, так и для

работы с готовыми растворами восстановителей в HNO_3 . Кроме того, для этих смесей важной характеристикой является величина $V_{\text{уд}}$, которая позволяет оценивать давление в закрытых аппаратах в случае возникновения интенсивного разложения растворов, исходя из общего содержания восстановителя в растворе.

Специфика этих смесей состоит в том, что при возникновении экзотермической реакции максимальная температура раствора не может превысить его $T_{\text{кип}}$. Соответственно, W_{max} будет достигаться при $T_{\text{кип}}$. В открытых сосудах максимально достижимые температуры будут 110–115 °С, в закрытых – несколько выше. Таких величин саморазогрева, как в экстракционных и сорбционных смесях, не может быть достигнуто, однако, высокая реакционная способность некоторых восстановителей предопределяет весьма высокие $W_{\text{газ}}$ и взаимодействие компонентов может носить взрывоподобный характер.

4.3.1. Растворы с гидразином и его производными

Растворы гидразин-гидрата и гидразин-нитрата

Концентрированные водные растворы гидразин-гидрата и гидразин-нитрата устойчивы вплоть до температур 100–110 °С, заметное газовыделение отсутствует. Литературные данные свидетельствуют о том, что на скорость разложения и состав продуктов разложения гидразина и его производных существенное влияние оказывают катализаторы, особенно ионы железа и тяжелых металлов [71, 72].

Поскольку в условиях производства растворы с гидразином могут контактировать с материалами оборудования и образовывать окалину, ржавчину и т.д., была проведена оценка влияния некоторых металлов и их соединений на термическое разложение гидразин-гидрата и гидразин-нитрата при нагревании их водных растворов до температуры 100 °С. Наиболее сильно катализировали разложение этих продуктов окислы хрома, меди и железа, в меньшей степени – нитраты этих металлов и совсем незначительно – металлическое железо и ни-

кель. W_{max} при разложении растворов гидразин-гидрата и гидразин-нитрата при температуре 100 °С и при наличии катализа не превышают 1,5–3,0 л/мин·кг_{гидразина}. Полученные результаты экспериментов свидетельствуют о принципиальной возможности инициирования и ускорения процесса термического разложения гидразин-гидрата и гидразин-нитрата веществами, с которыми контакт этих продуктов в реальных условиях весьма вероятен.

Смеси гидразин-нитрата и азотной кислоты

В открытом сосуде смеси гидразин-нитрата и HNO_3 с концентрацией до 7 моль/л устойчивы при температурах до 70 °С включительно. При содержании гидразин-нитрата в растворе до 80 г/л даже с 12 моль/л HNO_3 при 100 °С процессы газовой выделения проходят спокойно, W_{max} не превышает 30 л/мин·кг_{гидразина}. Растворы гидразин-нитрата в HNO_3 с концентрацией 6 и 12 моль/л, содержащие 170 г/л нитрата, разлагаются с тепло- и газовой выделением и W_{max} в этих случаях достигают величины 80–100 л/мин·кг_{гидразина}, а $V_{уд}$ выделяющихся газов составляет 0,2–0,4 л/г_{гидразин-нитрата}.

Нагревание растворов 50 г/л гидразин-нитрата в 12 моль/л HNO_3 при температурах термостата 120 и 150 °С (имитация операций упаривания) сопровождалось возникновением экзотермического процесса при температуре около 60 °С с быстрым подъемом температуры на 23–27 °С, после чего экзотермический процесс прекращался.

Окисление гидразин-нитрата HNO_3 также катализируется различными продуктами. Наиболее эффективно катализирует процесс окисления гидразин-нитрата HNO_3 металлическое железо и никель, увеличивая W_{max} на 1–1,5 порядка. С порошком металлического никеля процесс газовой выделения начинается без индукционного периода и сопровождается саморазогревом смесей на 15–20 °С, с порошком металлического железа разогрев и газовой выделение происходит уже при комнатной температуре в момент добавления его в HNO_3 . Почти так же интенсивно окисляется гидразин-нитрат при добавлении в раствор окси-

да и нитрата железа. Важно, что катализирующее действие добавок проявляется при определенных условиях, в частности, ион трехвалентного железа начинает работать как катализатор, во-первых, при содержании его в растворе более 10 г/л и, во-вторых, при температурах выше 60 °С. В присутствии катализаторов реализуется, в основном, вариант интенсивного газовойделения – после индукционного периода быстрое нарастание $W_{\text{газ}}$ до 100–300 л/мин·кг гидразин-нитрата; в условиях проведения опытов это выглядело как выброс смеси из реакционного сосуда.

Эксперименты с азотнокислыми растворами, содержащими помимо гидразин-нитрата другие восстановители (диметилформамид, гидрохинон), показали, что при нагревании процессы газовойделения проходят в две стадии: после индукционного периода начинается газовойделение со скоростями, характерными для окисления гидразин-нитрата, и после появления в газовой фазе NO_2 наступает период интенсивного газовойделения с саморазогревом растворов. Очевидно, гидразин-нитрат окисляется в первую очередь и препятствует взаимодействию второго восстановителя с HNO_3 , но затем процесс окисления идет намного интенсивнее, чем с каждым восстановителем по отдельности.

В закрытом сосуде испытывались растворы с содержанием гидразин-нитрата 100 г/л в 2,4–9,6 моль/л HNO_3 при температуре термостата 150 °С. Результаты опытов представлены в таблице 21 и на рис. 43.

Прежде всего следует отметить, что 53 %-ный раствор гидразин-нитрата (товарная форма) в условиях опыта не разлагается с заметным тепло- и газовойделением. Температура начала взаимодействия гидразин-нитрата с HNO_3 и интенсивность взаимодействия зависят от концентрации HNO_3 в растворе.

Таблица 21

**Характеристики процессов взаимодействия
гидразин-нитрата с HNO_3**

Концентрация HNO_3 в растворе, моль/л	$T_{ст}$, °С	Величина само-разогрева, °С	Продолжительность процесса, мин	Скорость роста температуры, °С/мин	W_{max} , л/мин·кг гидразин-нитрата	$V_{уд}$, л/кг гидразин-нитрата
53%-ный раствор гидразин-нитрата	При 150 °С в течение 80 мин экзотермических процессов нет. Слабое равномерное газовыделение					
2,4	130	10–15			2,5	>370
4,8	90–97	47–60	6–10	5–9	35–75	300–470
9,6	60–64	75–83	6–7,5	10–13	54–65	395–405
9,6 (температура термостата 200 °С)	64	85	5,5	15,7	95	510

С 2,4 моль/л HNO_3 слабоэкзотермический процесс начинается при температуре около 130 °С и сопровождается медленным повышением температуры на 10–20 °С с небольшим газовыделением.

С 4,8 моль/л HNO_3 экзотермический процесс начинается при температуре ниже $T_{кип}$ раствора в открытом сосуде. Интенсивность его невелика, $V_{газ}$ составляет 30–75 л/мин·кг гидразин-нитрата.

Более энергично гидразин-нитрат реагирует с 9,6 моль/л HNO_3 , $T_{ст}$ экзотермического процесса снижается до 60–65 °С, уменьшается продолжительность процесса, возрастает $W_{газ}$.

