



УДК: 621.039.50 + 621.3.015

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ ВЗРЫВООПАСНОСТИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЯТЦ

Соколов И.П., д.х.н., Скворцов И.В. (ФБУ «НТЦ ЯРБ»)

Проведен физико-химический анализ влияния технологических параметров на значения показателей пожаровзрывоопасности химико-технологических процессов объектов ядерного топливного цикла.

► **Ключевые слова:** пределы взрываемости, показатели пожаровзрывоопасности, объекты ядерного топливного цикла.

PHYSICAL-CHEMICAL ASPECTS OF ESTIMATION OF EXPLOSION INDEXES FOR CHEMICAL-TECHNOLOGICAL PROCESSES OF FUEL CYCLE FACILITIES

Sokolov I., Ph.D., Skvortsov I. (SEC NRS)

The physical-chemical analysis of technological parameters influence on explosion hazards indexes of chemical-technological processes of fuel cycle facilities is suggested.

► **Key words:** limits of explosion, fair and explosion hazards indexes, fuel cycle facilities.

Согласно [1], обоснование мер по предотвращению пожаровзрывоопасности химико-технологических процессов объектов ядерного топливного цикла (ОЯТЦ) должно быть проведено на основе характеристик и/или условий воспламенения или взрыва химических веществ и смесей, используемых в технологических процессах.

Перечень показателей, необходимых для оценки пожарной опасности веществ и материалов в зависимости от их агрегатного состояния, приведен в [2]. Методы определения показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов изложены в [3]. Согласно [3], количество показателей, необходимых и достаточных для характеристики пожаровзрывоопасности веществ и материалов в условиях их производства, переработки, транспортировки и хранения, определяет разработчик системы обеспечения пожаровзрывобезопасности объекта.

В соответствии с [2,3], в [1] приведены следующие показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов, необходимые для обоснования мер по предотвращению пожаровзрывоопасности химико-технологических процессов ОЯТЦ:

- для горючих газов – величины нижнего концентрационного предела распространения пламени и/или величины минимального взрывоопасного содержания кислорода;
- для горючих жидкостей – величины нижнего температурного предела распространения пламени;
- для конденсированных (жидких, твердых, гетерогенных) веществ и смесей – способность к экзотермическому разложению и условия возникновения химической экзотермической реакции;
- для пирофорных материалов – условия самовоспламенения.

Задача выполнения приведенных требований является многоплановой. В основе нахождения путей ее решения лежат физико-химические закономерности протекания химической реакции в режиме взрыва, поэтому учет этих закономерностей необходим для корректного обоснования мер, направленных на предотвращение взрывоопасности химико-технологических процессов ОЯТЦ.

Приведенные требования можно условно разделить на общие, относящиеся к условиям возникновения взрыва, и специальные, относящиеся к концентрационным пределам и связанным с ними температурным пределам распространения пламени. Этим обусловлено их раздельное рассмотрение в рамках данного анализа.

Общая оценка применимости значений показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов, полученных экспериментальными методами

Для установления пределов безопасной эксплуатации ОЯТЦ используют экспериментально определенные значения показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Их применение в качестве пределов безопасной эксплуатации требует своего обоснования, что обусловлено следующими обстоятельствами:

- различием состава реальных технологических сред ОЯТЦ и состава образцов (имитаторов), используемых для определения значений показателей пожаровзрывоопасности;
- различием условий осуществления химико-технологических процессов ОЯТЦ и условий определения значений показателей пожаровзрывоопасности.

Не полное соответствие составов реальных технологических сред и исследуемых образцов (имитаторов) приводит к необходимости учета вклада примесей и радионуклидов в определяемые значения показателей пожаровзрывоопасности, включая следующие особенности:

- в отличие от образцов, содержащих ограниченный набор основных компонентов, технологические среды представляют собой многокомпонентные системы; часть этих компонентов даже в незначительных количествах может существенно влиять на переход процесса в режим взрыва (например, проявляя каталитические свойства);
- как правило, исследуемые образцы не содержат радионуклиды или содержат их в небольших количествах, в то время как влияние радионуклидов на изменение значений показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов существенно и им нельзя пренебречь [4]; изменение значений показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов при наличии в них радионуклидов обусловлено присущей им способностью выполнять функции внутреннего источника энергии (вследствие радиоактивного распада), то есть потенциального источника зажигания и инициирования взрыва, а также функции внутреннего источника образования химически активных частиц (вследствие процессов радиолиза), включая образование взрывоопасных веществ (например, водорода).

