

Влияние облучения на нижний температурный предел распространения пламени экстракционной смеси на основе TODGA

© И. В. Скворцов^{а,б}, Е. В. Белова^{*а}, А. В. Родин^{а,б}, Б. Ф. Мясоедов^а

^а Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; * e-mail: bl174@bk.ru

^б Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности, 107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5

Получена 21.06.2019, после доработки 25.07.2019, принята к публикации 29.08.2019

УДК 541.11:542.61

Исследовано влияние ускоренных электронов на нижний температурный предел распространения пламени смесей, содержащих N,N,N',N' -тетра- n -октилдигликольамид и n -спирт (n -деканол и n -нонанол) различной концентрации в Изопаре-М. Установлено, что для облученных до дозы 0.5 МГр экстракционных смесей нижний температурный предел распространения пламени (T_n) снижается незначительно, для смесей с содержанием 20% n -спирта – на 2–3°C и с 6% n -спирта – на 6–11°C. Значения T_n исследуемых экстракционных смесей, в том числе облученных, составляют 64°C и выше.

Ключевые слова: экстракционная смесь, облучение, радиационная стойкость, пожаровзрывобезопасность, нижний температурный предел распространения пламени.

DOI: 10.1134/S0033831119060066

В соответствии с требованиями нормативных документов [1, 2] для объектов ядерного топливного цикла (ЯТЦ) по переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), на которых возможны аварии, должны быть установлены пределы безопасной эксплуатации (ПБЭ).

ПБЭ объектов ЯТЦ в значительной степени определяются природой используемых технологических сред. Для предотвращения воспламенения паров горючих жидкостей, которыми являются экстракционные смеси, содержащие углеводородные разбавители и другие органические жидкости, значение ПБЭ в соответствии с рекомендациями [3] следует принимать на 10°C ниже нижнего температурного предела распространения пламени.

Нижний температурный предел распространения пламени (T_n) является минимальной температурой, при которой над зеркалом жидкости в условиях специального испытания образуется паровоздушная смесь, способная к воспламенению от искры, пламени или нагретых предметов. Воздействие ионизирующего излучения в процессе эксплуатации экстракционных смесей приводит к существенному изменению их состава и, как следствие, к изменению T_n [4]. Влияние ионизирующего излучения на T_n следует определять экспериментально. Только после проведения подобных исследований могут быть выданы рекомендации для установления ПБЭ относительно воспламеняемости паровоздушных смесей.

Использование для извлечения и разделения ТПЭ и РЗЭ растворов N,N,N',N' -тетра- n -октилдигликольамида (TODGA) во фторированных разбавителях [5] имеет существенный недостаток, обусловленный высокой растворимостью фторзамещенных растворителей в растворах HNO_3 и связанным с этим их ра-

диационно-химическим разложением. Это приводит к накоплению фторид-иона, который вызывает серьезную опасность коррозии оборудования при упаривании рафинатов от переработки ОЯТ АЭС, особенно в схемах с замкнутым кислото-водооборотом. Избавиться от этого недостатка позволяет использование в качестве разбавителя смеси n -нонанола или n -деканола в Изопаре-М, разработанной в Радиовом институте им. В. Г. Хлопина [6].

В настоящей работе впервые для растворов TODGA в смесях n -нонанола или n -деканола в Изопаре-М изучена пожаровзрывоопасность в условиях фракционирования ВАО.

Экспериментальная часть

Растворы 0.15 и 0.2 моль/л TODGA готовили с использованием в качестве разбавителя смеси n -спирта с Изопаром-М (объемное соотношение 6 : 94 и 20 : 80 соответственно). В качестве n -спирта использовали 1-нонанол и 1-деканол марки х.ч. Характеристики компонентов экстракционной смеси представлены в табл. 1.

Предварительное насыщение образцов экстракционных смесей 8 моль/л HNO_3 проводили по следующей методике. Экстрагент в разбавителе приводили в контакт с раствором 8 моль/л HNO_3 три раза по 20 мин при соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1, каждый раз используя свежий раствор HNO_3 . Содержание HNO_3 в органической фазе определяли методом потенциометрического титрования на автоматическом титраторе Аквилон АТП-02 (НПО «Аквилон») со стеклянным и каломельным электродами. Образец органической фазы растворяли в смеси спирт–ацетон с соотношением 1 : 3 и титровали спиртовым раствором 0.1 моль/л NaOH.

