



УДК: 621.039

DOI: 10.26277/SECNRS.2020.97.3.002

© 2020. Все права защищены.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА НА ВЗРЫВООПАСНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБЪЕКТОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

Соколов И. П.*; д. х. н. (isokolov@secnrs.ru),
Понизов А. В.* (ponizov@secnrs.ru),
Шарафутдинов Р. Б.*; к. т. н. (charafoutdinov@secnrs.ru)

Статья поступила в редакцию 8 июля 2020 г.

Статья посвящена проблеме учета масштабного фактора для обеспечения взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла.

Целью статьи была оценка степени влияния изменения диаметра технологического оборудования на показатели пожаровзрывоопасности технологических процессов с участием экзотермических реакций. Оценку проводили с использованием основных положений теории теплового взрыва.

В статье приведены обстоятельства, вследствие которых необходимо учитывать масштабный фактор для обеспечения взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла, проведен анализ применимости критерия Франк-Каменецкого для оценки взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла. Рассмотрено влияние масштабного фактора на температурные критерии самовоспламенения среды, а также на период индукции экзотермической реакции.

Для модельной системы выполнены расчеты по определению зависимостей критической температуры от радиуса сосуда и адиабатического периода индукции от температуры.

На основании полученных результатов предложены два типа диаграмм для определения совместного влияния параметров на критические условия самовоспламенения взрывоопасных сред; показано, что при увеличении масштаба технологического процесса следует ожидать снижение критической температуры возникновения теплового взрыва и увеличение периода индукции экзотермической реакции.

► **Ключевые слова:** взрывоопасность, масштабный фактор, объекты ядерного топливного цикла.

* Федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности», Москва, Российская Федерация.

THE ANALYSIS OF CHEMICAL-TECHNOLOGICAL PROCESSES SCALE FACTOR FOR FUEL CYCLE FACILITIES EXPLOSION INDEXES

Sokolov I. P.*, D. Sc., Ponizov A. V.*, Sharafutdinov R. B.*, Ph. D.

Article is received on July 8, 2020

The paper dwells upon scale effect that should be factored into explosion safety arrangements at nuclear fuel cycle facilities.

The study was undertaken to size the effect of changes in process equipment diameter on the fire and explosion hazards of technological processes involving exothermic reactions. The assessment was made using the key elements of the thermal explosion theory.

The paper describes the circumstances that make it necessary to take into consideration the scale effect in order to assure the explosion safety of a nuclear fuel cycle facility. The authors examine the suitability of the Frank-Kamenetsky criterion for assessing explosion safety of nuclear fuel cycle facilities. The discussion covers the scale factor effect on the temperature criteria for the self-ignition of the environment and on the induction period of an exothermic reaction.

Calculations have been performed for a model system to define the dependence of critical temperature on vessel radius and the dependence of adiabatic induction period on temperature.

Two types of diagrams have been proposed based on the study findings to evaluate the combined effect of parameters on the conditions critical for the self-ignition of explosive environment. It is shown that as a plant process scales up, a thermal explosion may occur at a lower critical temperature, and the induction period of an exothermic reaction may become longer.

► **Keywords:** explosion indexes, scale factor, fuel cycle facilities.

* Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety, Moscow, Russian Federation.

Введение

Взрывоопасность является одним из основных видов опасностей, сопровождающих деятельность объектов ядерного топливного цикла (ОЯТЦ) [1].

Существенное влияние на определение и обоснование взрывобезопасных условий осуществления технологических процессов на ОЯТЦ способен оказывать масштабный фактор. Например, установлено, что температура воспламенения смолы, используемой в ионообменном аффинаже плутония, снижается с увеличением диаметра колонны [2]. Это обусловлено следующими обстоятельствами:

- на стадии научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ разработку пожаровзрывоопасных технологических процессов обычно осуществляют с использованием аппаратуры небольшого размера;
- при проектировании ОЯТЦ и вводе его в опытную и промышленную эксплуатацию масштаб пожаровзрывоопасных процессов увеличивается;
- для ядерно опасных процессов, в том числе протекающих с участием пожаровзрывоопасных веществ и материалов, устанавливают ограничения на геометрические размеры технологического оборудования;
- в ходе реализации технологических процессов происходит варьирование геометрических размеров пожаровзрывоопасной технологической среды;
- при хранении и захоронении радиоактивных отходов возможно неконтролируемое накопление в опасном объеме радиолитического водорода и концентрирование пожаровзрывоопасных веществ.

