

УДК 541.11:541.127:542.61

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ОБЛУЧЕННОГО АНИОНИТА ВП-1АП

© 2024 г. В. В. Калистратова, Е. В. Белова, В. В. Милютин*, Е. Р. Назин

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская академия наук,
119071, Ленинский просп. 31(4), Москва, Россия

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Получена 10.02.2024, после доработки 11.04.2024, принята к публикации 17.04.2024

Исследовано влияние облучения сильноосновного винилпиридиниевого анионита марки ВП-1АП в нитратной форме на стартовые температуры экзотермических реакций, тепловые эффекты и состав газообразных продуктов термолитического разложения ВП-1АП. Установлено, что стартовые температуры экзотермических реакций для облученного анионита снижаются на 59–100 °С. Суммарный тепловой эффект термолитического разложения облученного сорбента на 67% меньше по сравнению с необлученным. Анализ состава газообразных продуктов термолитического разложения облученного анионита ВП-1АП показал, что на первом этапе термолитического разложения преимущественно разложение функциональных групп сорбента. При более высоких температурах наблюдается процесс деструкции стирол-дивинилбензольной матрицы анионита. Показано значительное влияние облучения на условия безопасного использования анионитов при извлечении радионуклидов из азотнокислых растворов.

Ключевые слова: анионит ВП-1АП, облучение, термическое разложение, взрывобезопасность

DOI: 10.31857/S0033831124030053

ВВЕДЕНИЕ

В радиохимической технологии широко применяются сорбционные методы выделения и разделения радиоактивных веществ с использованием синтетических анионообменных смол. В частности, для выделения плутония из азотнокислых сред используют сильноосновные винилпиридиниевые аниониты [1–3]. Процесс сорбции плутония проводят из растворов с концентрацией азотной кислоты 7–8 моль/дм³ [4]. В процессе извлечения ²³⁸Pu из облученных нептуниевых блочков сорбционная система подвергается высоким радиационным нагрузкам. Ввиду высокой энергии α -частиц при распаде ²³⁸Pu происходит разрушение анионита под действием альфа-излучения и термического нагрева [5, 6]. Данная совокупность факторов – окислительная среда, внешнее и внутреннее облучение и повышенная температура – может негативно сказываться на безопасности проведения процесса сорбции. Это подтверждает анализ радиационных аварий в сорбционных системах с участием анионитов, который показывает, что причиной разрушения сорбционных колонн являлись экзотермические процессы взаимодействия анионита с азотнокислыми окислителями [6, 7].

Наиболее полно процессы радиационно-термического разложения изучены для анионита марки ВП-1АП [8]. Однако имеющиеся данные не дают полного представления о механизме реакций окисления анионита азотной кислотой, составе газообразных

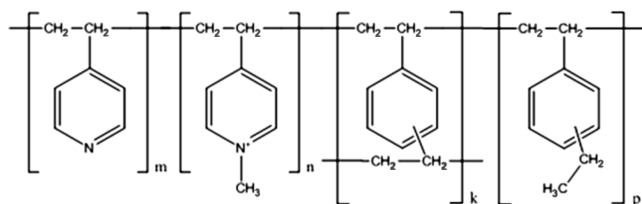
продуктов термолитического разложения и влияния облучения на их состав. Хотя в настоящее время промышленное производство ВП-1АП прекращено, в радиохимических процессах происходит постепенная замена этого ионита на его аналоги, обладающие сходными физико-химическими и сорбционными характеристиками [1, 9, 10]. Несмотря на сходства сорбционных свойств, показатели радиационной и термической стабильности для аналогов могут различаться [11–15].

Помимо проблемы безопасной эксплуатации анионита ВП-1АП и его аналогов, в радиохимической промышленности существует ещё одна проблема, связанная с накоплением большого количества отработанной анионообменной смолы. В связи с этим большую актуальность приобретает разработка методов утилизации отработанных сорбентов, в частности, методом пиролиза [16, 17].

