

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗОТНОКИСЛОГО РАСТВОРА АЦЕТОГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

© 2023 г. В. В. Калистратова, А. В. Смирнов, Е. В. Белова*

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

Поступила в редакцию 05.05.2023, после доработки 03.07.2023, принята к публикации 10.07.2023

Проведён термический анализ раствора ацетогидроксамовой кислоты в 12 моль/л HNO_3 . Определены энергия активации, удельный тепловой эффект, длительность протекания и скорость экзотермической реакции, предэкспоненциальный множитель, стартовая температура и величина саморазогрева образца, изменение давления и удельный объём выделившихся газов. Показано, что в условиях эксперимента данная реакция проходит в автокаталитическом режиме. На основе экспериментальных данных получено кинетическое уравнение реакции, которое использовали для создания модели протекания реакции в различных условиях. Достоверность результатов моделирования проверена методом дифференциально-сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: ацетогидроксамовая кислота; азотная кислота; калориметрия; параметры экзотермических процессов; кинетическая модель.

DOI: 10.31857/S0033831123050015, **EDN:** XTWPZI

ВВЕДЕНИЕ

В процессе гидрометаллургической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) применяют этап химического восстановления для отделения Pu(IV) от U(VI) , тем самым последовательно восстанавливая оба актинида в отдельных потоках продуктов. Этап восстановления также способствует удалению экстрагированного непутия (Np) из потока уранового продукта. В качестве замены гидразин-стабилизированных восстановителей предложены простые гидроксамовые кислоты [1–2], особенно ацетогидроксамовая кислота (АГК), которая непосредственно образует комплексы с ионами Pu(IV) и Np(IV) , тем самым отделяя их в водную фазу, в дополнение к восстановлению экстрагируемого Np(VI) до неизвлекаемого Np(V) [3–8].

АГК является неустойчивым веществом и при температурах 70–80°C в растворах азотной кислоты гидролизует и разлагается с выделением тепла [9]. Присутствие теплогенерирующих радиону-

клов способствует протеканию взаимодействия восстановителя АГК с окислителем и при меньших температурах. Это может негативно сказаться на их термической стабильности, увеличивая риск перерастания экзотермических реакций в тепловой взрыв.

Случаи тепловых взрывов с выделением больших объёмов газообразных продуктов реакции, которые приводили к разгерметизации оборудования и выбросу радиоактивных растворов за его пределы, известны в практике работы предприятий [10]. При использовании и переработке топлива реакторов на быстрых нейтронах интенсивность эксплуатации технологических смесей возрастает. Поэтому большое внимание отводится обеспечению естественной безопасности всех процессов, включая переработку ОЯТ, что вызывает необходимость детального изучения реакций с выделением тепла. При этом задача масштабирования параметров, полученных в ходе лабораторных экспериментов на большие промышленные объёмы, актуализиру-

ет создание кинетических моделей, описывающих конкретные экзотермические реакции.

В работе на основе экспериментального определения параметров разложения раствора АГК стехиометрического состава в 12 моль/л HNO_3 получено кинетическое уравнение экзотермической реакции. Цель исследования – выявление потенциально опасных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в адиабатическом калориметре Netzsch MMC 274Nexus с тепловой компенсацией в сканирующем режиме постоянного нагрева и в режиме поиска экзотермической реакции в адиабатическом режиме, используя функцию Heat–Wait–Search (HWS). В экспериментах измеряли температуру начала экзотермической реакции ($T_{\text{ст}}$, °C), давление (P_{max} , бар), величину максимального саморазогрева (ΔT , °C), скачок давления в процессе реакции (ΔP , бар), тепловой эффект реакции (Q , Дж), длительность протекания экзотермической реакции (τ , мин), удельный объем выделившихся газообразных продуктов ($V_{\text{уд}}$, л/г_{АГК}) и время до достижения максимальной скорости реакции (TMR, мин). В качестве контейнера для образца использовали тигель из хастеллоя объемом 8.5 мл, в который помещали 3 мл раствора. Погрешность определения стартовой температуры, величины саморазогрева и скачка давления составляет 3%. Погрешность расчета величины тепловыделения не превышала 2%.

