

# Термическое окисление компонентов экстракционных растворов и граничные параметры теплового взрыва.

## 6. Термическая стабильность двухфазных смесей ТБФ и его раствора в додекане с $\text{HNO}_3$ в закрытых сосудах

© Е. Р. Назин\*, Г. М. Зачиняев\*, Г. Ф. Егоров\*\*

\* Военный университет радиационной, химической и биологической защиты им. С. К. Тимошенко, Москва

\*\* Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

Получено 16.12.2002

УДК 541.11:541.127:542.61

Изучено разложение двухфазных смесей ТБФ и 30%-ного ТБФ в додекане с 1.5–10 моль/л  $\text{HNO}_3$  при нагревании их в закрытом сосуде до температур 130–170°C. Показано, что в органической фазе этих смесей при температурах 130–150°C возникают экзотермические окислительные процессы и происходит ее саморазогрев. Интенсивность окислительных процессов (величина саморазогрева, удельный объем газообразных продуктов реакции) возрастает с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе. Облучение органической фазы снижает термическую стабильность смесей, что выражается в снижении температур начала экзотермических процессов. Для органической фазы 30%-ного ТБФ в додекане, облученной дозами 1.5–2.4 МГр, в смесях с 14 моль/л  $\text{HNO}_3$  экзотермические процессы зафиксированы при температурах 85–95°C.

Кинетические закономерности тепловыделения в двухфазных системах алифатические углеводороды–водная  $\text{HNO}_3$  и 30%-ный ТБФ в керосине–водная  $\text{HNO}_3$  были исследованы в ИХФ РАН [1–3]. С использованием дифференциального микрокалориметра было установлено, что в закрытом сосуде взаимодействие органических компонентов систем с  $\text{HNO}_3$  в исследованном диапазоне температур (от 55–60 до 100–119°C) и концентраций  $\text{HNO}_3$  (25–75 мас%) сопровождается тепловыделением. Скорость тепловыделения в этих системах определяется в основном скоростью окисления компонентов органической фазы растворенным в ней  $\text{NO}_2$ . Поскольку основное количество  $\text{NO}_2$  образуется при взаимодействии  $\text{HNO}_3$  с  $\text{NO}$ , являющимся продуктом окисления (причем на 1 моль  $\text{NO}$  образуется 3 моля  $\text{NO}_2$ ), процессы окисления являются самоускоряющимися.

При изучении термической стабильности в закрытом сосуде органической фазы ТБФ–экстрагированная  $\text{HNO}_3$  [4] выявлено, что разложение этой системы в условиях опытов сопровождается тепловыделением при температурах 120–150°C и идет с самоускорением. Интенсивность экзотермических процессов, сопровождающихся газовой выделением, возрастает с увеличением концентрации экстрагированной  $\text{HNO}_3$ . В этих однофазных системах имеет место существенный дефицит окислителя, так что глубина и интенсивность процессов окисления определяются содержанием окислителя.

В технологических операциях экстракционного передела органическая фаза, как правило, нахо-

дится в контакте с водной фазой, и если в органической фазе идут окислительные процессы, расход окислителя должен компенсироваться поступлением его из водной фазы. Таким образом, по сравнению с однофазными в двухфазных экстракционных системах процессы окисления должны проходить более глубоко и с большей интенсивностью.

Целью настоящей работы было выявление условий, при которых в двухфазных экстракционных системах возникают и развиваются потенциально опасные окислительные процессы. Информация по данному вопросу имеет важное значение для оценки безопасности технологических операций, связанных с использованием экстракционных систем.

