

УДК 621.039

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПИРОФОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ НА ОЯТЦ

Соколов И. П., д.х.н. (isokolov@secnrs.ru),
Шарафутдинов Р. Б., к.т.н. (charafoutdinov@secnrs.ru)
(ФБУ «НТЦ ЯРБ»)

Проведен анализ показателей взрывоопасности пирофорных материалов, применяемых на объектах ядерного топливного цикла. Для циркония, оксида и нитрида урана определены границы области самовоспламенения.

► **Ключевые слова:** пирофорные материалы, условия самовоспламенения, объекты ядерного топливного цикла.

PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSIS OF AUTO-IGNITION CONDITIONS FOR PYROPHORIC MATERIALS IN FUEL CYCLE FACILITIES

Sokolov I., Ph. D., Sharafoutdinov R., Ph. D.
(SEC NRS)

The analysis of explosion indexes for pyrophoric materials in fuel cycle facilities is suggested. The boundaries of auto-ignition area for zirconium and uranium oxide and nitride are determined.

► **Key words:** pyrophoric materials, auto-ignition conditions, fuel cycle facilities.

Пожаровзрывоопасность пирофорных материалов, применяемых на ОЯТЦ

На объектах ядерного топливного цикла (ОЯТЦ) в ряде технологических процессов применяются или образуются пирофорные материалы, представляющие повышенную пожаровзрывоопасность.

В нормативных документах приведены следующие определения пирофорных материалов:

- пирофорный материал – материал, способный самовоспламениться при контакте с воздухом [1];
- пирофорные вещества – вещества, включая смеси и растворы (жидкие или твердые), которые даже в малых количествах воспламеняются при контакте с воздухом в течение 5 мин (данные вещества наиболее подвержены самовозгоранию) [2];
- пирофорная жидкость – это жидкое вещество или смесь, которые даже в небольших количествах способны воспламениться в течение пяти минут после контакта с воздухом [3].

В научной литературе употребляют термин «пирофорный материал» преимущественно применительно к твердому мелкораздробленному материалу [4 – 7].

К пирофорным материалам, применяемым на ОЯТЦ, относятся: мелкодисперсные металлические уран, плутоний, цирконий; диоксид урана и полоторный оксид плутония; гидрид, нитрид, карбид урана.

Отнесение материалов, применяемых на ОЯТЦ, к пирофорным обусловлено тем, что при уменьшении размера частиц (и, соответственно, увеличении реакционной поверхности) скорость их окисления возрастает настолько, что они становятся способными самовоспламениться при контакте с воздухом и комнатной температуре.

Помимо использования в технологических процессах пирофорные материалы могут накапливаться в производственных помещениях ОЯТЦ в виде отложений пыли (аэрогелей) или в виде пылегазовых облаков (аэрозвесей).

Зафиксирован ряд случаев возникновения возгораний, пожаров, взрывов при обращении с пирофорными материалами на ОЯТЦ.

В соответствии с [1] обоснование мер по предотвращению пожаровзрывоопасности химико-технологических процессов ОЯТЦ с участием пирофорных материалов должно быть приведено на основе условий их самовоспламенения.

Выполнение этого требования, в первую очередь, связано с необходимостью определения значений функционально связанных друг с другом

показателей пожаровзрывоопасности, ограничивающих область самовоспламенения пирофорного материала. Знание границ областей самовоспламенения пирофорных материалов позволяет оценить их пожаровзрывоопасность в условиях осуществления технологических процессов.

Целью данной работы было выявление особенностей самовоспламенения пирофорных материалов, применяемых на ОЯТЦ, и определение границ областей их самовоспламенения с использованием расчетных методов физико-химического анализа экзотермических реакций.

Сравнительная оценка значений показателей пожаровзрывоопасности пирофорных материалов, применяемых на ОЯТЦ

Условия самовоспламенения пирофорных материалов, используемых и образуемых на ОЯТЦ, можно оценить в результате проведения сравнительного анализа таких показателей пожаровзрывоопасности, как:

- концентрационные пределы распространения пламени;
- минимальное взрывоопасное содержание кислорода в смеси с данным флегматизатором;
- минимальная энергия зажигания.

Для определения значений этих показателей используют стандартные экспериментальные или расчетные методы, приведенные в [5].

Полученные значения показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов систематизированы в справочнике [6]. Что касается пирофорных материалов, применяемых или образующихся при осуществлении деятельности на ОЯТЦ, они приведены в [6] для одинаковых фракций с размером частиц менее 74 мкм.