Для оценки влияния длительности выдержки и скорости нагрева использовали прибор синхронного термического анализа Netzsch 449 F5 Jupiter. Навеску раствора объемом 10 мкл нагревали в герметичном тигле из хром-никелевой стали со скоростью 2 и 5 К/мин в интервале 50–250°C для определения температуры начала экзотермической реакции ($T_{\text{ст,дин}}$, °C) и длительности ее протекания ($\tau_{\text{дин}}$, мин). Погрешность измерений не превышала 3%.

Раствор ацетогидроксамовой кислоты с концентрацией 50 г/л готовили растворением навески АГК (марка ч., содержание основного вещества 98%) в 12 моль/л HNO_3 . Этот состав выбран как консервативный случай, который мало достижим в реальности, но позволяет исследовать граничные условия

возникновения теплового взрыва. АГК в азотно-кислых растворах подвергается гидролизу уже при комнатной температуре и со временем разлагается [9, 11], поэтому растворы готовили непосредственно перед экспериментом. Обработку результатов проводили с помощью программ ProteusNetzsch и KineticsNeo (Netzsch).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение исходных калориметрических данных

Из литературных данных [11] и полученных ранее результатов исследования растворов АГК [9] известно, что стартовые температуры экзотермических реакций находятся в интервале от 70 до 80°C. Поэтому на первом этапе изучали раствор 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 в режиме постоянного нагрева со скоростью 1 К/мин. Механизм взаимодействия АГК с азотной кислотой состоит из нескольких этапов [12]: сначала АГК в растворе азотной кислоты гидролизует до уксусной кислоты и гидроксилamina (ГА) (реакция (1)); затем протекает двухстадийная реакция взаимодействия гидроксилamina с азотной кислотой (реакции (2) и (3)). Стадия взаимодействия гидроксилamina с HNO_2 протекает с выделением тепла и большого объема газообразных продуктов, поэтому она представляет наибольший интерес и является объектом данного исследования.



В результате эксперимента определены изменения температуры образца (рис. 1, а) и давления (рис. 1, б) во времени при нагреве со скоростью 1 К/мин. Величина стартовой температуры экзотермической реакции ($T_{\text{ст}}$) равна 76°C, что соответствует данным работ [10, 12], величина саморазогрева (ΔT) составила 22°C. С учётом тепловой инерции, коэффициент которой равен 3, в системе, где масса сосуда сопоставима или меньше массы его содержимого, величина ΔT может достигать 65.2°C. В этом случае температура в образце менее чем за 1 мин способна вырасти с 76 до 141°C. В процессе реакции выделилось 104 Дж/г тепла.

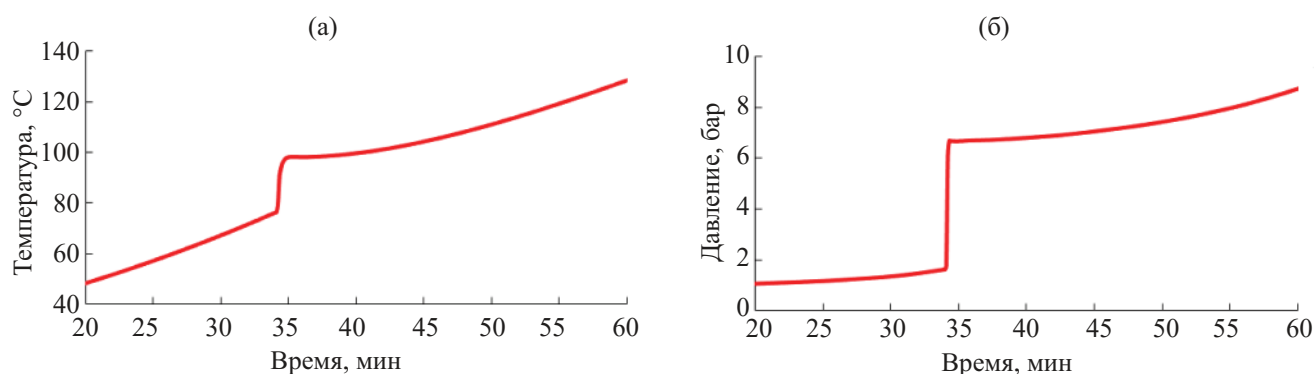


Рис. 1. Зависимость температуры (а) и давления (б) образца 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 от времени в режиме постоянного нагрева.