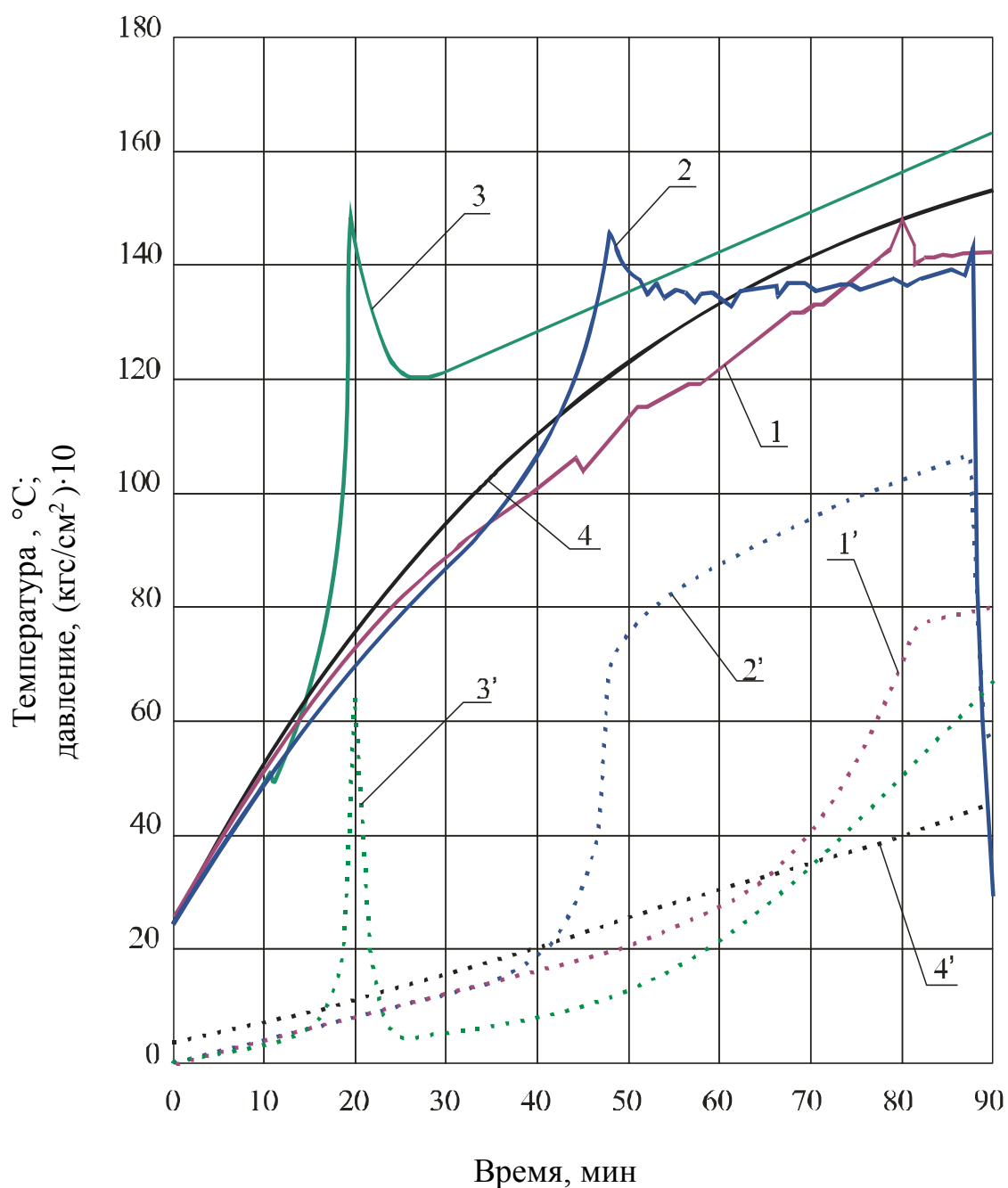


Рис. 43. Изменение температуры и давления при нагревании растворов гидразин-нитрата в HNO_3 :
 1, 2, 3, 4 – температура; 1', 2', 3', 4' – давление;
 концентрация HNO_3 , моль/л: 1, 1' – 2,9 моль/л; 2, 2' – 6,0 моль/л;
 3, 3' – 9,6 моль/л; 4, 4' – 53%-ный раствор гидразин-нитрата

По интенсивности экзотермические процессы взаимодействия гидразин-нитрата с HNO_3 в закрытом сосуде мало отли-

чаются от процессов в открытом сосуде, так как в большинстве случаев начинаются при температурах ниже $T_{\text{кип}}$ растворов.

В проблеме взрывобезопасности смесей, содержащих гидразин-нитрат, имеется и другой аспект. Окисление гидразина HNO_2 или нитритом ведет к образованию азотистоводородной кислоты (HN_3) как промежуточного продукта реакции. По данным [73] при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ на один моль гидразина в растворах HNO_3 концентрацией 2–8 моль/л выделяется 0,23–0,37 молей HN_3 , при кипении растворов HN_3 отгоняется в паровую фазу с выходом до 0,55 молей на моль гидразина. В водном растворе при невысокой концентрации HN_3 не представляет опасности: как показали исследования поведения HN_3 в растворах [6], при проведении процесса PUREX не возникает опасной концентрации HN_3 . Однако некоторые соли HN_3 , азиды тяжелых металлов, принадлежат к классу иницирующих взрывчатых веществ. С большой долей уверенности можно полагать, что азиды урана, плутония, продуктов деления будут проявлять взрывчатые свойства. Из-за высокой летучести HN_3 азиды могут образовываться и в сдувочных коммуникациях, и в аппаратах. Возможность образования и накопления взрывоопасных азидов в аппаратах и коммуникациях в производственных условиях не известна и никогда не исследовалась, поэтому наиболее радикальным решением вопроса безопасности в отношении азидов было бы предварительное разрушение HN_3 . Способы для этого имеются.

Азотнокислые растворы с оксиэтиленгидразином

В смесях оксиэтиленгидразина (ОЭГ) с 12 моль/л HNO_3 газовыделение начинается уже при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$. Характерным для процессов газовыделения в этих смесях является наличие длительных индукционных периодов (при температурах $60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ до $170\text{--}200$ мин) и ярко выраженных периодов с кратковременным, но интенсивным газовыделением. Для растворов, содержащих 30–100 г/л ОЭГ в 6–7 моль/л HNO_3 при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$, W_{max} составляют в среднем 150 л/мин·кг_{ОЭГ}, количество выделяющихся газов от 1,0 до

1,6 л/ГОЭГ. На процесс окисления ОЭГ катализирующее действие оказывают ионы железа и марганца; в их присутствии газовыделение приобретает более резкий характер и процессы окисления идут глубже, о чем свидетельствует увеличение $V_{уд}$. В частности, $W_{газ}$ возрастают до 200–400 л/мин·кг_{ГОЭГ} и выделяется от 1,3 до 2,3 л_{газов}/ГОЭГ.

4.3.2. Азотнокислые растворы с органическими кислотами

Азотнокислые растворы с муравьиной кислотой

Муравьиная кислота способна реагировать с HNO_3 уже при комнатной температуре, реакция сопровождается тепло- и газовыделением и разогреванием растворов.

Для процессов газовыделения в этих растворах характерно наличие резко выраженного активного периода, в течение которого с высокими скоростями выделяется основное количество газов.

В открытом сосуде при температурах от 40 до 60 °С и концентрациях HNO_3 от 3 до 6 моль/л W_{max} составляют 50–150 л/мин·кг_{муравьиной кислоты}, при $T_{кип}$ растворов 100–105 °С $W_{газ}$ для концентраций HNO_3 2–8 моль/л может быть оценена по эмпирической зависимости:

$$W_{газ} = 20(1,7N - 1), \quad (6)$$

где

$W_{газ}$ – скорость газовыделения, л/мин·кг_{муравьиной кислоты};

N – концентрация HNO_3 в растворе, моль/л.

Количество газообразных продуктов, выделяющихся при взаимодействии HNO_3 с одним граммом муравьиной кислоты, в зависимости от температуры и концентрации HNO_3 , составляет 0,5–0,8 л.

Характер взаимодействия муравьиной кислоты и HNO_3 в закрытом сосуде показан рис. 44. Тепло- и газовыделение при взаимодействии муравьиной кислоты и HNO_3 начинается после нагревания растворов до температуры 40–45 °С (с 8 моль/л HNO_3) и 65–67 °С (с 6 моль/л HNO_3). Экзотермические процессы протекают в течение 1,5–2 мин, растворы разогреваются на

50–60 °С до температур 100–120 °С, $W_{\text{газ}}$ примерно такие же, как и в открытом сосуде.