Анализ этих значений позволил отметить следующие особенности: нижние концентрационные пределы распространения пламени для металлических урана, циркония и их гидридов находятся в диапазоне 40 – 85 г/м³, причем минимальное из этих значений относится к металлическому цирконю; верхняя граница этого диапазона существенно ниже, например, по сравнению со значениями для карбида циркония (142 г/м³) или используемого на ОЯТЦ взрывоопасного вещества – нитрата аммония (175 г/м³).

Характер влияния природы флегматизатора (инертной среды) на значения минимального взрывоопасного содержания кислорода, достаточного для возникновения взрыва пирофорных материалов, показан на рис. 1. Для урана значения этого

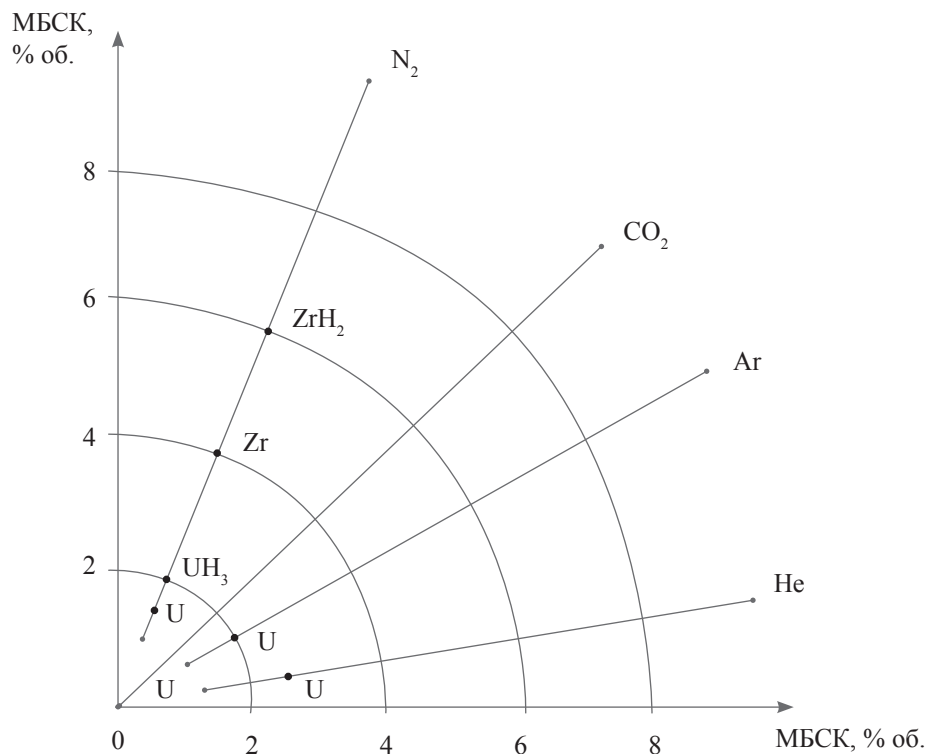


Рис. 1. Значения минимального взрывоопасного содержания кислорода в различных инертных средах для пирофорных материалов

показателя пожаровзрывоопасности изменяются от 0 % об. – для среды углекислого газа до 2,5 % об. – для смеси кислорода с гелием. Промежуточные значения соответствуют использованию в качестве флегматизатора аргона и азота. Из рис. 2 также следует, что в среде азота металлические уран и цирконий способны взрываться при меньших значениях содержания кислорода по сравнению с их гидридами, а уран и гидрид урана – по сравнению с цирконием и гидридом циркония.

Согласно справочным данным [6], значения минимальной энергии зажигания для наиболее легковоспламеняющихся смесей урана, циркония и их гидридов с воздухом находятся в диапазоне 5 – 60 мДж, что существенно выше по сравнению с водородом (0,017 мДж) или ацетиленом (0,01 мДж). При этом минимальное значение указанного диапазона относится к цирконию и гидриду урана.

Из приведенных справочных данных следует, что среди рассмотренных пирофорных материалов наибольшую пожаровзрывоопасность в сходных условиях может представлять мелкодисперсный цирконий. Вместе с тем следует учитывать, что рассмотренные значения относятся только к указанному размеру частиц пирофорных материалов.