Данный тепловой эффект сопровождался интенсивным ростом давления в 5 бар (0.18 л/г_{АГК}), а с учётом атмосферного давления и роста за счёт нагревания P_{max} после реакции составит 6.7 бар (рис. 1, б). Удельный объём неконденсируемых газообразных продуктов ($V_{\text{уд}}$), выделившихся в процессе реакции, определяется по остаточному давлению в сосуде после его охлаждения до комнатной температуры. Это позволяет учесть вклад давления паров воды, равного 2.1 бар, что соответствует значению 0.08 л/г_{АГК}. Это следует учитывать при расчёте давления в аппарате и его заполнении. Реакция имеет скачкообразный характер, её продолжительность во

времени мала, что характерно для автокаталитических реакций.

Для изучения характеристик экзотермической реакции провели исследование в адиабатических условиях в режиме «нагрев–ожидание–поиск» (HWS), который позволяет уточнить значение $T_{\text{ст}}$, определить скорость реакции и рассчитать кинетические параметры. Для учета теплопроводности материала тигля использовали функцию компенсации тепловой инерции, уменьшив её значение до 1.1.

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что взаимодействие компонентов раствора происходит в два последовательных этапа. На первом этапе

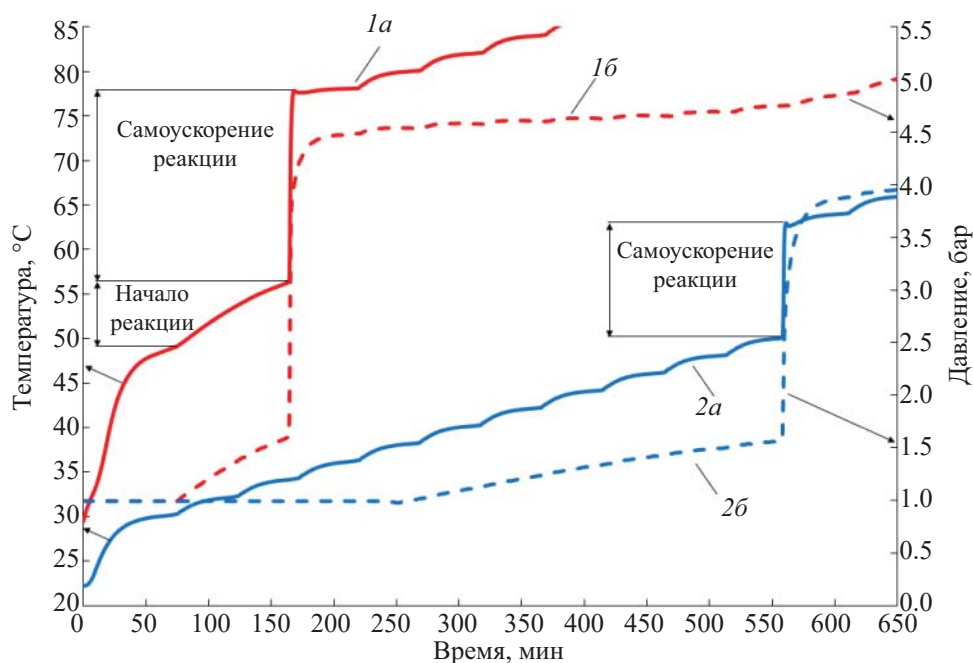


Рис. 2. Зависимость температуры (1а, 2а) и давления (1б, 2б) от времени для раствора 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 в адиабатическом режиме с поиском экзотермической реакции от 30 (1а, б) и от 22°C (2а, б).

