

УДК 665.7.035.3

doi: 10.34987/vestnik.sibpsa.2020.18.3.002

Исследование параметров пожарной опасности глубоко пораженного экстрагента в многокомпонентной системе трибутилфосфат – разбавитель – азотная кислота

Васильев А.В., к. т. н.; Кондратьева Л.В.

ФГБОУ ВО Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России

Аннотация:

В статье приведен обзор литературных материалов, связанных со взрывами и пожарами на заводских установках, перерабатывающих облученное ядерное топливо, и вызванных образованием, накоплением и неконтролируемым разложением следов экстрагента на основе трибутилфосфата (ТБФ). Причиной таких взрывов было наличие в экстрагенте продуктов его разложения — дибутилфосфорной и монобутилфосфорной кислот (ДБФ и МБФ). До настоящего времени не определено влияние ДБФ и МБФ на температуры вспышки и воспламенения экстрагента на основе ТБФ. В статье представлена методика гидролиза ТБФ для накопления в экстрагенте ДБФ и МБФ. Описан процесс измерения температуры вспышки и температуры воспламенения чистого экстрагента и экстрагента с различным содержанием ДБФ и МБФ. Показана зависимость изменения температуры вспышки и температуры воспламенения от различного содержания ДБФ и МБФ в ТБФ.

Ключевые слова: взрывоопасность экстрагента, гидролиз трибутилфосфата, дибутилфосфорная и монобутилфосфорная кислоты, температура вспышки экстрагента, температура воспламенения экстрагента.

Research of fire hazard parameters of deeply struck extractant in a multicomponent system tributyl phosphate – diluent – nitric acid

Vasilyev A.V., Ph.D. of Engineering Sciences; Kondratyeva L.V.

FSBEE HE Siberian Fire and Rescue Academy of Firefighting Service of EMERCOM of Russia

Abstract:

The article provides an overview of literary materials related to explosions and fires at the reprocessing plants and caused by the formation, accumulation and uncontrolled decomposition of traces of tributyl phosphate-based extractant (TBP). The reason for such explosions was the presence in the extractant of its decomposition products — dibutyl phosphoric and monobutyl phosphoric acids (DBP and MBP). To date, the effect of DBP and MBP on the flash and ignition temperatures of an extractant based on TBP has not been determined. The article presents the method of hydrolysis of TBP for accumulation of DBP and MBP in the extractant. The process of measuring the flash point temperature and ignition point temperature of a pure extractant and extractant with different contents of DBP and MBP is described. The dependence of changes the flash point temperature and ignition point temperature on the different contents of DBP and MBP in TBP is shown.

Key words: explosion hazard of the extractant, hydrolysis of tributyl phosphate, dibutyl phosphoric and monobutyl phosphoric acid, flash point temperature of the extractant, ignition point temperature of the extractant.

Введение

Ряд крупных аварий на радиохимических предприятиях мира является следствием возникновения интенсивных окислительных процессов, протекающих в режиме теплового взрыва, в смесях экстрагента с азотнокислыми окислителями (азотная кислота, уранилнитрат). Многие специалисты полагают, что причина этих взрывов — окисление экстрагента (ТБФ и растворов его в разбавителях), содержащего реакционно-способные продукты термоллиза и радиоллиза. Такой деградированный экстрагент за свой внешний вид (цвет от желтого до темно-красного) в научно-технической литературе получил название «красное масло» [1].

Кратко состав «красного масла» можно охарактеризовать как ТБФ с продуктами его разложения, насыщенный экстрагируемыми нитратами тяжелых металлов и HNO_3 и выдержанный при повышенных температурах и воздействии ионизирующих излучений.

В литературе описаны 6 аварий, связанных с образованием, накоплением и неконтролируемым разложением «красного масла». Четыре из них произошли в США и по одной в Канаде и России. Пять — на урановых линиях перерабатывающих заводов, одна — на плутониевой. Эти аварии охватывают период с 1953 по 1993 год.

Инциденты произошли на заводах в Саванна Ривер, США — 1953 г., Хэнфорде, США — 1953 г., Окридж, США — 1959 г., опять в Саванна Ривер, США — 1975 г., Онтарио, Канада — 1980 г. и в Томске-7, Россия — 1993 г. Приведенный список аварий не является окончательным. В других странах известны аварии, сведения о которых недоступны [2].

Основной причиной аварий было накопление в аппаратах или поступление в них макроколичеств ТБФ в виде его сольватов с уранилнитратом и/или HNO_3 . Дополнительными причинами аварий служили разного рода поломки оборудования, обеспечивающего работу аппаратов, отсутствие или выход из строя контрольно-измерительных приборов, а также ошибки в действиях обслуживающего установки персонала. Все это приводило к развитию неконтролируемого процесса разложения ТБФ, повышению температуры и давления и, наконец, к взрывам и пожарам [2].

