

УДК 541.11:542.61:544.54

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ КАРБОГИДРАЗИДА

© 2024 г. В. В. Калистратова, А. С. Обьедков, 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

Получена 22.11.2023, после доработки 20.12.2023, принята к публикации 26.12.2023

Проведен термический анализ необлученных и облученных до доз 100, 250 и 500 кГр растворов карбогидразида в 3 и 7 моль/л HNO_3 . Определены стартовая температура, продолжительность и скорость протекания экзотермической реакции, рассчитаны удельный тепловой эффект реакции и величина саморазогрева раствора. Облучение раствора повышает температуру начала экзотермической реакции и снижает ее удельное тепловыделение. При дозе облучения 500 кГр интенсивность экзотермических процессов снижается на 70%, что связано с разложением карбогидразида.

Ключевые слова: переработка ОЯТ, карбогидразид, азотная кислота, облучение, термолиз, взрывобезопасность

DOI: 10.31857/S0033831124010107

ВВЕДЕНИЕ

Смеси восстановителей с азотнокислыми окислителями широко применяются в технологических операциях переработки ОЯТ [1–4]. Их азотнокислые растворы используют, в частности, для изменения валентности металлов в сорбционных и экстракционных процессах [5–8]. Восстановители могут входить в состав растворов для нейтрализации HNO_3 и аммиачных маточников, растворения пульп и осадков, образующихся при хранении отходов. Также восстановители могут содержаться в жидких высокоактивных отходах, накапливаясь на фильтрах вместе с окислителями. Вместе с тем в водной фазе экстракционных и сорбционных процессов может находиться значительное количество продуктов радиолиза органических компонентов [9–11]. Опасность таких смесей состоит в возможности возникновения экзотермических процессов окисления, протекающих с высокой скоростью и сопровождающихся интенсивным выделением тепла и газов, что способно привести к деформации аппарата или выбросу его содержимого в окружающую среду. В ряде случаев опасность представляет даже процесс смешивания восстановителей с окислителями вследствие интенсивного тепло- и газовыделения. Еще более опасно высушивание азотнокислых растворов, содержащих восстановители, так как при достижении определенной температуры сухие смеси вспыхивают подобно пиротехническим составам или пороху.

Для действующих технологий переработки ОЯТ термическая стабильность растворов азотной кислоты с восстановителями изучена достаточно полно. Экспериментально определены характеристики

потенциально опасных экзотермических процессов для оценки взрывоопасности растворов и разработки рекомендаций по предотвращению возникновения аварийных ситуаций [12].

Разработка и внедрение новых технологий переработки ОЯТ предполагает использование неисследованных восстановителей. Одним из них является карбогидразид (КГ) [13, 14], который при комнатной температуре не реагирует с азотной кислотой вплоть до ее концентрации 8 моль/л. При повышенных температурах получены количественные данные о скорости окисления и выведено кинетическое уравнение реакции [15]. Процесс взаимодействия КГ с азотной кислотой имеет сложный термохимический характер [16] и сопровождается выделением большого количества тепла. Интенсификация экзотермических процессов наблюдается в диапазоне температур 100–140°C, близких к рабочим температурам упаривания азотнокислых растворов (90–100°C). Такие экзотермические реакции могут привести к аварийным ситуациям на предприятиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ) [17–19]. В процессах переработки ОЯТ растворы получают высокие радиационные и химические нагрузки, что приводит к их деградации и ухудшению эксплуатационных свойств, а также изменению характеристик пожаро- и взрывобезопасности [20–24]. Задача работы состояла в изучении влияния облучения на термическую стабильность растворов КГ в азотной кислоте при имитации технологического режима, отличного от штатных параметров эксплуатации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы растворы 12.5 г/л КГ (97%, ACROS) в 3 моль/л HNO_3 (ос.ч.) и 29.2 г/л КГ в 7 моль/л HNO_3 , имитирующие составы технологических растворов на различных стадиях упаривания. Большой избыток в них окислителя предполагает полное окисление КГ до CO_2 и H_2O , а также максимальное выделение газов.