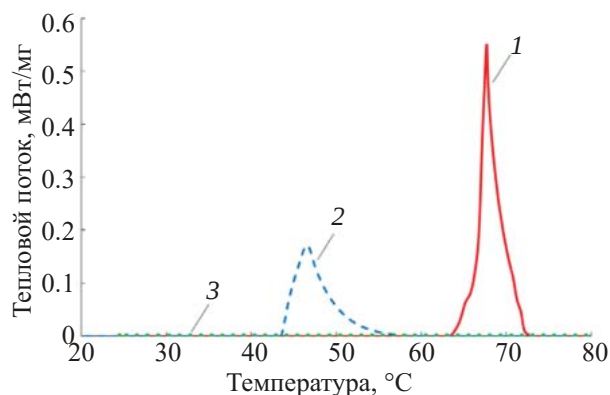


Рис. 3. Зависимость теплового потока от температуры при выдержке раствора 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 при комнатной температуре: 1 – свежий раствор, 2 – 3 сут, 3 – 7 сут.

начинается реакция с газовой выделением, но без тепловыделения, на втором этапе происходит резкий скачок температуры и давления. По сравнению с режимом постоянного нагрева ($\tau = 35$ мин, рис. 1, а) в адиабатическом режиме нагрева ($\tau = 150$ мин, рис 2, кривая 1а) величина $T_{\text{ст}}$ снижается с 76 до 49 °C. Величина саморазогрева снижается на 36.2 °C: от 65.2 до 29 °C, удельное тепловыделение снижается почти в 2 раза (51 Дж/г), давление – на 1.5 бар.

Для подтверждения тенденции уменьшения величины саморазогрева, теплового эффекта и давления в зависимости от условий нагрева и температуры перехода в режим HWS провели поиск экзотермической реакции от комнатной температуры (рис. 2, кривые 2а,б). Из-за низкой скорости нагрева первый этап реакции растянут во времени. Экзотермическая реакция началась через 550 мин при температуре 49 °C, величина саморазогрева снизилась до 13 °C, удельное тепловыделение – до 24 Дж/г, а давление составило 2.4 бар. Время протекания реакции сократилось до 10 мин за счёт отсутствия длительного периода низкой скорости экзотермической реакции («начала реакции»), характерного для процесса с поиском экзотермической реакции от 30 °C (рис. 2, кривые 1а,б).

Влияние времени выдержки (рис. 3) и скорости нагрева раствора (рис. 4) изучали на приборе синхронного термического анализа Netzsch 449 F5 Jupiter. Выдержка при комнатной температуре снижает интенсивность экзотермической реакции примерно вдвое, а после 7 сут реакция вообще отсутствует. Уменьшение скорости нагрева с 5 до

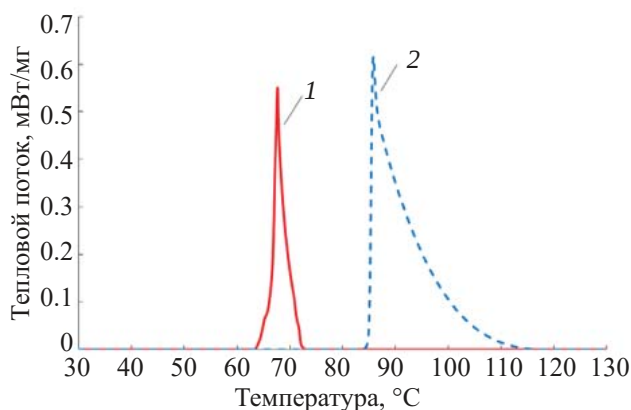


Рис. 4. Зависимость теплового потока для раствора 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO_3 от температуры при скорости нагрева, К/мин: 1 – 2, 2 – 5.

2 К/мин снижает величину $T_{\text{ст}}$ с 85 до 65 °C, при этом удельные тепловые эффекты имеют близкие значения.

Моделирование (KineticsNeo) процесса на основе экспериментальных данных показало, что степень превращения АГК при окислении по данной реакции через 1 ч составит 80% (рис. 5).