При обосновании взрывобезопасности технологических процессов ОЯТЦ используют значения показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов, полученные:

- стандартными методами в соответствии с ГОСТ 12.1.044-2018 [3];
- методами физико-химического анализа с использованием типовых сертифицированных научных приборов или специально созданной оригинальной аппаратуры.

Значения показателей пожаровзрывоопасности, полученные для конкретного вещества разными методами, могут заметно различаться между собой [4]. Это обусловлено несовпадением тепловых условий при выполнении экспериментов, что во многом зависит от объема и удельной поверхности образца, а также отсутствием фиксации

значений других параметров, влияющих на условия самовоспламенения и взрыва.

При этом полученные указанными методами значения показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов, относящиеся к малому масштабу, используют в качестве критериев взрывобезопасности как для обоснования взрывобезопасности разрабатываемых на стадии научно-исследовательской работы технологических процессов большего масштаба, так и при проектировании ОЯТЦ. Например, при определении стандартным методом нижнего концентрационного предела распространения пламени используют цилиндрический сосуд диаметром 105 мм [3], при определении пожаровзрывоопасных свойств экстракционных систем на специальной установке – испытываемые образцы объемом 30–80 см³ [5], а при использовании типовых и специальных (в том числе для исследования взрывчатых превращений) методов ДТА (дифференциальный термический анализ) и ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) – образцы еще меньшего объема [6].

Следует отметить, что сложность получения значений показателей пожаровзрывоопасности применительно к промышленным масштабам сопряжена с опасностью возникновения неконтролируемых взрывов и тяжестью их последствий, а в отношении технологических сред ОЯТЦ – еще и с опасностью радиационного воздействия. Тем не менее показательно, что для нахождения условий водородной взрывозащиты, играющей значительную роль в обеспечении безопасности ОЯТЦ, были созданы исследовательские камеры больших размеров: 4,8 и 25 м³ [7].

Масштабный фактор учитывается при нормативном обеспечении взрывобезопасности:

- согласно 123-ФЗ [8] к одному из способов исключения условий образования горючей среды относится ограничение массы и (или) объема горючих веществ и материалов;
- в соответствии с п. 7.1.5 НП-016-05 [9] при выполнении программы ввода ОЯТЦ в эксплуатацию должны уточняться характеристики оборудования и систем, пределы безопасной эксплуатации, что в определенной степени относится и к учету масштабного фактора.

Таким образом, целью настоящей статьи было определение направлений изменения границ взрываемости технологических сред при изменении масштаба технологического процесса.

Оценка влияния масштабного фактора на пожаровзрывоопасность технологических процессов с использованием критерия Франк-Каменецкого

В настоящее время для определения условий возникновения теплового взрыва широко используют критерий Франк-Каменецкого.

Согласно [10, 11] условия теплового воспламенения (взрыва) можно представить в виде критического значения безразмерной величины:

$$\delta = (Q/\lambda) (E/RT_0) r^2 W, \quad (1)$$

где:

Q – тепловой эффект реакции;

E – энергия активации;

R – газовая постоянная;

T_0 – температура стенок реакционного сосуда;

λ – теплопроводность реагирующей смеси;

r – радиус сосуда;

W – скорость реакции при температуре T_0 .

Критические значения этой величины равны:

$\delta_{кр} = 3,32$ для сферического сосуда;

$\delta_{кр} = 0,88$ для бесконечного сосуда с плоскопараллельными стенками;

рассчитанные для цилиндрического сосуда длины L и диаметра d .

$\delta_{кр} = 2,00 + 0,843 (d/L)^2$ для цилиндрического сосуда длины L и диаметра d .

При $\delta > \delta_{кр}$ происходит тепловой взрыв, при $\delta < \delta_{кр}$ имеет место стабильное поведение реакционной системы.

Эти значения вычислены из рассмотрения стационарного распределения температур в реагирующей смеси и допущении, что конвективное движение газа внутри сосуда отсутствует. При высоких давлениях и больших размерах сосуда, когда становится существенной свободная конвекция, воспламенение может происходить и при более высоких значениях δ .