Для пирофорных материалов, применяемых на ОЯТЦ, характерна также избирательная спо-

собность взрываться и гореть при взаимодействии с некоторыми веществами. Так, в [7] сообщается следующее:

- известны случаи самовозгорания куска урана, лежащего на сухом льду, а также самопроизвольного взрыва уранового образца при комнатной температуре;
- самовозгорание урана возможно в вакууме, под слоем воды и даже в атмосфере влажного аргона;
- органические растворители, содержащие галоиды, представляют большую взрывную опасность при контакте с гидридом (урана).

Анализ сведений, приведенных в справочных изданиях и научных публикациях [6 – 9], позволил отметить следующие основные проблемы, которые необходимо учитывать при использовании опубликованных значений показателей пожаровзрывоопасности пирофорных материалов:

- значения применимы только для условий (например, стандартных), в которых они определены;
- данные о воспроизводимости экспериментально определенных значений обычно отсутствуют;
- данные о фракционном составе частиц пирофорного материала, для которого экспериментально определены значения, обычно отсутствуют;

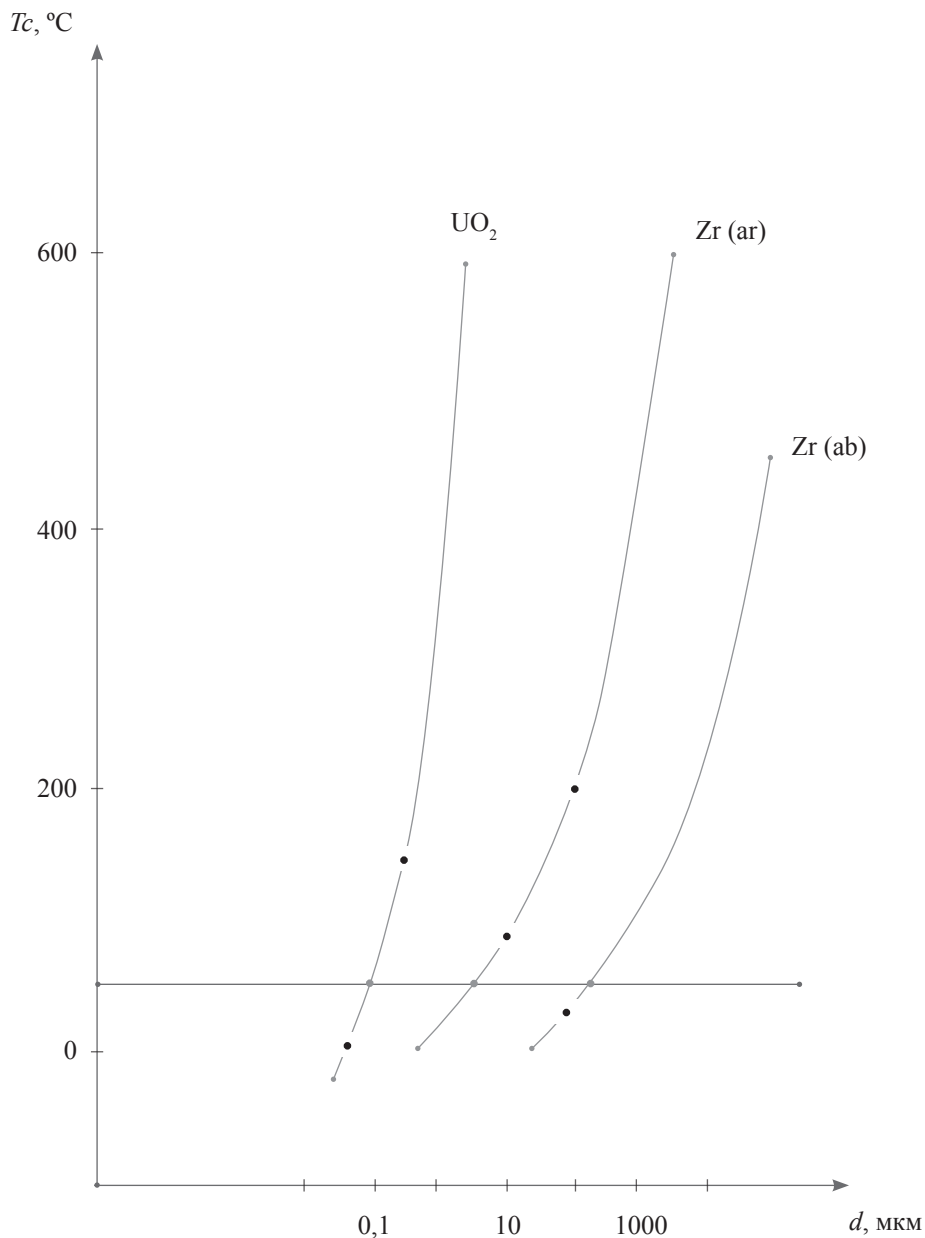


Рис. 2. Оценочные зависимости температуры самовоспламенения пирофорных материалов от размера их частиц

▪ для экспериментально определенного значения обычно не приводятся данные о фиксации других параметров, влияющих на условия самовоспламенения.