Облучение проводили в стеклянных кюветках ускоренными электронами с энергией 3 МэВ на линейном ускорителе LINS-02–500 (средний ток пучка — 330 мкА, длительность импульса — 4 мкс, частота следования импульсов — 5–250 Гц, мощность дозы — 126.25 Гр/с). Время облучения до набора дозы 500 кГр составило 66 мин, до 250 кГр — 33 мин и до 100 кГр — 13 мин. Во время облучения зафиксировано небольшое повышение температуры образцов, не превышающее 35°C. Для дозиметрии ускоренных электронов использовали пластины из сополимера с феназиновым красителем (СО ПД (Ф)Р-5/50).

Параметры экзотермических реакций в азотно-кислых растворах КГ в условиях линейного нагрева определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 F5 Jupiter (Netzsch). Аликвоту объемом 10 мкл помещали в хром-никелевый герметичный тигель и нагревали со скоростью 2°C/мин в интервале 50–250°C. Образцом сравнения служил пустой тигель. Программными комплексами Proteus/Netzsch и TSS в среде TDrgo определяли температуру начала экзотермической реакции ($T_{\text{ст}}$, °C), температуру максимума теплового потока ($T_{\text{макс}}$, °C), удельный тепловой эффект ($Q_{\text{уд}}$, Дж/г_{р-ра}) и время протекания реакции (τ , мин). Погрешность измерений — не более 3 отн%.

Параметры экзотермических реакций определяли методом адиабатической калориметрии на приборе ММС274 Nexus (Netzsch) с тепловой компенсацией. Исследования проводили в титановом тигле объемом 8.5 мл, в который помещали 3 мл раствора и нагревали от 22 до 150°C в режиме нагрев — выдержка — поиск (Heat — Wait — Search) для идентификации экзотермической реакции. Нагрев осуществляли линейно со скоростью 1 К/мин до достижения скорости экзотермической реакции 0.04 К/мин, при достижении которой режим нагрева переходил в адиабатический (30 мин — термическая стабилизация и 10 мин — автоматический поиск экзотермической реакции). Результаты обрабатывали с помощью программы Proteus (Netzsch) для определения температуры начала экзотермической реакции в адиабатическом режиме ($T_{\text{ст.ад}}$, °C), величины максимального саморазогрева (ΔT , °C) и саморазогрева с учетом коэффициента инерции (ΔT_{phi} , °C), удельного теплового эффекта реакции ($Q_{\text{уд}}$, Дж/г_{р-ра}), изменения давления (ΔP , бар), удельного объема неконденсируемых газовых продуктов ($V_{\text{уд}}$, л/г_{КГ}), продолжительности

реакции (τ , мин). Погрешность определения всех величин не превышала 2–3 отн%.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Термическая стабильность в условиях линейного нагрева

В процессе линейного нагрева необлученных растворов КГ в 3 и 7 моль/л HNO_3 наблюдаются две экзотермические реакции, сопровождающиеся тепловыделением (рис. 1). В растворе 3 моль/л HNO_3 первая реакция начинается при температуре 96°C, она сильно растянута во времени, максимум теплового потока наблюдается при 114°C. Вторая реакция начинается при температуре 125°C, она имеет большую продолжительность и заканчивается при температуре около 190°C. В растворах 7 моль/л HNO_3 наблюдаются две четко выраженные области тепловыделения, разделенные температурным интервалом в 10°C: первая экзотермическая реакция начинается при 93°C, вторая — при 133°C.

Удельное тепловыделение для азотнокислого раствора КГ в 3 моль/л HNO_3 в первой реакции составило 25 Дж/г_{р-ра}, во второй — 76 Дж/г_{р-ра} (в сумме 101 Дж/г_{р-ра}). Для раствора КГ в 7 моль/л HNO_3 суммарное значение тепловыделения составило 135 Дж/г_{р-ра} (54 Дж/г_{р-ра} в первой реакции и 81 Дж/г_{р-ра} во второй). Результаты этих экспериментов представлены в табл. 1.

