

# ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ АЦЕТОГИДРОКСАМОВУЮ КИСЛОТУ

© 2023 г. Е. В. Белова\*, Е. Р. Назин, В. В. Калистратова, А. С. Объедков

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4  
\*e-mail: b1174@bk.ru*

Поступила в редакцию 26.05.2022, после доработки 29.11.2022, принята к публикации 30.11.2022

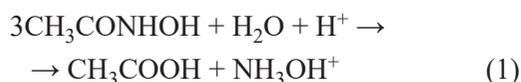
Исследована термическая стабильность растворов 5–12 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащих 5–50 г/л ацетогидроксамовой кислоты, при атмосферном давлении и давлении выше атмосферного. Установлено, что в растворах при температурах ниже температуры кипения протекают слабые экзотермические процессы окисления, сопровождающиеся газовыделением. На основе полученных характеристик экзотермических процессов анализируется вопрос взрывобезопасности при упаривании азотнокислых растворов, содержащих ацетогидроксамовую кислоту.

**Ключевые слова:** ацетогидроксамовая кислота, азотная кислота, термическая стабильность, параметры экзотермических процессов, взрывобезопасность.

**DOI:** 10.31857/S0033831123010112, **EDN:** OHRIKM

## ВВЕДЕНИЕ

Ацетогидроксамовая кислота (АГК) используется в технологических операциях при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) АЭС для восстановления и комплексообразования плутония и непутия и уменьшения их перехода в органическую фазу [1–7]. АГК гидролизует в азотнокислом растворе до уксусной кислоты и гидроксиламина со скоростью, зависящей от концентрации кислоты [8, 9].



Азотнокислые растворы АГК, как и все смеси органических соединений с азотной кислотой, в определенных условиях способны к интенсивному экзотермическому разложению (тепловому взрыву) и могут быть взрывоопасными. На предприятиях по переработке ОЯТ азотнокислые растворы восстановителей упаривают в больших объемах. Скорость разложения АГК при температурах упаривания (90–110°C) зависит от её содержания и concentra-

ции азотной кислоты. Разложение раствора с выделением газов может происходить в срок от 1–2 мин до десятков минут [8, 9]. В первом случае возникает избыточное давление, действующее на стенки сосуда, во втором случае выделяющиеся газы будут удаляться из зоны реакции, не создавая избыточного давления. Для оценки взрывобезопасности необходима информация о термохимической стабильности смесей восстановителей с окислителями [10] в широком интервале концентраций, в том числе скорость газовой выделенности  $W$ , удельный объем выделившихся газов  $V_{\text{уд}}$ , стартовая (критическая) температура теплового взрыва ( $T_{\text{кр}}$ ) и/или температура начала экзотермической реакции  $T_{\text{экз}}$ .

В совокупности данные характеристики позволят установить безопасные параметры проведения технологических операций. Показатели термической устойчивости ( $W$ ,  $T_{\text{кр}}$ ,  $T_{\text{экз}}$ ) определяются только экспериментально в регламентных условиях и при отклонении от них. Цель работы – получение информации об условиях возникновения и характеристиках потенциально взрывоопасных экзотерми-

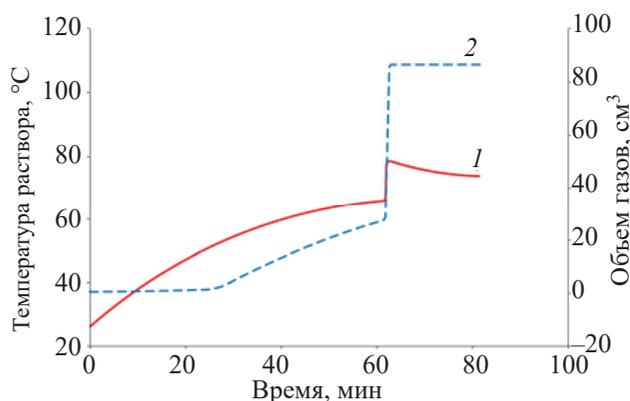


Рис. 1. Динамика изменения температуры раствора (1) и объема выделяющихся газов (2) при нагревании раствора.