Перечисленные проблемы затрудняют корректное определение границ областей самовоспламенения пирофорных материалов.

Результаты расчета зависимостей температуры самовоспламенения пирофорных материалов, применяемых на ОЯТЦ, от размера их частиц

Установление принадлежности твердого дисперсного материала к пирофорному связано

с определением максимального размера его частиц, при котором температура его самовоспламенения на воздухе будет равна комнатной температуре. Одним из основных способов нахождения диапазона размеров частиц материала, в котором проявляются его пирофорные свойства, является определение зависимости температуры самовоспламенения материала от размера его частиц.

Так как такие зависимости для пирофорных материалов, применяемых или образуемых на ОЯТЦ, ранее не были приведены, то были выполнены соответствующие расчеты по их нахождению.

Для определения зависимостей температуры самовоспламенения (T_c) пирофорных материалов,

применяемых на ОЯТЦ, от размера их частиц (d) использовали следующие исходные данные:

- порошки UO_2 с размерами частиц менее 0,05 мкм при 0 °С и 0,4 мкм при 150 °С обладают пирофорными свойствами в среде кислорода [7];
- для циркония с дисперсностью образцов менее 74 мкм температура самовоспламенения аэрозвеси составляет 20 °С, аэрогеля – 190 °С [6];
- температура воспламенения тонкодисперсного порошка циркония – около 85 °С; грубые фракции циркониевых порошков имеют температуру воспламенения порядка 180 – 200 °С [8].

Расчет проводили по уравнению, приведенному в [10]:

$$\ln T_c = k_1 / (k_2 + (1/d)),$$

где k_1, k_2 – постоянные величины.

В результате расчетов были определены зависимости температуры самовоспламенения частиц диоксида урана в среде кислорода и частиц циркония на воздухе в виде аэрогеля (аг) и аэрозвеси (ав), которые показаны на рис. 2.

Области самовоспламенения на данном рисунке расположены слева от приведенных кривых, что соответствует малым размерам частиц указанных пирофорных материалов. При этом наименьший диапазон размера частиц, способных к самовоспламенению, относится к диоксиду урана, наибольший – к аэрозвеси циркония. Согласно рис. 2 температуры самовоспламенения пирофорных материалов резко возрастают при увеличении размера их частиц (уменьшении их удельной поверхности).

Поскольку в приведенных выше определениях пирофорного материала не указано значение комнатной температуры, требуется ее соответствующее обоснование. В стандарте [5] к жидкостям относят вещества с температурой плавления (каплепадения) менее 50 °С, а к твердым веществам и материалам – более 50 °С. В связи с этим за максимальное значение комнатной температуры применительно к рассмотрению пирофорных свойств материалов представляется допустимым принять 50 °С.

В таком случае горизонтальная линия на рис. 2, соответствующая 50 °С, в точках пересечения с рассчитанными зависимостями указывает на то, что при комнатной температуре самовоспламенение диоксида урана в кислороде произойдет при размере частиц менее ~ 0,1 мкм (а, следовательно, на воздухе при еще меньшем размере частиц), аэрогеля циркония на воздухе – при размере частиц менее ~ 5 мкм, аэрозвеси частиц циркония на воздухе – при размере частиц менее ~ 500 мкм.

Из этого, например, следует, что при встряхива-

нии инертного в атмосфере воздуха при комнатной температуре аэрогеля циркония с размером частиц в диапазоне 5 – 500 мкм может возникнуть самовоспламенение образующегося при этом аэрозоля циркония.

