

## ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Б.Ф. Мясоедов, Е.В. Белова, А.В. Родин, М.И. Кадыко, Г.П. Тхоржницкий,  
З.В. Дживанова, И.В. Скворцов, А.В. Смирнов, В.В. Калистратова, А.С. Емельянов,  
Ю.В. Никитина

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

*В технологических процессах ЯТЦ при экстракционном переделе создается потенциальная опасность возникновения экзотермических процессов, протекающих в режиме теплового взрыва. Для оценки взрывобезопасности указанных операций исследована термическая устойчивость смесей органических веществ с азотной кислотой в гомогенных и гетерогенных системах.*

*A potential danger of exothermic processes can occur causing the thermal explosion in the extraction process stage of the technological processes of the nuclear fuel cycle. In order to estimate the explosion safety of mentioned operations, the thermal stability of mixtures contained of organic substances and nitric acid in homogeneous and heterogeneous systems was studied.*

Взрывоопасность экстракционных технологических процессов радиохимических производств определяется следующими основными причинами: взаимодействием органического раствора (экстракционной смеси) и продуктов деструкции с окислителем (азотной кислотой и нитратами металлов); воспламенением горючих паров и газов, в том числе паров разбавителя и продуктов его радиационного разложения, радиолитического водорода, в смесях с газообразным окислителем. Обеспечение взрывобезопасности технологических процессов радиохимической переработки ядерного топлива и жидких высокоактивных отходов требует систематических исследований с целью получения сведений о кинетике и механизмах взаимодействия азотной кислоты с компонентами экстракционных систем, качественному и количественному составу продуктов радиационной деструкции технологических сред. Кинетические исследования позволяют оценить влияние различных факторов на развитие окислительных процессов, а также определить граничные условия перехода окислительных процессов в режим теплового взрыва. Для решения вопроса обеспечения взрывобезопасности технологических процессов радиохимических предприятий необходимо иметь ряд характеристик экстракционных систем, которые позволяют оценивать безопасность процесса в регламентных условиях и при отклонениях от нормальной эксплуатации. Предельнодопустимые параметры необходимы для оценки вероятности возникновения аварий и их последствий. Основными характеристиками, определяющими возможность развития теплового взрыва, применительно к экстракционным системам являются: максимальная скорость тепло- и газовыделения; температура начала интенсивного экзотермического процесса; суммарный удельный объем газообразных продуктов окислительного процесса; тепловой эффект взаимодействия.

Цель исследований состоит в получении информации о кинетике взаимодействия компонентов экстракционных смесей, интенсивности тепло- и газовыделения для моделирования потенциально опасных окислительных процессов, в оценке граничных условий их перерастания в тепловой взрыв при изменении таких параметров технологического процесса как температура и концентрация окислителя, в определении



механизмов протекающих окислительно-восстановительных реакций и разработке обоснованных рекомендаций по предотвращению взрывоопасных ситуаций.

В 2018 году по данной тематике были исследованы экстракционные смеси на основе диамидов 2,6-пиридиндикарбоновой и 2,2'-бипирилы-6,6'-дикарбоновой кислот в разбавителях трифторметилфенилсульфоне (FS-13) и мета-нитробензотрифториде (F-3), рассматриваемые для фракционирования высокоактивных отходов, в контакте с 14 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. Определено влияние предварительного облучения смесей ускоренными электронами на кинетику их окисления. Термолиз смесей проводили в автоклаве при температурах 170 и 200 °С. Образцы органической фазы облучали на линейном электронном ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 (ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН) при мощности дозы 10 кГр·ч<sup>-1</sup> до достижения поглощенных доз 0.1, 0.5 и 1 МГр. Показано, что при термолизе экстракционных смесей, облученных до 1 МГр, условия для развития автокаталитического окисления не создаются.

В условиях замкнутого объема автоклава, нагреве до 170 °С, в контакте с 14 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> все исследуемые облученные экстракционные смеси с разбавителем F-3 имеют приемлемую для практического применения термическую стойкость. Зафиксированные значения давлений (18 - 23 атм) при нагреве образцов в автоклаве меньше, чем в случае нагрева экстракционных систем, содержащих ТБФ в сравнимых условиях (до 60 атм); при этом достигаемые перегревы образцов за счет протекания экзотермических процессов (4 - 10 °С) оказались существенно ниже по сравнению с экстракционными системами, содержащими ТБФ (более 100 °С). Экспериментально определены значения нижнего температурного предела распространения пламени для Et(pFPh)DPA, DYP-9 и DYP-7 в разбавителе F-3, которые составляют 122.4, 125.2 и 123.3 °С, соответственно. Определены показатели плотности, вязкости, поверхностного натяжения и скорости расслаивания фаз для этих экстракционных смесей при воздействии на них ионизирующего излучения. Определены концентрации экстрагентов в облученных смесях и рассчитаны радиационные выходы. Показано, что ионизирующее излучение повышает значения плотности и поверхностного натяжения исследованных смесей при облучении до дозы 100 кГр с последующим их снижением при дальнейшем облучении.

Показано, что основные характеристики пожароопасности, определяющие режим использования горючей жидкости (исключение воспламенения парогазовой фазы) для разбавителей FS-13 и F-3 значительно выше максимальных рабочих температур проведения технологических операций регенерации ОЯТ. На основании проведенных исследований пришли к выводу, что использование тяжелых разбавителей в регламентных условиях проведения экстракционного процесса переработки ВАО (UNEX процесс) не приведет к воспламенению паровоздушных смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 16-19-00191).