Параметры экзотермической реакции зависят от времени контакта компонентов раствора в нагретом состоянии – их величины снижаются с увеличением температуры и времени взаимодействия компонентов. Это обстоятельство связано, вероятнее всего, с

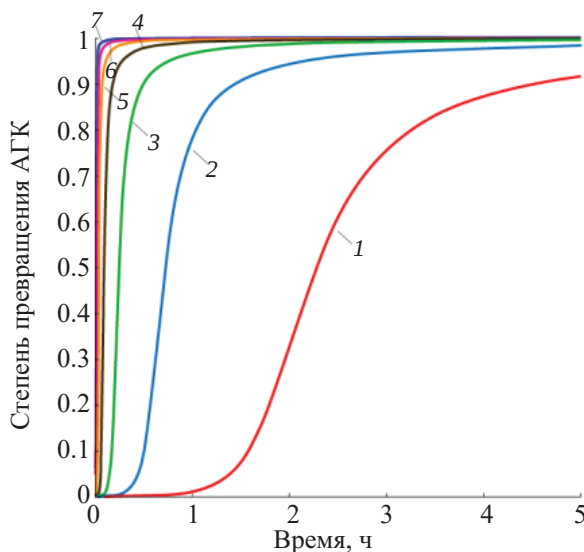


Рис. 5. Зависимость степени превращения АГК от времени в растворе 50 г/л АГК в 12 М HNO_3 в адиабатическом режиме при различных температурах, °C: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 50, 6 – 60, 7 – 70.

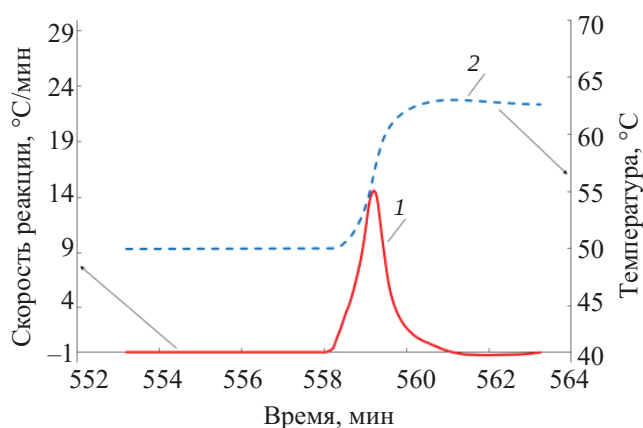


Рис. 6. Изменение скорости реакции (1) и температуры образца (2) во времени.

увеличением доли разложившейся АГК до момента возникновения экзотермической реакции и косвенно подтверждает предположение, что одновременно могут протекать реакции между АГК и HNO_3 (NO_2) и образовавшимся ГА и HNO_3 . Поэтому кинетику взаимодействия АГК и HNO_3 необходимо исследовать для свежеприготовленных растворов при максимальном содержании компонентов.

Составление кинетической модели

Для масштабирования результатов необходимо кинетическое уравнение, описывающее скорость тепловыделения в системе, для чего надо получить кривую зависимости скорости реакции от времени. Метод адиабатической калориметрии позволяет определять скорость реакции в каждый момент времени через измерение температуры образца. Математически это выражается с помощью производной от температуры по времени (dT/dt) (рис. 6).

Для математического описания кривой необходимо подобрать параметры формального кинетического уравнения. Так как реакция протекает с самоускорением, выбираем автокаталитический механизм. Кинетическое уравнение автокаталитической реакции в общем виде

$$W = A \cdot \exp(-E_a/(RT)) \cdot (1 - \alpha)n \cdot (z_0 + \alpha m),$$

где W — скорость реакции (тепловыделения), 1/с; T — температура, К; A — предэкспоненциальный множитель, 1/с; R — универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль К); α — глубина превращения по данной стадии; E_a — энергия активации, кДж/моль;

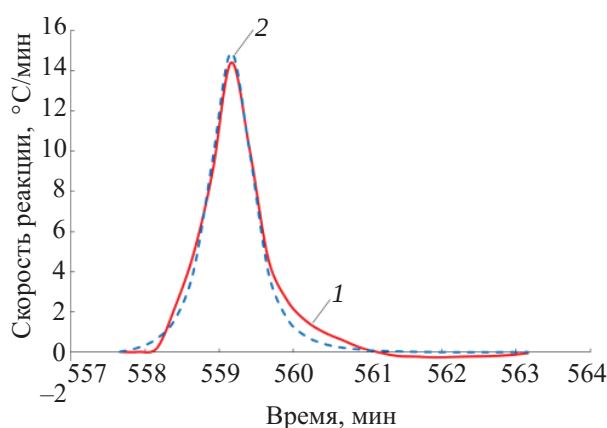


Рис. 7. Зависимость скорости реакции от времени в эксперименте (1) и расчетная модель (2).

n — порядок реакции; m — порядок автокатализа; z_0 — константа автокатализа.