При проведении технологических операций экстракционного передела используются системы, содержащие органические вещества (восстановители) и азотнокислые окислители. Известно, что компоненты подобных систем при определенных условиях способны к взаимодействию с выделением тепла и/или газообразных продуктов, следствием чего в производственных условиях может быть деформация или разрыв аппаратов с выбросом содержимого в рабочие помещения [3].

В настоящее время при переработке облученного ядерного горючего в качестве экстрагента в подавляющем большинстве случаев используются растворы ТБФ в легких (парафиновые углеводороды типа РЭД-1) или тяжелом (гексахлорбутадие) разбавителях. При этом имеют место два типа смесей «горючее-окислитель»:

- органическая фаза с экстрагированными нитратами металлов и азотной кислотой;
- двухфазные системы «органическая фаза (с экстрагированными нитратами металлов и азотной кислотой) + водная фаза (азотная кислота и нитраты металлов)» [3].

Изучение кинетики процессов взаимодействия ТБФ и растворов его в додекане с азотной кислотой, проведенные в ИЭХ РАН показало, что азотная кислота заметно начинает расходоваться на окисление органических компонентов при температурах свыше $120\text{ }^\circ\text{C}$. При этих температурах анализом были найдены аномально большие количества ДБФ по сравнению с образующимися за счет гидролиза ТБФ. Было высказано предположение, что это связано с непосредственным взаимодействием диоксида азота с молекулой ТБФ. При этом образуются высокореакционноспособные продукты C_4H_{10} и C_4H_8 , которые в дальнейшем реагируют с диоксидом азота. Именно эти реакции могут развиваться с самоускорением и большим тепловыделением и быть причиной возникновения теплового взрыва [3].

Экспериментальная часть

Для того чтобы исследовать показатели пожаровзрывобезопасности экстрагентов на основе трибутилфосфата с продуктами его гидролиза, были проведены исследования по разложению ТБФ азотной кислотой с последующим определением температуры вспышки и температуры воспламенения деградированного экстрагента. В кислой среде, как в водной, так и в органической фазах, гидролиз ТБФ проходит через не-

сколько стадий с образованием последовательно дибутилфосфорной кислоты (ДБФ), монобутилфосфорной кислоты (МБФ) и фосфорной кислоты.

Разложение ТБФ азотной кислотой проводили посредством их смешения и перемешивания в стакане-реакторе с магнитной мешалкой.

Разделение органической и водной фазы осуществляли с помощью делительной воронки.

Реэкстракцию азотной кислоты из ТБФ проводили посредством смешения ТБФ и дистиллированной воды, и перемешивания этой смеси в стакане-реакторе с магнитной мешалкой. Отделение реэкстракта путём отстаивания проводилось с помощью ВД (делительной воронки).

Все работы с ТБФ и азотной кислотой проводили в вытяжном шкафу.

1. Приготовление экстракционной смеси с чистым ТБФ

Исходными веществами для приготовления экстракционной смеси являлись ТБФ и разбавитель «Изопар-М». Соотношение компонентов в смеси: ТБФ — 30% об., разбавитель «Изопар-М» — 70% об. Объем тигля прибора для определения температуры вспышки и температуры воспламенения составляет 68 мл. То есть смешали 20,4 мл ТБФ (30% об.) и 47,6 мл разбавителя «Изопар-М» (70% об.).

2. Определение температуры вспышки и воспламенения экстракционной смеси на основе чистого ТБФ

Измерение температуры вспышки и воспламенения проводились на лабораторной базе Сибирской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России.

На рис. 1 изображен прибор для определения температуры вспышки в открытом тигле ТВО-ЛАБ-01.



Рис. 1. Прибор для определения температуры вспышки ТВО-ЛАБ-01

ТВО-ЛАБ-01 — прибор для определения температуры вспышки нефтепродуктов, нагреваемых с установленной скоростью в открытом тигле в момент вспышки паров нефтепродукта над его поверхностью. Изготовлен в соответствии с ГОСТ 4333, описывающим методику определения температуры вспышки нефтепродуктов в открытом тигле, а также соответствует методике тестирования ISO2592, ASTM D92 [4].

Сущность метода заключается в нагревании пробы в открытом тигле с установленной скоростью до вспышки паров исследуемой жидкости над поверхностью от зажигательного устройства.

В тигель заливали 68 мл экстракционной смеси. Задавали интервал температуры тигля (от 80 до 120 °С), над которым периодически (через каждые 2 °С) производили перемещение источника огня над поверхностью исследуемой жидкости.

В ходе исследования с использованием данного прибора установили температуру вспышки и воспламенения экстракционной смеси на основе трибутилфосфата. Для экстракционной смеси с чистым ТБФ температура вспышки составила 94, температура воспламенения 100.

