

ТЕРМИЧЕСКАЯ И РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ TODGA

© 2020 г. А. С. Емельянов, Е. В. Белова*, А. В. Пономарев, Б. Ф. Мясоедов

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

Получена 27.04.2020, после доработки 27.04.2020, принята к публикации 07.05.2020

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована термическая устойчивость необлученных и облученных экстракционных смесей, содержащих 0.15 М экстрагента N,N,N',N' -тетра- n -октилдигликольамида (TODGA) в разбавителе Изопар-М с n -деканолом или n -нонанолом в зависимости от последовательности контакта с азотной кислотой. Как показано, нагрев в диапазоне 50–250°C вызывает экзотермические термохимические процессы в исходных экстракционных системах в присутствии азотной кислоты. Радиолит стимулирует разложение органического раствора с выделением газообразных продуктов и меняет как термическую устойчивость исследованных растворов, так и их взаимодействие с азотной кислотой.

Ключевые слова: термическое разложение, взрывобезопасность, экстракционная смесь, TODGA, Изопар-М, n -деканол, n -нонанол, радиолит

DOI: 10.31857/S0033831120050044

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем в переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с высоким выгоранием является поиск оптимальной экстракционной смеси для фракционирования компонентов жидких высокоактивных отходов (ВАО). Искомая смесь должна иметь высокую концентрацию экстрагента в полярном коррозионно-безопасном и доступном разбавителе. Смесь не должна обладать высокой экстракционной способностью по отношению к азотной кислоте. При этом должна обеспечиваться возможность простого регенерирования экстракционной смеси после облучения и возможность использования оборотных растворов в технологическом процессе. Вместе с тем, экстрагент должен быть легко окисляемым до газообразных продуктов (содержащих только С, Н, О, N).

В этой связи Радиевый институт им. В.Г. Хлопина исследовал возможность применения раствора TODGA (N,N,N',N' -тетра- n -октилдигликолевой кислоты) в смеси Изопара-М с линейным алифатическим спиртом [1]. В перспективе применение такого раствора позволило бы исключить необходимость глубокой дистилляционной регенерации оборотного экстрагента и

выведения отработанного экстрагента из технологического процесса на длительное хранение.

Для оценки и нормирования безопасной эксплуатации экстракционного раствора TODGA в смеси Изопар-М со спиртом важно проанализировать влияние ионизирующего излучения на термическую устойчивость этой экстракционной системы как в регламентных условиях проведения технологических операций, так и при отклонении от них. Настоящая работа нацелена на выявление температурной области инициирования изохорных экзотермических процессов и определение соответствующих интегральных тепловых эффектов в вышеуказанных смесях в зависимости от последовательности их контакта с азотной кислотой и действия ионизирующего излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучали термическую и радиационную устойчивость экстракционных смесей на основе TODGA в разбавителе Изопар-М (смесь изопарафинов с диапазоном кипения 208–257°C) и алифатических одноатомных спиртов. Состав экстракционных смесей на основе TODGA был разработан в Радиевом институте им В.Г. Хлопина [1]. Объектами исследования были органические

растворы: 0.15 М TODGA в Изопаре-М с 6 об% *n*-деканола (условное название смеси S1) и 0.15 М TODGA в Изопаре-М с 6 об% *n*-нонанола (S2). Образцы S1A и S2A готовили из исходных растворов S1 и S2 соответственно путем их насыщения азотной кислотой при контакте с 8 М HNO₃. Насыщение проводили перемешиванием три раза по 20 мин с 8 М HNO₃ при соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1, каждый раз с новым раствором азотной кислоты. Растворы S1P и S2P готовили из исходных растворов S1 и S2 соответственно, облучали до дозы 0.5 МГр и после этого насыщали 8 М HNO₃. Растворы S1D и S2D готовили из растворов S1A и S2A соответственно и повторно обрабатывали 8 М HNO₃ после облучения.

Также исследовали растворы S1, S1A, S2 или S2A, находящихся в контакте с 4 М HNO₃ при соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1 (S1 + 4 М HNO₃).