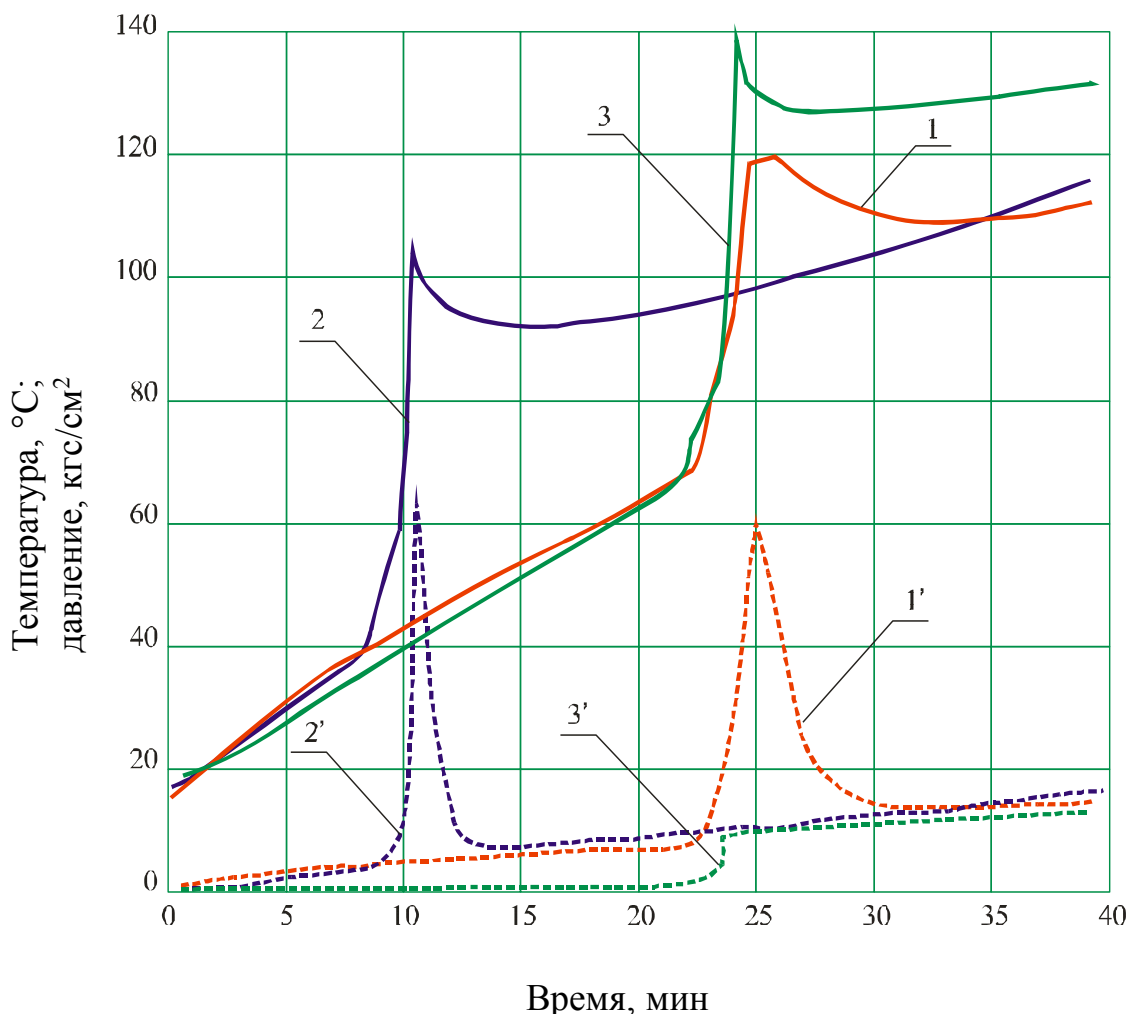


Рис. 44. Изменение температуры и давления при нагревании растворов:

- 1, 1' – 100 г/л муравьиной кислоты в HNO_3 концентрацией 3 моль/л;
 - 2, 2' – 100 г/л муравьиной кислоты в HNO_3 с концентрацией 8 моль/л;
 - 3, 3' – раствор формиата аммония в HNO_3 концентрацией 6 моль/л;
- 1, 2, 3 – температура; 1', 2', 3' – давление

Не менее энергично реагирует с HNO_3 аммонийная соль муравьиной кислоты – формиат аммония. На рис. 44 также показана динамика изменения температуры и давления при нагревании раствора формиата аммония в 6 моль/л HNO_3 . Эк-

зотермический процесс окисления начинается при температуре 65 °С, протекает в течение 1,5–2 мин с $W_{\text{газ}}$ 240 л/мин·кг формиата аммония.

Азотнокислые растворы со щавелевой кислотой

В открытом сосуде щавелевая кислота устойчива в смесях с HNO_3 концентрацией до 12 моль/л и температурах до 100 °С, имеет место слабое газовыделение ($W_{\text{газ}}$ – до 1,0 л/мин·кг, $V_{\text{уд}}$ – до 350 л/г_{кислоты}). Взаимодействие щавелевой кислоты с 6–12 моль/л HNO_3 происходит без тепловыделения.

В закрытом сосуде газовыделение начинается при температуре 120–125 °С и сопровождается слабым тепловыделением, за счет которого раствор нагревается на 10–12 °С. До прекращения процесса газовыделение протекает практически равномерно со скоростью около 25 л/мин·кг_{щавелевой кислоты}; $V_{\text{уд}}$ – около 0,5 л/г_{щавелевой кислоты}.

Растворы, содержащие лимонную кислоту и ее соли

Результаты оценки термической стабильности в закрытом сосуде азотнокислых растворов, содержащих лимонную кислоту и некоторые ее соли, иллюстрируются рис. 45.

Концентрация HNO_3 в растворе составляла 12 моль/л. Лимонная кислота с 12 моль/л HNO_3 начинает реагировать при нагревании до 135 °С, и процесс после небольшого разгона приобретает характер теплового взрыва. Температура раствора скачком поднимается на 100 °С (до 230 °С), также скачком возрастает $W_{\text{газ}}$. $V_{\text{уд}}$ по окончании экзотермического процесса составляет 1,4–1,8 л/г_{лимонной кислоты}. Лимоннокислый аммоний в растворе с концентрацией 12 моль/л HNO_3 начинает окисляться в режиме теплового взрыва при более высокой температуре, чем лимонная кислота (155 °С.), но процесс протекает значительно интенсивнее. Для окисления этих восстановителей характерно обильное выделение газообразных продуктов за короткий промежуток времени (5–9 мин) и значительные удельные объемы газообразных продуктов (1,8–2,3 л/кг_{восстановителя}). Лимоннокислый натрий начинает реагировать с HNO_3 при тем-

пературе 143 °С с небольшим экзотермическим эффектом и обильным газовыделением.

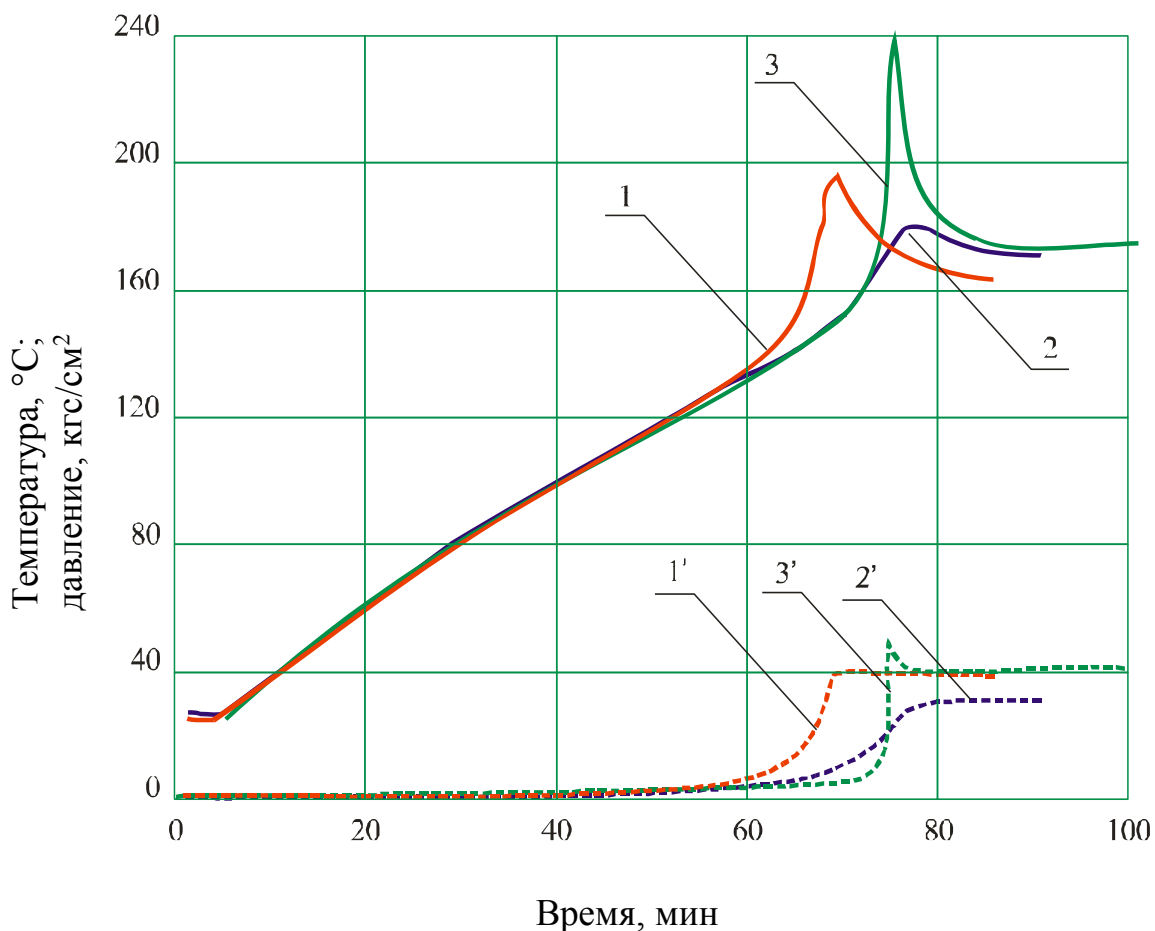


Рис. 45. Изменение температуры (1–3) и давления (1'–3') при нагревании 12 моль/л HNO_3 , содержащей 100 г/л лимонной кислоты (1,1'), лимоннокислого натрия (2, 2') и лимоннокислого аммония (3, 3')

Растворы с уксусной кислотой

Уксусная кислота в смесях с HNO_3 концентрацией до 10 моль/л при нагревании в открытом сосуде до 100 °С весьма устойчива, в течение 4–5 ч заметного газовыделения не отмечено.