ческих процессов в азотнокислых растворах, содержащих АГК.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оценку термической стабильности растворов при атмосферном давлении проводили волюмометрическим способом в пробирках объемом 20 см<sup>3</sup>, нагреваемых в воздушном термостате по методике [11]. Температуру растворов измеряли хромель-копелевой термопарой в защитной оболочке. Количество выделяющихся газов оценивали по массе вытесненной воды с помощью автоматических весов, при этом в реакционном сосуде не создавалось избыточного давления. Нагрев проводили при температурах 60–110°C в воздушном термостате, оборудованном теплоизолированными нагревателями – донным, боковыми и встроенным в крышку, которые подключены к цифровому блоку управления термостатом. Время термолиты в экспериментах – 5 ч. Объем образцов раствора стехиометрического состава 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO<sub>3</sub> составил 10 см<sup>3</sup>. Определяли температуру, при которой возникают экзотермические процессы, скорость газовой выделения и объем выделяющихся газов.

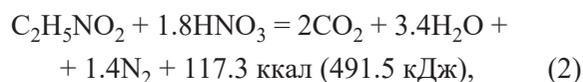
Эксперименты при повышенном давлении проводили в автоклаве объемом 300 см<sup>3</sup>, нагреваемом в воздушном термостате, с измерением температуры растворов и давления в автоклаве. Схема автоклава и описание методики даны в работе [11]. Исследовали растворы азотной кислоты с концентрацией от 5 до 12 моль/л, содержащие от 5 до 40 г/л АГК, объем образцов составлял 30 см<sup>3</sup>. Во

всех растворах имел место избыток HNO<sub>3</sub> по сравнению со стехиометрией. Опыты проводили при заданной температуре термостата 150°C. Время термолиты в экспериментах – 5 ч. Погрешность определения давления 5%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Термическая стабильность при атмосферном давлении.** Эксперименты показали, что при определенной (критической) температуре ( $T_{кр}$ ) начинается экзотермическая реакция, сопровождающаяся скачком температуры раствора и газовой выделением. Характер процессов при температуре термостата 70°C представлен на рис. 1. В интервале 50–60°C одновременно с ростом температуры происходит равномерное газовой выделение. По достижении 65°C в течение примерно 10 с температура раствора возрастает и резко увеличивается объем газообразных продуктов экзотермической реакции. После завершения экзотермической реакции выделение газов прекращается. Результаты экспериментов сведены в табл. 1.

Важно отметить, что экзотермическая реакция между компонентами раствора при атмосферном давлении возникает при температуре ниже температуры кипения раствора. Реакция возникает внезапно, протекает быстро, но величина саморазогрева  $\Delta T$  и увеличение объема выделившихся газов невелики, что свидетельствует о невысокой интенсивности экзотермических реакций. Если предположить, что все выделяющееся в реакции тепло (или его большая часть) идет на нагрев раствора на величину  $\Delta T$  по формуле  $Q = mc\Delta T$ , то можно оценить тепловой эффект экзотермических реакций в растворе. Для исследуемого раствора 50 г/л АГК в 12 моль/л HNO<sub>3</sub> (удельная теплоемкость  $C_p = 0.7$  кал/(г·град)) в количестве 10 см<sup>3</sup> (12 г) максимальные расчетные величины  $Q$  и  $V$  составляют соответственно 3276 Дж и 0.507 л газов [12]. Максимальное выделение тепла и газов при окислении АГК азотной кислотой происходит при стехиометрическом соотношении компонентов:



на 1 г АГК выделяется 1.564 ккал тепла (6.55 кДж) и 1.015 л неконденсируемых газов.