### Экспериментальная часть

Термическую стабильность двухфазных систем ТБФ– $\text{HNO}_3$  и 30%-ный ТБФ в додекане– $\text{HNO}_3$  в закрытом сосуде оценивали в установке, описанной в работе [4]. Опыты проводили при заданной температуре термостата 120–170°C, концентрация  $\text{HNO}_3$  в водной фазе составляла 1.5–14 моль/л. Перед испытаниями двухфазных смесей органическую фазу (ТБФ или его раствор в додекане) приводили в равновесие с водной фазой путем перемешивания ее в течение часа с  $\text{HNO}_3$  соответствующей концентрации с последующим отделением от водной фазы. После двукратного контакта органическую фазу с экстрагированной  $\text{HNO}_3$  смешивали со свежей порцией  $\text{HNO}_3$  и двухфазную систему заливали в реакционный сосуд. Соотношение органической и водной фаз составляло

Характеристики экзотермических процессов в смесях ТБФ с  $\text{HNO}_3$ 

| Концентрация $\text{HNO}_3$ в водной фазе, моль/л | Температура, °C                  |                      | Максимальная величина саморазогрева $\Delta T$ , °C | Продолжительность экзотермического процесса, мин | Средняя скорость роста температуры $\Delta T/\Delta t$ , град/мин | Максимальное давление, атм | Удельный объем парогазовой смеси после процесса $V_{\text{уд}}$ , л/л <sub>орг</sub> |
|---|----------------------------------|----------------------|---|--|---|----------------------------|--|
|   | начала экзотермического процесса | максимальная в опыте |   |  |   |                            |  |
| 1.5   | 142–145                          | 168                  | 12  | –  | –   | 29                         | 350  |
| 3.0   | 145–150                          | 187–230              | 63–102  | 29–30.5  | 1.2–2.6   | 21.5–68                    | 260–810  |
| 5.0   | 145                              | 195–255              | 34–102  | 9.6–23.6   | 2.1–11.5  | 20–87.5                    | 240–1050   |
| 7.0   | 137–140                          | 300                  | 175   | 10   | 16.0  | 100                        | 1200   |
| 10.0*   | 135                              | >265                 | >120  | ~9.5   | >13.7   | >90                        | >1080  |
| 14.0*   | 123                              | >138                 | >102  | –  | –   | –                          | –  |

\* Разрывы предохранительных мембран.

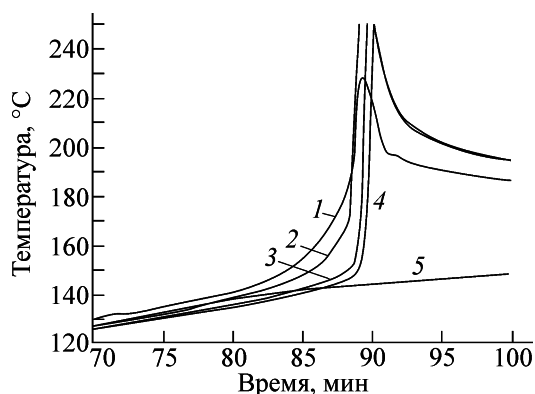
1 : 2 по объему (20 и 40 см<sup>3</sup>), реакционный сосуд (автоклав) заполняли смесью на 20% по объему.

Термопары в объеме смесей располагались таким образом, чтобы измерять температуру в органической фазе, в районе границы раздела органической и водной фаз (ГРФ) и в водной фазе на различном расстоянии от ГРФ.

В большинстве экспериментов разгерметизации реакционного сосуда после прохождения окислительных процессов не происходило, что позволяло получать полное представление о динамике изменения температуры компонентов смесей и давления в реакционном сосуде в ходе эксперимента.

### Результаты и обсуждение

Как и в однофазных системах ТБФ–экстрагированная  $\text{HNO}_3$ , в двухфазных системах при нагревании выше определенных температур возникают экзотермические процессы. Измерение температуры в различных точках двухфазных систем ТБФ– $\text{HNO}_3$  показало, что экзотермическая реак-



**Рис. 1.** Изменение температуры в различных слоях двухфазной смеси ТБФ с 12 моль/л  $\text{HNO}_3$  при нагревании в закрытом сосуде. 1 – органическая фаза, в 3 мм от границы раздела органической и водной фаз (ГРФ); 2 – водная фаза, в 5 мм от ГРФ; 3 – водная фаза, в 22 мм от ГРФ; 4 – водная фаза, в 32 мм от ГРФ; 5 – 100%-ный ТБФ, репер.