Растворы со смесью кислот (с отходами производства капролактама)

В рамках оценки взрывобезопасности процессов растворения пульповых отходов РХП была исследована термическая стабильность азотнокислых растворов, содержащих отходы капролактамового производства (ОПК). ОПК представляют собой раствор, содержащий продукты окислительной деструкции циклогексана, основной компонент отходов – адипиновая кислота с примесями моно- и дикарбоновых кислот (уксусной, муравьиной, глутаровой и др.).

Характерным для процессов окисления компонентов ОПК в растворах HNO_3 с концентрацией от 1,5 до 9,6 моль/л является тот факт, что и в открытых, и в закрытых сосудах процесс взаимодействия ОПК с HNO_3 начинается внезапно, без каких-либо видимых признаков, свидетельствующих о его приближении (рис. 46). $V_{\text{уд}}$ составляет 50–90 объемов на один объем ОПК, причем 70–90 % газов выделяется в течение нескольких минут. В растворах с 3 моль/л HNO_3 при температурах 80–82 °С начинаются экзотермические процессы, т.е. достигаются $T_{\text{ст}}$. В открытом сосуде за счет экзотермической реакции температура раствора за несколько минут достигает $T_{\text{кип}}$, в закрытом сосуде саморазогрев заметно больше и процесс идет более интенсивно. Одновременно с быстрым ростом температуры раствора столь же резко возрастает $W_{\text{газ}}$ и, соответственно, давление в сосуде.

Растворы с диэтилентриаминпентауксусной кислотой

В открытом (негерметичном) и в закрытом сосуде экзотермическое взаимодействие диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА) с HNO_3 начинается при температуре около 70 °С. При отводе газообразных продуктов реакции процесс взаимодействия протекает хотя и быстро (3–4 мин), но с небольшой скоростью. В закрытом сосуде процессы окисления проходят быстрее (2–3 мин) и скорость их в несколько раз выше, чем в открытом сосуде (600–800 л/мин·кг_{дтпа}). Представле-

ние о характере процессов окисления ДТПА в закрытом сосуде дает рис. 47.

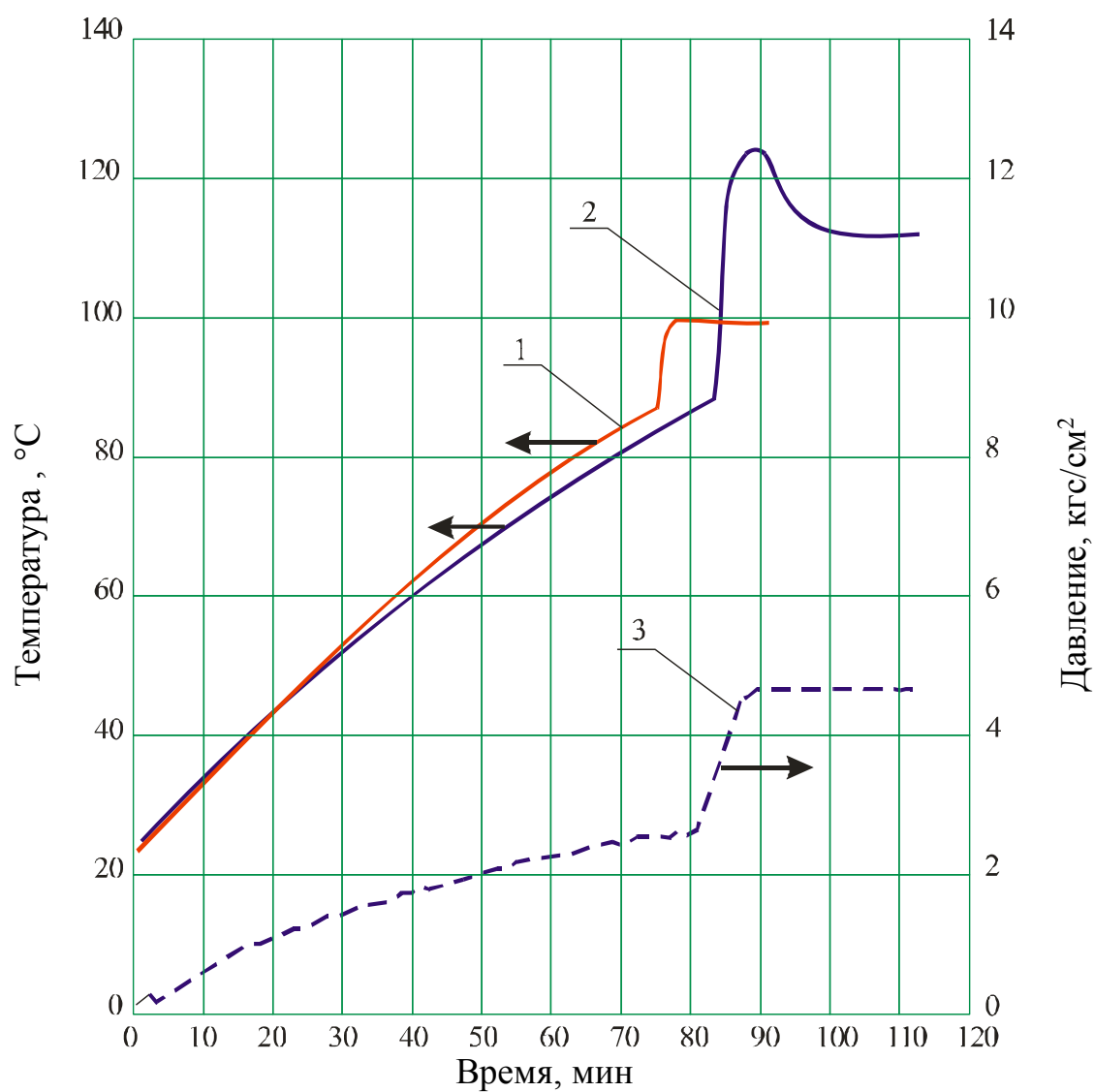


Рис. 46. Изменение температуры и давления при нагревании смеси ОПК с 3 моль/л HNO_3 в открытом (1) и закрытом (2) сосудах