**Таблица 1.** Характеристики экзотермического процесса при различных температурах внешнего нагрева азотнокислого раствора АГК

Температура термостата, °С	$T_{кр}$ , °С	Величина саморазогрева ( $\Delta T$ ), °С	Индукционный период, мин	Продолжительность экзотермического процесса ( $t$ ), мин	$V$ , л
60	58	10	75	2.45	0.079
65	65	14	31	1	0.092
70	65	13	61	< 1	0.057
90	78	11	35	< 1	0.075
95	76	14	35	< 1	0.108
110	78	10	25	< 1	0.080

**Таблица 2.** Значения тепловых эффектов реакции в зависимости от температуры термостата

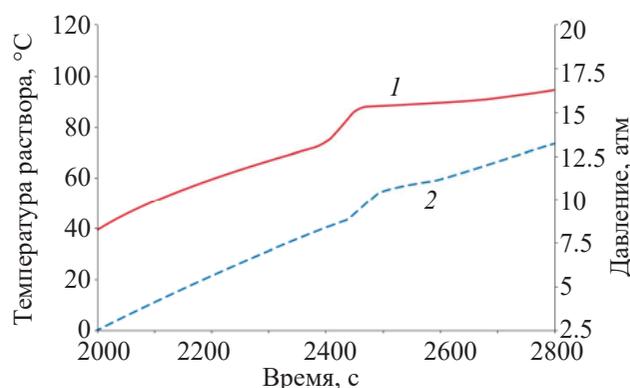
Температура термостата, °С	$Q_{экс}$ , Дж	$Q_{уд.экс}$ , Дж/г	$Q_{экс}/Q_{макс}$ , %	$V_{экс}$ , л	$V_{экс}/V_{макс}$ , %
60	452	32.3	13.8	0.079	15.6
65	574	41.0	17.5	0.092	18.1
70	532	38.0	16.2	0.057	11.2
90	452	32.3	13.8	0.075	14.8
95	574	41.0	17.5	0.108	21.3
110	410	29.3	12.5	0.080	15.8

В табл. 2 приведены результаты этих экспериментов, где  $Q_{экс}$  – величина тепловыделения, рассчитанная по экспериментальным данным;  $Q_{уд.экс}$  – удельное тепловыделение в расчете на грамм раствора;  $Q_{макс}$  – величина тепловыделения, рассчитанная для раствора стехиометрического состава;  $V_{экс}$  – объем газообразных продуктов, выделившихся при эксперименте;  $V_{макс}$  – рассчитанный объем газообразных продуктов для раствора стехиометрического состава.

Как видно из экспериментальных данных, для нагрева раствора на величину  $\Delta T$  требуется от 410 до 574 Дж тепловой энергии, что составляет 12.5–17.5% от максимальной расчетной величины. Неконденсируемых газообразных продуктов реакции выделяется от 11 до 21% от расчетной величины.

**Термическая стабильность растворов при давлении выше атмосферного.** В закрытом сосуде также наблюдали экзотермическую реакцию при температурах ниже 100°C, а именно при 73–80°C. Характер взаимодействия компонентов растворов при нагреве в закрытом сосуде представлен на рис. 2.

Для всех составов смесей экзотермические процессы происходят в температурном интервале от 75 до 81°C ( $T_{кр}$ ), что ниже температуры интенсивного разложения азотной кислоты. Интенсивность экзотермических реакций снижается с уменьшением концентрации  $HNO_3$  или содержания АГК в растворе. Эксперименты показали, что растворы с 5 и 8 моль/л  $HNO_3$  при концентрации АГК менее 10 г/л не могут представлять опасность в отношении интенсивного газовыделения (рис. 3).

**Рис. 2.** Динамика изменения температуры раствора (1) и давления в сосуде (2) при нагреве 8 моль/л  $HNO_3$ , содержащей 40 г/л АГК.