Целью настоящей работы являлось определение стартовых температур экзотермических реакций, тепловых эффектов, состава газообразных продуктов термолитического разложения, а также влияния облучения на эти параметры для определения температурных границ и условий безопасного использования анионита ВП-1АП в азотнокислых растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был выбран сильноосновный макропористый анионит марки



Основные физико-химические характеристики анионита ВП-1АП [13]:

ВП-1АП, содержащий два вида ионогенных групп: N-метилпиридиниевый азот и пиридиновый азот:

Основные физико-химические характеристики анионита ВП-1АП [18]:

- внешний вид – сферические гранулы светло-желтого цвета;
- ионная форма при поставке – Cl^- ;
- размер зерен в воздушно-сухом состоянии, мм – 0.63–2.0;
- насыпной вес, г/см^3 – 0.48;
- удельный объем набухшего в воде ионита, $\text{см}^3/\text{г}$ – не менее 3.5;
- удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ – не менее 10;
- полная обменная емкость по Cl^- -ионам, мг-экв/г – не менее 4.3;
- полная обменная емкость по сильноосновным группам, мг-экв/г – не менее 3.7;
- механическая прочность, % – не менее 90.

Анионит ВП-1АП предварительно переводили в нитратную форму. Для этого смолу помещали в колонку и промывали 8 колоночными объемами (к.о.) раствора HNO_3 с концентрацией 7 моль/дм³ в течение 8 ч. Затем колонку промывали 2 к.о. воды в течение 2 ч для удаления кислоты из межпорового пространства и сушили на воздухе до постоянной массы.

Облучение анионита ВП-1АП проводили в стеклянных кюветах на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10-С-70 до достижения интегральной дозы 2 МГр.

Для избегания перегрева образцов смолы облучение проводили циклично небольшими дозами (100 кГр).

Мощность дозы электронного излучения определяли по следующей методике: химический дозиметр (стандартный эталонный материал СО ПД(Ф) Р-5/50 (сополимер, легированный феназиновым красителем)) устанавливают в том же месте, где предполагается размещать образец. В процессе облучения материал дозиметра приобретает окраску (пропорционально поглощенной дозе). Затем дозу (Гр), полученную дозиметром (согласно его оптическому поглощению), делят на время облучения дозиметра (с) и в итоге получают мощность дозы (Гр/с). Далее облучают образец (толщина которого

меньше длины пробега используемых электронов (4 г/см^2 , т.е. образец толщиной не более 3 г/см^2 – для равномерности облучения), а ширина меньше диаметра электронного пучка (10 см при равномерности $\pm 12\%$). Из известной мощности дозы (Гр/с) и заданной дозы (Гр) определяют требуемое время облучения.

Параметры экзотермических реакций определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии, совмещенной с термогравиметрией, на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter и методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе ДСК-500 СамГТУ. Навеску анионита массой от 10 до 13 мг помещали в открытый корундовый тигель и проводили линейный нагрев со скоростью 2 и $4^\circ\text{C}/\text{мин}$. В качестве образца сравнения использовали прокаленный Al_2O_3 . Нагрев проводили в воздушной атмосфере в интервале температур от 22 до 800°C . Программными комплексами ProteusNetzsch и TSS в среде TDpro определяли температуру начала экзотермической реакции ($T_{\text{ст}}$, $^\circ\text{C}$) и удельный тепловой эффект ($Q_{\text{уд}}$, Дж/г). Погрешность измерений не превышала 3 отн%.

Газообразные продукты термолитиза анализировали с помощью хроматомасс-спектрометрической приставки Agilent 8890B GC–Jeol Q 1500 MS к STA 449 F3. Отбор проб происходил автоматически во время термолитиза смолы в ДСК порциями через равные промежутки времени.