Программное обеспечение ProteusNetzsch позволяет подбирать параметры уравнения (E , A , n , m), при которых максимально точно описывается кривая скорости (рис. 7). Таким образом, значения параметров уравнения для кривой скорости, полученной для кривых 2а,б на рис. 2 составили: $E = 82.56$ кДж/моль; $A = 12.28 \log(1/\text{s})$; $n = 1.79$; $m = 1.21$.

При расчёте кинетических параметров для реакции, описываемой кривыми 1а, б на рис. 2 и являющейся более интенсивной по ΔT и ΔP , значения кинетических параметров близки, находятся в пределах погрешности расчёта: $E = 87.38$ кДж/моль; $A = 13.23 \log(1/\text{s})$; $n = 1.45$; $m = 0.71$.

Важным параметром экзотермической реакции является время достижения максимальной скорости реакции (Time to maximum rate, TMR), которое зависит от начальной температуры эксперимента. Установлено, что при снижении температуры на 10°C с 50 до 40°C TMR увеличится с 82 до 143 мин (рис. 8).

На основании выведенного кинетического уравнения можно построить модель для оценки поведения системы в динамических условиях, т.е. при разных скоростях линейного нагрева (рис. 9). Как видно, АГК способен разложиться менее чем за 1 ч для скоростей нагрева выше 0.8 К/мин. Для скорости нагрева 5 К/мин время реакции составит 17 мин, а при 2 К/мин — 26 мин. Данный результат важен для оценки поведения экстракционных растворов в условиях их выдержки.

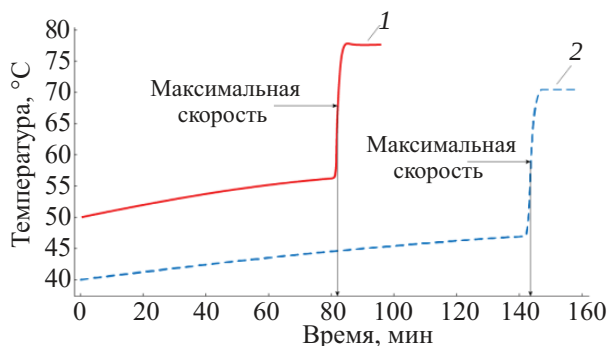


Рис. 8. Зависимость температуры образца от времени и TMR при различной начальной температуре, °C: 1 – 50, 2 – 40.

Сравнивая расчётные данные кинетического уравнения с экспериментами на ДСК, можно сделать вывод: при скорости нагрева 2 К/мин (рис. 4) тепловой поток растянут во времени и обладает низкой интенсивностью, экзотермическая реакция завершается за 27 мин (рис. S1). Это сопоставимо с расчётными данными (рис. 9), согласно которым при скорости нагрева 2 К/мин время полного протекания составит 26 мин. При скорости нагрева 5 К/мин экспериментальное время протекания реакции составило 18, а расчётное – 17 мин, что говорит об их хорошей сходимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В адиабатических условиях экзотермическая реакция раствора АГК стехиометрического состава с азотной кислотой является автокаталитической. Определены температура начала экзотермической реакции, величины саморазогрева и удельного тепловыделения. Рассчитанный удельный объём неконденсируемых газов в системе составил 0.08 л/г_{АГК}. Установлено влияние скорости и времени нагрева растворов на перечисленные выше параметры; показано, что все они снижаются при увеличении времени нагрева. На эти параметры значительное влияние оказывает инерционность системы, которую следует учитывать при масштабировании экспериментальных данных на конкретные аппараты.

