

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОНОЭТАНОЛАМИН

© 2020 г. А. С. Емельянов^{a,b}, Е. Р. Назин^b, Е. В. Белова^{a,*}, Б. Ф. Мясоедов^a

^a Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

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

*e-mail: bl174@bk.ru

Получена 23.01.2020, после доработки 23.01.2020, принята к публикации 20.02.2020

Изучена термическая устойчивость азотнокислых (0.8–6.6 моль/л) растворов моноэтаноламина (МЭА) в диапазоне температур 90–150°C при атмосферном давлении и давлении выше атмосферного (автоклав). Установлено, что при атмосферном давлении взаимодействие компонентов раствора начинается при 100–105°C и концентрации HNO_3 выше 1.4 моль/л, оно сопровождается газовыделением без тепловыделения. При нагреве растворов в автоклаве при определенных условиях возникают экзотермические реакции с газовыделением, интенсивность которых зависит от концентрации компонентов и температуры. Определены характеристики экзотермических процессов. Показано, что из-за резкого повышения давления в аппарате в результате экзотермических реакций упаривание азотнокислых растворов с МЭА может представлять опасность возникновения аварий.

Ключевые слова: моноэтаноламин, азотная кислота, термическая устойчивость, экзотермические реакции, газовыделение

DOI: 10.31857/S0033831120060040

Нагрев растворов азотной кислоты и восстановителей представляет потенциальную опасность вследствие возникновения интенсивных экзотермических реакций окисления (тепловых взрывов). Информация о термической стабильности таких растворов при проведении технологических операций радиохимических предприятий (РХП) представлена в работе [1]. Для оценки безопасности операций с азотнокислыми растворами, содержащими восстановители, необходимы данные об их термической стабильности: тепловыделение при взаимодействии компонентов (Q), температура начала экзотермической реакции ($T_{\text{нз}}$), удельные объемы газообразных продуктов ($V_{\text{взр}}$) в момент завершения экзотермических реакций.

В данной работе проблема безопасности операции упаривания азотнокислых растворов с восстановителями была рассмотрена на примере растворов HNO_3 , содержащих моноэтаноламин (МЭА). Изучение именно МЭА можно объяснить типичным для большинства восстановителей строением (имеется аминная и гидроксильная группы), а

также высокой температурой кипения. Это позволяет провести сравнение с другими похожими по строению веществами и исследовать протекание химической реакции при атмосферном давлении без учета процесса кипения. Цель работы – оценка тепловыделения и объема газообразных продуктов экзотермических процессов в растворах с различными концентрациями МЭА и HNO_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с растворами, в которых соотношение компонентов было близким к стехиометрическому с максимально возможным тепло- и газовыделением. Концентрация HNO_3 в растворах составила 0.81, 1.39, 3.12, 4.82 и 6.6 моль/л (табл. 1). Смешивание компонентов проводили при постоянном интенсивном перемешивании и охлаждении в интервале температур 5–10°C.

Процессы газовыделения изучали волнометрическим способом [2] при атмосферном давлении и постоянной скорости нагрева исследуемой ячейки. Условия: температура термостата 100 и

105°C, выдержка 6 ч, объем образца 5 мл. В ходе нагрева определяли объем выделяющихся газов и температуру образца. Погрешность метода менее 5%.

Тепловые эффекты реакций в растворе определяли в дифференциально-сканирующем калориметре ДСК-500. Образцы нагревали в герметизируемых тиглях из нержавеющей стали [3]. Объем образца составлял 5 мкл, скорость нагрева 0.5, 1, 2 и 5 К/мин. Максимальная потеря массы образца не превышала 0.2 мг, что составляло не более 4 мас%.

Взаимодействие компонентов растворов при давлении выше атмосферного изучали в автоклаве [4] объемом 300 см³, снабженном датчиком давления и предохранительной мембраной. Температуру образца измеряли хромель-копелевой термопарой в защитном корпусе. Нагревание осуществляли в воздушном термостате с регулируемым нагреванием. Объем испытуемого образца составлял 30 см³. Погрешность определения давления менее 0.5%.