Продукты термолитиза идентифицировали по библиотеке NIST 23 Mass spectral library.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость удельного теплового потока от температуры нагрева воздушно-сухого необлученного (кривая 1) и облученного (кривая 2) анионита ВП-1АП в нитратной форме. Каждая стадия характеризуется соответствующим пиком. Рассчитанные значения $Q_{\text{уд}}$ и температуры начала экзотермической реакции ($T_{\text{ст}}$) приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 1, термолитиз как необлученного, так и облученного анионита ВП-1АП протекает в несколько стадий, сопровождающихся выделением тепла. При нагреве необлученного сорбента от 30 до 400°C первый экзотермический процесс

Таблица 1. Значения удельного теплового потока ($Q_{\text{уд}}$) и температуры начала экзотермических реакций ($T_{\text{ст}}$) для облученного и необлученного анионита ВП-1АП в нитратной форме

Номер пика	1		2		3	
Доза облучения, МГр	0	2	0	2	0	2
$Q_{\text{уд}}$, Дж/г	20	26	754	440	1370	264
$T_{\text{ст}}$, $^\circ\text{C}$	170	105	225	125	295	230

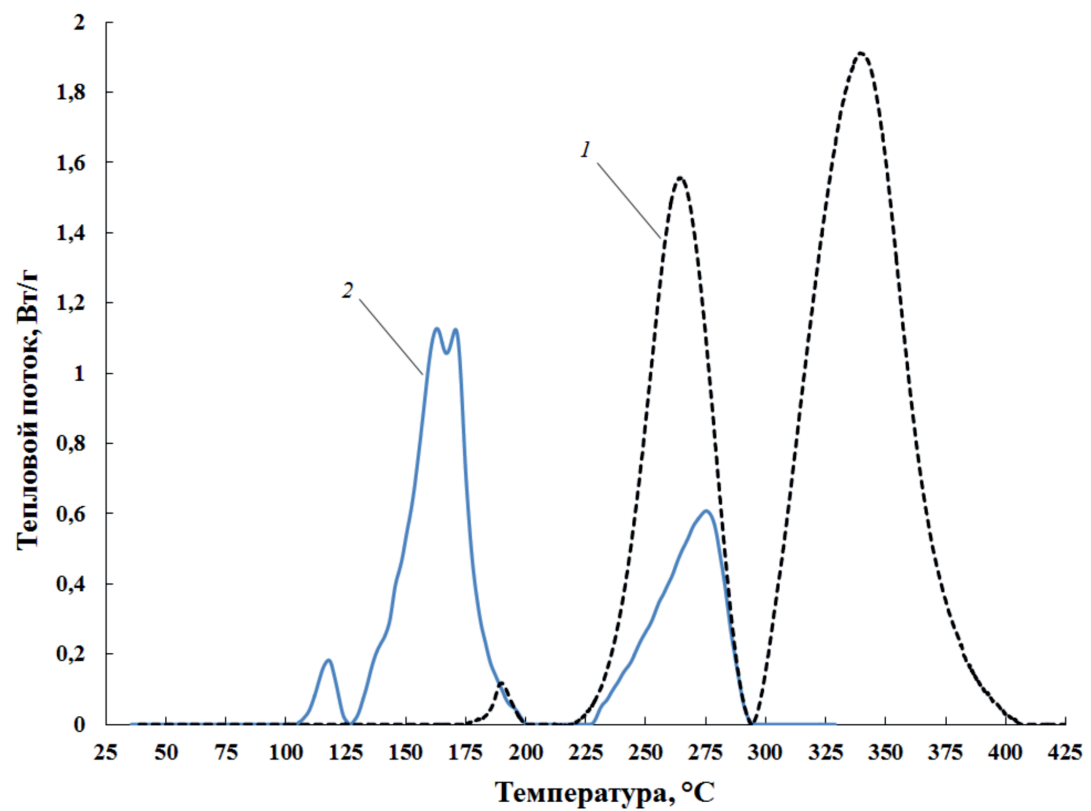


Рис. 1. Зависимость удельного теплового потока от температуры нагрева необлученного (1) и облученного (2) анионита ВП-1АП в нитратной форме.