Соответственно, с увеличением температуры самовоспламенение будет возможно для частиц пирофорных материалов более крупного размера. Например, для пыли циркония с максимально большим размером частиц (850 мкм по [5]) самовоспламенение аэрозвеси, согласно рис. 3, произойдет при температуре выше 100 °С, а самовоспламенение аэрогеля – при температуре выше 400 °С. Таким образом, встряхивание аэрогеля циркония с размером частиц менее 850 мкм на воздухе в интервале температур 100 – 400 °С может привести к самовоспламенению образовавшейся аэрозвеси.

Рассчитанные зависимости температуры самовоспламенения от размера частиц пирофорных материалов вследствие минимального набора исходных данных являются оценочными.

Кроме того, в работе [10] показано, что граница области самовоспламенения пирофорных материалов является функцией взаимосвязанных параметров: температуры, давления, соотношения компонентов, масштаба процесса, размера частиц, дозы облучения. Поэтому следует учитывать, что приведенные на рис. 2 зависимости будут сдвигаться в сторону увеличения размера частиц, расширяя области самовоспламенения, при увеличении давления в реакционной системе, увеличении масштаба процесса (массы пирофорного материала), увеличении дозы облучения, приближении к оптимальному соотношению реагентов.

Оценка направления изменения границ областей самовоспламенения при изменении значений взаимосвязанных показателей пожаровзрывобезопасности пирофорных материалов

Одной из основных проблем, стоящих перед разработчиками технологического процесса с участием пирофорного материала, является обоснование допустимого количества окислителя в составе инертной среды, необходимой для обеспечения пожаровзрывобезопасности этого процесса.

Решение данной проблемы связано с определением границ области самовоспламенения пирофорного материала при различном содержании окислителя в инертной среде, которые изменяются с изменением размера частиц пирофорного материала и температуры процесса.