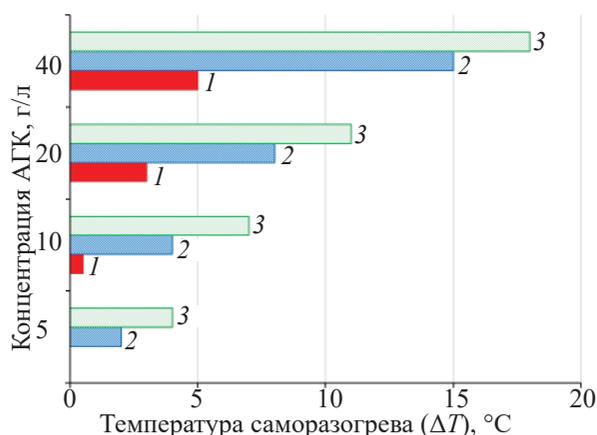


Рис. 3. Зависимость величины саморазогрева смеси ( $\Delta T$ ) от концентраций компонентов в условиях закрытого аппарата.

Для малоинтенсивных реакций время от начала экзотермических реакций и до их завершения не превышает 3 мин, а в растворах с 8–12 моль/л  $\text{HNO}_3$  составляет несколько десятков секунд. Максимальное повышение давления в автоклаве за счет экзотермической реакции составило 2 атм и получено для раствора 12 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащего 40 г/л АГК, что свидетельствует о небольшом количестве газообразных продуктов. Максимальная скорость газовыделения для этого раствора составила 54.5 л/(мин·л). По характеру и параметрам экзотермическая реакция в закрытом сосуде аналогична реакции в открытом сосуде, но протекает интенсивнее.

В табл. 3 приведены расчетные и экспериментальные данные по тепловыделению при протекании экзотермических реакций в закрытом сосуде.

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения тепловых эффектов экзотермической реакции для разных концентраций  $\text{HNO}_3$  и АГК

Концентрация $\text{HNO}_3$ , моль/л	Содержание АГК, г/л	$Q_{\text{экс}}$ , Дж	$Q_{\text{уд.экс}}$ , Дж/г	$Q_{\text{расч}}$ , Дж	$Q_{\text{уд.расч}}$ , Дж/г	$Q_{\text{экс}}/Q_{\text{расч}}$ , %
12	40	2203	53.8	7864	188	28
	20	1327	32.2	3934	95.6	33.7
8	40	1827	47.1	7864	202	23.2
	20	959	25.1	3934	103	24.4
	10	476	12.5	2061	54	23.1
	5	237	6.3	1030	27	23.0
5	20	1030	29	3932	110	26.2

В закрытом сосуде тепловыделение за счет экзотермических реакций составляет в среднем 26% от максимального; это больше, чем при атмосферном давлении. Этот факт объясняется более высоким содержанием в растворах основного окислителя – диоксида азота, так как в открытом сосуде потери оксидов азота при нагреве азотнокислых растворов весьма значительны.

Расчетные и экспериментальные величины саморазогрева ( $\Delta T$ ) и теплового эффекта ( $Q$ ) снижаются с уменьшением концентрации  $\text{HNO}_3$  и АГК до весьма низких значений. Таким образом, при разогреве на 2–3°C экзотермическая реакция практически не представляет опасности создания в аппаратах больших избыточных давлений.

Величины тепловыделения в растворах, имитирующие начальные стадии упаривания, экспериментально определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-500, изготовитель СамГТУ) [13]. Аликвоту растворов (табл. 4) объемом 10 мкл нагревали в стальном герметичном тигле со скоростью 5 К/мин в температурном интервале 50–250°C. Во всех исследованных растворах имели место экзотермические реакции, величины тепловыделения в растворах и температуры начала экзотермических реакций представлены в табл. 4 и на рис. 4.

Как видно из результатов экспериментов, даже при невысоких концентрациях азотной кислоты 1.6 и 3.2 моль/л имеет место экзотермическая реакция с заметным тепловыделением, сопоставимым с величинами, представленными в табл. 2. При этом температура начала экзотермической реакции ( $T_{\text{кр}}$ ) раствора с 3.2 моль/л  $\text{HNO}_3$  ниже температуры его кипения.