наблюдается при температуре 175°C, что согласуется с данными работы [19]. Данный эффект обладает небольшой интенсивностью и связан, по-видимому, с окислением незначительных количеств продуктов термолитического разложения сорбента, выделившихся при этой температуре. На второй и третьей стадиях со стартовыми температурами около 220 и 295°C происходит интенсивное окисление функциональных групп и самой

матрицы ионита с удельным тепловыделением 754 и 1370 Дж/г соответственно. Реакции на второй и третьей стадиях растянуты во времени и продолжаются 20–25 мин.

Сорбент в нитратной форме аналогичен нитроцеллюлозному порошку с невысоким содержанием окислителя, для них температуры самовоспламенения находятся в интервале от 200 до 300°C [20].

Таблица 2. Состав основных газообразных продуктов термолитического разложения облученного и необлученного анионита ВП-1АП в нитратной форме

Доза облучения, МГр	Температурный интервал, °C		
	1	2	3
0	170–200	200–280	280–400
	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин, 2,5-диметилпиридин, 5-винил-2-метилпиридин	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин, 2,5-диметилпиридин 5-винил-2-метилпиридин, стирол, дивинилбензол
2	105–125	125–200	225–290
	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин, 2,5-диметилпиридин, 5-винил-2-метилпиридин, бензонитрил	Пиридин, винилпиридин, метилпиридин, 2,5-диметилпиридин, 5-винил-2-метилпиридин, стирол, бензонитрил, пиридинкарбоксальдегид, пиридинон, пропилпиридин