Для необлученных растворов с увеличением концентрации азотной кислоты снижается температура начала экзотермической реакции, а тепловыделение увеличивается. Стартовые температуры экзотермических реакций в растворах, облученных до 100 и 250 кГр, слегка повышаются (рис. 2). При дозе 500 кГр величина $T_{\text{ст}}$ резко возрастает: для растворов 3 моль/л HNO_3 — до 145°C, а 7 моль/л HNO_3 — до 137°C, что связано с деградацией КГ в процессе радиолитического распада, поскольку образующиеся продукты реакционноспособны при более высоких температурах. Величины удельного тепловыделения в растворах 3 моль/л HNO_3 близки при всех дозах облучения. В растворах 7 моль/л HNO_3 тепловыделение снижается и при 500 кГр составляет 24 Дж/г_{р-ра}, что более чем в 5 раз меньше тепловыделения из необлученного раствора.

Таким образом, облучение азотнокислых растворов КГ влияет на их термическую стабильность. Первый экзотермический эффект совпадает с наблюдаемым в необлученном образце. По завершении этого процесса наблюдается вторая экзотермическая реакция, вероятно, связанная с разложением продуктов нитрования КГ, например нитрата диамино мочевины и моногидрата динитрата диамино мочевины, которые являются взрывчатыми веществами [25].

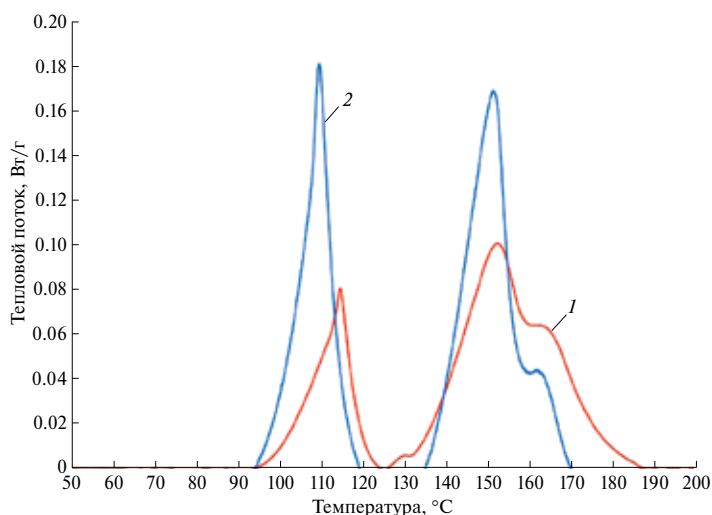


Рис. 1. Изменение теплового потока при нагреве необлученных азотнокислых растворов КГ: 1 — 3 моль/л HNO_3 , 2 — 7 моль/л HNO_3 .

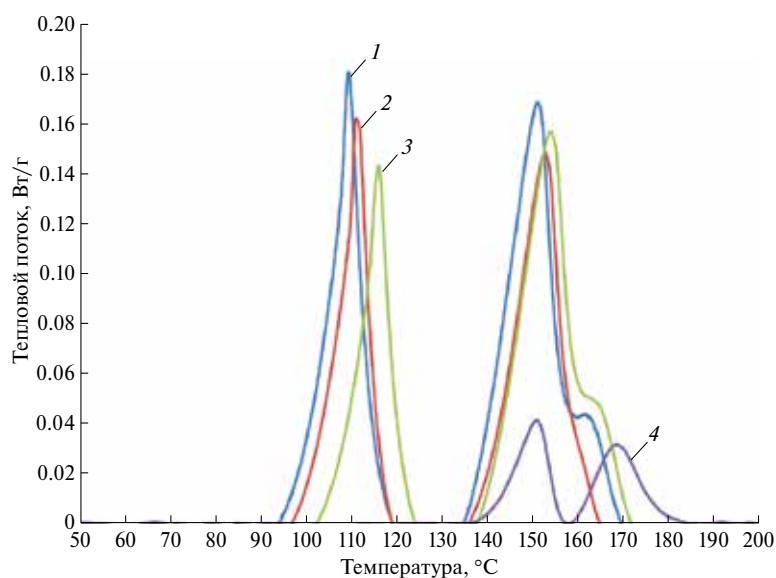


Рис. 2. Изменение теплового потока при нагреве растворов КГ в 7 моль/л HNO_3 , облученных до доз (кГр): 1 — 0, 2 — 100, 3 — 250, 4 — 500.