Таблица 1. Основные характеристики компонентов экстракционной смеси: температура кипения ($T_{\text{кип}}$), нижний температурный предел распространения пламени ($T_{\text{н}}$), температура вспышки ($T_{\text{всп}}$)

Компонент	Формула	M , г/моль	$T_{\text{кип}}$, °C	$T_{\text{н}}$, °C	$T_{\text{всп}}$, °C
TODGA	$C_{36}H_{72}N_2O_3$	432	–	–	–
Изопар-М [7]	Смесь изопарафинов	–	–	75	84
<i>n</i> -Нонанол [8]	$C_9H_{20}O$	144	213.5	91	96
<i>n</i> -Деканол [8]	$C_{10}H_{22}O$	158.3	231	103	110

В качестве источника ионизирующего излучения использовали электронный ускоритель УЭЛВ-10-10-С-70 (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка 700 мкА, частота вертикальной развертки 1 Гц, ширина развертки 245 мм). Облучение экстракционных смесей проводили в цилиндрическом стеклянном реакторе, снабженном гидрозатвором, вращающемся на карусельном столе со скоростью 16 см/с, до дозы 0.5 МГр. Для дозиметрии использовали пластинки из сополимера с феназиновым красителем производства ВНИИФТРИ. Дозы определяли по разнице оптической плотности облученной и необлученной пластинок, измеренной на спектрофотометре при $\lambda = 512$ нм, с помощью калибровочной таблицы.

Для анализа продуктов деградации при облучении экстракционных смесей использовали метод ИК спектроскопии. ИК спектры записывали с использованием прибора IR Prestige-21 с преобразованием Фурье фирмы Shimadzu. В качестве источника использовали гелий-неоновый лазер мощностью 0.5 мВт производства JDU Uniphase с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм. Схема записи спектров однолучевая. Для записи спектров использовали стекла CaF_2 и кювету со свинцовой прокладкой толщиной 0.129 мм. При проведении количественного анализа использовали стандартную процедуру построения калибровочных зависимостей светопоглощения от навески стандартов (область наблюдения закона Ламберта–Бера).

Для облученных проб, ненасыщенных HNO_3 , картина ИК спектров меняется незначительно по сравнению с данными до облучения. В области волновых чисел $1700\text{--}1765\text{ см}^{-1}$ имеется широкая полоса, связанная с карбонильными соединениями. Присутствие кетонов, карбоновых кислот и сложных эфиров доказано совпадением полос поглощения при добавлении соответствующих стандартов к облученным пробам.

Определение $T_{\text{н}}$ проводили на установке, описанной в работе [9], разработанной в соответствии с ГОСТ [10]. Изучали органическую фазу, как не содержащую HNO_3 , так и предварительно насыщенную HNO_3 , что имитирует экстракционный процесс фракционирования ВАО и приводит к связыванию продуктов радиолитической органической фазы с образованием нитросоединений [11]. В реакционный со-

уд из термостойкого стекла, герметично закрытый фторопластовым фланцем со встроенным предохранительным клапаном, помещали исследуемый образец горючей жидкости. Объем исследуемого образца составлял 10 мл. В сосуде размещали два датчика в корпусах из нержавеющей стали, контролирующие температуру жидкости и газовой фазы. Реакционный сосуд размещали в воздушном термостате, поддерживающем температуру с точностью 0.1°C , и выдерживали при заданной температуре 30 мин до выравнивания температуры внутри образца и в газовой фазе (разница температур составляла менее 1°C). После термостатирования образца включали источник зажигания (нихромовая спираль с температурой накала $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$). Результат воспламенения оценивали визуально, принимая за воспламенение распространение пламени по паровоздушной смеси от источника зажигания до верхней части реакционного сосуда. Точность определения $T_{\text{н}}$ составляет 1°C .

Для расчета $T_{\text{н}}$ смесей горючих жидкостей в ГОСТ [10] использовали рекомендованную формулу, включающую температуры кипения и мольные доли компонентов смеси.