Анализ составов растворов на содержание МЭА и HNO₃ до и после опытов проводили с помощью кондуктометра Mettler Toledo S230 Seven Compact по методике [5]. В качестве титранта использовали растворы NaOH. Для сравнения рассчитали теплоту реакции и объем газообразных продуктов [6] для варианта полного окисления МЭА до CO₂, N₂ и H₂O_ж согласно уравнению (1)



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая устойчивость при атмосферном давлении. В экспериментах определяли удельные объемы выделяющихся газов V_r и скорости их выделения W при нагревании азотнокислых растворов в открытом сосуде. На рис. 1 представлены типичные зависимости объема выделившихся газов и скорости их выделения от температуры.

Как видно из рис. 1, кривая объема газообразных продуктов имеет S-образную форму, что свидетельствует об автокаталитической стадии. Скорость газовой выделения характеризуется одним максимумом. Экзотермических эффектов при нагревании растворов в открытом сосуде не зафиксировано. За 6–9 ч выдержки удалось определить точный объем газообразных продуктов только для раствора с 4.82 моль/л HNO₃, для всех остальных растворов данная характеристика не была получена. Характеристики газовой выделения (скорость

Таблица 1. Исходная концентрации (моль/л) МЭА и HNO₃

Концентрация реагентов до термоллиза, моль/л	
HNO ₃	МЭА
0.81 ± 0.01	0.31 ± 0.01
1.39 ± 0.02	0.52 ± 0.02
3.12 ± 0.03	1.19 ± 0.03
4.82 ± 0.03	1.88 ± 0.03
6.6 ± 0.03	2.5 ± 0.03

выделения газов, объем газообразных продуктов реакции) при изотермической выдержке представлены в табл. 2.

Скорости выделения газообразных продуктов при нагреве растворов с концентрацией HNO₃ 0.81 и 1.39 моль/л малы, объем незначителен. Вероятно, объем газов, выделившихся в разбавленных растворах, обусловлен упругостью паров и тепловым расширением газов в свободном объеме автоклава. На отсутствие взаимодействия между реагентами указывает и их неизменное содержание в растворе после эксперимента по сравнению с исходным.

Химическое взаимодействие компонентов в растворе начинается с концентрации HNO₃ 3.12 моль/л. При увеличении концентрации HNO₃ до 4.82 моль/л объем газообразных продуктов увеличивается почти в 2 раза, а скорость их выделения – в 5 раз. Концентрация компонентов для раствора с содержанием HNO₃ 3.12 моль/л после нагревания уменьшается примерно в 1.3 раза, а для раствора с концентрацией 4.82 моль/л – в 1.6 раза.

При температуре 105°C в растворе с концентрацией HNO₃ 4.82 моль/л взаимодействие компонентов протекает более интенсивно, чем при изотер-

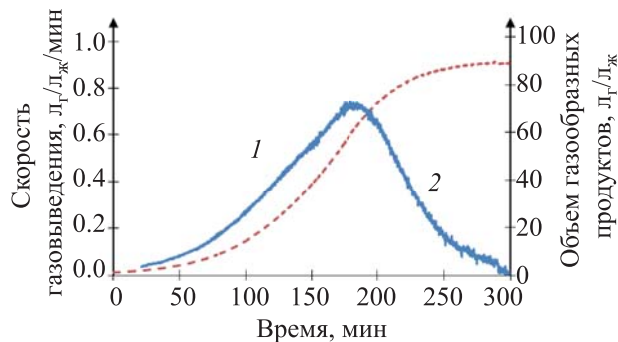


Рис. 1. Изменение скорости газовой выделения (1) и объема газообразных продуктов (2) в растворе 4.82 моль/л HNO₃ и 1.88 моль/л МЭА при температуре нагрева 100°C.

Таблица 2. Значения скорости и объема выделения газообразных продуктов, а также концентрации HNO_3 в зависимости от исходной концентрации HNO_3 и температуры нагрева

Концентрация HNO_3 в исходных растворах, моль/л	Концентрация HNO_3 в растворах после термолиза, моль/л	Температура нагрева, °C	Объем газообразных продуктов, л _г /л _р	Максимальная скорость газовыделения л _г /(мин·л _р)
0.81	0.76	100	<4.16	0.01
1.39	1.36		<8.6	0.01
3.12	2.53		54.20	0.15
4.82	3.01		90.43	0.75
4.82	2.98	105	96.48	0.87