Несоответствие условий осуществления технологического процесса и условий исследования образца обусловлено следующими факторами:

▪ экспериментальными методами значения показателей пожаровзрывоопасности определяют для образцов малого размера, что вносит неопределенность в обоснованность их применения при экстраполяции на промышленный масштаб:

▪ обычно значения показателей пожаровзрывоопасности определяют в стандартных условиях, которые могут существенно отличаться от условий осуществления технологических процессов.

Не менее важной проблемой, возникающей при использовании значений показателей пожаровзрывоопасности, определенных экспериментальными методами, является необходимость обоснования достаточности количества этих показателей для гарантированного обеспечения безопасных условий осуществления химико-технологического процесса ОЯТЦ.

Методологической основой для решения обозначенных задач является знание взаимосвязи этих показателей и функциональных зависимостей параметров химико-технологического процесса.

Физико-химические условия возникновения взрыва

Согласно [2], взрыв – быстрое химическое превращение среды, сопровождающееся выделением энергии и образованием сжатых газов.

В [5] сформулированы следующие необходимые условия для возникновения взрыва:

▪ необходимым (но в отдельности еще недостаточным) условием для возникновения взрыва является образование при реакции разложения значительного количества газов; так, железоалюминиевый термит почти не образует газовой фазы при горении и поэтому не обладает взрывчатыми свойствами;

▪ вторым неперенным (но в отдельности тоже недостаточным) условием для возникновения взрыва является значительный экзотермический эффект реакции; по мнению автора [5], весьма вероятно, что взрыв может возникнуть только в случае, если температура в зоне реакции будет не менее 500 – 600 °С;

▪ третьим условием, определяющим способность системы к возникновению и развитию в ней процессов взрывчатого разложения, является гомогенность системы.

Методологической основой для определения взрывоопасных условий осуществления химико-технологических процессов являются положения и выводы теории горения и взрыва, позволяющие

выявить типы зависимостей контролируемых технологических параметров, которые служат в качестве показателей пожаровзрывоопасности для применяемых технологических систем.

Базовой зависимостью для оценки взрывоопасности химико-технологического процесса является диаграмма трех пределов воспламенения (взрываемости) для газовых смесей, представляемая в координатах «давление – температура» (рис.1).

В [6] сообщается, что зависимости на диаграмме трех пределов имеют аналогичный вид для следующих последовательных режимов протекания химической реакции (воспламенения (зажигания), самовоспламенения, взрыва) и что в первом приближении зависимости, соответствующие указанным режимам, представляют собой серию из трех параллельных линий. Вместе с тем, в [6] отмечено, что вид этих зависимостей лишь приблизительно повторяет друг друга.

Такое взаимное расположение предельных зависимостей соответствует последовательности экспериментально определяемых температурных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Например, для трибутилфосфата значения температур вспышки, воспламенения и самовоспламенения равны соответственно: 114 °С, 175 °С и 344 °С [7].

В [6] также отмечено, что с увеличением радиуса сосуда вершина «полуострова самовоспламенения» (точка перехода первого предела во второй на диаграмме трех пределов) опускается в область меньших значений температуры и давления.

На рис. 1 схематично показано возможное взаимное расположение серий этих зависимостей для двух масштабов осуществления химико-технологического процесса (для аппаратов с радиусами R_1 и $R_2 > R_1$).

Линии I, IV на рис.1 относятся к пределам воспламенения (зажигания), линии II,V – к пределам самовоспламенения, линии III,VI – к пределам взрываемости реакционной системы. Они делят всю область параметров $P - T$ для каждого масштаба на части, которые условно можно обозначить как: $\alpha, \beta, \gamma, \omega$.