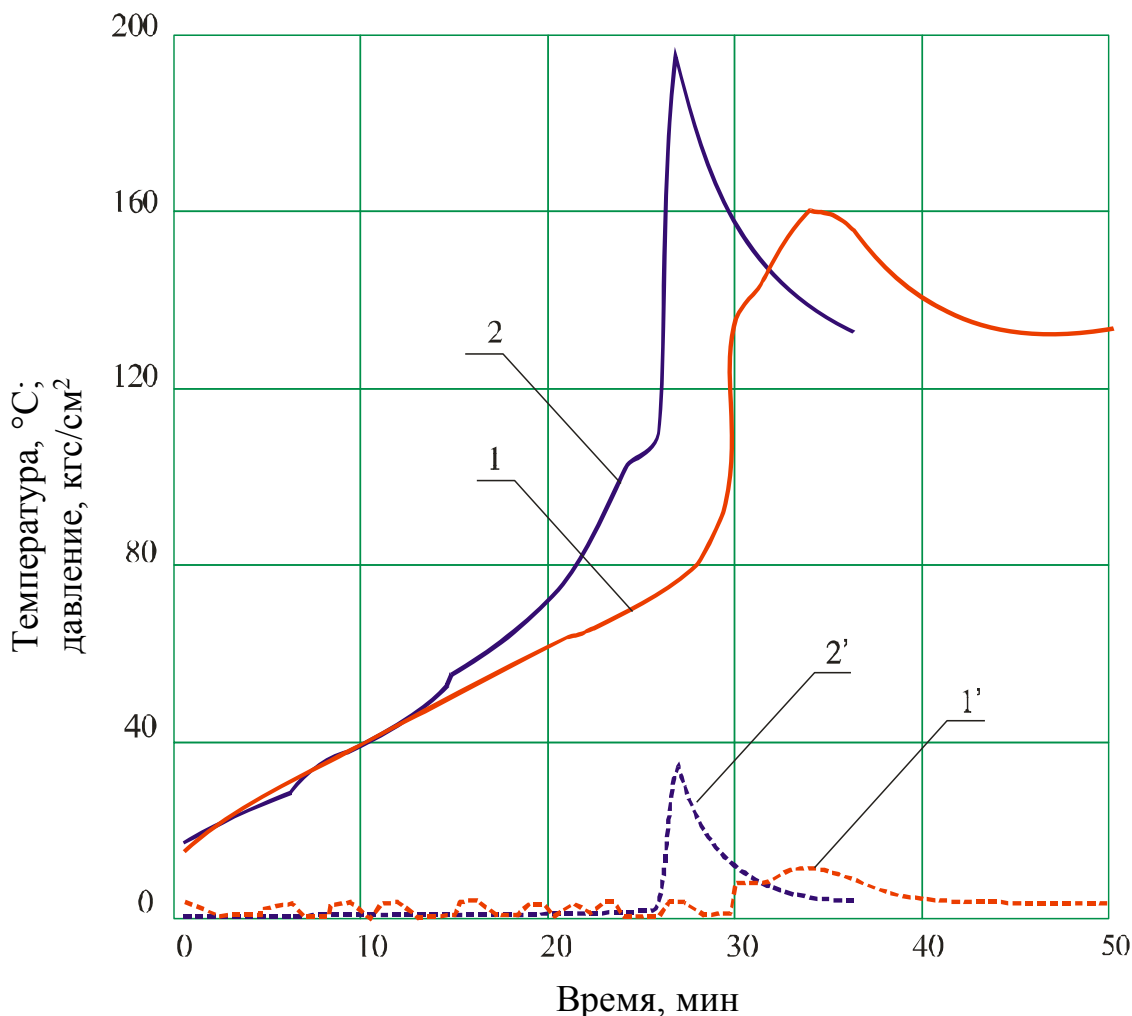


Рис. 47. Изменение температуры (1, 2) и давления (1', 2') при нагревании раствора 100 г/л ДТПА в 12 моль/л HNO_3 (1) и содержащего совместно с ДТПА гидразин-нитрат (2)

Если раствор помимо ДТПА содержит гидразин-нитрат, в закрытом сосуде экзотермический процесс проходит в две стадии. При температуре около $50\text{ }^\circ\text{C}$ начинается разогрев раствора с невысокой $W_{\text{газ}}$; после достижения температуры $100\text{ }^\circ\text{C}$ следует резкий скачок температуры почти до $200\text{ }^\circ\text{C}$ и, соответственно, скачок давления. Вторая стадия процесса проходит взрывоподобно, с обильным газовыделением. Таким образом, наличие в растворах гидразин-нитрата совместно с ДТПА существенно интенсифицирует окислительные процессы, причем окисление гидразин-нитрата в начальный период нагревания служит как бы «спусковым крючком» для окисления ДТПА.

4.3.3. Растворы с аминами

Растворы с гексаметилентетрамином

Исключительно интенсивно происходит взаимодействие гексаметилентетрамина (ГМТА) и продукта его разложения – формальдегида с HNO_3 в открытом сосуде. Из одного грамма ГМТА в результате окисления HNO_3 выделяется до 2,2–2,6 л газов, причем значительная часть их (30–80 % от общего количества) выделяется в течение 30–60 сек. Время до начала интенсивного газовыделения (индукционный период) в зависимости от температуры и концентрации HNO_3 может составлять минуты, часы и десятки часов. После индукционного периода температура растворов за счет саморазогрева поднимается до температуры, близкой к $T_{\text{кип}}$, и основное количество газов выделяется со скоростями, соответствующими $T_{\text{кип}}$ растворов (105–110 °С). Для этих температур зависимость W_{max} от концентрации HNO_3 в растворе может быть описана эмпирическим уравнением:

$$W_{\text{max}} = 0,2 N, \quad (7)$$

где

W_{max} – л/мин·Г_{ГМТА};

N – концентрация HNO_3 в растворе, моль/л.

В закрытом сосуде раствор ГМТА в HNO_3 с концентрацией 6 моль/л начинает экзотермически разлагаться при температуре 73 °С и в течение 1,8 мин нагревается до температуры 220 °С; $W_{\text{газ}}$ при этом составляет 0,8 л/мин·Г_{ГМТА}, а $V_{\text{уд}}$ – 1,5 л/Г_{ГМТА}.

Растворы с дипроксиамином

В закрытом сосуде раствор дипроксиамина (ДПА) в HNO_3 концентрацией 6 моль/л начинает экзотермически разлагаться при температуре 82–84 °С с разогревом за 2–3 мин на 120 °С (до 200 °С). Разогрев раствора сопровождается относительно равномерным газовыделением со скоростью около 250 л/мин·Л_{ДПА}, при этом $V_{\text{уд}}$ составляет 0,72 л/см³_{ДПА}. С

12 моль/л HNO_3 экзотермическая реакция начинается при температуре 50 °С с разогревом за 3-4 мин на 125 °С, $W_{\text{газ}}$ достигает величины 480 л/мин·л_{дпа}.

4.3.4. Растворы с амидами

Растворы с диметилформамидом

Раствор диметилформамида (ДМФА) в HNO_3 с концентрацией 6 моль/л в открытом сосуде начинает разлагаться с газовыделением при температуре около 50 °С ($W_{\text{газ}} = 1,5$ л/мин·кг_{ДМФА}), и с увеличением температуры до 95 °С $W_{\text{газ}}$ возрастает до 30–32 л/мин·кг_{ДМФА}. Период интенсивного газовыделения составляет 8–15 мин, после чего $W_{\text{газ}}$ уменьшается практически до нуля. Взаимодействие ДМФА и HNO_3 с концентрацией 6 моль/л сопровождается саморазогревом на 6–8 °С. Максимальное количество газов, выделяющихся за счет окисления одного грамма ДМФА 6 моль/л HNO_3 при температуре 60 °С, составляет около 0,1 л, при 80 °С – 0,45–0,5 л.

Растворы с карбамидом

При смешивании карбамида (в виде водного раствора или кристаллического) с HNO_3 происходит выпадение осадка – продукта(ов) их взаимодействия (это может быть нитромочевина или нитрат мочевины или их смесь). Поэтому в данном случае интерес представляет термическая стабильность не только смесей карбамида с HNO_3 , но и осадка.

В открытом сосуде газовыделение в растворах с осадком даже при $T_{\text{кип}}$ и высоких концентрациях HNO_3 проходит без резких ускорений: $W_{\text{газ}}$ относительно медленно растет, достигает максимума и плавно снижается. Величина W_{max} в растворах с концентрацией HNO_3 до 9 моль/л не превышает 1,5–2,0 л/мин·кг_{карбамида}, только в растворах с концентрацией HNO_3 выше 10 моль/л она резко возрастает и для 14 моль/л достигает величины 18–20 л/мин·кг_{карбамида}. Экзотермических эффектов при нагревании раствора карбамида в HNO_3 с концентрацией 12 моль/л, содержащего осадок, до температуры 150 °С не обнаружено. Нагревание таких растворов до более высоких тем-

ператур сопровождается тремя экзотермическими эффектами (рис. 48). Первый саморазогрев при температуре 78 °С обусловлен, вероятно, взаимодействием с HNO_3 карбамида, оставшегося в растворе, а два последующие при температурах 125 °С и 270 °С связаны с разложением продуктов взаимодействия карбамида и HNO_3 , находящихся в осадке.