Таблица 3. Значения тепловых эффектов экзотермической реакции для разной концентрации HNO_3 , полученные с использованием ДСК-500 и путем расчета по уравнению (1)

Скорость сканирования, К/мин	Теплота экспериментальная, Дж/г	Теплота расчетная, Дж/г	Отношение экспериментальной и расчетной теплоты реакции
0.89 моль/л HNO_3			
1	203.4	385.7	0.53
5	228.4		0.59
1.39 моль/л HNO_3			
1	439.8	617.0	0.71
2	468.7		0.76
3.12 моль/л HNO_3			
0.5	1105	1373.5	0.80
1	1102		0.80
4.82 моль/л HNO_3			
0.5	1267	2014.1	0.63
1	1292		0.64
6.60 моль/л HNO_3			
0.2	1837	2752.6	0.67
0.5	1855		0.67

мической выдержке при 100°C.

Термическая устойчивость при давлении выше атмосферного. Изменение теплового потока от температуры методом ДСК для раствора с концентрацией 1.39 моль/л HNO_3 представлено на рис. 2. Расхождение фронтов экзотермических эффектов (рис. 2) в координатах тепловой поток–температура доказывает наличие автокаталитической стадии. По экспериментальным данным рассчитано тепловыделение Q при нагревании растворов со стехиометрическим соотношением компонентов (табл. 3).

В исследованных растворах не реализуется вариант максимального тепловыделения при возникновении экзотермической реакции, тепловой эффект находится в интервале 53–80% от максимального (в среднем составляет 68%). Значения тепловых эффектов для каждого раствора при разных скоростях сканирования мало отличаются (на 5–8%).

Тепловыделение значительно даже при низких концентрациях МЭА и HNO_3 . Соотношение величин расчетного тепловыделения (реакционная вода находится в жидком и газообразном состоянии) и экспериментальных данных продемонстрировано на рис. 3.

Зависимость экспериментальной величины тепловыделения от концентрации HNO_3 можно аппроксимировать линейной функцией (линия 3 на рис. 3). Взаимодействие компонентов происходит не до продуктов полного окисления, что влияет на величину теплового эффекта. Расхождение фронтов экзотермических эффектов подтверждает наличие автокаталитической стадии при взаимодействии МЭА с HNO_3 .

Эксперименты в автоклаве. Дополнительную информацию о возникновении и развитии экзотермических процессов в азотнокислых растворах с МЭА представляют эксперименты нагрева при давлении выше атмосферного в автоклаве. Изменение температуры растворов и давления при ис-

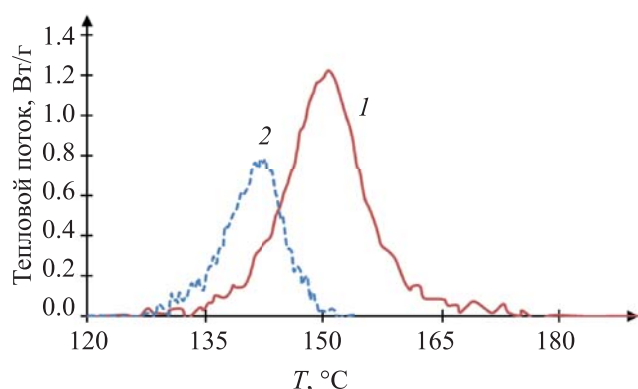


Рис. 2. Зависимость теплового потока от температуры для раствора 1.39 моль/л HNO_3 с 0.52 моль/л МЭА при скоростях нагрева 1 (1) и 2 К/мин (2).

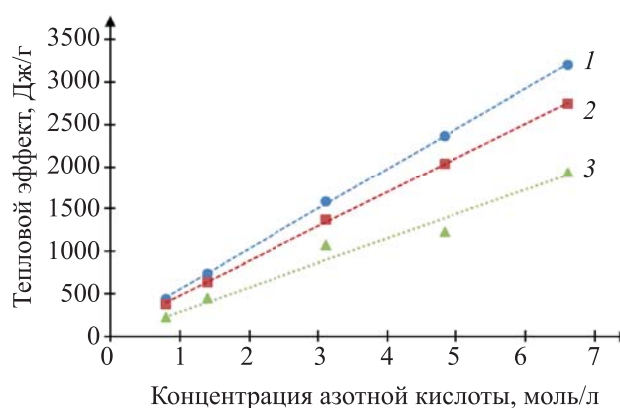


Рис. 3. Зависимость величины интегрального тепло-выделения от концентрации HNO_3 по данным расчетов (1 – $\text{H}_2\text{O}_\text{ж}$, 2 – $\text{H}_2\text{O}_\text{г}$) и экспериментов (3).