ция помимо органической фазы начинается в зоне ГРФ, как это видно на рис. 1. По мере развития реакции начинается прогрев стенки реакционного сосуда, прилегающей к зоне реакции, и слоев водной фазы. При этом в водной фазе наблюдается существенный градиент температуры в слоях, расположенных на различном расстоянии от ГРФ. Резкий скачок температуры во всем объеме водной фазы, сопровождающийся столь же резким скачком давления, связан, вероятнее всего, с быстрым перемешиванием фаз и увеличением поверхности контакта горючего с окислителем.

В таблице приведены основные характеристики процессов в смесях ТБФ и  $\text{HNO}_3$  концентрации 1.5–7.0 моль/л; для смесей с 10 и 14 моль/л  $\text{HNO}_3$  вследствие разрыва предохранительных мембран автоклава удалось зафиксировать только температуру начала экзотермических процессов.

Видно, что интенсивность экзотермических процессов (величина саморазогрева, средняя скорость роста температуры, удельный объем выделяющейся парогазовой смеси) возрастает с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной (соответственно и в органической) фазе. При этом если при концентрации  $\text{HNO}_3$  1.5 моль/л процесс можно охарактеризовать как сильно «вырожденный» тепловой взрыв, то при концентрации 3.0 моль/л это уже «нормальный» тепловой взрыв. С увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  также несколько снижаются «стартовые» температуры теплового взрыва.

Результаты экспериментов с двухфазными системами показали, что окислитель, находящийся в водной фазе, приносит свой вклад в окисление органической фазы, причем в основном на завершающем этапе процесса окисления. Это выражается в существенно больших (в 3–4 раза) количествах парогазообразных продуктов реакции и, судя по величине нагревания смесей и стенок реакционного сосуда, в большем тепловыделении. Кроме того, результаты анализа органической фазы после опытов в случае однофазных смесей свидетельствуют о наличии в ней около 1 моль/л

непрореагировавшего ТБФ и от 0.5 до 1 моль/л непрореагировавшей  $\text{HNO}_3$ , в то время как в случае двухфазных систем в органической фазе остаются лишь следовые количества ТБФ.

Следует отметить, что температуры, при которых в двухфазных смесях возникают экзотермические процессы, достаточно стабильны, но дальнейшее развитие экзотермических процессов и конечный эффект, особенно для смесей с невысокой концентрацией  $\text{HNO}_3$  в отличие от однофазных смесей, могут существенно различаться. Различия имеют место не только в скорости процессов и эффекте, но и во внешнем виде органической фазы после завершения процесса. При высокоскоростном процессе она представляет собой черную вязкую жидкость с пастообразными вкраплениями, при низкоскоростном режиме – прозрачную окрашенную в светло-коричневый цвет жидкость.

Экзотермические процессы в двухфазных системах по сути дела являются результатом совокупности ряда последовательных и параллельных химических реакций в органической фазе и районе ГРФ, на которые оказывают существенное влияние процессы теплопередачи в окружающую среду и массопередачи окислителя ( $\text{NO}_2$ ) из водной и парогазовой фаз в органическую фазу, а также и другие факторы (например, испарение, перемешивание фаз, газовыделение в органической и водной фазах). Если тепловыделение в органической фазе за счет окислительных процессов достаточно для прогрессивного подъема температуры органической фазы, несмотря на теплотери в стенки сосуда и водную фазу, окислительный процесс пойдет с ускорением, пока не завершится скачкообразным повышением температуры во всем объеме смеси и давления в сосуде. В противном случае окислительные процессы приобретают вялотекущий характер, скорость саморазогрева небольшая, максимальная температура саморазогрева невысока и окисление органического компонента смесей проходит не полностью, о чем свидетельствует количество выделяющихся газообразных продуктов. Видимо, соотношение между теплоприходом и теплоотводом при возникновении экзотермических процессов в двухфазных системах при невысоких концентрациях  $\text{HNO}_3$  весьма чувствительно к различным факторам, и незначительные изменения условий могут существенно изменить скорости окислительных экзотермических процессов и степень превращения экстрагента.