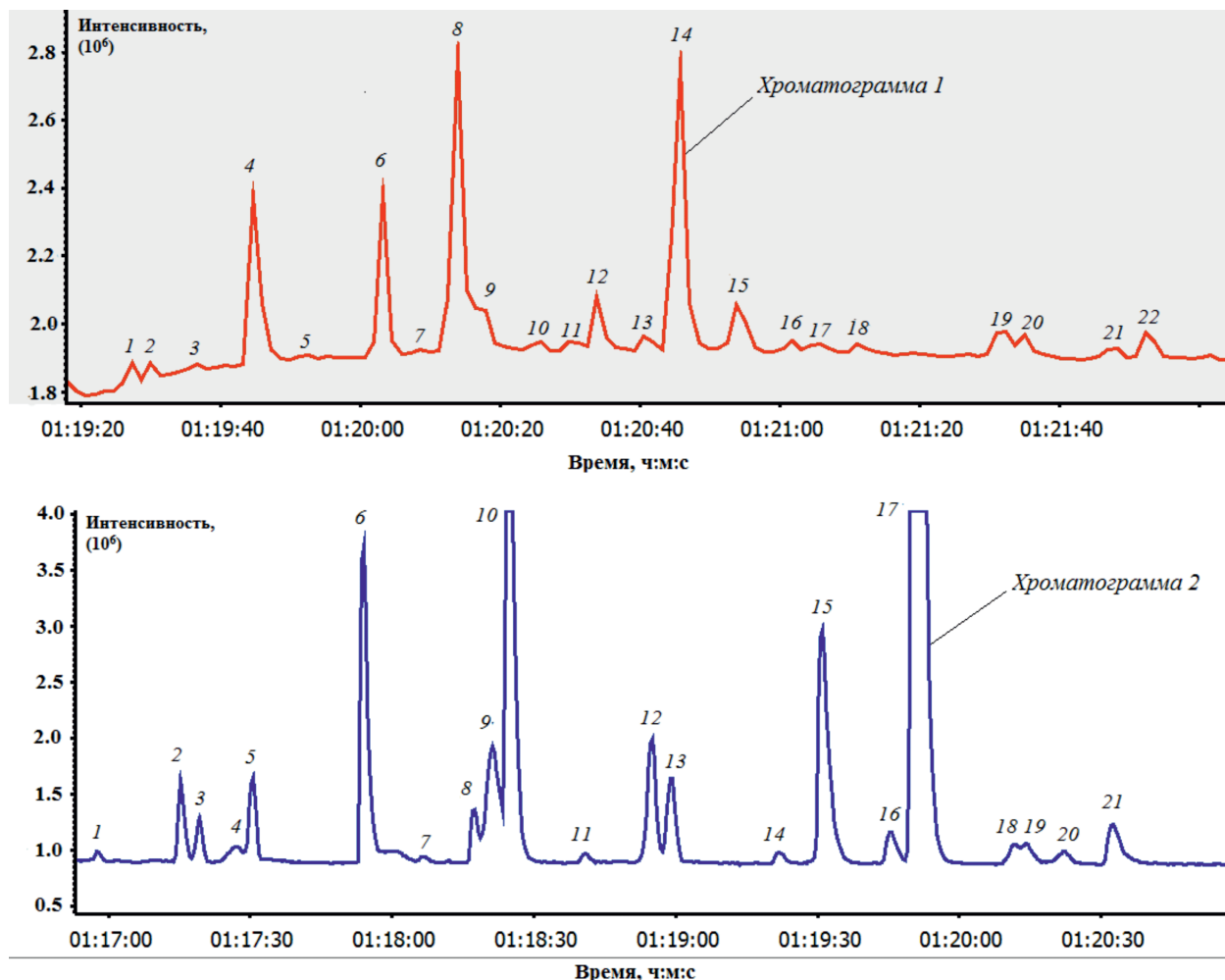


Рис. 2. Хроматограммы газообразных продуктов термоллиза облученного ВП-1АП (Хроматограмма 1) и необлученного ВП-1АП (Хроматограмма 2) соответствующих температурным интервалам третьей стадии термоллиза.

Воздействие ионизирующего излучения оказывает заметное влияние на параметры термической стабильности анионита ВП-1АП. Так, в случае облученного ионита первый экзотермический эффект наблюдается уже при нагреве до 106°C , что на 59°C ниже по сравнению с необлученным сорбентом. Сразу после завершения первой стадии наступает вторая стадия, сопровождающаяся высоким экзотермическим эффектом. Третья стадия термоллиза облученного анионита начинается при 230°C и заканчивается при 290°C .

Количество выделившегося тепла на второй и третьей стадиях для облученного сорбента оказалась в 1.7 и 5.1 раз меньше по сравнению с необлученным сорбентом. Хотя суммарное выделение тепла при окислении облученного сорбента на 67% меньше, чем необлученного, тем не менее, этого теплового эффекта может быть достаточно для самовоспламенения сорбента.

Для определения механизма процессов термоллиза анионита ВП-1АП был проведен анализ

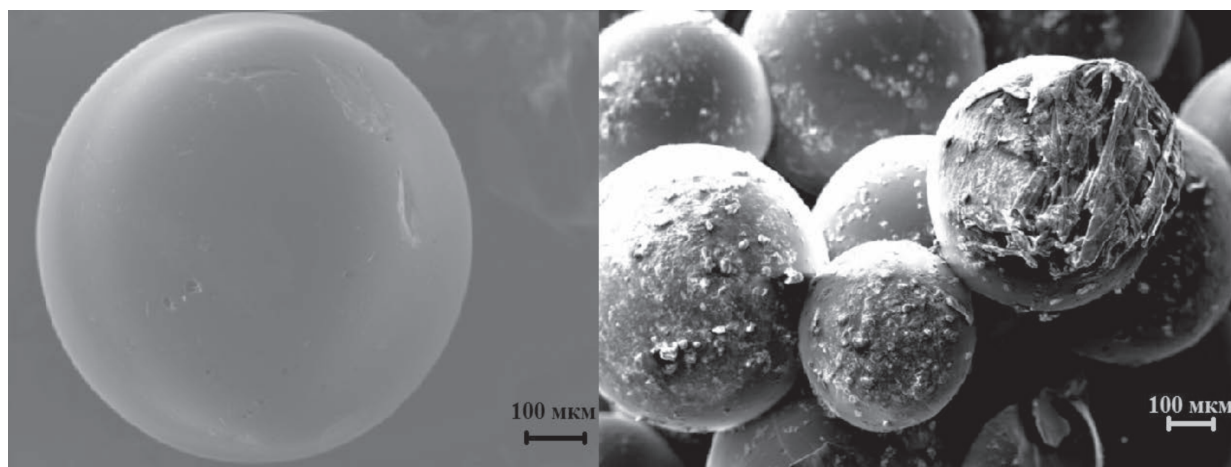
газообразных продуктов термоллиза на каждой из стадий (табл. 2).