Точки 1, 2, 3 (для сосуда с радиусом R_2) и 5, 6, 7 (для сосуда с радиусом R_1) на рис.1 обозначают пределы воспламенения, самовоспламенения, взрываемости системы при давлении P_1 .

Аналогичным образом можно дополнить эти серии в результате добавления линий пределов и областей, относящихся к режимам вспышки и детонации, которые будут располагаться,

соответственно, до и после линий пределов и областей воспламенения и взрываемости.

Физико-химическая сущность трех пределов взрываемости описана в [8,9].

Изменение режимов протекания химической реакции с увеличением давления (например, для сосуда с радиусом R_2 и температурой T_3 , рис.1) обусловлено следующими обстоятельствами.

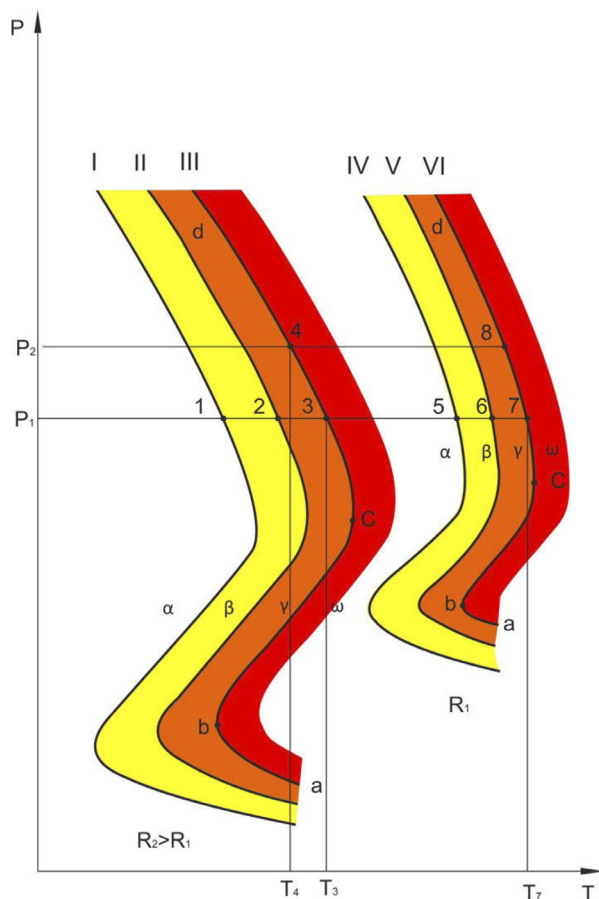


Рис.1. Зависимости значений давления и температуры, определяющие границы областей воспламенения, самовоспламенения, взрываемости для сосудов с радиусами R_1 и R_2

Область низких давлений (ниже участков а – б на линиях III, VI, на которых точки б соответствуют вершинам полуостровов взрываемости) характеризуется низкой частотой столкновения частиц реакционной системы. Образующиеся в системе в относительно небольшом количестве химически активные частицы (радикалы), способные образовывать разветвленные цепи химических превращений, при данном разрежении успевают диффундировать к поверхности реакционного сосуда и превращаются там в стабильные продукты. Отсутствие достаточного количества химически активных частиц препятствует возникновению взрыва.

Выше первого предела взрываемости (участки а – б на рис. 1) из-за увеличения числа столкновений частиц при увеличении давления скорость образования химически активных частиц становится выше скорости их диффузии к стенкам сосуда. В результате протекания процессов разветвления цепей с участием химически активных частиц химическая реакция переходит в режим взрыва.

При переходе через второй предел взрываемости (участки б – с на рис.1) в реакционной системе начинает преобладать процесс взаимного столкновения химически активных частиц с образованием стабильных продуктов. Это приводит к нарушению процессов разветвления цепей, что препятствует возникновению взрыва.

Наконец, выше третьего предела взрываемости (участки с – d на рис.1) число столкновений частиц настолько возрастает, что тепловыделение из-за протекания химических реакций становится больше теплотерьер через поверхность сосуда. В результате происходит самоускорение экзотермической реакции в режиме теплового взрыва.