Таблица 1. Термические параметры азотнокислых растворов КГ в зависимости от концентрации азотной кислоты и дозы облучения

Концентрация HNO_3 , моль/л	Термический параметр	Доза облучения, кГр			
		0	100	250	500
3	$T_{\text{ст}}$, °C	96.1/125.5*	109.6/170.0*	111	144.7
	$T_{\text{макс}}$, °C	114.4/128.9/ 152/165*	136.6/144.2/ 181.4*	128.6/134.1/ 150.6/164.2*	149.9/167.5/ 182.4*
	$Q_{\text{уд}}$, Дж/г _{р-ра}	25/76*	80/16*	101	91
	τ , мин	11.3/28.9*	27.6/13.9*	38.0	28.6
7	$T_{\text{ст}}$, °C	93.4/133.5*	98.4/139.0*	99.1/135.7*	137.2
	$T_{\text{макс}}$, °C	109.3/151.0/ 162.0*	111.1/152.8*	115.7/153.9/ 163.4*	150.7/168.4*
	$Q_{\text{уд}}$, Дж/г _{р-ра}	54/81*	46/62*	30/56*	24
	τ , мин	13.2/19.3*	11.4/16.4*	12.8/18.7*	23.9

*Данные для 2-го и следующих экзотермических эффектов. Точность измерения $T_{\text{ст}}$, $T_{\text{макс}}$, τ равна $\pm 3\%$, для $Q_{\text{уд}}$ она составляет $\pm 2\%$.

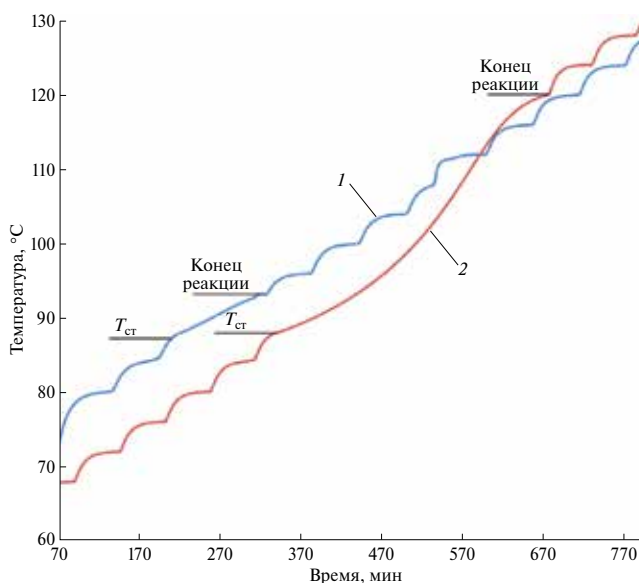


Рис. 3. Изменение температуры необлученных растворов КГ во времени в растворе HNO_3 (моль/л): 1 – 3, 2 – 7.

*Термическая стабильность
в адиабатических условиях*

В отличие от линейного нагрева, в адиабатическом режиме растворы подвергаются более длительному нагреву до начала экзотермической реакции. Вследствие этого увеличение скорости реакции можно зафиксировать на более ранних стадиях. В этом варианте фиксируется более полное тепловыделение в экзотермических процессах, протекающих с различными скоростями. Результаты испытаний термической стойкости в адиабатическом режиме азотнокислых растворов КГ приведены в табл. 2.

Если масса образца меньше массы тигля или близка к ней и часть выделенного в экзотермической реакции тепла расходуется на обогрев тигля и не фиксируется внешней термопарой, возникает тепловая инерция. Для учета потерь тепла используется функция компенсации, заключающаяся в способе нагрева раствора погружным нагревателем с известной мощностью. Программа рассчитывает коэффициент тепловой инерции по формуле $\phi = 1 + (m_v C_{pv}) / (m_s C_{ps})$, где m_v — масса тигля, m_s — масса образца, C_{pv} — удельная теплоемкость материала тигля, C_{ps} — удельная теплоемкость образца.