Источник излучения и радиолитическая экстракционная смесь. Облучение экстракционных смесей проводили в цилиндрическом стеклянном реакторе с гидрозатвором при температуре окружающего воздуха $17 \pm 2^\circ\text{C}$. Облучателем служил линейный ускоритель УЭЛВ-10-10-С-70 со сканируемым пучком электронов (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка 700 мкА, частота вертикального сканирования 1 Гц, ширина развертки 245 мм). Облучение осуществляли в прерывистом режиме: интервал облучения до дозы 10 кГр (мощность дозы 0.22 кГр/с) чередовался с интервалом остывания образца в течение 10 мин. Для дозиметрии использовали пленки сополимера с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Суммарная поглощенная доза для каждого образца составляла 0.5 МГр. В процессе облучения наблюдали уменьшение массы образцов. Убыль Δm рассчитывали как уменьшение исходной массы образца (мг), умноженное на отношение исходной навески (кг) к поглощенной дозе (МГр = МДж/кг).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Тепловые эффекты определяли в герметизируемых тиглях из нержавеющей стали (СПБПУ) с помощью дифференциально-сканирующего калориметра ДСК-500 (СамГТУ). Масса исследуемого образца составляла 10 ± 2 мг. Образцы нагревали со скоростью 5 град/мин в температурном интервале 50–250°C, время нагрева составляло 40–50 мин. Образцом сравнения служил аналогичный пустой тигель. Для обработки результатов использовали программный комплекс TSS [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необлученные экстракционные смеси. Исходные растворы S1 и S2 устойчивы к нагреву в диапазоне 50–250°C – термический анализ этих образцов не выявляет заметных экзотермических процессов (рис. 1, а). В свою очередь растворы S1A и S2A, насыщенные азотной кислотой, менее устойчивы. Они претерпевают экзотермическое превращение в области температур 120–180°C с тепловыделением около 30 Дж/г.

В органических растворах S1 и S2 при нагреве в контакте с 4 М HNO₃ наблюдаются более сложные термические превращения, различающиеся в зависимости от природы добавленного спирта (рис. 1, б). Термограммы для системы S1 + 4 М HNO₃ выявляют наличие небольших пиков в области 95–120°C и более сильных тепловых эффектов в области 140–220°C. В системе S2 + 4 М HNO₃ первый пик вдвое выше (тепловой эффект около 50 Дж/г), но смещен в область более низких температур, а второй, наоборот, в область более высоких температур.

Из сравнения кривых на рис. 1, б очевидно, что азотнокислый раствор участвует в термохимических превращениях. Судя по небольшому повышению давления, первый пик (95–120°C) соответствует появлению летучих продуктов окисления/нитрования компонентов и испарению воды. В свою очередь, второй пик (150–240°C) указывает на монофазные процессы окисления и нитрования насыщенных углеводородов [3] и вторичную конверсию продуктов, возникающих на стадии низкотемпературного нитрования. Наблюдаемые тепловые эффекты составляют около 480 и 540 Дж/г в присутствии *n*-нонанола и *n*-деканола соответственно.

Термическая устойчивость облученных органических растворов. Ранее [4, 5] было показано, что гамма-радиолит приводит к частичной деструкции сходных экстракционных смесей, что обуславливает, в частности, снижение коэффициентов распределения $A_{m(III)}$. Однако в этих работах не сообщалось о газовыделении в процессе радиолитической деструкции. Вместе с тем, радиационная стойкость и, в частности, радиационно-индуцируемое газовыделение напрямую влияет на пожаро-взрывобезопасность экстракционных систем [6]. Поэтому в настоящей работе внимание акцентировано на радиационной стойкости изучаемых растворов.

Основными органическими компонентами исследованных смесей являются изопарафины, вхо-

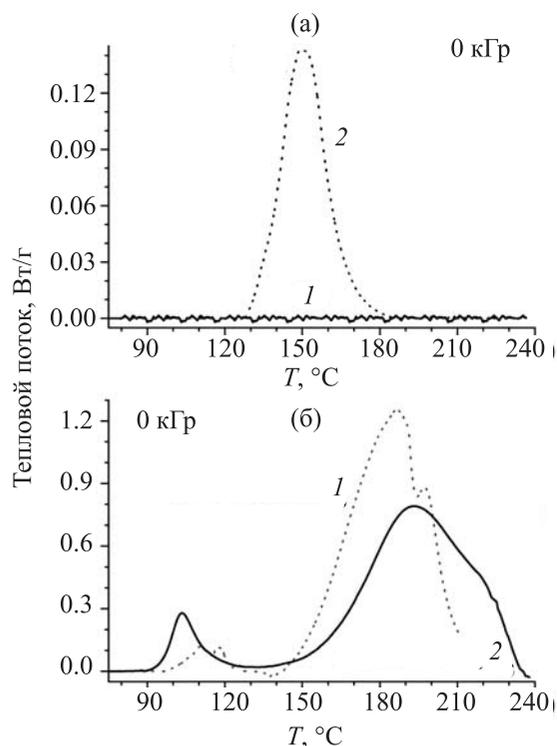


Рис. 1. Изменение теплового потока при нагреве: а – смеси TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом (S2) (1) и этой же смеси, насыщенной 8 М HNO₃ (S2A) (2); б – смеси TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом (S2) в контакте с 4 М HNO₃ (2) и TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом (S1) в контакте с 4 М HNO₃ (1).