Изменение режимов протекания химической реакции с увеличением температуры при постоянном значении давления, например для давления P_1 , обусловлено увеличением количества образующихся химически активных частиц и скорости химических реакций с ростом температуры.

Анализ рис.1 позволяет выделить следующие возможности применения диаграмм трех пределов для оценки взрывоопасности и обоснования взрывобезопасности химико-технологических процессов ОЯТЦ:

- установление типа (степени) взрывоопасности условий осуществления процесса;
- определение направлений изменения значений показателей пожаровзрывоопасности при изменении условий осуществления процесса;
- обоснование необходимого количества показателей пожаровзрывоопасности для предотвращения взрывоопасности процесса;
- оценка возможных вариантов возникновения взрыва.

Ниже приведены некоторые аспекты этих возможностей согласно приведенной последовательности.

Так, попадание значений давления и температуры для данного масштаба процесса в область α означает, что условия его протекания взрывобезопасны, в область ω – что существует реальная опасность взрыва, в области β и γ – что существует потенциальная опасность взрыва.

Для практических целей представляет интерес следующий случай. Пусть процесс проводится при давлении P_1 и температуре T_4 , меньшей чем температура предела взрываемости T_3 (рис.1). Если в результате осуществления процесса давление увеличится до P_2 , то, как видно из рис.1, достигается предел взрываемости и следует ожидать возникновения взрыва. Аналогичным образом на рис.1 показано смещение предела взрываемости при переходе состояния системы из точки 7 в точку 8.

То, что повышение давления в реакционной системе приводит к возрастанию пожаровзрывоопасности, учитывается посредством разграничения значений показателей пожаровзрывоопасности на показатели, полученные для открытого и закрытого тигля (сосуда) [3,7]. Например, к легковоспламеняющимся относят жидкости с температурой вспышки не более 61 °С в закрытом тигле или 66 °С – в открытом тигле [3]. Также известны случаи, когда нарушение технологической сдвигки приводило к повышению давления в системе и возникновению аварийной ситуации [10].

Не меньшую опасность может представлять необоснованное установление предела безопасной эксплуатации на основании данных, полученных для образцов малых размеров. Как видно из рис.1, безопасные условия при проведении процесса в малом масштабе могут представлять реальную взрывоопасность для промышленного процесса.

Существенное изменение показателей пожаровзрывоопасности может происходить и при изменении условий внутреннего и внешнего воздействия ионизирующего излучения, а также изменении дисперсности частиц вещества. В первом приближении следует ожидать, что увеличение дозы облучения и уменьшение размера частиц вещества может (как и увеличение радиуса сосуда) привести к перемещению вершины полуострова самовоспламенения в область меньших значений температуры и давления.

Что касается установления количества показателей пожаровзрывоопасности, то при рассмотрении рис.1 можно заключить, что по значению одного температурного показателя пожаровзрывоопасности не представляется возможным определить безопасные условия осуществления химико-технологического процесса с участием неуправляемой химической экзотермической реакции. Так, при консервативном подходе к определению безопасных условий эксплуатации ОЯТЦ следует учитывать максимальное значение давления, которое может

возникнуть в технологической системе. Вместе с тем, устанавливая в качестве предела безопасной эксплуатации не температуру перехода реакции в режим взрыва, а, например, температуру вспышки, можно создать определенный запас безопасности для компенсации повышения давления в системе.

Ниже представлены возможные варианты изменения условий взрывоопасности химико-технологического процесса при изменении масштаба его осуществления.