Таблица 2. Параметры экзотермической реакции термолитиза облученных растворов КГ в 7 моль/л HNO_3 в адиабатическом режиме

Доза, кГр	$T_{\text{ст.ад}}$, °C	ΔT , °C	ΔT_{phi} , °C	ΔP , бар	$Q_{\text{уд}}$, Дж/Гр-ра	$V_{\text{уд}}$, л/ГКГ	τ , мин
0	87	33	48.6	12.9	150.6	0.90	350
100	91	28.3	42.2	10.9	117.5	0.78	275
250	91	16.3	24.5	6.3	75.8	0.45	312
500	95	11.3	17.9	3.7	55.4	0.27	213

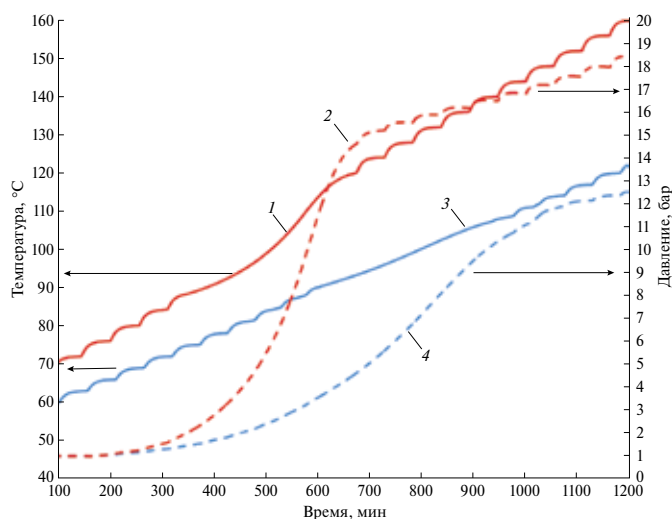


Рис. 4. Изменение температуры (1, 3) и давления (2, 4) во времени для необлученного (1, 2) и облученного до 250 кГр (3, 4) раствора КГ в 7 моль/л HNO_3 .

В этих условиях в исследуемом интервале температур экзотермические реакции протекают в одну стадию. В адиабатическом режиме, вероятно, вследствие близости параметров экзотермические реакции накладываются друг на друга во времени и описываются одним суммарным тепловым эффектом.

Для необлученного раствора КГ в 3 моль/л HNO_3 экзотермическая реакция с выделением тепла зафиксирована при температуре 89°C (рис. 3). Она протекает в течение 90 мин с низкой интенсивностью, сопровождается небольшим ростом давления в 0.25 бар и тепловыделением 24 Дж/Гр-ра .

Растворы КГ в 7 моль/л HNO_3 характеризуются значительно большей интенсивностью экзотермического процесса, притом что стартовая температура реакции (88°C) близка к $T_{\text{ст}}$ раствора в 3 моль/л HNO_3 (рис. 1 доп.). Разница в величине саморазогрева составила 28°C , разница в удельном тепловом эффекте — 126 Дж/Гр-ра , а рост давления за счет реакции отличается почти на 12.7 бар (рис. 1 доп.). Время протекания реакции увеличилось до 350 мин против 110 мин в случае раствора в 3 моль/л HNO_3 . Поэтому более подробно рассмотрим влияние облучения на параметры экзотермических реакций для растворов КГ в 7 моль/л HNO_3 (рис. 2–4 доп.).

В адиабатических условиях параметры экзотермических реакций при дозе облучения 100 кГр снижаются в пределах 15% относительно не облученных растворов. При дозе 250 кГр показатели, характеризующие интенсивность термолитиза, снижаются более чем в 2 раза относительно необлученного раствора (рис. 4), а $T_{ст}$ возрастает с 87 до 91°C. В растворе, облученном до 500 кГр, температура начала экзотермической реакции увеличилась до 95°C (рис. 4 доп.), при этом давление, создаваемое газо-парообразными продуктами, увеличилось на 3.7 бар, что в три раза меньше по сравнению с необлученным образцом, а удельный тепловой эффект составил 55.4 Дж/г_{р-ра}. Такое снижение интенсивности большого значения характеристик термолитиза свидетельствует о значительном разложении КГ в процессе облучения.