дящие в состав растворителя Изопар-М (94 об%). Наряду с разрывом С–Н-связей для этих соединений характерен радиолитический разрыв С–С связей у вторичных и третичных атомов углерода с отщеплением боковых алкильных групп [7]. Малые алкильные радикалы С₁ и С₂, так же как атомы Н, преимущественно отщепляют водород от алкильных цепей (с образованием соответствующих газов) или присоединяются по двойным связям [7, 8]. Факт образования летучих продуктов подтверждается величинами Δm – для раствора S1 значение Δm составило 6.73 ± 0.10 мг/МДж, для S1A – 5.55 ± 0.50 мг/МДж, для S2 – 6.71 ± 0.38 мг/МДж, а для раствора S2A – 9.93 ± 1.50 мг/МДж. Единственным непредельным компонентом смеси является TODGA. Соответственно, именно это соединение, имеющее две карбонильных группы в молекуле, может служить первичным акцептором свободных радикалов. Присоединение радикала к карбонильной группе обычно стимулирует расще-

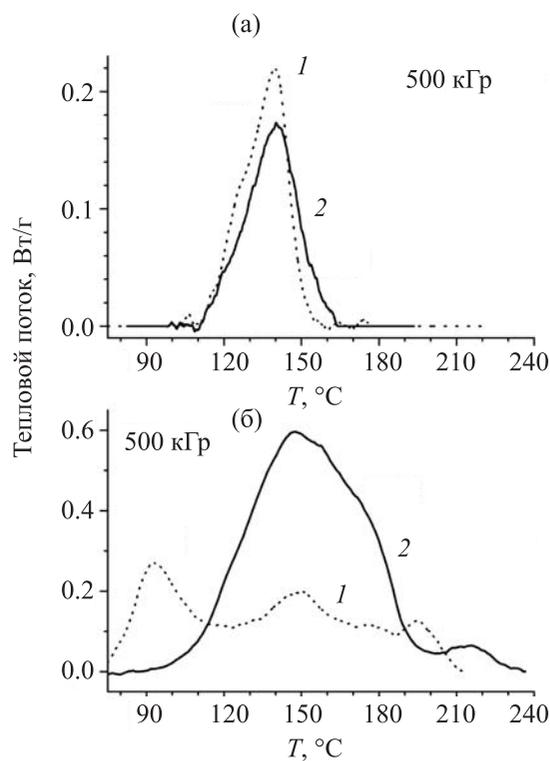


Рис. 2. Изменение теплового потока при нагреве облученных растворов: а – TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом, обработанный после облучения 8 М HNO₃ (S1P) (1) и TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом, обработанный после облучения 8 М HNO₃ (S2P) (2); б – TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом, обработанный до и после облучения 8 М HNO₃ (S1D) (1) и TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом, обработанный до и после облучения 8 М HNO₃ (S2D) (2).

пление связей С–N, эфирных связей С–O, а также связей С–С, расположенных в α - и иногда в β -положении относительно карбонильной группы [9]. Крупные радикалы, возникающие при радиолитическом разрыве изопарафинов, спирта и TODGA, могут служить предшественниками более тяжелых продуктов (димеризация) и дополнительных непредельных соединений (диспропорционирование). Судя по средним показателям радиационной стойкости алканов и спиртов в отсутствие цепных процессов [7, 8], поглощенная доза 500 кГр может приводить к образованию около 0.2 моль/дм³ газообразного водорода, ~0.1 моль/дм³ иных легких продуктов и до ~0.25 моль/дм³ продуктов, чья молярная масса сравнима или выше, чем у исходных компонентов. Соответственно, свойства смесей могут претерпевать некоторые изменения в результате радиолитического разрыва.