Развитие экзотермических процессов в двухфазных смесях, содержащих в органической фазе предельный углеводород (*n*-додекан), показано на рис. 2. Экзотермические процессы в смесях с

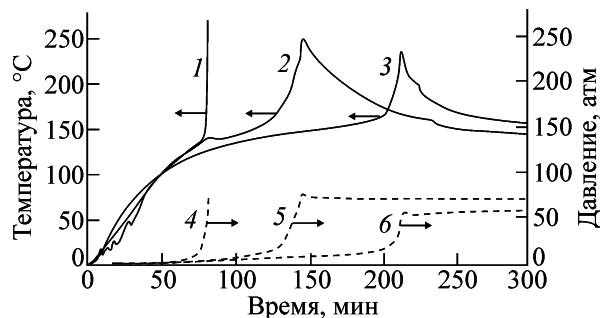


Рис. 2. Изменение температуры (1–3) и давления в реакционном сосуде (2–4) при нагревании смесей 7.8 моль/л  $\text{HNO}_3$  со 100%-ным ТБФ (1, 4), 30%-ным раствором ТБФ в додекане (2, 5) и 100%-ным додеканом (3, 6). Температура термостата  $170^\circ\text{C}$ , отношение объемов органической и водной фаз 1 : 3; то же для рис. 3.

ТБФ, додеканом и 30%-ным раствором ТБФ в додекане начинаются при близких температурах. С увеличением содержания ТБФ в органической фазе возрастают температуры, достигаемые в процессах, и количества образующихся газов и уменьшается время от начала нагревания до момента возникновения экзотермического процесса. Поскольку экзотермические процессы окисления проходят в органической фазе, естественно, они раньше начинаются в органической фазе, содержащей экстрагированную  $\text{HNO}_3$ . Как показано в работах [5, 6], взаимодействие предельных углеводородов с  $\text{HNO}_3$  сопровождается образованием значительного количества нитросоединений; при этом реакция нитрования слабоэкзотермична и не сопровождается газовыделением. Вероятно, в данных условиях проведения экспериментов нитросоединения не разлагаются, что и приводит к уменьшению общего экзотермического эффекта (максимальной температуры саморазогрева) для смесей с додеканом и снижению количества образующихся газообразных продуктов взаимодействия.

Влияние облучения органической фазы на термическую стойкость двухфазных экстракционных систем иллюстрируются рис. 3. Очевидно, что в облученных смесях температура начала экзотермических процессов ниже и их интенсивность выше. В облученной смеси, некоторым образом имитирующей смесь, разложение которой привело к аварийному случаю на Сибирском химкомбинате в 1993 г., начало экзотермических процессов отмечено уже при температурах  $85\text{--}95^\circ\text{C}$ . Если при температуре термостата  $90^\circ\text{C}$  возникший экзотермический процесс имел вялотекущий характер и заканчивался небольшим повышением температуры смеси и давления, то при температуре термостата  $110^\circ\text{C}$  экзотермический процесс за 20–30 мин переходил в режим теплового взрыва с разрушением предохранительной мембраны.