На первом этапе качественный состав газообразных продуктов термоллиза как для необлученного, так и для облученного анионита идентичен и представлен пиридином, винилпиридином и метилпиридином. Наличие этих веществ позволяет предположить, что на первой стадии реакция происходит преимущественно за счет разложения функциональных групп сорбента — пиридиновой и метилпиридиновой. Различие необлученного и облученного анионита проявляется только в снижении температуры начала выделения данных веществ из облученного ионита. При разработке условий безопасного использования анионита ВП-1АП следует учитывать, что пиридин является легковоспламеняющимся веществом, что требует использования инертных газов для разбавления газообразных продуктов термоллиза.

На втором этапе термоллиза появляются различия в составе газообразных продуктов необлученного и облученного образцов: помимо пиридина и его

Таблица 3. Газообразные продукты третьей стадии термоллиза анионита ВП-1АП

Продукты третьей стадии	
Облученный ВП-1АП (Хроматограмма 1)	Необлученный ВП-1АП (Хроматограмма 2)
1) Пиридин	1) Пиридин
2) Толуол	2) 3-Метилпиридин
3) 2-Метилпиридин	3) 1,3-Диметилбензол
4) 3-Метилпиридин	4) 1,4-Дивинилбензол
5) Винилбензол	5) Винилбензол
6) 2,5-Диметилпиридин	6) 2,5-Диметилпиридин
7) 2,3-Диметилпиридин	7) 2,3-Диметилпиридин
8) 3-Этилпиридин	8) 3-Этилпиридин
9) 4-Винилпиридин	9) 1-Этил-4-метилбензол
10) Бензонитрил	10) 3-Винилпиридин
11) Этилбензонитрил	11) Альфа-метилстирол
12) Пиридинкарбонитрил	12) 1-Винил-3-метилбензол
13) 2-Этил-6-метилпиридин	13) 1-Винил-2-метилбензол
14) 2-Этил-5-метилпиридин	14) 2-Этил-6-метилпиридин
15) 5-Винил-2-метилпиридин	15) 5-Этил-2-метилпиридин
16) 1,3-Диэтилбензол	16) 2-Этил-5-метилпиридин
17) Пиридинон	17) 5-Винил-2-метилпиридин
18) Пиридинкарбоксальдегид	18) 1,3-Диметилбензол
19) 2-Метилбензонитрил	19) 1,4-Диэтилбензол
20) 2,6-Диэтилпиридин	20) 2,6-Диэтилпиридин
21) Пропилпиридин	21) 5-Винил-2-метилпиридин

**Рис. 3.** Изображения поверхности гранул анионита ВП-1АП: слева – необлученный образец; справа – облученный образец.

производных в составе газовой фазы облученного сорбента обнаружен бензонитрил, который, по-видимому, является ответственным за снижение $T_{ст}$ второй экзотермической реакции. Все образующиеся продукты относятся к азотсодержащим веществам, т.е. их образование связано с разрушением функциональных групп ионита.