Определены кинетические параметры уравнения, описывающего зависимость скорости экзотермической реакции от времени. Энергия активации,

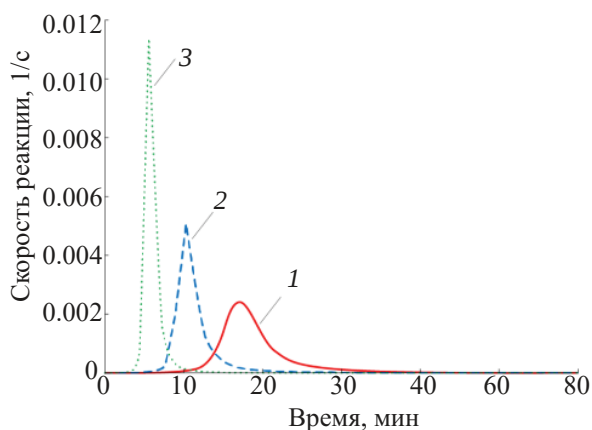


Рис. 9. Зависимости скорости реакции от времени при различных скоростях нагрева, °C/мин: 1 – 0.8, 2 – 2, 3 – 5.

согласно этому уравнению, находится в интервале от 80 до 90 кДж/моль. На основе полученной кинетической модели рассчитаны скорости реакции и степени разложения раствора в различных условиях – адиабатических, изотермических, динамических. Показана принципиальная возможность оценки термической устойчивости азотнокислых растворов с учётом варируемости условий с помощью модели на основе кинетических уравнений реакции. Проведена методом ДСК проверка модели и показано соответствие расчётных и экспериментальных данных.

Совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что азотнокислые растворы АГК достаточно быстро разлагаются при низких температурах, поэтому в условиях работы выпарной установки АГК не может накапливаться в значительных количествах в какой-нибудь ее части. Следовательно, при своевременном отводе газообразных продуктов реакции операция упаривания азотнокислых растворов АГК не является взрывоопасной.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводили на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН и УНУ КРХИ ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0033831123050015 для авторизированных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов А.А., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Мурзин А.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 6. С. 525–533.
2. Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Кудинов А.С., Федоров Ю.С., Рябков Д.В., Кухарев Д.Н., Пузилов Е.А. Патент. RU 2535332. 2014.
3. Chung D.Y., Lee E.H. // Bull. Korean Chem. Soc. 2005. Vol. 26, N 11. P. 1692.
4. Tkac P., Paulenova A., Vandegrift G.F., Krebs J.F. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 280, N 2. P. 339.
5. Tkac P., Paulenova A. // Sep. Sci. Technol. 2008. Vol. 43. N 9–10. P. 2670.
6. Taylor R.J., Sinkov S.I., Choppin G.R. // Proc. ISEC 2008 Int. Solvent Extraction Conf. Tucson, USA, 2008.
7. Li Z., Zhao H., Chen M., Li Q., Zhang L. // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 182. P. 1.
8. Usachev V.N., Markov G.S. // Radiochemistry. 2003. Vol. 45, N 1. P. 1.
9. Obedkov A.S., Kalistratova V.V., Skvortsov I.V., Belova E.V. // Nucl. Eng. Technol. 2022. Vol. 54, N 9. P. 3580.
10. Нештатные ситуации на предприятиях радиохимических производств. Отчеты по НИР. М.: ВНИИНМ, 1993.
11. Cao X.J., Wang J.H., Li Q., Wu M.H., Bao B.R., Zheng W.F., He H., Zhang S.D. // At. Energy Sci. Technol. 2014. Vol. 48, N 11. P. 1933.
12. Gowland R.J., Stedman G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43, N 11. P.2859.

Simulation of Thermal Decomposition of a Nitric Acid Solution of Acetohydroxamic Acid during SNF Reprocessing

V. V. Kalistratova, A. V. Smirnov, E. V. Belova*

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia
e-mail: bl174@bk.ru

Received May 5, 2023; revised July 3, 2023; accepted July 10, 2023

A thermal analysis of a solution of acetohydroxamic acid in 12 mol/L HNO₃ was carried out. The activation energy, the specific thermal effect, the duration and rate of the exothermic reaction, the pre-exponential factor, the onset temperature and self-heating value of the sample, and the change in pressure and the specific volume of the evolved gases were determined. It was shown that under experimental conditions this reaction proceeds in the autocatalytic mode. On the basis of experimental data, a kinetic equation for the reaction was obtained, which was used to create a model of the reaction under various conditions. The reliability of the simulation results was verified by differential scanning calorimetry.

Keywords: acetohydroxamic acid; nitric acid; calorimetry; exothermic processes parameters; kinetic model