Эксперименты позволили установить, что экзотермические процессы в растворах возникают при нагревании их до температур ниже температур кипения растворов. Это значит, что они возможны в открытых аппаратах. В экспериментах при атмосферном давлении использовали растворы стехиометрического состава [реакция (2)]. По расчету, максимальное выделение тепла при окислении 0.5 г АГК, содержащегося в 10 мл раствора, должно составлять 3276 Дж с выделением 0.507 л газов. По экспериментальным данным, количество тепла, идущего на нагрев раствора на величину  $\Delta T$ , составляет 12.5–17.5% (открытый сосуд) и 23–34% (закрытый сосуд) от расчетной величины. Неконденсируемых газообразных продуктов реакции выделяется от 11 до 21% расчетной величины (открытый сосуд). Таким образом, тепло- и газовыделение за счет экзотермической реакции окисления в растворах значительно ниже рассчитанных для стехиометрического состава.

Причиной этого могут быть различные факторы: в растворах не реализуется полное окисление АГК, или реакция начинается при концентрации  $\text{NO}_2$  с дефицитом окислителя, или при повышенной температуре идет гидролиз АГК с образованием уксусной кислоты, которая экзотермически не реагирует с  $\text{HNO}_3$  при температуре до 100°C. Механизм взаимодействия АГК с растворами азотной кислоты не является предметом изучения в данной работе, он требует специального исследования с анализом газовой и конденсированной фаз.

Полученные в экспериментах и расчетах данные свидетельствуют о том, что экзотермические процессы окисления в растворах возможны с невысокими тепловыми эффектами и при слабом газовыделении. В работах [14, 15] дана информация о веществах и материалах, относящихся к классу саморазлагающихся и представляющих потенциальную опасность в отношении возможного развития теплового взрыва. Величина этого критерия 300 Дж/г для вещества (смеси), т.е. для смесей  $\text{HNO}_3$  с ор-

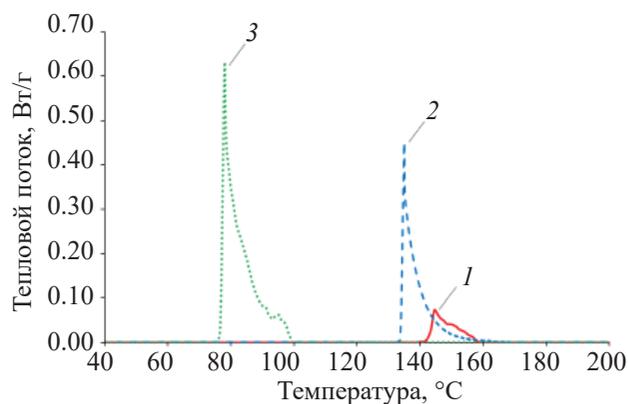


Рис. 4. Зависимость теплового потока от температуры для растворов АГК при скорости нагрева 5 К/мин. Концентрация  $\text{HNO}_3$ , моль/л: 1 – 0.8, 2 – 1.6, 3 – 3.2.

ганическими веществами величина саморазогрева за счет экзотермической реакции составит около 100°C. Как видно из табл. 2 и 3, расчетные величины максимальных тепловых эффектов и саморазогрева существенно ниже этого критерия, поэтому экзотермические процессы в исследованных азотнокислых растворах АГК не следует считать тепловыми взрывами. Однако значительные количества газообразных продуктов и высокие скорости их выделения на стадии упаривания азотнокислых растворов не исключают возникновение в аппаратах избыточного давления в случае возникновения в них экзотермических процессов. Величины избыточного давления зависят от концентрации компонентов растворов, объема растворов, величин свободного объема аппаратов и должны оцениваться для каждого конкретного случая.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что растворы АГК в азотной кислоте обладают невысокой термической стабильностью, их разложение с тепло- и газовыделением начинается уже при 60–80°C. Смеси АГК с  $\text{HNO}_3$  представляют потенциально мощную взрывчатую композицию, однако наличие значительных