В результате заметная экзотермическая реакция в облученных до доз 250 и 500 кГр растворах отсутствует, в необлученном растворе протекает слабая экзотермическая реакция. С увеличением дозы облучения стартовая температура экзотермической реакции слегка повышается, а величина тепловыделения, прирост давления и время протекания экзотермической реакции снижаются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В консервативном варианте все количество тепловой энергии, содержащейся в растворах, выделяется вследствие окисления КГ азотной кислотой. Тогда максимальное количество тепла (и газообразных

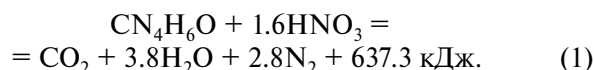
Таблица 3. Сравнение параметров термической стабильности азотнокислых растворов КГ в 7 моль/л HNO_3 , полученных разными методами

Параметр	ДСК	Адиабатическая калориметрия	Расчет	Доля от расчета
$T_{ст}$, °С	93	87	—	—
$Q_{уд}$, Дж/г _{р-ра}	135	150.6	169.5	0.80/0.89
ΔT , °С	—	48.6	57.8	0.84
ΔP , бар	—	12.9	13.5	0.95
$V_{уд}$, л/г _{КГ}	—	0.90	0.95	0.95

Таблица 4. Параметры уравнения Аррениуса реакции термолитиза раствора КГ в 7 моль/л HNO_3 в зависимости от дозы облучения

Доза облучения, кГр	Параметр		
	A , (1/с)	E_a , кДж/моль	n
0	14.8	134	1
100	14.8	133	1
250	18.3	158	1
500	88.0	670	1

продуктов) образуется при стехиометрическом соотношении компонентов по уравнению:



При этом на 1 г КГ выделяется 0.945 л неконденсируемых газов и 7.081 кДж/г_{р-ра} тепла.

При разбавлении раствора водой удельное количество газов не изменяется, а удельное тепловыделение раствора снижается. С уменьшением концентрации HNO_3 интенсивность экзотермических процессов снижается, а $T_{ст}$ повышается, что подтверждается проведенным экспериментом.

Облучение до дозы 250 кГр немного повышает $T_{ст}$, снижает тепловыделение и газовыделение. Исходя из этого, можно предположить, что с ростом поглощенной дозы происходит взаимодействие КГ и продуктов его радиолитиза с окислителем, а при дозе 500 кГр можно считать, что КГ практически полностью разложился.

При сравнении экспериментальных параметров экзотермической реакции раствора КГ в 7 моль/л HNO_3 с расчетными величинами (табл. 3) можно сделать вывод, что в реакции (1) расходуется 85–90% исходного количества КГ.

На основании проведенной работы можно констатировать, что интенсивность экзотермической реакции окисления КГ невелика. Облучение повышает $T_{ст}$ и снижает тепло- и газовыделение. Можно предположить, что в процессе облучения происходит разложение КГ на продукты, не реагирующие с азотной кислотой экзотермически и с газовыделением. Это согласуется с рассчитанными кинетическими параметрами реакции разложения КГ в облученных растворах. Скорость реакции описывается уравнением Аррениуса 1-го порядка (2), кинетические параметры представлены в табл. 4.

$$W = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}(1-\alpha)^n, \quad (2)$$

где W — скорость реакции (тепловыделения), 1/с; A — предэкспоненциальный множитель, 1/с; E_a — энергия активации, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль·К); T — температура, К; α — степень превращения; n — порядок реакции.

Облучение до 100 кГр не влияет на кинетические параметры. При достижении дозы 250 кГр скорость реакции снижается и увеличивается энергия активации. При 500 кГр реакционноспособного вещества остается в растворе так мало, что энергия активации возрастает в 5 раз и в 4 раза снижается скорость реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что экзотермические реакции в азотнокислых растворах КГ начинаются при концентрации азотной кислоты 3 моль/л и с увеличением концентрации кислоты их интенсивность возрастает. Стартовые температуры экзотермических реакций с участием КГ не превышают 90–96°C, что соответствует температурам упаривания растворов. Это означает, что основная часть КГ прореагировала до достижения этой температуры без значительного увеличения тепловыделения. Поэтому увеличение концентрации КГ и возникновение теплового взрыва в данной системе маловероятны. При облучении содержание КГ в растворе уменьшается, что приводит к снижению интенсивности экзотермических процессов, и при дозе 500 кГр падение основных характеристик достигает 70%. Независимо от дозы облучения экзотермический процесс в адиабатическом режиме описывается уравнением Аррениуса 1-го порядка.