По аналогии с концентрационными пределами распространения пламени смесей горючих газов и паров величины $T_{\text{н}}$ смесей горючих жидкостей считали аддитивными величинами, т.е.

$$T_{\text{н,см}} = \sum T_{\text{н},i} x_{i,\text{пф}}, \quad (1)$$

где $T_{\text{н},i}$ – нижний температурный предел распространения пламени i -го компонента смеси, $x_{i,\text{пф}}$ – мольная доля i -го компонента смеси в парах.

Для проведения расчетов $T_{\text{н}}$ смесей горючих жидкостей использовали формулу (1), где для каждого компонента смеси внесен коэффициент f , зависящий от мольной доли компонента x_i в жидкой фазе, $T_{\text{н}}$ компонента и суммы $T_{\text{н}}$ всех компонентов смеси [8]

$$f = T_{\text{н},i}^{-0.01b} x_{i,\text{жф}} (b/T_{\text{н},i})^{1.7} / \sum T_{\text{н},i}^{-0.01b} x_{i,\text{жф}} (b/T_{\text{н},i})^{1.7} \quad (2)$$

при $b = \sum T_{\text{н},i}$.

В целом эмпирическая формула для расчета $T_{\text{н}}$ смесей горючих жидкостей (в кельвинах) имеет следующий вид:

Таблица 2. Значения T_n для экстракционной смеси на основе TODGA в Изопаре-М от концентрации *n*-спирта и облучения

Экстракционная смесь	Доза облучения	
	0 МГр	0.5 МГр
0.15 моль/л TODGA–6% <i>n</i> -нонанол в Изопаре-М	75	68
0.2 моль/л TODGA–20% <i>n</i> -нонанол в Изопаре-М	79	78
0.15 моль/л TODGA–6% <i>n</i> -деканол в Изопаре-М	76	64
0.2 моль/л TODGA–20% <i>n</i> -деканол в Изопаре-М	81	79

$$T_{n,см} = \sum T_{n,i} f_i \quad (3)$$

Так как для парафинов существует связь между T_n и молекулярной массой

$$M = 1.57 \cdot 10^{-3} T_n^{1.98} + 2 \quad (4)$$

и известны T_n смесей парафинов (разбавителей), то по формуле (4) оценили условную молекулярную массу и далее расчет мольных долей компонентов в жидкой фазе проводили, как для индивидуальных веществ.

Средняя квадратичная погрешность расчета T_n по формуле (3) для исследованных смесей составляет 5°C [10].

Результаты и обсуждение

TODGA – продукт с высокой температурой кипения, сведения о его пожароопасных характеристиках отсутствуют. Исследование смесей ТБФ в парафиновых разбавителях показало [7], что пожароопасные характеристики подобных горючих смесей определяются более летучим компонентом с меньшей температурой вспышки и T_n , т.е. разбавителем. Значения T_n для данной экстракционной смеси и смеси спиртов с Изопаром-М будут близкими, поэтому расчет T_n стандартным способом проводили для смесей спиртов и Изопар-М (см. ниже). Результаты проведенного расчета показали, что значения T_n слабо зависят от соотношения между спиртом и Изопар-М.

Расчетные значения T_n для смесей Изопар-М с *n*-деканолом и *n*-нонанолом

Смесь	T_n , °C
6% <i>n</i> -нонанол с Изопаром-М	77
20% <i>n</i> -нонанол с Изопаром-М	79
6% <i>n</i> -деканол с Изопаром-М	78
20% <i>n</i> -деканол с Изопаром-М	82

Нижние температурные пределы распространения пламени определены экспериментально для четырех экстракционных смесей до и после облучения до дозы 0.5 МГр (табл. 2). Они оказались близки к расчетным значениям.

В необлученных растворах при увеличении доли спирта в смеси с 6 до 20% T_n возрастает на 4–5°C (табл. 2). При этом экспериментально определенная разница несколько выше, чем расчетная (на 1–2°C).