3. Обработка ТБФ азотной кислотой (первая стадия гидролиза)

Для накопления в ТБФ продуктов его разложения (дибутилфосфорной и монобутилфосфорной кислот) необходимо провести смешение ТБФ и концентрированной (14 моль/л) азотной кислотой и выдержкой с перемешиванием при температуре (45–50) °С. При этом происходит экстракция азотной кислоты трибутилфосфатом.

В термостойком стакане смешивали 100 мл ТБФ и 100 мл 14-молярной азотной кислоты. Перемешивание проводили в вытяжном шкафу, при температуре 50. Было выполнено 6 циклов экстракции. Суммарное время обработки составило 31 час. На рис. 2 изображен стакан-реактор, в котором производится процесс первой стадии гидролиза ТБФ азотной кислотой.



Рис. 2. Первая стадия гидролиза ТБФ азотной кислотой

4. Отделение водной фазы от органической фазы

В процессе гидролиза (экстракции азотной кислоты) и последующего удаления из экстрагента азотной кислоты (реэкстракции) проводили периодическое удаление отработанной водной фазы и добавление свежей порции водной фазы (кислоты — для экстракции и воды — для реэкстракции).

Разделение фаз проводили следующим образом. Отключали перемешивание смеси органической и водной фаз. Смесь из стакана-реактора переливали в делительную воронку ВД и выдерживали в течение 30 минут для полного отделения легкой (органической) от тяжелой (водной) фазы.

На рис.3 показана делительная воронка с органической (вверху, кирпичного цвета) и водной (внизу) фазами.



Рис. 3. Делительная воронка ВД

Из делительной воронки последовательно сливали в разные стаканы вначале водную фазу, а затем органическую. Водную фазу удаляли в сборник жидких отходов, а с органической фазой продолжали эксперименты.

5. Реэкстракция азотной кислоты из ТБФ после первой стадии гидролиза

В процессе первой стадии гидролиза было проведено 6 циклов обработки ТБФ азотной кислотой. Общее время первой стадии гидролиза составило 31 час. Соотношение объемов составляло 1:1 (100 мл ТБФ и 100 мл кислоты). Температура процесса составляла (45–50) °С.

На следующей стадии проводили реэкстракцию азотной кислоты из ТБФ.

В стакане смешивали 100 мл органической фазы и 200 мл дистиллированной воды. Реэкстракцию проводили в стакане-реакторе с магнитной мешалкой. Температура реэкстракции составляла (60–65) °С. Выполнили 3 цикла реэкстракции азотной кислоты по 4 часа каждый. После каждого цикла проводили разделение органической фазы от водной по режиму, описанному в п. 4. После отделения водной фазы проводили измерение рН среды. После третьего цикла реэкстракции рН водной фазы стал равен 7, что свидетельствовало о полной реэкстракции азотной кислоты из ТБФ.

6. Определение температуры вспышки и воспламенения деградированного ТБФ после первой стадии гидролиза

После первой стадии гидролиза ТБФ был выполнен анализ экстрагента на содержание суммы дибутилфосфорной и монобутилфосфорной кислот (М+Д). Концентрация М+Д составила 31 мг/дм³.

Из деградированного ТБФ была приготовлена смесь с разбавителем «Изопар-М» по режиму, описанному в п. 1.

На приборе для определения температуры вспышки в открытом тигле ТВО-ЛАБ-01 была определена температура вспышки и воспламенения экстракционной смеси с ТБФ первой стадии гидролиза по режиму, описанному в п. 2. Для экстракционной смеси с деградированным ТБФ температура вспышки составила 96, температура воспламенения 102.

7. Обработка ТБФ азотной кислотой (вторая стадия гидролиза)

Для повышения суммарной концентрации дибутилфосфорной и монобутилфосфорной кислот в ТБФ была выполнена повторная обработка ТБФ азотной кислотой (вторая стадия гидролиза). Обработку выполняли по режиму, описанному в п. 3.

Было выполнено 6 циклов экстракции. Общее время обработки составило 36 часов.

Разделение органической и водной фаз, а также реэкстракцию азотной кислоты из ТБФ проводили аналогично экспериментам, описанным в пункте 4.

Было отмечено, что при повышении содержания дибутилфосфорной и монобутилфосфорной кислот в ТБФ изменяется цвет ТБФ. На рис.4 показана смесь значительно деградированного ТБФ с азотной кислотой.



Рис. 4. Смесь деградированного ТБФ с азотной кислотой при второй стадии гидролиза

8. Определение температуры вспышки и воспламенения деградированного ТБФ после второй стадии гидролиза

После второго этапа гидролиза ТБФ содержание М+Д повысилось с 31 до 670 мг/дм³.