В научной литературе приводятся вариации расчетных значений $\delta_{кр}$ для других допущений модели. Так, для сосуда сферической формы в [12] приведены значения $\delta_{кр}$, равные 6 и 20, что существенно превышает значение, определенное Франк-Каменецким.

Из приведенных данных следует, что условия возникновения теплового взрыва существенно зависят как от радиуса (диаметра) технологического оборудования, так и от соотношения его высоты к диаметру. Вместе с тем следует учитывать, что применимость критерия Франк-Каменецкого ограничена оценочными расчетами.

Составить представление о степени влияния масштабного фактора на показатели пожаровзрывоопасности можно по следующим данным.

В [10] по результатам расчета с использованием рассматриваемого критерия показано, что увеличение диаметра сосуда с 5 до 50 мм приводит к снижению температуры самовоспламенения смеси водорода с кислородом с 600 до 510 °С.

В [13] приведены результаты экспериментов, согласно которым увеличение массы аммиачной селитры с 10 до 1 000 г приводит к снижению критической температуры возникновения взрыва с 132 до 107 °С, и предложено уравнение, описывающее полученные данные, по которому оценено снижение критической температуры с 85 до 50 °С при увеличении массы аммиачной селитры с 40 кг до 50 т.

В [14] отмечено существенное различие в результатах по воспламенению смесей, содержащих водород, полученных в крупномасштабных экспериментах и на малоразмерной установке.

Проведенный анализ показывает, что неучет масштабного фактора может негативно сказаться как на корректности обоснования взрывобезопасности, так и на возможности предотвращения взрывоопасности технологических процессов ОЯТЦ.

Оценка влияния масштабирования на температурные критерии предотвращения взрывоопасности технологических процессов объектов ядерного топливного цикла

В перечень параметров, влияющих на переход неуправляемой химической экзотермической реакции в режим взрыва, входят:

- температура технологической среды;
- химический состав технологической среды (концентрация реагентов и инертных компонентов);
- давление в технологическом оборудовании;
- размер частиц диспергированных веществ;
- энергия источника инициирования горения и взрыва, включая дозу ионизирующего излучения;
- показатели теплоотвода из зоны реакции, включая размеры технологического оборудования.

К характеристикам неуправляемой химической экзотермической реакции относят:

- период индукции (от начала протекания реакции до начала взрыва);
- давление, достигаемое в результате взрыва.

При анализе условий возникновения взрыва следует учитывать, что масштабный фактор связан как с критическими значениями перечисленных

показателей пожаровзрывоопасности, так и с периодом индукции.

В связи с этим был оценен характер взаимосвязей между радиусом (диаметром) сосуда (оборудования), температурой среды и периодом индукции теплового взрыва.

Для определения периодов индукции в критерий Франк-Каменецкого подставляют зависимость скорости реакции от температуры и концентраций реагентов.

Для оценочных расчетов использовали упрощенную модель (реакцию нулевого порядка), для которой в [12] приведено следующее выражение для адиабатического периода индукции:

$$\tau = (e/e - 1) (RT_1^2 Cp/EQZ) \exp (E/RT), \quad (2)$$

где:

T_1 – критическая температура;

Cp – теплоемкость;

Z – предэкспоненциальный множитель.

Кроме того, для примерного расчета использовали приведенные в [12] типичные значения варьируемых параметров (энергия активации 40 ккал/моль, теплоемкость 0,25 кал / (г · К), тепловой эффект 1 ккал/г, предэкспоненциальный множитель 10^{13} с^{-1}).

Результаты расчетов по оценке порядка величин показателей взрывоопасности показаны на диаграмме (рис. 1) в виде двух сопряженных графиков зависимостей критической температуры от радиуса сосуда и адиабатического периода индукции от температуры.

Как следует из рис. 1, критическая температура перехода реакции в режим теплового взрыва резко увеличивается в миллиметровом и меньшем диапазоне и с замедлением уменьшается при увеличении радиуса сосуда свыше 1–10 см.