Третья экзотермическая реакция начинается и протекает при более высоких температурах, когда происходит более глубокий термоллиз стирол-дивинилбензольной матрицы анионита. В продуктах

термоллиза ионита помимо азотсодержащих соединений обнаруживаются стирол и дивинилбензол для необлученного, стирол и толуол – для облученного. На данной стадии заметно, что состав газообразных продуктов для облученного анионита более сложный: помимо вышеперечисленных соединений присутствуют кислородсодержащие вещества: пиридинкарбоксальдегид, пиридинон. Образование данных продуктов является показателем того, что на третьей стадии происходит деструкция матрицы смолы.

Сценарий возникновения и развития экзотермических процессов при нагревании анионита в нитратной форме можно представить следующим образом: по мере нагревания происходит термолитиз ионита с образованием в поровом пространстве парогазовой фазы, состоящей из летучих органических продуктов деструкции смолы и оксидов азота. При достижении стартовой температуры экзотермической реакции ($T_{ст}$) начинается экзотермическая реакция между компонентами парогазовой фазы, сопровождающаяся резким повышением температуры. На второй стадии, вероятнее всего, происходит окисление функциональных групп ионита, а на третьей происходит более глубокая деградация сорбента — пиролиз, который затрагивает не только функциональные группы, но и матрицу сорбента.

Облучение ионита приводит к изменению физико-химических характеристик сорбента. При сравнении изображений поверхности гранул анионита до и после облучения (рис. 3) видно образование дефектов поверхности, механическое разрушение гранул, увеличение размера пор, что также может сказываться на термической стабильности сорбента. Кроме этого, при облучении изменяется цвет гранул ионита со светло-желтого на оранжевый, а сами гранулы слипаются с образованием агрегатов.

Как показано в табл. 1, облучение приводит к существенному снижению тепловыделения в экзотермических реакциях, поэтапно и в целом. Столь значительное снижение тепловыделения можно объяснить уменьшением объемов реагирующих парогазовых смесей вследствие разрыхления гранул сорбента при облучении и частичного удаления их из пор во время облучения и/или нагревания сорбента.

В целом облучение сорбента ВП-1АП в нитратной форме снижает его термическую стабильность и повышает взрывоопасность операций с ним.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что облучение анионита ВП-1АП в нитратной форме оказывает заметное влияние на параметры термической стабильности анионита ВП-1АП. В случае облученного ионита первый экзотермический эффект наблюдается при 105°C, что на 65°C ниже по сравнению с необлученным сорбентом. Вторая и третья стадии термолитиза облученного анионита, сопровождающиеся большим экзотермическим эффектом, начинаются при 125 и 230°C, что на 100 и 65°C ниже по сравнению с необлученным ионитом. Суммарный тепловой эффект термолитиза облученного сорбента на 67% меньше по сравнению с необлученным.

Анализ газообразных продуктов термолитиза облученного анионита ВП-1АП показал, что первом этапе преимущественно происходит разложение функциональных групп сорбента — пиридиниевой и метилпиридиниевой. Различие необлученного

и облученного анионита проявляется только в снижении температуры начала выделения данных веществ из облученного ионита. При более высоких температурах кроме разрушения функциональных групп ионита происходит деструкция стирол-дивинилбензольной матрицы анионита.

Облучение ионита приводит к образованию дефектов поверхности, механическому разрушению гранул, увеличению размера пор, что сказывается на термической стабильности сорбента.