Анализ экстрагента на содержание МБФ+ДБФ проводили в аналитической лаборатории Горно-химического комбината (г. Железногорск) по аттестованной методике [5].

Из деградированного ТБФ после второй стадии гидролиза была приготовлена смесь с разбавителем «Изопар-М» по режиму, описанному в п. 1.

На приборе для определения температуры вспышки в открытом тигле ТВО-ЛАБ-01 была определена температура вспышки и воспламенения экстракционной смеси с ТБФ первой стадии гидролиза по режиму, описанному в п. 2. Для экстракционной смеси с деградированным ТБФ температура вспышки составила 98, температура воспламенения 104.

Результаты определения температуры вспышки и температуры воспламенения для экстрагента с чистым ТБФ и с деградированным ТБФ представлены в таблице и на рис. 5.

Таблица. Влияние МБФ и ДБФ на температуру вспышки и воспламенения экстрагента с чистым ТБФ и с деградированным ТБФ

Состав экстракционной смеси	Температура вспышки	Температура воспламенения
30% ТБФ	94 °С	100 °С
30% ТБФ + 31 мг/л М+Д	96 °С	102 °С
30% ТБФ + 670 мг/л М+Д	98 °С	104 °С

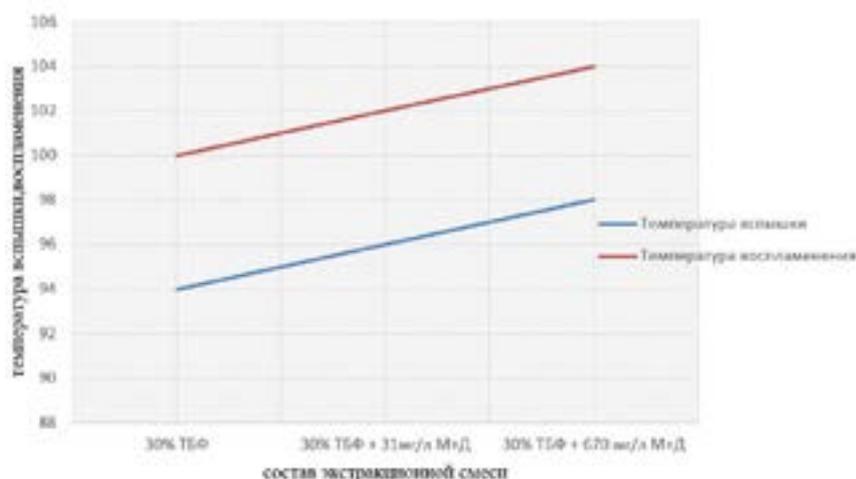


Рис. 5. Влияние МБФ и ДБФ на температуру вспышки и воспламенения экстрагента с чистым ТБФ и с деградированным ТБФ

Результаты экспериментов и обсуждение

В результате выполненной научно-исследовательской работы:

- определены температура вспышки и температура воспламенения экстракционной смеси на основе чистого трибутилфосфата (94°С и 100°С соответственно), а также для экстракционной смеси с деградированным ТБФ: для содержания М+Д 31 мг/дм³ — 96°С и 102°С, для содержания М+Д 670 мг/дм³ — 98°С и 104°С соответственно;
- установлено, что накопление МБФ и ДБФ не приводит к повышению пожароопасности, так как происходит повышение температуры вспышки и воспламенения экстракционной смеси.

Результаты представленных исследований, проведенных Сибирской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России, могут представлять интерес для обоснования безопасных регламентов проведения технологических процессов с экстракционными системами на радиохимических предприятиях, для оценки вероятности возникновения пожаров и их последствий. В исследованиях такого типа нуждается не только радиохимическая промышленность, но и другие отрасли химической промышленности, где используются или образуются смеси горючих веществ с окислителями.

Литература

1. Родин А. В., Назин Е. Р., Зачиняев Г. М., Рябова Е. В., Белова Е. В., Тхоржницкий Г. П., Данилин Г. П., Тананаев И. Г. / Радиационно-термическое взаимодействие ТБФ с азотной кислотой при атмосферном давлении // Вопросы радиационной безопасности. 2011. №3. С. 45–50
2. Усачев В. Н., Марков Г. С. / Аварии на опытных и промышленных установках, вызванные образованием, накоплением и разложением «красного масла». // Радиохимия, т. 45, № 1, 2003.
3. Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. / Взрывобезопасность технологических процессов экстракционного передела // Вопросы радиационной безопасности. 2001. №2. С. 3–9
4. ГОСТ 4333-87. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. Обозначение: ГОСТ 4333-87.
5. ИН24-41.367-87. Фосфор. Определение концентрации в технологических продуктах в виде восстановленной фосфорносурьмянолибденовой кислоты.