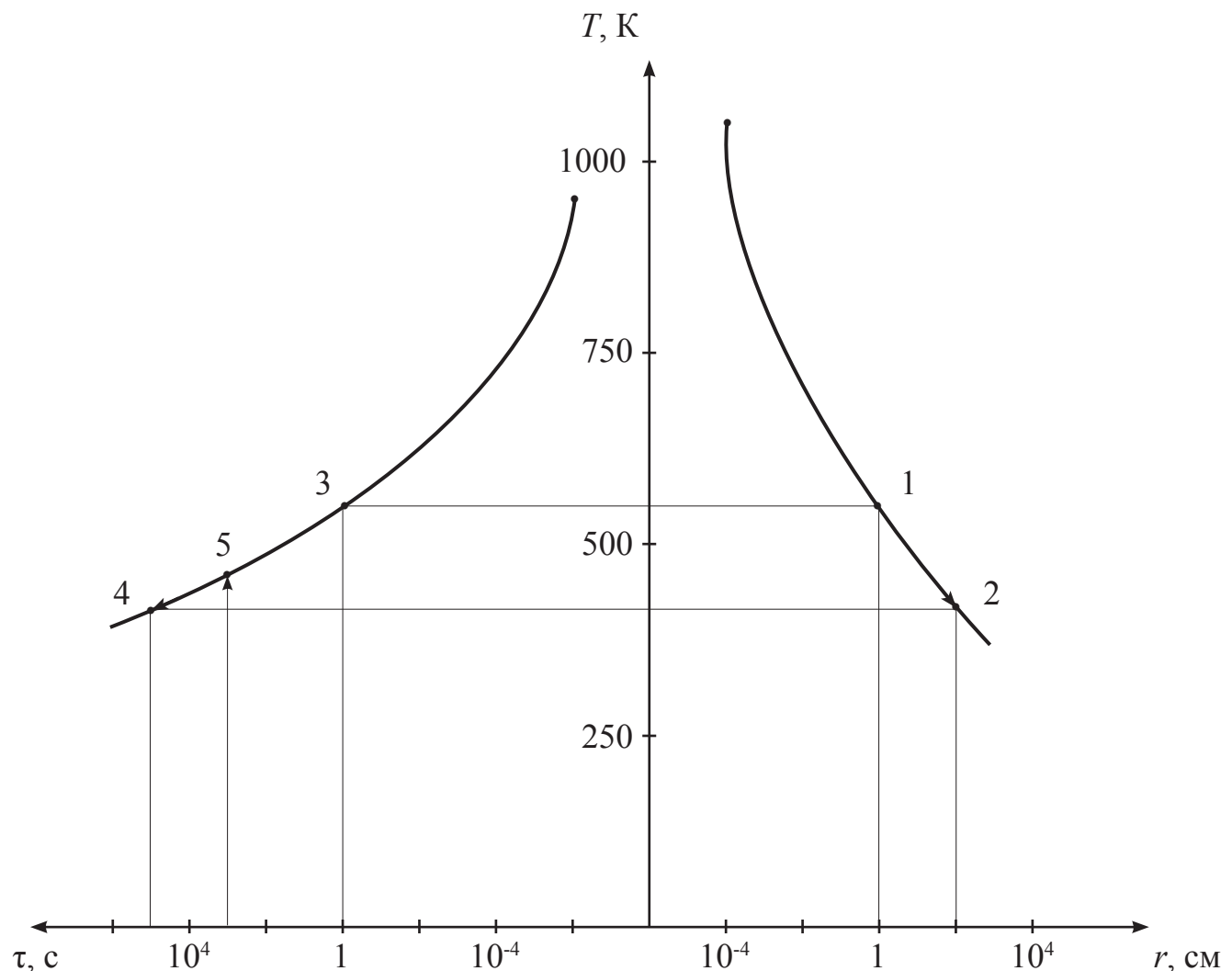


Рис. 1. Диаграмма пределов взрываемости r - T - τ

Согласно полученным результатам период индукции может изменяться в широком диапазоне для технологически приемлемых интервалов изменения температур, резко уменьшаясь с увеличением температуры и возрастая с ее уменьшением.

Используя данную диаграмму, можно оценить изменение условий взрывоопасности при увеличении радиуса сосуда с 1 до 100 см. Такое изменение радиуса сосуда приведет к снижению критической температуры взрываемости на 130 °С с 550 К (точка 1) до 420 К (точка 2) и возрастанию периода индукции с 1 с (точка 3) до 10^5 с или 12 дней (точка 4).