Сравнительный анализ влияния спирта показывает (табл. 2), что для смесей с более высококипящим спиртом – *n*-деканолом – T_n выше, чем для смесей с

Таблица 3. Значения T_n экстракционных смесей на основе TODGA в Изопаре-М, облученных до дозы 0.5 МГр, без насыщения и предварительно насыщенных 8 моль/л HNO_3

Экстракционная смесь	Доля <i>n</i> -спирта, %	
	6	20
Без насыщения		
TODGA– <i>n</i> -нонанол в Изопаре-М	68	78
TODGA– <i>n</i> -деканол в Изопаре-М	64	79
С насыщением		
TODGA– <i>n</i> -нонанол в Изопаре-М	64	79
TODGA– <i>n</i> -деканол в Изопаре-М	64	81

n-нонанолом, на 1–2°C, что коррелирует с проведенными расчетами и литературными данными по T_n для *n*-деканол и *n*-нонанол, которые составляют 103 и 91°C соответственно.

При увеличении доли спирта и TODGA в облученной до дозы 0.5 МГр смеси с 6% и 0.15 моль/л до 20% и 0.2 моль/л соответственно падение T_n происходит в меньшей степени. Так, для первой системы снижение достигает 7 и 12°C для *n*-нонанол и *n*-деканол соответственно, а при повышенном содержании спирта и TODGA снижение составляет 1–2°C. В аналогичных условиях для облученных до дозы 0.5 МГр растворов 30 об% ТБФ в разбавителе Изопар-М наблюдали снижение T_n приблизительно на 15°C [7], что указывает на образование меньшего количества низкокипящих продуктов при радиолитическом распаде экстракционной смеси с TODGA. Аналогичный эффект был отмечен и в экстракционной смеси с экстрагированной HNO_3 .

В штатном режиме эксплуатации при фракционировании ВАО экстракционная смесь контактирует с растворами HNO_3 , поэтому было оценено влияние предварительного (до облучения) насыщения исследуемых смесей 8 моль/л HNO_3 на T_n облученных смесей (табл. 3).

Значения T_n для необлученных растворов, насыщенных 8 моль/л HNO_3 , в пределах экспериментальной погрешности не отличались от значений T_n ненасыщенных смесей. Природа *n*-спирта не влияет на T_n облученных смесей.

Как видно из табл. 3, влияние экстрагированной HNO_3 при малом содержании спирта и TODGA в облученных экстракционных смесях на значение T_n минимально в отличие от смесей 30 об% ТБФ в Изопаре-М, насыщенных 8 моль/л HNO_3 [7], для которых присутствие экстрагированной HNO_3 снижает T_n на 10°C. Такое поведение экстракционных смесей на

Таблица 4. Продукты радиолитиза (концентрация, моль/л) облученных до дозы 0.5 МГр экстракционных смесей, без насыщения и предварительно насыщенных 8 моль/л HNO_3

Смесь	Без насыщения			Насыщенные 8 моль/л HNO_3			
	RCOOH	RCOR ¹	RCOOR ¹	RCOOH	RCOR ¹	RCOOR ¹	RNO ₂
0.15 моль/л TODGA–6% <i>n</i> -нонанол в Изопаре-М	0.006	0.006	0.005	0.050	0.017	0.018	0.065
0.2 моль/л TODGA–20% <i>n</i> -нонанол в Изопаре-М	0.011	0.004	0.007	0.162	0.013	0.151	0.061
0.15 моль/л TODGA–6% <i>n</i> -деканол в Изопаре-М	0.005	0.008	0.004	0.056	0.015	0.014	0.068
0.2 моль/л TODGA–20% <i>n</i> -деканол в Изопаре-М	0.007	0.003	0.014	0.113	0.010	0.139	0.072

основе TODGA с экстрагированной HNO_3 может быть связано со значительно меньшей ее концентрацией в органической фазе в отличие от смесей с ТБФ {0.4 моль/л для раствора 0.15 моль/л TODGA в смеси 5% октанола с разветвленным разбавителем ТРН (оценка по данным работы [12]) и 1.4 моль/л в смеси 30 об% ТБФ с Изопаром-М [13]}.

При содержании спирта и TODGA 20% и 0.2 моль/л соответственно не наблюдали снижения T_n при облучении. При этом концентрация HNO_3 в органической фазе после насыщения составила 0.65 и 0.75 моль/л для смесей с *n*-нонанолом и *n*-деканолом соответственно. Отмеченные концентрации HNO_3 в органической фазе несколько выше, чем экстраполированные данные для растворов с 0.2 моль/л TODGA (0.5 моль/л) [12].