Если для процесса, проводимого при постоянном заданном давлении, температуры воспламенения (зажигания), самовоспламенения, взрыва обозначить символами T_3 , T_C , T_B , а цифрами 1 и 2 обозначить сосуды с малым и большим диаметрами, то возможны следующие варианты взаимного расположения границ режимов протекания химической экзотермической реакции:

- 1) $T_3(2) < T_C(2) < T_B(2) < T_3(1) < T_C(1) < T_B(1)$
- 2) $T_3(2) < T_C(2) < T_3(1) < T_B(2) < T_C(1) < T_B(1)$
- 3) $T_3(2) < T_3(1) < T_C(2) < T_B(2) < T_C(1) < T_B(1)$
- 4) $T_3(2) < T_C(2) < T_3(1) < T_C(1) < T_B(2) < T_B(1)$
- 5) $T_3(2) < T_3(1) < T_C(2) < T_C(1) < T_B(2) < T_B(1)$.

Вариант 1) соответствует расположению зависимостей, изображенных на рис.1. Согласно этому варианту взрывобезопасные условия для осуществления процесса в малом масштабе становятся взрывоопасными для процесса, осуществляемого в большом масштабе. В этом случае значения показателя пожаровзрывоопасности, полученного при исследовании небольшого образца, нельзя рекомендовать для установления безопасных условий при проведении промышленного процесса.

Варианты 2) и 4) соответствуют случаям, когда безопасное значение параметра (точка 5 на рис. 1), найденное для малого масштаба, попадает в область самовоспламенения для процесса большого масштаба.

Варианты 3) и 5) соответствуют случаям, когда безопасное значение параметра, найденное для малого масштаба, попадает в область воспламенения от источника зажигания для процесса большого масштаба.

Таким образом, в случае реализации вариантов 2) – 5) в той или иной степени сохраняется потенциальная опасность возникновения взрыва.

Изображенная на рис. 1 для данного масштаба граница области перехода химической экзотермической реакции в режим взрыва соответствует лишь одному из возможных соотношений реагентов ($\varphi = \text{const}$).

Характер изменения положения пределов взрываемости (воспламенения, самовоспламенения) в зависимости от относительной концентрации кислорода и горючего (в общем виде – от соотношения реагентов) приведен в [6].

В соответствии с [6], на правом верхнем графике на рис. 2 схематично показано изменение границ перехода реакции в режим взрыва при изменении соотношения реагентов. Линия 1 на рис. 2 соответствует соотношению, близкому к их стехиометрическому количеству (φ_1). По мере удаления от этого значения ($\varphi_2 > \varphi_1$; $\varphi_2 < \varphi_1$; $\varphi_3 > \varphi_2$; $\varphi_3 < \varphi_2$) границы перехода реакции в режим взрыва смещаются в сторону больших значений температуры (линии 2 и 3 на рис. 2).

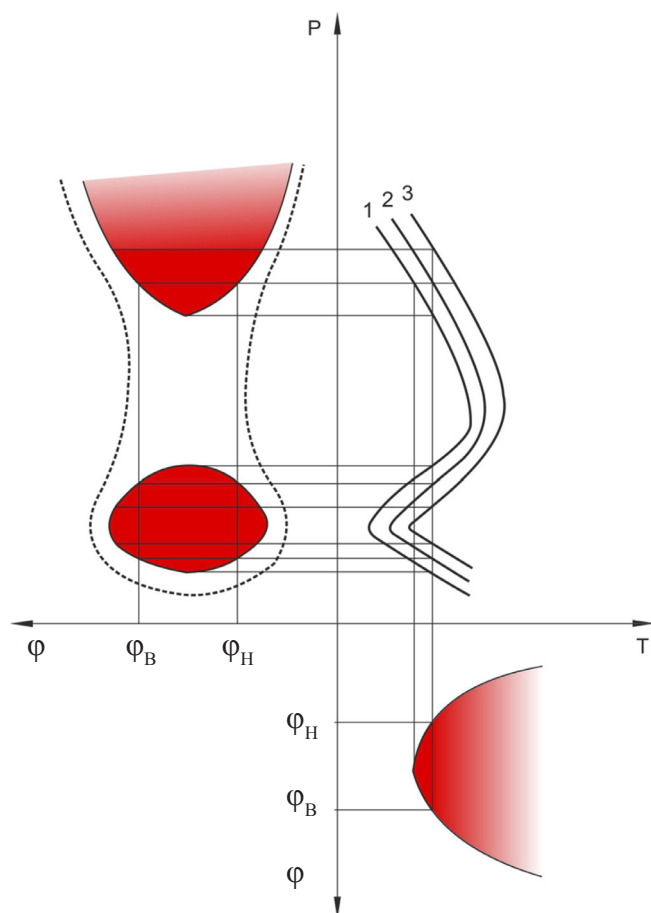


Рис. 2. Определение концентрационных пределов перехода реакции в режим взрыва при изменении давления и температуры (линии 1,2,3 соответствуют различным соотношениям реагентов)