При этом, если время осуществления технологического процесса в сосуде радиусом 100 см не превышает 3 часа (10^3 с), то критическая температура увеличится с 420 до 460 К (точка 5).

На основании полученных данных можно заключить, что при увеличении масштаба технологического процесса следует ожидать снижения температуры, при которой возможно возникновение теплового взрыва, и увеличения периода времени, в течение которого происходит развитие взрывчатого превращения, что необходимо учитывать для обеспечения своевременного срабатывания систем безопасности.

Оценка влияния масштабирования на критические зависимости периода индукции от температуры и давления

При переходе неуправляемой химической экзотермической реакции в режим горения (взрыва) одновременно изменяются температура технологической среды и давление (за счет выделения газообразных продуктов) в технологическом оборудовании. Соответственно этому изменяется и период индукции теплового взрыва.

В связи с этим возникает потребность в определении характера изменения критических зависимостей периода индукции от температуры и давления при изменении радиуса (диаметра) оборудования, в котором находится взрывоопасная среда.

Согласно подтверждаемой экспериментальными данными теории трех пределов взрываемости Акулова [15]:

- увеличение радиуса сосуда приводит к смещению трех пределов взрываемости в область меньших температур и давлений;
- с увеличением радиуса сосуда вершина полуострова взрываемости (точка перехода первого предела во второй на диаграмме трех пределов) опускается в область меньших температур и давлений;

- при приближении к границе взрываемости период индукции стремится к бесконечности;
- для третьего предела при удалении от границы взрываемости период индукции резко снижается с замедлением.

Используя эти данные, учитывая тип зависимости периода индукции от температуры (рис. 1) и выполнив соответствующие графические построения, была построена диаграмма, иллюстрирующая совместное влияние радиуса сосуда, температуры, давления, периода индукции на изменение границы области взрываемости (рис. 2).

На правом верхнем графике рис. 2 показаны две зависимости трех пределов взрываемости для сосудов с радиусами $r_1 < r_2$.

При исходном давлении P_0 для сосуда с меньшим радиусом в точке 2 (при температуре T_2) период индукции будет стремиться к бесконечности, а по мере вхождения в область взрываемости (точка 3) – резко снижаться с последующим замедлением.

Для сосуда с большим радиусом аналогичная кривая сместится в область меньших значений температуры, и при одной и той же температуре (T_2 , точка 3) период индукции будет иметь меньшее значение, чем в случае сосуда с меньшим радиусом.

Тип зависимостей и их относительное расположение при изменении радиуса сосуда, отмеченные выше, характерны и для зависимостей периода индукции от давления в реакционной системе (левый верхний график на рис. 2):

- период индукции снижается с увеличением давления;
- увеличение радиуса сосуда смещает предел взрываемости в сторону меньших значений давления.

Пример совместного увеличения давления и температуры для сосуда с большим радиусом, приводящего к снижению периода индукции, показан в соответствии с графическим построением на рис. 2 для случая перехода состояния реакционной системы из точки 1 в точку 6.

Выводы

1. Проведен анализ влияния масштабного фактора на характер изменения границ взрываемости технологических сред.
2. Предложены диаграммы пределов взрываемости: радиус сосуда – температура – период индукции и радиус сосуда – температура – давление – период индукции, и оценены возможности их использования для предотвращения взрывоопасности ОЯТЦ.