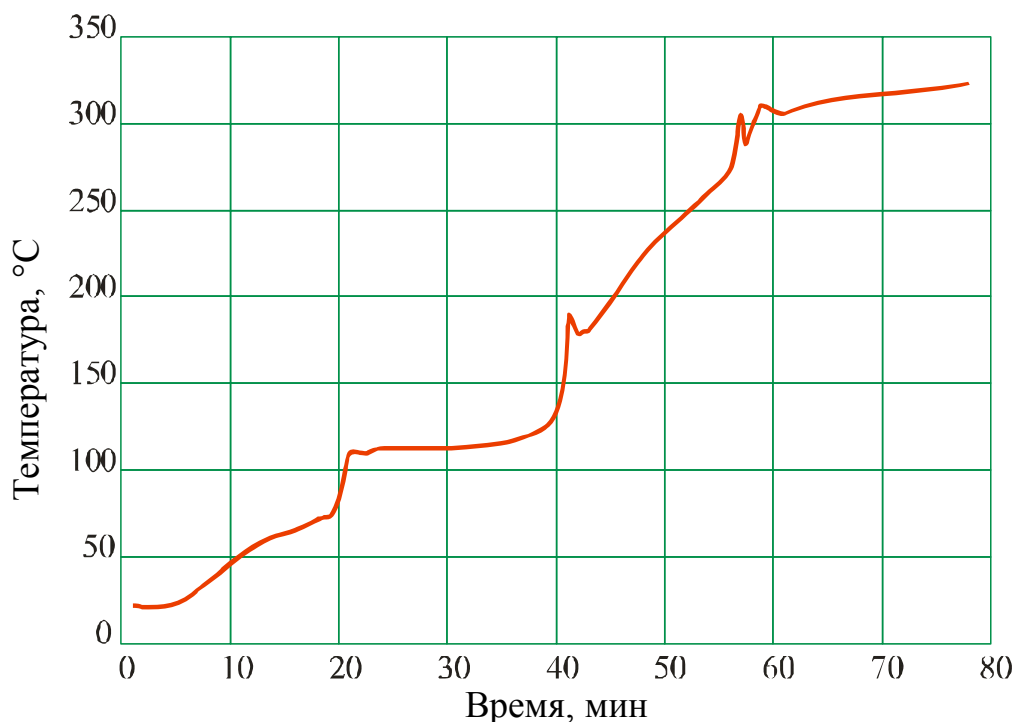


Рис. 48. Изменение температуры при нагревании раствора карбамида в 12 моль/л HNO_3 , содержащего осадок

Растворы с гидрохиноном

Гидрохинон в открытом сосуде уже при температуре 70 °С энергично реагирует с 8 моль/л HNO_3 : газовыделение начинается после небольшого индукционного периода (3–5 мин) и проходит сразу с высокой скоростью (170 л/мин·кг_{гидрохинона}), которая после достижения максимума медленно снижается. При температуре 80–100 °С общая картина газовыделения не меняется, лишь уменьшается время индукционного периода, увеличивается $W_{\text{газ}}$ (до

400 л/мин·кг_{гидрохинона}) и количество газов, выделяющихся на 1 грамм гидрохинона (от 1,0 до 1,6 л).

4.3.5. Основные рекомендации по обеспечению взрывобезопасности при работе с азотнокислыми растворами, содержащими восстановители

Как свидетельствуют результаты экспериментов, термическая стабильность азотнокислых растворов, содержащих восстановители, определяется реакционной способностью восстановителей. Некоторые восстановители, например, уксусная и щавелевая кислоты, устойчивы в растворах с высокой концентрацией HNO_3 вплоть до $T_{\text{кип}}$, другие реагируют с HNO_3 при комнатной температуре, например, муравьиная кислота. Большинство из исследованных восстановителей весьма энергично реагировало с HNO_3 , и можно выделить следующие основные особенности окислительных процессов в этих растворах:

- газовыделение начинается при достижении определенной (критической) температуры и сопровождается тепловыделением, приводящим к разогреву растворов вплоть до $T_{\text{кип}}$;
- газовыделение начинается внезапно, идет с большой скоростью в течение нескольких минут и в целом носит «залповый» характер;
- на критические температуры и интенсивность газовойделения сильное влияние оказывают катализаторы;
- высокие величины $V_{\text{уд}}$ газообразных продуктов реакции.

$T_{\text{ст}}$ окислительных процессов в открытых и закрытых сосудах примерно одинаковы. Если для конкретных смесей их величины превышают $T_{\text{кип}}$ растворов, то в открытых аппаратах вплоть до $T_{\text{кип}}$ интенсивного газовойделения в этих смесях не будет. Такие смеси представляют потенциальную опасность только при нагревании в закрытых аппаратах.

Некоторые растворы восстановителей в HNO_3 представляют потенциальную опасность, прежде всего при операции смешивания компонентов, относится ли это к их приготовлению или к разрушению окислителя. В первом случае, напри-

мер, при приготовлении растворов гидразин-нитрата из гидразин-гидрата и HNO_3 контакт компонентов сопровождается существенным выделением тепла и при 60–70 °С реакция может выйти из-под контроля с резким увеличением $W_{\text{газ}}$. Для предотвращения возникновения интенсивных окислительных процессов в такой ситуации необходимы контроль и ограничение температуры; предварительно следует отработать режимы смешивания компонентов, определить предельно допустимую температуру (ПБЭ) и на основании этой информации организовать контроль за температурой, концентрациями компонентов и скоростью их смешивания.

Во втором случае, например, при разрушении HNO_3 восстановителями типа формальдегида необходимо решать прямо противоположную задачу – поддерживать температуру, заведомо обеспечивающую полное использование восстановителя. В случае неполноты реагирования и накопления в растворах восстановителя, как правило, в таких процессах весьма реакционноспособного, дальнейшие операции с этим раствором могут быть потенциально опасными вследствие возможного интенсивного разложения восстановителя при создании благоприятных условий. При этом следует иметь ввиду и то обстоятельство, что время до начала интенсивного газовыделения (индукционный период) в зависимости от температуры и концентрации HNO_3 может составлять минуты, часы и десятки часов.

На основании результатов проведенных экспериментов очевидно, что наличие в азотнокислых растворах некоторых восстановителей может создавать аварийные ситуации при обращении с такими растворами, даже несмотря на невысокое содержание восстановителей. Ситуация усугубляется и тем обстоятельством, что используемые в технологических процессах восстановители по большей части легко реагируют с HNO_3 при температурах, вполне сопоставимых не только с температурами упаривания, но и с регламентными температурами проведения многих технологических операций. Поэтому, принцип предотвращения аварийных ситуаций в этих случаях один –

ограничение содержания восстановителей в растворах величинами, исключающими герметизацию аппаратов за счет газыделения при возникновении окислительных процессов, и создание в аппаратах избыточного давления.

Судя по характеру окислительных процессов, возникающих в азотнокислых растворах, в большинстве случаев технические средства для их подавления, очевидно, будут неэффективными.

Если выделяющиеся при окислении газообразные продукты удаляются из аппарата без повышения давления в нем (без «забивки» сдувки), нагревание растворов с любым восстановителем вплоть до $T_{\text{кип}}$ растворов не представляет опасности. Однако трудность заключается в том, что скорости окислительных процессов (соответственно, $W_{\text{газ}}$) в этих смесях зависят от множества различных факторов – температуры, концентрации окислителя, содержания восстановителя, наличия катализаторов, облучения и т.д., и оценить их влияние без проведения экспериментов невозможно. Вопрос взрывобезопасности проведения технологических операций с азотнокислыми растворами, содержащими восстановители, должен решаться в индивидуальном порядке с учетом конкретных условий проведения этих операций.

Как следует из приведенного материала, реакционная способность восстановителей по отношению к HNO_3 находится в весьма широких пределах, что выражается и в величинах $T_{\text{ст}}$, и в скоростях тепло- и газыделения. Поэтому, при оценке безопасности технологических операций с подобными растворами эти характеристики должны быть определены в обязательном порядке.

Заключение

Если рассматривать проблему пожаровзрывобезопасности технологических процессов РХП в комплексе, следует признать, что имеется значительное количество операций, которые могут сопровождаться воспламенением газовых и паровоздушных смесей или интенсивным, взрывоподобным разложением.

Реализация потенциальной опасности происходит при сочетании нескольких, как минимум, двух факторов, и для возникновения горения или взрыва в потенциально опасных смесях необходимы определенные условия. Приведенные в работе материалы, полученные в основном экспериментальным путем, дают представление об условиях возникновения реальной опасности для различного типа систем, используемых в технологических операциях или образующихся при их проведении. Следует особо подчеркнуть, что условия возникновения тепловых взрывов в экстракционных и сорбционных смесях, выявленные в экспериментах с небольшими по объему образцами, не изменятся при переходе к большим объемам смесей, так как они получены при минимальном теплообмене реагирующих смесей с окружающей средой. К тому же смеси оказываются способными к тепловым взрывам в чрезвычайно малых объемах (в очень тонких слоях или при малых диаметрах реакционного сосуда). Это обстоятельство позволяет использовать полученную экспериментально информацию на производстве для разработки организационно-технических мероприятий, направленных на обеспечение условий безопасной эксплуатации.

Для газовых и паровоздушных смесей эти условия известны, достаточно легко достижимы на производстве и учитываются при разработке проектов и при эксплуатации.