Используя серию таких зависимостей, согласно [6] можно установить границу области перехода реакции в режим взрыва в координатах «давление – соотношение реагентов». На рис. 2 показаны соответствующие графические построения, позволяющие определить нижний (φ_H) и верхний (φ_B) концентрационные пределы взрываемости.

В общем случае граница области перехода реакции в режим взрыва имеет вид, изображенный на левом верхнем графике рис. 2 штриховой линией. Из приведенных на рис. 2 построений следует, что такая область может эволюционировать в две, которые отделены друг от друга, как это показано сплошными линиями на левом верхнем графике, рис. 2.

Аналогичным образом можно определить границу перехода реакции в режим взрыва в координатах «температура – соотношение реагентов». На нижнем графике рис. 2 показано графическое определение концентрационных пределов применительно к проведению процесса при давлении, соответствующем третьему пределу взрываемости.

Как следует из (рис. 2), для постоянного значения давления существует собственное значение верхнего и нижнего концентрационного предела перехода реакции в режим взрыва (воспламенения, самовоспламенения). При этом в общем виде при низких значениях давления такие концентрационные пределы отсутствуют; с увеличением давления интервал между нижним и верхним концентрационными пределами возрастает, затем уменьшается (или исчезает) и далее снова возрастает. Из рис. 2 также следует, что величина интервала между нижним и верхним концентрационными пределами аналогичным образом зависит и от температуры.

Отсюда можно заключить, что определенные стандартными методами значения нижнего и верхнего концентрационных пределов являются относительными, а не абсолютными величинами и справедливы только для условий, близких к стандартным.

Очевидно, что приведенные на рис. 2 области возникновения взрыва находятся внутри области самовоспламенения и для систем с большим энергетическим потенциалом могут включать в себя область, относящуюся к переходу реакции в режим детонации. В свою очередь, следует учитывать, что интервал значений между концентрационными пределами самовоспламенения может включать в себя интервал значений между концентрационными пределами взрываемости.

Помимо давления и температуры на значения концентрационных пределов оказывают влияние размер сосуда, в котором осуществляют пожаровзрывоопасный процесс, характеристики ионизирующего излучения, дисперсность частиц конденсированной фазы.

На основании отмеченных закономерностей можно ожидать, что интервал значений между концентрационными пределами будет (в общем виде) увеличиваться с увеличением размера сосуда и уменьшением размера частиц; зависеть от состава и количества радионуклидов в пожаровзрывоопасной среде, а также от условий ее облучения внешним источником ионизирующего излучения. Соответственно, с увеличением концентрации в системе инертной добавки (флегматизатора) интервал значений между концентрационными пределами будет уменьшаться (в пределе до нуля).

В растворах, в отличие от газообразных систем, образующиеся химически активные частицы будут в аналогичных условиях испытывать большее число столкновений, длина их свободного пробега сократится, при их столкновении могут возникать полимерные соединения, а образующиеся газообразные продукты могут приводить к вспениванию. Вместе с тем, определенные стадии реакций, приводящие к взрыву, могут происходить в парогазовой смеси, образующейся над раствором. Несмотря на указанные особенности, можно ожидать, что основные типы зависимостей для пределов взрываемости, выявленные для газовых смесей, в той или иной степени сохранятся и для растворов веществ.