Влияние HNO_3 на T_n может быть связано с ее взаимодействием с продуктами радиолитиза экстракционной смеси и образованием более высококипящих продуктов. Обнаружено, что в присутствии HNO_3 в экстракционных смесях в больших количествах образуются карбоновые кислоты ($\nu_{\text{max}} = 1730 \text{ см}^{-1}$), органические нитраты (область 1646–1625 см^{-1}), кетоны (1720 см^{-1}), сложные эфиры (1740 см^{-1}) и нитросоединения (1569–1539 см^{-1}) (табл. 4), что согласуется с литературными данными по радиолитизу экстракционных смесей с углеводородными разбавителями [14]. Присутствие в деградированных экстракционных смесях более высококипящих по сравнению с углеводородами карбонильных и нитросоединений, образующихся при радиолитизе [15, 16], повышает T_n .

Таким образом, нами экспериментально определен нижний температурный предел распространения пламени в растворе 0.15 моль/л TODGA в смеси 6% *n*-спирта с Изопаром-М и растворе 0.2 моль/л TODGA в смеси 20% *n*-спирта в Изопаре-М составляющие для смесей с *n*-нонанолом 75 и 79°C, для смесей с *n*-деканолом 76 и 81°C соответственно. Облучение до дозы 0.5 МГр экстракционных смесей 0.2 моль/л TODGA в разбавителе, содержащем 20% *n*-спирта в Изопаре-М, снижает T_n не более чем на 3°C, что существенно не влияет на пожаровзрывобезопасность данных систем. Однако облучение экстракционных смесей 0.15 моль/л TODGA в разбавителе, содержащем 6% *n*-нонанол или *n*-деканол в Изопаре-М, до дозы 0.5 МГр может снижать T_n на 12°C, что следует учитывать при установлении пре-

делов безопасной эксплуатации экстракционной установки. Облучение насыщенных 8 моль/л HNO_3 экстракционных смесей 0.2 моль/л TODGA в разбавителе, содержащем 20% *n*-спирта в Изопаре-М, не приводит к снижению T_n .

Таким образом, использование *n*-спирта в Изопаре-М в качестве разбавителя TODGA в технологии фракционирования ВАО возможно в плане предотвращения воспламенения паров горючей жидкости при условии соблюдения рекомендаций по температурным режимам [4].

Авторы благодарят М. И. Кадыко за помощь в проведении опытов и ИК спектрометрического анализа образцов.

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

Список литературы

- [1] НП-016-05: Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла. 2005.
- [2] НП-013-99: Установки по переработке отработавшего ядерного топлива. Требования безопасности. 1999.
- [3] РБ-060-10: Положение об оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств от 14.06.2010.
- [4] Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦ ЯРБ, 2009. 189 с.
- [5] Alyapyshev M., Babain V., Eliseev I., Tkachenko L. // Proc. Int. Conf. «Global 2011» (Japan, Makuhari Messe, Dec. 11–16, 2011). JAEA, 2011. Paper no. 357771.
- [6] Патент RU 2623943. Оpubл. 29.06.2017 // БИ. 2017. N 19.
- [7] Родин А. В., Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. и др. // VIII Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия 2015»: Тез. докл. Железногорск, 2015. С. 206.
- [8] Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочник. М.: Химия, 1990.
- [9] Родин А. В., Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. и др. // Вопр. радиац. безопасности. 2011. N 3. С. 45–50.
- [10] ГОСТ 12.1.044–89: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
- [11] Егоров Г. Ф. Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986. 208 с.
- [12] Bell K., Geist A., McLachlan F. et al. // Procedia Chem. 2012. Vol. 7. P. 152–159.
- [13] Belova E. V., Dzhivanova Z. V., Smirnov A. V. et al. // MRS Adv. 2017. Vol. 2, N 11. P. 627–633.
- [14] Tahraoui A., Morris J. H. // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30, N 13. P. 2603–2630.
- [15] Адамов В. М., Андреев В. И., Беляев Б. Н. и др. // Радиохимия. 1987. Т. 29, N 6. С. 822–829.
- [16] Адамов В. М., Андреев В. И., Беляев Б. Н. и др. // Радиохимия. 1992. Т. 34, N 1. С. 189.