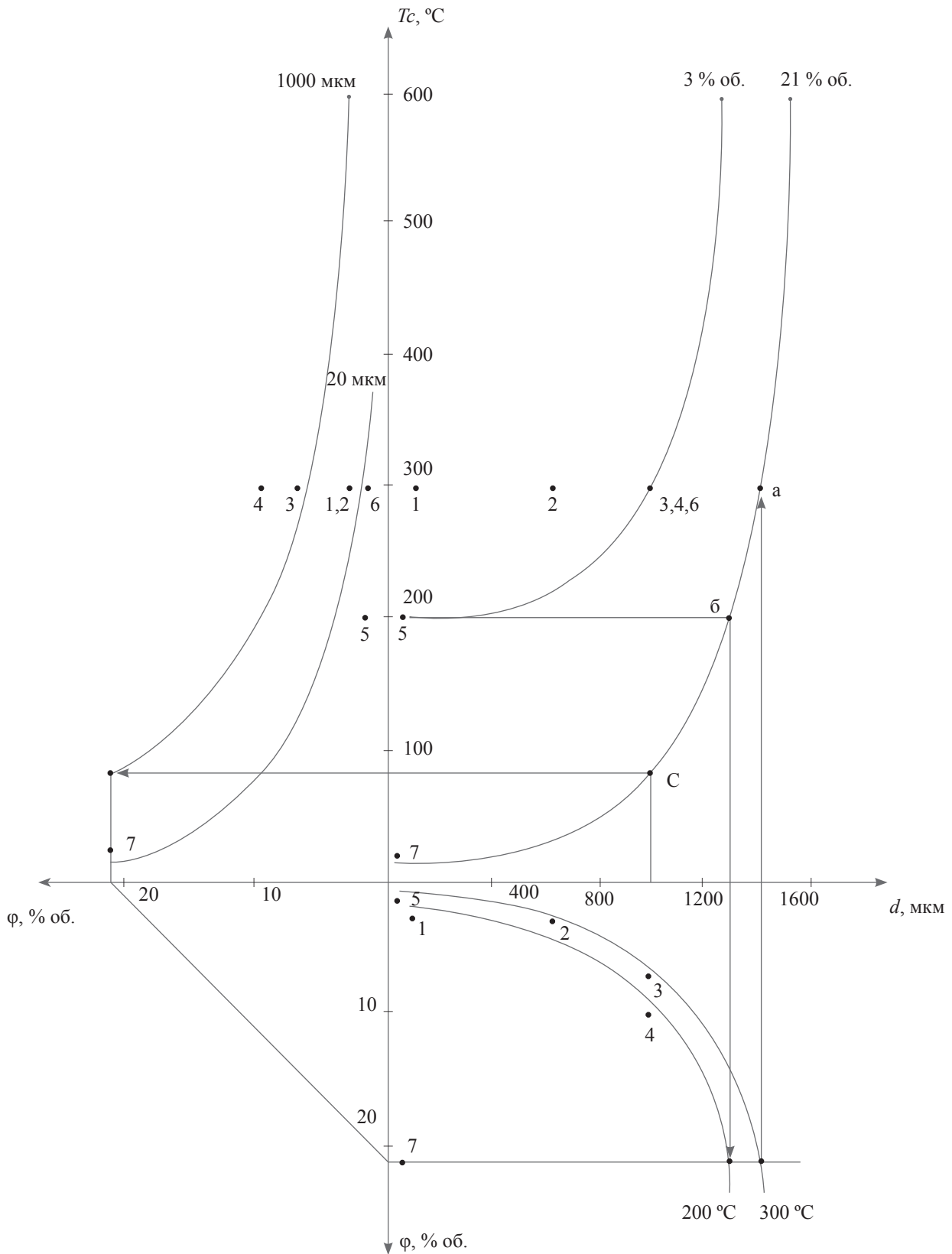


Рис. 3. К определению границ областей самовоспламенения нитрида урана

В связи с этим была проведена оценка характера изменения границ области самовоспламенения в зависимости от изменения указанных технологических параметров применительно к процессам изготовления нитридного топлива, для выполнения которой были использованы данные, приведенные в [9, 11, 12].

Полученные результаты представлены на рис. 3, состоящем из трех взаимосвязанных графиков с координатами: температура самовоспламенения, размер частиц пирофорного материала, содержание кислорода в смеси с азотом.

Исходные данные для проведения оценки представлены на графиках рис. 3 точками (1) – (7).

Так, авторами [9] было установлено самовоспламенение образцов порошков монокрида урана (в том числе смешанного нитрида урана и плутония) при 300 °С:

- с размером частиц 100 мкм (точка (1)) и менее 630 мкм (точка (2)) при содержании кислорода в смеси с азотом 3 % об.;
- с размером частиц менее 1 000 мкм при содержании кислорода в смеси с азотом 7 % об. (точка (3)) и 10 % об. (точка (4)).

Ими же определено начало протекания экзотермической реакции с участием нитрида урана при содержании кислорода в смеси с азотом 2 % об. для образцов с размером частиц 25 мкм (точка (5)) и менее 1 000 мкм (точка (6)).

В [11, 12] сообщается о пирофорности нитрида урана на воздухе при размерах его частиц 2 – 12 и менее 20 мкм (точка (7)).

При использовании этих данных и приведенного выше уравнения вначале были установлены:

- зависимость температуры самовоспламенения от размера частиц пирофорного материала при содержании кислорода в смеси с азотом 3 % об. (верхний правый график на рис. 3);
- граница области самовоспламенения при 300 °С для частиц различного размера и при различном содержании кислорода в смеси с азотом (нижний график на рис. 3);
- граница области самовоспламенения для частиц размером 20 – 25 мкм при различных значениях температуры и содержания кислорода в смеси с азотом (левый график на рис. 3).

Далее экстраполяцией кривой на нижнем графике (рис. 3) получена точка (а), соответствующая содержанию кислорода в смеси с азотом 21 % об. Это позволило установить координаты точки (а) на правом верхнем графике и по точкам (7) и (а) оценить зависимость температуры самовоспламенения частиц пирофорного материала в атмосфере

воздуха от размера его частиц.

Используя данную зависимость, также с помощью графического построения была определена координата точки (б) на нижнем графике рис. 3, а по ней оценена граница области воспламенения для различных значений размеров частиц и содержания кислорода в смеси с азотом при 200 °С.

Аналогичным образом была определена координата точки (с), а по ней – граница области воспламенения для частиц размером 1 000 мкм на левом графике (рис. 3).

Сопоставление графиков на рис. 3 показывает, что область самовоспламенения пирофорного материала увеличивается при увеличении температуры (нижний график), увеличении содержания кислорода в смеси с азотом (правый верхний график), уменьшении размера его частиц (левый график).

Приведенные на рис. 3 зависимости представлены исходя из минимально необходимого объема имеющейся информации. Их необходимо корректировать по мере накопления сведений по значениям показателей пожаровзрывоопасности. Также их можно использовать для предварительной оценки пожаровзрывобезопасности данного пирофорного материала в указанных диапазонах изменения технологических параметров.