Фактически нагрев облученных до дозы 500 кГр смесей мало сказывается на термограммах раство-

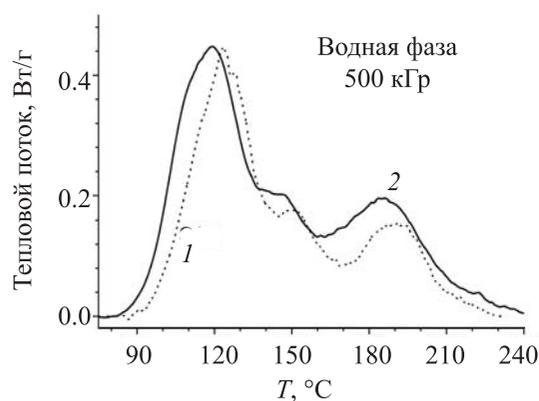


Рис. 3. Изменение теплового потока при нагреве водной фазы, образовавшейся в результате облучения: раствора TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом, насыщенного до облучения 8 М HNO₃ (S1A) (1), и TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом, насыщенного до облучения 8 М HNO₃ (S2A) (2).

ров S1, S1A, S2 и S2A. Более высокое содержание окислителя в органической фазе достигалось в растворах S1P, S1D, S2P и S2D. Для этих образцов использовали пострadiационное насыщение азотной кислотой и декантирование. Термограммы образцов S1P и S2P, приведенные на рис. 2, а свидетельствуют о том, что тепловой эффект, наблюдаемый в интервале температур 110–160 °С, практически не зависит от природы добавленного спирта и составляет для *n*-нонанолола и *n*-деканолола 54 и 59 Дж/г соответственно. В облученных образцах S1D и S2D (рис. 2, б) обнаруживаются более существенные изменения, которые к тому же зависят от добавки спирта. В смесях с *n*-нонанолом (S2P) имеют место экзотермические эффекты в области 90–235 °С, тогда как в случае *n*-деканолола (S1P) – в области 70–215 °С. Наблюдаемый тепловой эффект для образца S2D достигает 424 Дж/г, вклад в который вносят два пика, первый из которых, вероятно, суммарный. Для образца S1D общий тепловой эффект составляет 233 Дж/г, при этом обнаруживаются три пика примерно одинаковой интенсивности. Регистрируемые радиационно-индуцируемые изменения тепловых эффектов связаны с образованием легкоокисляемых продуктов, к которым, вероятнее всего, относятся продукты радиолитического дегидрирования изопарафинов и спиртов [7], а также продукты деградации TODGA.

Установлено, что в процессе облучения растворов S1A и S2A наблюдается образование водной

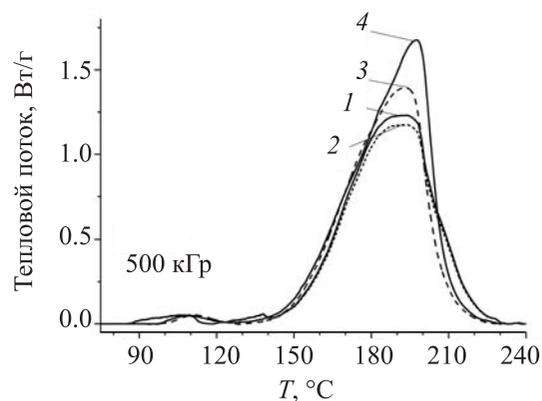


Рис. 4. Изменение теплового потока при нагреве образцов с облученной органической фазой: TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом, насыщенного до облучения 8 М HNO₃ (S1A) (1), этот же раствор (S1A) в контакте с 4 М HNO₃ (2), TODGA в Изопаре-М с *n*-деканолом (S1) в контакте с 4 М HNO₃ (3) и TODGA в Изопаре-М с *n*-нонанолом (S2) в контакте с 4 М HNO₃ (4).

фазы. Причиной этого явления может служить радиационно-индуцируемая агрегация воды [10, 11], диспергированной в образце при первичном насыщении азотной кислотой или образуемой во время радиолитического процесса. При термическом анализе оба водных раствора характеризуются наличием нескольких сходных экзотермических процессов в диапазоне 90–240 °С (рис. 3), суммарный тепловой эффект которых составляет 264 и 330 Дж/г для S1A и S2A соответственно. Обнаруженный факт образования водных фракций и развитие в них экзотермических окислительных процессов необходимо учитывать при анализе безопасности обращения с рафинатами экстракционного цикла.

Термическая устойчивость облученного органического раствора на основе TODGA, находящегося в контакте с азотной кислотой. Для оценки радиационно-термической устойчивости растворов на основе TODGA методом ДСК были исследованы облученные (500 кГр) органические растворы, находящиеся в контакте с 4 М HNO₃. Результаты термического анализа необлученных систем S1 + 4 М HNO₃ и S2 + 4 М HNO₃ свидетельствуют о том, что контакт органической фазы с азотной кислотой не оказывает существенного влияния на интенсивность процессов окисления и температурные области протекания экзотермических процессов. Термограммы систем с предварительно облученной органической фазой, находящейся в контакте с HNO₃ (рис. 4), указывают на два экзотермических процесса. Первый имеет

место в интервале температур 100–120°C, причем тепловыделение в облученном растворе S1, находящимся в контакте с 4 М HNO₃, примерно в 5 раз меньше (10 Дж/г), чем в необлученном.