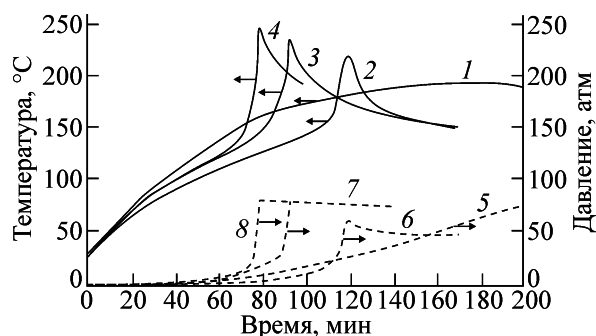


Рис. 3. Изменение температуры (1-4) и давления в реакционном сосуде (5-8) при нагревании смесей 30%-ного ТБФ в додекане с 7.0 моль/л  $\text{HNO}_3$ , необлученной (1, 5), облученной дозами 1.0 (2, 6), 1.5 (4, 8) и 2.4 МГр (3, 7).

Результаты проведенных исследований в общем виде согласуются с результатами, изложенными в работах [1-3]. Процессы взаимодействия компонентов смесей, сопровождающиеся тепловыделением, происходят в органической фазе и носят самоускоряющийся характер. Количество выделяющегося тепла и скорость его выделения определяются концентрацией  $\text{HNO}_3$  в водной фазе, от которой зависит содержание окисляющего агента (диоксида азота) в органической фазе. Вместе с тем в проведенных экспериментах для необлученных смесей не зафиксированы экзотермические эффекты при температурах ниже 120-130°C, в то время как по данным работ [1-3] тепловыделение имело место даже при температурах 55-60°C.

Таким образом, в закрытых сосудах к экзотермическим процессам окисления способны двухфазные экстракционные системы с концентрацией  $\text{HNO}_3$  в водной фазе от 1.5 моль/л и выше. Интенсивность этих процессов возрастает с концентрацией  $\text{HNO}_3$  и варьируется от вялотекущих процессов с небольшим теплогазовыделением до тепловых взрывов со скачками температуры на десятки градусов и выделением парогазовых смесей до 700-1200 л на литр органической фазы.

В большинстве случаев экзотермические процессы начинаются при достижении температуры в органической фазе 120-150°C, но для облученных

смесей с высокой концентрацией  $\text{HNO}_3$  эти температуры снижаются до 85-95°C. Не исключено, что для реальных экстракционных систем, подвергающихся комбинированному воздействию окислителей, температуры и облучения, начало потенциально опасных экзотермических окислительных процессов может иметь место при температурах, сопоставимых не только с температурами упаривания азотнокислых растворов, но и с максимальными температурами проведения технологических операций экстракционного передела. При этом нагревание экстракционных систем до этих температур может быть достигнуто как за счет внешнего источника нагревания, так и за счет внутреннего — тепла радиоактивного распада радионуклидов.

Все экзотермические процессы окисления, в том числе и вялотекущие, в закрытых аппаратах представляют опасность в отношении создания избыточного давления вплоть до разрыва, особенно при больших объемах смесей и малых величинах свободного объема аппаратов. Если вялотекущие окислительные процессы при их обнаружении можно прекратить простой разгерметизацией аппаратов с помощью предохранительных устройств, то при возникновении высокоскоростных процессов (тепловых взрывов) это мероприятие может оказаться неэффективным. Кроме того, при разгерметизации аппарата за счет теплового взрыва не исключена возможность вторичного взрыва смесей паров и/или аэрозолей органических веществ с воздухом.

### Список литературы

- [1] Рубцов Ю. И., Казаков А. И., Рубцова Е. Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. N 8. С. 1986.
- [2] Рубцов Ю. И., Казаков А. И., Рубцова Е. Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. N 1. С. 35.
- [3] Казаков А. И., Рубцов Ю. И., Кирпичев Е. П., Манелис Г. Б. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. N 6. С. 1116.
- [4] Назин Е. Р., Зачиняев Г. М., Егоров Г. Ф. // Радиохимия. 2000. Т. 42, N 3. С. 244.
- [5] Светлов Б. С., Лурье Б. А., Корнилова Г. Е. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, N 5. С. 1146.
- [6] Егоров Г. Ф., Белова Е. Б., Назин Е. Р. // Радиохимия. 2000. Т. 42, N 3. С. 238.