Более серьезная ситуация с экзотермическими процессами в конденсированных смесях восстановителей с окислителями, используемых в основных технологических операциях РХП. Условия возникновения экзотермических процессов существенно различаются для разного типа смесей, но общим и самым главным условием является достижение $T_{ст}$, при которых начинаются интенсивные окислительные процессы (тепловые взрывы). Если для азотнокислых растворов с восстановителями контроль за температурой является эффективным средством предотвращения экзотермических процессов и не представляет трудностей, то измерение температуры экстракционных и сорбционных смесей в том виде, в котором оно существует, не обеспечивает ни контроль за ней, ни своевременное определе-

ние момента возникновения саморазогрева в случае возникновения экзотермического процесса в локальных зонах смесей. Для операций экстракционного передела кардинальным решением проблемы теплового взрыва было бы исключение попадания органики в виде отдельной фазы (сверх пределов растворимости) в азотнокислые растворы, подвергающиеся высокотемпературной обработке. Для операций сорбционного передела такого решения нет, единственное средство предотвращения теплового взрыва при отсутствии контроля за температурой – исключение осушения даже локального объема сорбента, заполненного азотнокислым раствором.

Представленный в работе экспериментальный материал относится, в основном, к типовым смесям, используемым в технологических процессах РХП. Он свидетельствует о заметном влиянии различных факторов, особенно такого специфического фактора, как облучение, на термическую стабильность этих смесей. Поэтому при экспериментальной оценке взрывоопасных характеристик реагентов и их смесей, соответственно, взрывоопасности технологических процессов, необходимо по возможности всесторонне учитывать влияние этих факторов. По сути дела каждая конкретная технологическая система индивидуальна и требует индивидуального подхода; в идеальном случае экспериментальные исследования должны проводиться с реальными смесями. В связи с этим немаловажное значение имеет полнота исходной информации об условиях проведения технологических процессов, аппаратуре, мероприятиях по обеспечению пожаровзрывобезопасности, с одной стороны, и объем информации, выдаваемый в экспертном заключении, с другой стороны.

Информация о пожаровзрывоопасных свойствах смесей, используемых в технологических процессах РХП, в различной форме – публикации в журналах, доклады на радиохимических конференциях, научно-исследовательские отчеты, заключения по конкретным технологическим процессам – по мере получения доводилась до предприятий.

Как показывает анализ технической документации, существующие регламентные условия проведения технологических операций в сочетании с принимаемыми на предприятиях организационно-техническими мероприятиями по пожаровзрывобезопасности, в основном, достаточны для предотвращения создания аварийных ситуаций; последние могут возникнуть лишь при серьезных нарушениях технологических регламентов. Отсюда следует, что помимо научных основ безопасное ведение технологических процессов не в меньшей степени зависит от организации работы на промышленных предприятиях – грамотного выполнения рекомендаций и надежности мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности, соблюдения технологической и трудовой дисциплины, соответствующей квалификации кадров.

В заключение следует отметить, что изложенный в работе подход к оценке пожаровзрывобезопасности химико-технологических процессов в сочетании с разработанными методиками экспериментальных исследований могут быть в полной мере применимы и к оценке безопасности процессов в других отраслях химической промышленности. Прежде всего это относится к тем технологическим процессам, в которых используются смеси восстановителей с окислителями или вещества, способные разлагаться экзотермически. Разработанные методики экспериментальных исследований термической стабильности химических веществ и смесей дают достаточный объем информации не только для оценки безопасности условий проведения технологических процессов, но и для оценки вероятности возникновения аварий и последствий аварий.

Список использованных источников

1. Харрингтон Ч., Рюэле А. Технология производства урана. М.: Госатомиздат, 1961.
2. Паттерсон З., Уаймер Р. Химия в атомной технологии. М.: Атомиздат, 1967.

3. Землянухин В.И., Ильенко Е.И., Кондратьев А.Н. и др. Радиохимическая переработка ядерного топлива. М.: Энергоатомиздат, 1983.
4. Громов Б.В., Савельева В.И., Шевченко В.Б. Химическая технология облученного ядерного горючего. М.: Энергоатомиздат, 1983.
5. Волк В.И., Мартынов В.М. Современное состояние экстракционной переработки облученного ядерного топлива за рубежом (технология и аппаратура). Аналитический обзор. М.: ВНИИНМ, 1982.
6. Безопасность ядерного топливного цикла/Материал Агентства по ядерной энергии при ОЭСР. Информ-Атом, 2002.
7. Заявка компании Duke Cogema Stone & Webster на получение разрешения на сооружение установки по производству МОКС-топлива. № DCS-NRS-000038 от 28.02.2001.
8. Экспертиза установки по производству смешанного оксидного (МОКС) топлива Комиссии ядерного регулирования США/Химическая безопасность. Материалы совещания с представителями Госатомнадзора РФ, 2003.
9. Nicols G.S. Decomposition of the Tributyl Phosphate – Nitrate Complexes. DP-526, November, 1960.
10. Paddleford D., Hou Y., Barefield E., Tedder D., Abbel-Khalik S. Thermal Decomposition of Nitrated Tributylphosphate, Final Report. Savannah River Company, 1995.
11. Hyder M.L. Safe conditions for contacting nitric acid or nitrates with tri-n-butyl-phosphate (TBP), WSRC-TR-94-059. Savannah River Company, 1994.
12. Robinson R., Gutowski D., Yeniscavich W. Control of Red oil Explosions in Defense Nuclear Facilities 2003. Technical Report, 2003.
13. Rudisill T.S., Crooks W.J. Initiation Temperature for Runaway Tri-n-Butyl Phosphate/Nitric Acid Reaction, WSRC-MS-2001-00214. Savannah River Company, 2001.
14. Milest F.W. Isotopes and Radiation Technology, V. 6, 1969.

15. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования.
16. ГОСТ Р 12.3.047-98 ССТБ. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля.
17. ГОСТ 12.1.010-76 (1999) ССТБ. Взрывобезопасность. Общие требования.
18. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ). НП-016-2005.
19. ГОСТ 12.1.044-84. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
20. Исследование кинетических характеристик для процессов термоокисления и нитрования азотной кислотой смеси ТБФ с различными разбавителями при переработке оружейного плутония. Отчет ВНИИНМ и ВАХЗ, инв. № 8398, 1994.
21. Егоров Г.Ф. Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986.
22. Усачев В.Н., Марков Г.С. Аварии на опытных и промышленных установках, вызванные образованием, накоплением и разложением «красного масла». Радиохимия, т. 45, № 1, 2003.
23. 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.
24. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979.
25. ГОСТ 12.1.044-89. Пожарная опасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
26. Шебеко Ю.Н., Круглякова Н.М., Иванов А.В., Корольченко А.Я. Метод расчета нижних температурных пределов воспламенения и температуры вспышки смесей горючих жидкостей с негорючими. В сб. трудов ВНИИПО «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов». М.: 1982.

27. Корольченко А.Я., Либерман М.Д. Расчет температуры вспышки химических веществ. В сб. трудов ВНИИПО «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов». М.: Вып. 1, 1978.

28. Шебеко Ю.Н., Корольченко А.Я., Бармакова А.А., Терешина Н.А. Расчет температурных пределов воспламенения органических растворителей. Лакокрасочные материалы и их применение, 1985, № 2.

29. Шебеко Ю.Н., Цап В.Н., Бобков А.С., Бармакова А.А., Иванов А.В. Методы расчета температур вспышки смесей горючих жидкостей. Лакокрасочные материалы и их применение, 1981, № 4.

30. Шебеко Ю.Н. Расчет температуры вспышки смесей горючих и негорючих жидкостей. В сб. трудов ВНИИПО «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов». М.: 1982.

31. Назин Е.Р., Карпухина И.В. Метод расчета температуры вспышки и нижнего температурного предела распространения пламени многокомпонентных горючих жидкостей. Химическая промышленность, 1989, № 3.

32. Способ расчета температуры вспышки индивидуальных жидких веществ в закрытом тигле. Химическая промышленность, 1989, № 5.

33. Назин Е.Р., Куликов И.А., Куприй А.А., Владимирова М.В. Влияние облучения на воспламенение экстракционных смесей, содержащих три-н-бутилфосфат и н-парафины. Атомная энергия, 1989, т. 66.

34. Томашов В.А., Халиков Р.С., Горяева С.А. и др. Влияние технологических факторов на пожароопасность трибутилфосфата. Сб. трудов ВНИИПО «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов». М.: 1980.

35. Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. Современное состояние теории теплового взрыва. Успехи химии, 1966, т. 35, вып. 4.

36. Grewer T. Thermal stability of reaction mixtures. Loss. Prevention, 1974.

37. Bowes P.C. The thermal explosion of unstable substances. Loss. Prevention. 1974.

38. Reimer B., Soder W. Gefahrung von Chemieanlagen durch Explosionen in kondensierten Phasen. Chemische Technik 26, № 3, 1974.

39. Козак Г.Д., Акинин Н.И., Райкова В.М., Аринина С.В. Исследование характеристик взрывоопасности гидропероксида изопропилбензола. Химическая промышленность, 2002, № 9.