Тепловой эффект, соответствующий второму экзотермическому процессу, составляет примерно 620 Дж/г как для раствора S1, находящегося в контакте с 4 М HNO₃, так и для раствора S1A, насыщенного азотной кислотой (рис. 4), т.е. не зависит от последовательности обработки образца азотной кислотой. В необлученном растворе данный экзотермический процесс происходит почти в том же температурном интервале 150–240°C, но величина теплового эффекта на 10–20% ниже. Природа спирта оказывает небольшое влияние на термические свойства облученных двухфазных смесей (рис. 4). Максимум основного пика в случае *n*-деканола (S1) располагается при 194°C, а в случае *n*-нонанола (S2) – при 198°C, при этом соответствующие тепловые эффекты составляют 630 и 720 Дж/г.

Сравнение термограмм образцов S1 и S2, в которых не было азотной кислоты, с термограммами образцов, насыщенных азотной кислотой, свидетельствует об отсутствии существенного влияния облучения на температурные диапазоны процессов окисления и значения тепловых эффектов. В частности, для раствора S1A, находящегося в контакте с 4 М HNO₃ (рис. 4), основные термические превращения наблюдаются в диапазоне 130–230°C с максимумом при 192±3°C, а суммарный тепловой эффект составляет 645 Дж/г. Близкие значения регистрируются и для образца S2A, находящегося в контакте с 4 М HNO₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ термической устойчивости экстракционных смесей, содержащих 0.15 М TODGA в смеси Изопара-М и 6 об% тяжелых алифатических спиртов в контакте с азотной кислотой, показывает развитие нескольких экзотермических процессов в диапазоне температур от 50 до 250°C. Изохорный нагрев до 90–95°C инициирует появление слабых экзотермических превращений, тогда как дальнейший нагрев до 110–120°C провоцирует довольно интенсивный экзотермический процесс с быстрым ростом температуры смесей.

Данные, полученные в ходе настоящей работы, позволяют сделать вывод, что при нагреве экстракционных смесей, содержащих TODGA, в контакте с азотной кислотой, выделяется меньшее ко-

личество тепла по сравнению с экстракционными растворами, содержащими ТБФ в Изопаре-М [12]. Вместе с тем, результаты облучения ускоренными электронами при поглощенной дозе 0.5 МГр свидетельствуют о довольно малом влиянии радиолиза на характер последующих изохорных термических превращений в экстракционных смесях на основе TODGA. Очевидно, тяжелые нелетучие продукты радиолиза главного компонента – Изопара-М – имеют сходную с ним углеводородную природу и сходную термохимическую устойчивость и соответственно мало меняют восприимчивость облученных экстракционных систем к нагреву до 250°C.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Мясоедов Б.Ф., Наумов А.А., Романовский В.Н. Патент RU 2623943С1. 2016 // Бюлл. Изобретения. Полезные модели. 2017. № 19.
2. Бенин А.И., Белохвостов В.М., Коссой А.А. // ЖФХ. 1987. Т. 61, № 5. С. 1205.
3. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Химия, 1964. 269 с.
4. Galan H., Nunez A., Espartero A.G., Sedano R., Durana A., de Mendoza J. // *Procedia Chem.* 2012. Vol. 7. P. 195.
5. Sugo Y., Sasaki Y., Tachimori S. // *Radiochim. Acta.* 2002. Vol. 90. P. 161.
6. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦЯРБ, 2009. 189 с.
7. Woods R., Pikaev A. *Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing.* New York: Wiley, 1994. 552 p.
8. Metreveli A.K., Ponomarev A.V. // *Radiat. Phys. Chem.* 2016. Vol. 124. P. 212.
9. Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M., Chulkov V.N., Bludenko A.V. // *Radiat. Phys. Chem.* 2019. Vol. 165. P. 108405.
10. Metreveli, P.K., Kholodkova, E.M., Ponomarev, A.V. // *Radiat. Phys. Chem.* 2016. Vol. 124. P. 216.
11. Makarov I.E., Ponomarev A.V. // *Ionizing Radiation Effects and Applications: InTech.* 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72074>
12. Belova E.V., Dzhivanova Z.V., Smirnov A.V., Kadyko M.I., Stefanovsky S.V. // *MRS Adv. (Energy Sustain.)*. 2017. Vol. 2, N 11. P. 627.