Таким образом, операции упаривания азотнокислых растворов, содержащих макроколичества КГ, не могут привести к появлению избыточного давления и не представляют опасности для технологического процесса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводили на оборудовании Центра коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН и на уникальной научной установке «Комплекс радиационно-химических исследований» ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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 <https://doi.org/10.31857/S0033831124010107> для авторизированных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченко В.И., Алексеенко В.Н., Двоеглазов К.Н. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 4. С. 311–320.
2. Колтунов В.С., Баранов С.М. // Радиохимия. 1993. Т. 35. № 6. С. 11.
3. Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Тугарина О.В., Колупаев Д.Н., Зильберман Б.Я., Тананаев И.Г. // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 3. С. 219.
4. Марченко В.И., Двоеглазов К.Н. // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 3. С. 202–210.
5. Рамазанов Л.М. и др. Способ очистки плутония от урана. 2007.
6. Алексеенко В.Н., Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Волк В.И., Алексеенко С.Н., Бондин В.В., Бычков С.И. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 3. С. 227–231.
7. Tkac P., Paulenova A. // Sep. Sci. Technol. 2008. Vol. 43. № 9–10. P. 2670–2683.
8. Tkac P., Precek M., Paulenova A. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. N 24. P. 11935–11944.
9. Скачек М.А. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. М.: МЭИ, 2007. С. 448.
10. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомэнергоиздат, 2006. С. 7.
11. Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Волк В.И. // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 4. С. 289–302.
12. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦЯРБ, 2009. 189 с.
13. Волк В.И., Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Алексеенко В.Н., Бычков С.И., Павлюкевич Е.Ю., Бондин В.В., Дьяченко А.С. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 2. С. 133–138.
14. Двоеглазов К.Н. и др. // Хим. технология. 2020. Т. 21. № 6. С. 275–281.
15. Алексеенко В.Н., Волк В.И., Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Бычков С.И., Бондин В.В. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 2. С. 139–142.
16. Obedkov A.S., Kalistratova V.V., Skvortsov I.V., Belova E.V. // Nucl. Eng. Technol. 2022. Vol. 54. № 9. P. 3580.
17. Емельянов А.С., Назин Е.Р., Белова Е.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 6. С. 492–497.
18. Final Safety Evaluation Report on the Construction Authorization Request for the Mixed Oxide Fuel Fabrication Facility at the Savannah River Site, South Carolina, Docket No. 70–3098. NUREG-1821. DukeCogemaStone&Webster, 2005.
19. Усачев В.Н., Марков Г.С. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 1. P. 3.
20. РБ-060-10. Положение об оценке пожаро-взрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств. М.: Ростехнадзор, 2010.
21. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М., Егоров Г.Ф. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 3. С. 244.
22. Serenko Yu.V., Belova E.V., Ponomarev A.V. // High Energy Chem. 2022. Vol. 56. № 3. P. 190.
23. Serenko Yu.V., Belova E.V., Ponomarev A.V., Yudin N.V. // Radiat. Phys. Chem. 2022. Vol. 195. Article 110080.

24. *Serenko Yu.V., Yudin N.V., Gritchenko R.T., Rodin A.V., Belova E.V., Ponomarev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2021. Vol. 185. Article 109495.
25. *Fischer N., Klapötke T.M., Stierstorfer J.* // Propell., Explos., Pyrotech. 2011. Vol. 36. № 3. P. 225.

EFFECT OF IRRADIATION ON THE THERMAL STABILITY OF NITRIC ACID SOLUTIONS OF CARBOHYDRAZIDE

V. V. Kalistratova, A. S. Obedkov, and E. V. Belova*

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr., 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: bl174@bk.ru*

Received November 22, 2023; revised December 20, 2023; accepted December 26, 2023

Abstract—Thermal analysis of nonirradiated and irradiated to doses of 100, 250 and 500 kGy solutions of carbohydrazide in 3 and 7 mol/L HNO₃ was carried out. The onset temperature, duration, and rate of the exothermic reaction were determined; the specific thermal effect of the reaction and self-heating value of the solution were calculated. Irradiation of the solution increases the onset temperature of the exothermic reaction and reduces its specific heat release. At radiation dose of 500 kGy, the main characteristics decrease by 70%, which is associated with the decomposition of carbohydrazide.

Keywords: SNF reprocessing, carbohydrazide, nitric acid, irradiation, thermolysis, explosion safety