Так, на основании рис. 3 можно, например, заключить, что точки 1 и 4 на нижнем графике попадают не только в область самовоспламенения при 300 °С, но и в область самовоспламенения при 200 °С. Таким образом, по приведенным исходным данным нельзя исключить возможность самовоспламенения (200 °С) образцов с размером частиц 100 мкм при содержании кислорода в смеси с азотом 3 % об. и образцов с размером частиц 1000 мкм при содержании кислорода в смеси с азотом 10 % об.

Выводы

1. Проведен сравнительный анализ значений показателей пожаровзрывоопасности пирофорных материалов, применяемых и образующихся на ОЯТЦ, выявлены особенности их самовоспламенения.

2. Для циркония и диоксида урана рассчитаны зависимости температуры самовоспламенения от размера их частиц.

3. Для нитрида урана определены направления изменения границ области самовоспламенения в зависимости от изменения размера частиц, температуры, содержания кислорода в смеси с азотом.

Список литературы

1. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ). НП-16-05. Ядерная и радиационная безопасность, № 4 (78), 2015.
2. Национальный стандарт Российской Федерации. Водородные генераторы на основе технологий переработки топлива. Часть 1. Безопасность. ГОСТ Р 54110 2010. М., Стандартинформ, 2011.
3. Правила перевозок опасных грузов по железным дорогам. Утв. СЖТ СНГ, протокол от 05.04.1996 № 15. Ред. от 05.11.2015.
4. Официальный журнал Европейского Союза. 16 декабря 2008 года. Регламент (ЕС) № 1272/2008.
5. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. ГОСТ 12.1.044-84. М., Издательство стандартов, 1985.
6. Баратов А. Н., Корольченко А. Я., Кравчук Г. Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. М., Химия, 1990.
7. Стерлин Я. М. Металлургия урана. М., Госатомиздат, 1962.
8. Шидловский А. А. Основы пиротехники. М., Машиностроение, 1973.
9. Двоеглазов К. Н., Богданов А. И., Никонов С. А., Давыдов А. В., Шадрин А. Ю. Исследование взрывопожаробезопасных условий обращения с нитридным топливом. Тезисы XIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2015». Железногорск, 2015.
10. Соколов И. П. Физико-химические условия самовоспламенения пирофорных материалов. Ядерная и радиационная безопасность, № 1 (79), 2016.
11. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Uranium / Springer-Verlag, 1981.
12. Development status of metallic dispersion and non-oxide advanced and alternative fuels for power and research reactors. IAEA, September 2003.

References

1. General Safety Provisions for the Nuclear Fuel Cycle Facilities. NP-16-05. Nuclear and Radiation Safety, No. 4 (78), 2015.
2. National Standard of the Russian Federation. Hydrogen Generators Using Fuel Processing Technologies. Part 1. Safety. GOST R 54110 2010. Moscow: Standardinform, 2011.
3. Regulations for the Transport of Dangerous Goods by Rail. Approved by Rail Transport Council of the Commonwealth of Independent States, Protocol dated of 05.04.1996, No. 15, Rev. of 05.11.2015.
4. Official Journal of the European Union. December 16, 2008. Regulation (EU) No. 1272/2008.
5. Fire and Explosion Hazard of Substances and Materials. Nomenclature of Indicators and Methods for their Specification. GOST 12.1.044-84. Moscow: Standards Publisher, 1985.
6. A. N. Baratov, A. Ya. Korol'chenko, G. N. Kravchuk. Fire and Explosion Hazard of Substances and Materials and their Extinguishing Agents. Moscow: Chemistry, 1990.
7. Ya. M. Sterling. Uranium Metallurgy. Moscow: Gosatomizdat, 1962.
8. A.A. Shidlovskiy. Fundamentals of pyrotechnics. Moscow: Mashinostroenie, 1973.
9. K. N. Dvoyeglazov, A. I. Bogdanov, S. A. Nikonov, A. V. Davydov, A. Yu. Shadrin. Study of Fire and Explosion Safety in Nitride Fuel Management. Theses for the XIII All-Russian Conference on Radiochemistry "Radiochemistry – 2015". Zheleznogorsk: 2015.
10. I. P. Sokolov. Physico-Chemical Conditions for Self-Ignition of Pyrophorous Materials. Nuclear and Radiation Safety, No. 1 (79), 2016.
11. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Uranium / Springer-Verlag, 1981.
12. Development status of metallic dispersion and non-oxide advanced and alternative fuels for power and research reactors. IAEA, September 2003.