пытаниях в автоклаве представлено на рис. 4 на примере раствора с концентрацией 3.12 моль/л HNO_3 .

С определенной температуры начинается быстрый саморазогрев с одновременным интенсивным выделением из раствора газообразных продуктов реакции. Экзотермический процесс заканчивается за 30–40 с, в результате достигается максимальная температура смеси и давление газов. После этого температура раствора падает до температуры термостата, а давление уменьшается и становится постоянным (рис. 4).

Характеристики экзотермических процессов при нагревании в автоклаве (максимальное давление, температура) растворов стехиометрического состава представлены в табл. 4. По ним рассчитаны объемы газообразных продуктов на момент завершения теплового взрыва $V_{\text{взр}}$ (условная ве-

личина), объемы неконденсируемых газов, приведенные к нормальным условиям, и объемы неконденсированных газов (для варианта полного окисления МЭА).

В растворе с концентрацией HNO_3 0.81 моль/л тепловыделение незначительное, и только половина величины от максимального давления создано за счет химической реакции. С увеличением концентрации HNO_3 интенсивность экзотермических реакций (величина саморазогрева и объем газообразных продуктов) возрастает.

При концентрациях HNO_3 3.12–4.82 моль/л удельные объемы газообразных продуктов взрыва увеличиваются в 1.6–1.8 раз при повышении температуры термостата от 90–100 до 150°C. При этом величины саморазогрева для данных растворов близки (как и объемы неконденсируемых газов). Данный факт может быть связан с захватом воды

Таблица 4. Экспериментальные значения индукционного периода ($\tau_{\text{инд}}$, мин), величины разогрева смеси за счет теплоты химической реакции (ΔT , °C) и максимального давления газообразных продуктов, а также расчетные данные по суммарному объему газов и объему неконденсированных газов ($l_\text{г}/l_\text{р}$) согласно уравнению (1)

$C(\text{HNO}_3)$, моль/л	$\tau_{\text{инд}}$, мин	$T_{\text{нагр}}$, °C	$T_{\text{нэ}}$, °C	ΔT , °C	p_{max} , атм	$V_{\text{взрыв}}, l_\text{г}/l_\text{р}$ (эксп.)	$V_{\text{взрыв}}, l_\text{г}/l_\text{р}$ (расч.)	$V_{\text{неконд}}^{\text{н.у.}}, l_\text{г}/l_\text{р}$ (эксп.)	$V_{\text{неконд}}^{\text{н.у.}}, l_\text{г}/l_\text{р}$ (расч.)
0.81	—	150	150	2	9.4	60.7	60.7	24.8	26.8
1.39	130.8	150	150	33	13.2	77.4	100.4	41.8	44.4
3.12	69.3	150	137	81	30.1	161.4	234.0	91.5	103.4
	123.8	110	109	79	16.1	91.3		88.2	
4.82	33.3	150	120	94	49.3	253.9	347.1	132.6	153.4
	78.6	110	107	100	29.2	154.4		124.8	
	138.9	100	99	98	28.3	153.1		126.2	
	393.8	90	90	111	28.5	155.7		119.2	

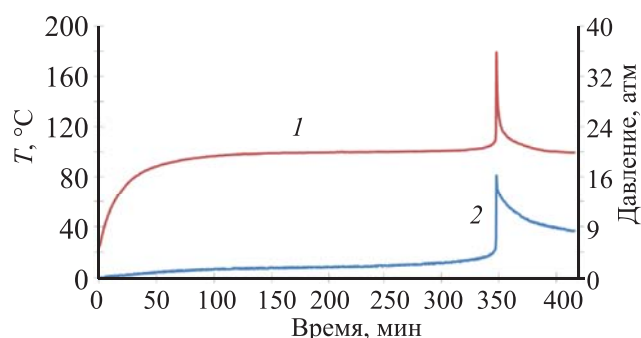


Рис. 4. Зависимость температуры образца (1) и давления газообразных продуктов (2) в автоклаве (100°C) от времени для раствора 3.12 моль/л HNO_3 с 1.19 моль/л МЭА.