Для проверки применимости теоретически обоснованных закономерностей изменения концентрационных пределов взрываемости газовых смесей к экстракционным системам были использованы экспериментальные данные, приведенные в [10]:

- график зависимости температуры вспышки взрывчатых веществ от содержания (% масс.) ТБФ в смеси с 94%-ной азотной кислотой, представляющей собою двухфазную систему;
- значения «стартовой» температуры теплового взрыва для различных концентраций (моль/л) азотной кислоты, растворенной в ТБФ.

На основании этих данных рассчитаны составы бинарных систем «ТБФ – азотная кислота» в мол.%. Это позволило представить зависимости концентрационных пределов от температуры в следующем виде (рис. 3).

Кривая 1 на рис. 3 относится к образцам смеси ТБФ с 94%-ной азотной кислотой объемом порядка 0,5 мл, запаянным в стеклянные ампулы.

Минимальное значение температуры, при которой происходил разрыв ампулы, для этой реакционной системы сдвинуто в сторону высоких значений по содержанию азотной кислоты.

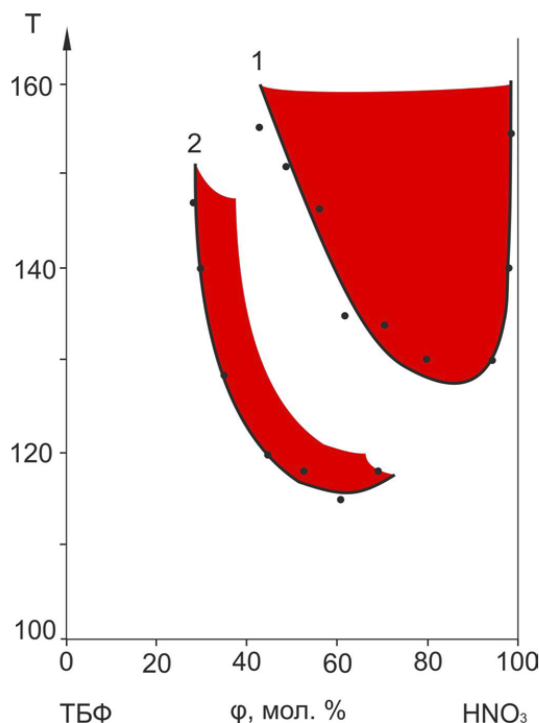


Рис. 3. Влияние температуры на значения концентрационных пределов перехода реакции между ТБФ и азотной кислотой в режим взрыва: 1 – двухфазная система; 2 – однофазная система

Кривая 2 на рис. 3 относится к предварительно приготовленным однофазным образцам ТБФ, содержащим растворенную азотную кислоту, объемом порядка 30 – 60 мл, которые нагревали в автоклаве. Увеличение размера образца и снижение содержания воды в системе привело к снижению «стартовой» температуры теплового взрыва и увеличению значения концентрационного предела (со стороны ТБФ). Характерно, что минимальное значение «стартовой» температуры теплового взрыва при этом сместилось по направлению к составу моносольвата ТБФ.

Согласно рис. 3, тип зависимости концентрационных пределов от температуры, характерный для газовых смесей, сохраняется и для экстракционных систем.

Таким образом, можно заключить, что рассмотренные зависимости, устанавливающие границы возникновения взрыва, применимы для оценки пожаровзрывоопасности целого ряда химико-технологических процессов ОЯТЦ.

Выводы

1. Приведена общая оценка применимости значений показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов, определяемых экспериментальными методами.

2. На основании проведенного анализа выявлены типы зависимостей показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов от параметров химико-технологических процессов.

Список литературы

1. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ). НП-016-05. М., НТЦ ЯРБ, 2005. (Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти, № 42, 20.10.2014).
2. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности. № 123-ФЗ.
3. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. ГОСТ 12.1.044-89.
4. Положение об оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств. РБ-060-10. М., НТЦ ЯРБ, 2010.
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники. М., Машиностроение, 1973.
6. Акулов Н.С. Теория цепных процессов. М.-Л.: ГИТТЛ, 1951.
7. Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. М., Химия, 1990.
8. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М., Физматлит, 2006.
9. Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. Теория горения и взрыва. М., Юрайт, 2013.
10. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М., НТЦ ЯРБ, 2009.