На основании полученных результатов установлено, при проведении технологических операций с использованием винилпиридиниевых анионитов в процессе переработки ОЯТ следует исключить повышение температуры более 80°C.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лызлова Е.В., Глухова А.В., Кондруцкий Д.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 2. С. 122–126.
2. Лызлова Е.В., Глухова А.В., Старовойтов Н.П., Логунов М.В., Гелис В.М. // Вопр. радиац. безопасности. 2013. № 2. С. 57–63.
3. Peterson R.A., Brown G., Rovira A.M. Ion Exchange. Engineering Separations Unit Operations for Nuclear Processing. CRC, 2019. P. 251–303.
4. Du M., Hylton T.D., Robinson S.M. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 327. P. 417–424.
5. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦ ЯРБ, 2009.
6. Nazin E., Belova E. // Prog. Nucl. Energy. 2022. Vol. 149. Article 104254.
7. Глаголенко Ю.В. Анализ причин разгерметизации сорбционной колонны на установке по производству плутония-238 радиоизотопного завода ПО «Маяк» Радиевый ин-т им. В.Г. Хлопина, ЦНИИАтоминформ, 1996.
8. Стрелков С.А. Роль радиационно-химических эффектов в сорбционных процессах на анионите ВП-1Ап: автореф. дис. ... к.х.н. СПб.: Радиевый ин-т, 2006. 23 с.
9. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Tret'yakov V.A., Kondrutskiy D.A. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58. P. 640–644.

10. Orhan T., Hacaloglu J. // Polym. Degrad. Stab. 2013. Vol. 98. No. 1. P. 356–360.
11. Лызлова Е.В., Глухова А.В., Конников А.В., Бирюкова М.А. // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 3. С. 234–239.
12. Sato Y., Matsunaga T., Koyama S.I., Suzuki T., Ozawa M. // Energy Procedia. 2015. Vol. 71. P. 112–122.
13. Sato Y., Okada K., Akiyoshi M., Matsunaga T., Koyama S.I., Suzuki T., Ozawa M. // Prog. Nucl. Energy. 2011. Vol. 53. № 7. P. 988–993.
14. Baidak A., LaVerne J.A. // J. Nucl. Mater. 2010. Vol. 407. № 3. P. 211–219.
15. Ramesh Kumar C., Vijayakumar V., Suresh A., Jayalakshmi S., Sivaraman N. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 321. P. 617–627.
16. Wang J., Wan Z. // Prog. Nucl. Energy. 2015. Vol. 78. P. 47–55.
17. Luca V., Bianchi H.L., Manzini A.C. // J. Nucl. Mater. 2012. Vol. 424. No. 1–3. P. 1–11.
18. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справ. М.: ВНИИХТ, 1983. 207 с.
19. Калистратова В.В., Родин А.В., Емельянов А.С., Вуданов В.Л., Милютин В.В., Белова Е.В., Шмидт О.В., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 3. С. 250–255.
20. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. М.: Машиностроение, 1972. 207 с.

Thermal Stability of Irradiated VP–1AP Anion Exchange Resin

V. V. Kalistratova^a, E. V. Belova^a, V. V. Milyutin^{a,*}, and E. R. Nazin^a

^aFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia
email: *vmilyutin@mail.ru

Received 10 February, 2024; revised April 11, 2024; accepted April 17, 2024

The effect of irradiation of a strongly basic vinylpyridine anion exchange resin of the VP–1AP grade in nitrate form on the onset temperatures of exothermic reactions, thermal effects and the composition of gaseous thermolysis products of VP–1AP was studied. It was established that the onset temperatures of exothermic reactions for an irradiated anion exchange resin are reduced by 59–100°C. The total thermal effect of thermolysis of the irradiated sorbent is 67% less than that of the non-irradiated one. An analysis of the composition of the gaseous thermolysis products of the VP–1AP irradiated anion exchange resin showed that at the first stage of thermolysis, the functional groups of the sorbent are predominantly decomposed. At higher temperatures, the process of degradation of the styrene-divinylbenzene anion exchange resin matrix was detected. The significant influence of irradiation on the conditions for the safe use of anion exchange resins during separation of radionuclides from nitric acid solutions was demonstrated.

Keywords: VP–1AP anion exchange resin, irradiation, thermal decomposition, explosion safety