в виде аэрозоля и последующим интенсивным испарением в результате экзотермической реакции.

Температуры начала экзотермических процессов $T_{\text{нз}}$ зависят от концентрации HNO_3 в растворе. Для растворов с концентрацией HNO_3 от 0.81 до 4.82 моль/л они снижаются со 150 до 90°C. Время достижения $T_{\text{нз}}$ составляет от десятков минут до нескольких часов. Наглядно соотношение экспериментально определенного и расчетного количества неконденсируемых газов от концентрации HNO_3 в растворе продемонстрировано на рис. 5.

Экспериментальные данные по объему неконденсируемых газообразных продуктов аппроксимируются прямой линией (рис. 5) и незначительно отличаются от расчетных величин, что свидетельствует о близких количествах газообразных продуктов реакции. Изменение концентраций реагирующих веществ после термоллиза в автоклаве представлено в табл. 5.

Таблица 5. Концентрации (моль/л) МЭА и HNO_3 до и после термоллиза в автоклаве

До термоллиза		После термоллиза	
HNO_3	МЭА	HNO_3	МЭА
0.81 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.07 ± 0.003	0.04 ± 0.001
1.39 ± 0.02	0.52 ± 0.02	0.1 ± 0.01	0.06 ± 0.01
3.12 ± 0.03	1.19 ± 0.03	0.29 ± 0.03	0.16 ± 0.02
4.82 ± 0.03	1.88 ± 0.03	0.63 ± 0.04	0.22 ± 0.02

Таблица 6. Сравнение экспериментальных и расчетных величин тепловыделения (Q) и удельного объема неконденсированных газов ($V_{\text{г}}$)

HNO_3 , моль/л	Q , ккал/кг		$V_{\text{г}}$, л/л р-ра	
	расчет по (3)	эксперимент	расчет по (3)	эксперимент
0.80	60.6	48.5–58.5	29.4	28.3
1.56	115.8	105–112	57.8	55.1
3.01	214.8	238–263	111.5	109
4.36	298	302–308	161.5	136

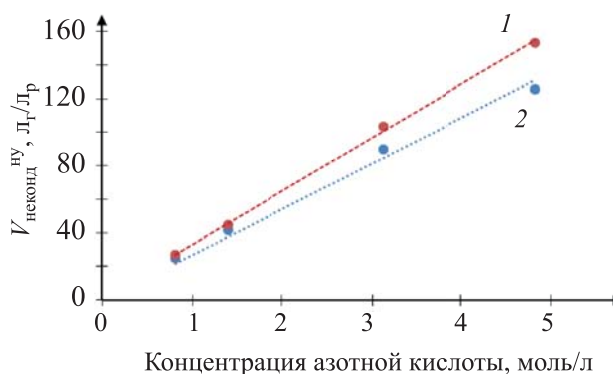


Рис. 5. Зависимость теоретического (1) и экспериментального (2) объема неконденсируемых газообразных продуктов реакции от концентрации HNO_3 .

В условиях автоклава после завершения экзотермической реакции происходит резкое снижение концентрации МЭА и HNO_3 (практически на порядок). Можно сделать вывод о практически полном протекании химической реакции при повышенном давлении.

Сравнение расчетных величин с экспериментальными показало, что в экзотермических процессах при нагревании растворов выделяется около 68% тепла от максимальной величины, при этом имеется удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных значений $V_{\text{г}}$ неконденсируемых газов (рис. 5). Зависимость $V_{\text{г}}$ неконденсируемых газов от концентрации HNO_3 в растворе может быть описана уравнением

$$V_{\text{г}} = 28.2C, \quad (2)$$

где C – концентрация HNO_3 , моль/л.