40. Термическая стойкость сорбционных и экстракционных смесей. Отчет ВАХЗ № 3655, 1997.

41. Кондаков В.М., Короткевич В.М., Семенов Е.Н., Михайлова Н.М., Владимирова М.В. Разработка способа определения области устойчивости системы экстрагент – азотная кислота. Радиохимия, 1999, т. 41, № 1.

42. Егоров Г.Ф., Афанасьев О.П., Назин Е.Р., Казаринов В.Е. Термохимическое окисление компонентов экстракционных растворов и граничные параметры теплового взрыва. 1. Кинетика взаимодействия ТБФ с азотной кислотой. Радиохимия, 1996, т. 38, вып. 6.

43. Белова Е.В., Егоров Г.Ф., Назин Е.Р., Тхоржницкий Г.П. Термохимическое окисление компонентов экстракционных растворов и граничные параметры теплового взрыва. 4. Кинетика взаимодействия растворов ТБФ в додекане с азотной кислотой. Радиохимия, 2001, т. 43, № 1.

44. Газовыделение при термолитизе систем ТБФ – HNO_3 . Отчет ВНИИНМ (промежуточный), инв. № 5916, 1987.

45. Исследование кинетических характеристик для процессов термоокисления и нитрования азотной кислотой смеси ТБФ с различными разбавителями при переработке оружейного плутония. Отчет ВНИИНМ и ВАХЗ, инв. № 8398, 1994.

46. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. Термическая стабильность смесей экстрагентов с азотной кислотой и нитратами (выпарных систем). Отчет ВУРХБЗ, инв. № 4031, 2003.

47. Barney G.S., Cooper T.D., The Chemistry of Tributyl Phosphate at Elevated Temperatures in the Plutonium Finishing Plant Process Vessels, WNC-EP-0737 (Draft), January 18, 1994.

48. Белова Е.В., Тхоржницкий Г.П., Егоров Г.Ф., Назин Е.Р. Термохимическое окисление компонентов экстракционных растворов и граничные параметры теплового взрыва. 5. Газо-выделение при термолизе двухфазных систем в открытых емкостях. Радиохимия, 2002, т. 44, № 5.

49. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М., Егоров Г.Ф. Термохимическое окисление компонентов экстракционных растворов и граничные параметры теплового взрыва. 3. Термоокисление органических растворов трибутилфосфат – HNO_3 в закрытых сосудах. Радиохимия, 2000, т. 42, № 3.

50. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. Экзотермические процессы окисления в экстракционных системах. Отчет ВУРХБЗ, инв. № 3721, 1998.

51. Рубцов Ю.И., Казаков А.И., Рубцова Е.Ю. и др. Кинетика тепловыделения при взаимодействии декана с HNO_3 . Известия Академии наук, Серия химическая, 1996, № 8.

52. Казаков А.И., Рубцов Ю.И., Андриенко Л.П. и др. Кинетика тепловыделения при взаимодействии н-декана с NO в жидкой фазе. Известия Академии наук. Серия химическая, 1997, № 10, с. 1789.

53. Рубцов Ю.И., Казаков А.И., Рубцова Е.Ю. и др. Кинетические закономерности тепловыделения при взаимодействии водной HNO_3 с алифатическими углеводородами. Известия Академии наук. Серия химическая, 1998, № 1.

54. Казаков А.И., Ваганов Д.А., Андриенко Л.П. и др. Кинетика тепловыделения в системе алифатические углеводороды – раствор HNO_3 и возможность выхода этой реакции из под контроля. Журнал прикладной химии, 2000, т. 73, вып. 8.

55. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. Удельные объемы парогазовых продуктов теплового взрыва смесей «ТБФ – HNO_3 ». Отчет ВАРХБЗ, инв. № 4238, 2005.

56. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. Экзотермические процессы

окисления в экстракционных и сорбционных системах. Отчет ВУРХБЗ, инв. № 3777, 1999.

57. Влияние азотной кислоты и уранил нитрата на газовыделение при термоллизе двухфазных систем 30% ТБФ в РЖ-3 – азотная кислота без облучения и при γ -облучении в металлических автоклавах и в системах с газоотводом. Отчет ВНИИНМ и ВАХЗ, инв. № 3590, 1993.

58. Белова Е.В., Егоров Г.Ф., Назин Е.Р. Термохимическое окисление компонентов экстракционных растворов и граничные параметры теплового взрыва. 2. Влияние продуктов радиоллиза и гидролиза ТБФ на кинетику газовыделения при термоокислении ТБФ азотной кислотой. Радиохимия, 2000, т. 43, № 3.

59. Титов А.Н. Теория нитрования предельных углеводородов и их производных. 4. О механизме окисления парафиновой цепи окислами азота и азотной кислотой. Журнал общей химии, 1948, т.18, вып. 3.

60. Топчиев А.В. Нитрование углеводородов и других органических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1956.

61. Баллод А.П., Молчанова С.И., Прохорцева Н.Г., Штерн В.Я. Механизм нитрования алканов азотной кислотой. Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 1.

62. Nowak Z., Nowak M. Thermal Degradation of TBP – Diluent System. Radiochem. Radioanal. Letters, Vol. 38, No. 5-6.

63. Calmon C. Explosion hazards of using nitric acid in ion-exchange equipment. Chemical engineering, 1980, № 23.

64. Бартенев С.А., Лазарев Л.Н., Романовский В.Н., Стрелков С.А., Алдошин А.И., Глаголенко Ю.В., Малых Ю.А., Ровный С.И. Радиационно-химическая устойчивость анионитов и безопасность сорбционных процессов в азотнокислых средах. 1. Анализ причин разгерметизации сорбционной колонны на установке по получению ^{238}Pu радиоизотопного завода ПО «Маяк». Радиохимия, 1998, т. 40, № 4.

65. Зачиняев Г.М., Назин Е.Р., Бартенев С.А., Лазарев Л.Н., Романовский В.Н., Стрелков С.А. Радиационно-химическая устойчивость анионитов и безопасность сорбцион-

ных процессов в азотнокислых средах. Изучение процессов газовой выделения в системах ионит – растворы HNO_3 . Радиохимия, 2001, т. 43, № 3.

66. Бартенев С.А., Зачиняев Г.М., Назин Е.Р., Лазарев Л.Н., Калашников В.М., Романовский В.Н., Стрелков С.А., Фирсин Н.Г., Егоров Г.Ф., Хайдер М.Л. Радиационно-химическая устойчивость анионитов и безопасность сорбционных процессов в азотнокислых средах. 3. Радиационно-химическая устойчивость анионита ВП-1АП. Радиохимия, 2002, т. 44, № 2.

67. Бартенев С.А., Зачиняев Г.М., Назин Е.Р., Лазарев Л.Н., Романовский В.Н., Стрелков С.А., Фирсин Н.Г., Егоров Г.Ф., Красников Л.В., Хайдер М.Л. Радиационно-химическая устойчивость анионитов и безопасность сорбционных процессов в азотнокислых средах. 4. Термогравиметрические исследования анионита ВП-1АП в нитратной форме. Радиохимия, 2002, т. 44, № 2.

68. Бартенев С.А., Зачиняев Г.М., Назин Е.Р., Лазарев Л.Н., Романовский В.Н., Стрелков С.А., Фирсин Н.Г., Егоров Г.Ф., Хайдер М.Л. Радиационно-химическая устойчивость анионитов и безопасность сорбционных процессов в азотнокислых средах. 5. Изучение динамики термохимического разложения анионита ВП-1АП. Радиохимия, 2003, т. 45, № 1.

69. Термохимическая устойчивость анионитов и безопасность анионообменных процессов в азотнокислых средах. Отчет Радиевого института и ВАХЗ. СПб, 1997.

70. Стрелков С.А. Роль радиационно-химических эффектов в сорбционных процессах на анионите ВП-1АП. Кандидатская диссертация. РИ им. Хлопина, СПб, 2006.

71. Греков А.П., Веселов В.И. Физическая химия гидразина. Киев: «Наукова думка», 1979.

72. Коровин Н.В., Гидразин. М.: Химия, 1980.

73. Зильберман Б.Я., Ахматов А.А., Сапрыкин В.Ф., Сытник Л.В., Гостинин Г.И. Окисление гидразина при упаривании азотнокислых растворов. Радиохимия, т. 43, № 2.

Назин Е.Р., Зачиняев Г.М.
Пожаровзрывобезопасность технологических процессов
радиохимических производств

Ответственный за выпуск Сеницына Т.В.

Верстка выполнена в ФБУ «НТЦ ЯРБ»
Подписано в печать 30.07.2009 г.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в ФБУ «НТЦ ЯРБ».
Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5
Телефон редакции: 8-499-264-28-53