Таблица 4. Характеристики экзотермического процесса для растворов

Раствор	Удельное тепловыделение $Q_{\text{уд.экс}}$ , Дж/г	$T_{\text{кр}}$ , °C
3 г/л АГК в 0.8 моль/л $\text{HNO}_3$	$8 \pm 2\%$	142
6 г/л АГК в 1.6 моль/л $\text{HNO}_3$	$42 \pm 2\%$	133
12 г/л АГК в 3.2 моль/л $\text{HNO}_3$	$68 \pm 2\%$	76

количеств воды снижает интенсивность вероятных опасных экзотермических процессов.

На основании полученных нами данных можно заключить, что ниже 50–55°C азотнокислые растворы, содержащие АГК, не представляют опасности в отношении интенсивных экзотермических процессов с газовой выделением.

Применительно к условиям упаривания азотнокислых растворов в реальных выпарных аппаратах с выносной греющей камерой результаты работы можно интерпретировать следующим образом. После заполнения аппарата раствором с низкими концентрациями АГК и HNO<sub>3</sub> и при последующем нагреве возникает циркуляционный поток раствора, в котором возрастает концентрация HNO<sub>3</sub> и диоксида азота. После достижения температуры 70–80°C АГК полностью или частично реагирует с окислителем. При 100–110°C вероятнее всего прореагирует основная часть АГК, причем эффект от этого процесса будет незначительным на фоне интенсивного парового потока. При добавлении в выпарной аппарат свежего азотнокислого раствора с АГК последняя быстро разлагается. Таким образом, накопление АГК в конечной фазе упаривания исключено, и операцию упаривания азотнокислых растворов с исходными количествами АГК можно считать взрывобезопасной.

#### 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.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chung D.Y., Lee E.H.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2005. Vol. 26, N 11. P. 1692.
2. *Chung D.Y., Lee E.H.* // J. Ind. Eng. Chem. 2006. Vol. 12, N 6. P. 962.
3. *Tkac P., Paulenova A., Vandegrift G.F., Krebs J.F.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 280, N 2. P. 339.
4. *Tkac P., Paulenova A.* // Sep. Sci. Technol. 2008. Vol. 43, N 9–10. P. 2670.
5. *Taylor R.J., Sinkov S.I., Choppin G.R.* // Proc. ISEC 2008 Int. Solvent Extraction Conf. Tucson, USA, 2008.
6. *Li Z., Zhao H., Chen M., Li Q., Zhang L.* // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 182. P. 1.
7. *Wang J.H., Li C., Li Q., Wu M.H., Zheng W.F., He H.* // Nucl. Sci. Technol. 2018. Vol. 29, N 2. P. 27.
8. *Karraker D.G.* Radiation Chemistry of Acetohydroxamic Acid in the UREX Process. Savannah River Site, USA, WSRC-TR-2002-00283, 2002.
9. *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.
10. РБ-060-10. Положение об оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств. М.: Ростехнадзор, 2010.
11. *Nazin E.R., Zachinyaev G.M., Rodin A.V., Belova E.V., Thorzhnitsky G.P., Myasoedov B.F.* // Nucl. Technol. 2016. Vol. 194, N 3. P. 369.
12. *Каранетьянц М.Х., Каранетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 472 с.
13. *Obedkov A.S., Kalistratova V.V., Skvortsov I.V., Belova E.V.* // Nucl. Eng. Technol. 2022. Vol. 54, N 9. P. 3580–3585.
14. Recommendation on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. New York: UN, 2015. 19th ed. Vol. 1.
15. Guidance on the Application of the CLP Criteria. Guidance to Regulation (EC) no. 1272/2008 on Classification, Labeling and Packaging (CLP) of Substances and Mixtures. Helsinki, Finland: European Chemicals Agency, 2017. Version 5.0.2017.