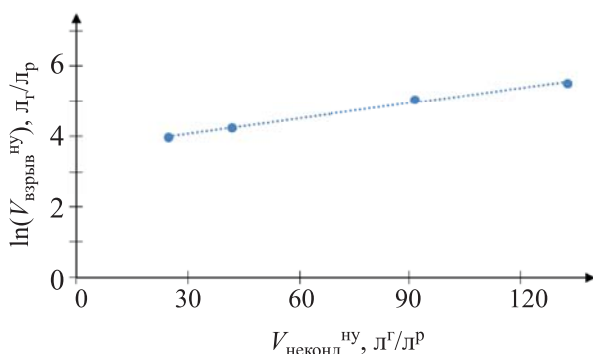
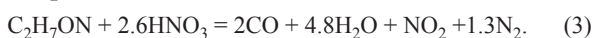


Рис. 6. Зависимость объема продуктов взрыва от объема неконденсированных продуктов.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что окисление МЭА в растворах происходит не по уравнению (1). Близость расчетных и экспериментальных данных по Q и $V_{\text{г}}$ достигается в случае реакции



с выделением 203 ккал тепла и 96.3 л газов.

Данные по максимальным величинам Q и $V_{\text{г}}$ при 150°C приведены в табл. 6.

По завершению экзотермической реакции в свободный объем аппаратов выделяются газы и пары воды, нагретые до максимальной температуры. Именно эта парогазовая смесь воздействует на стенки аппарата. Объем ее в момент завершения экзотермического процесса $V_{\text{взр}}$ имеет чрезвычайно важное значение для оценки взрывобезопасности.

Определено, что эта величина линейно связана с расчетной (или экспериментальной) величиной удельных объемов неконденсируемых газов $V_{\text{г}}$ (рис. 6) и ее можно оценить по эмпирическим зависимостям

$$\ln V_{\text{взр}} = 0.0145 V_{\text{г}} + 3.7, \quad (4)$$

или с учетом (2)

$$\ln V_{\text{взр}} = 0.40C + 3.7, \quad (5)$$

где C – концентрация HNO_3 в растворе, моль/л.

Экзотермические процессы в азотнокислых растворах с МЭА начинаются после достижения определенных концентраций продуктов превращения МЭА или HNO_3 через промежуток времени. Можно полагать, что возникновение таких процессов связано с накоплением NO_2 , который, согласно работе [7], активно окисляет органические вещества. В данных растворах он может образовываться за счет термического разложения HNO_3 . Заметная экзотермическая реакция окисления в растворах начинается при достижении определен-

ной (критической) концентрации NO_2 . Достижение этой концентрации зависит от ряда факторов – концентрации HNO_3 , температуры (скорости) нагревания, времени контакта при повышенных температурах. В открытом сосуде, по-видимому, критическая концентрация NO_2 не достигается, и окисление идет с газовой выделением, но без заметно тепловыделения.

На основании проведенных экспериментов можно констатировать, что условием возникновения экзотермической реакции в азотнокислых растворах, содержащих МЭА, является их нагрев до определенной температуры при давлении выше атмосферного. Эти условия выполняются при проведении операций упаривания, так как температуры упаривания сопоставимы с $T_{\text{нз}}$ и процесс проводится при небольшом избыточном давлении.

По результатам проведенных исследований можно предположить, что уже при относительно невысокой степени упаривания азотнокислых растворов с МЭА неизбежно возникнет экзотермическая реакция. Этому может способствовать и «газификация» растворов. Интенсивность реакции и количество выделяющихся газообразных продуктов определяется концентрациями HNO_3 и МЭА. По концентрации HNO_3 в растворе можно прогнозировать максимальные величины давления в аппарате при упаривании азотнокислых растворов с МЭА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦЯРБ, 2009. 189 с.
2. Belova E.V., Dzhivanova Z.V., Smirnov A.V., Kadyko M.I., Stefanovsky S.V. // MRS Adv. 2017. Vol. 2, N 11. P. 627.
3. Емельянов А.С., Родин А.В., Белова Е.В., Виданов В.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55, № 6. С. 582.
4. Stefanovsky S.V., Skvortsov I.V., Belova E.V., Rodin A.V. // MRS Adv. 2017. Vol. 2, N 12. P. 641.
5. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа: Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1975. С. 182.
6. Соколов И.П., Емельянов А.С. // Ядерн. и радиац. безопасность. 2019. № 2 (92). С. 3.
7. Титов А.Н. // ЖОХ. 1948. Т. 18, № 3. С. 733.