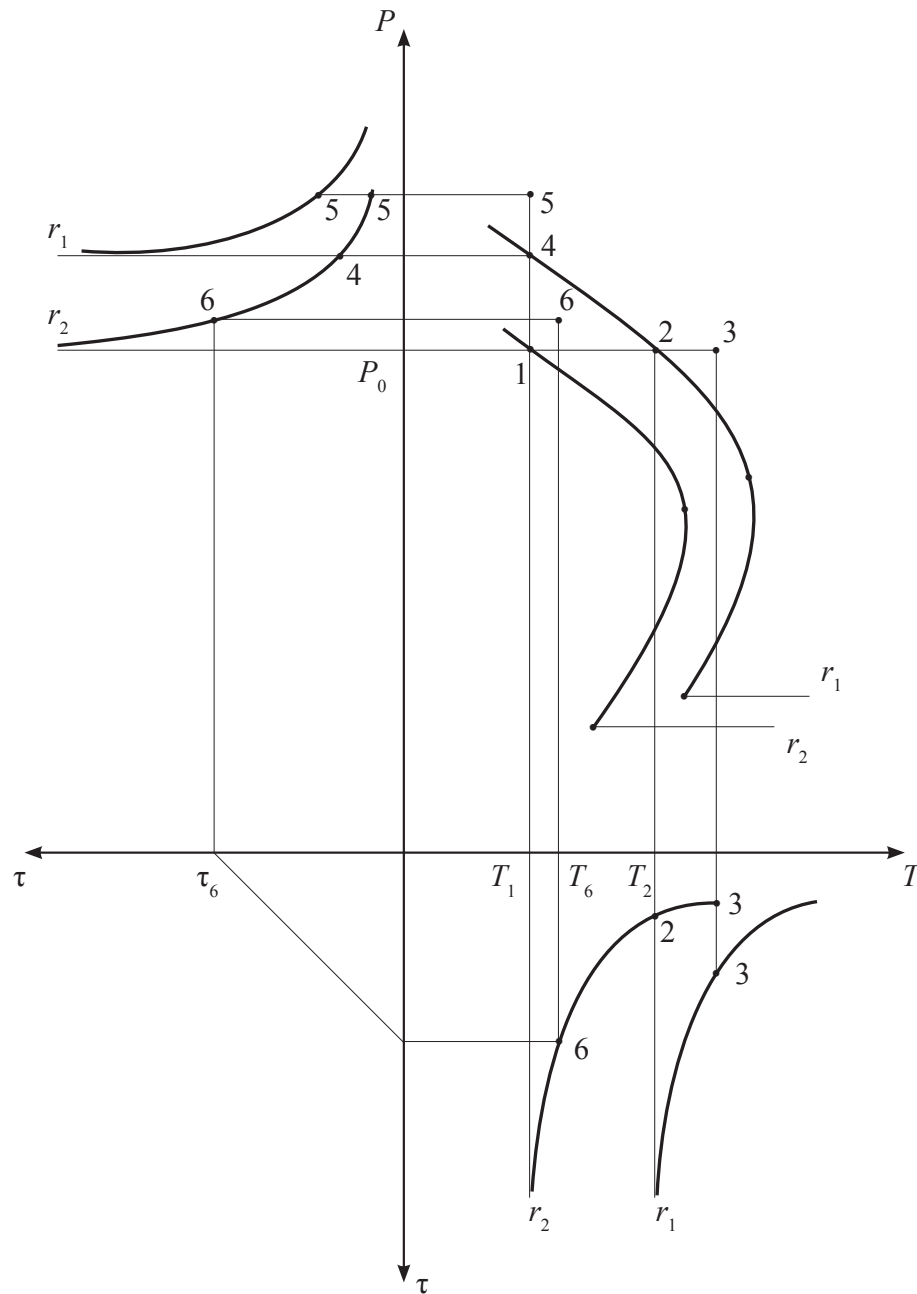


Рис. 2. Диаграмма пределов взрываемости r - P - T - τ

Литература

1. Соколов И. П., Шарафутдинов Р. Б. Введение в обеспечение взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла. Ч. 1. Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла. М.: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2019. 200 с.
2. Громов Б. В., Савельева В. И., Шевченко В. Б. Химическая технология облученного ядерного топлива. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 180.
3. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения: ГОСТ 12.1.044-2018. М.: Стандартинформ, 2018.
4. Байкер У., Кокс П. и др. Взрывные явления. Оценки и их последствия. Кн. 1. М.: Мир, 1986. С. 28.
5. Назин Е. Р., Зачиняев Г. М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2009. С. 45.
6. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
7. Studer E., Magnaud J. P., Dabbene F., etc. International Standard Problem on Containment Thermal-hydraulics ISP47 – Step 1 – Results from the MISTRA Exercise // Nuclear Engineering and Design. 2007. V. 237. No. 5. Pp. 536–551.

8. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ: принят Государственной Думой Российской Федерации 4 июля 2008 г.: одобрен Советом Федерации Российской Федерации 11 июля 2008 г.
9. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ). НП-016-05: утверждены постановлением Ростехнадзора от 2 декабря 2005 г. № 11.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. С. 295.
11. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. Под ред. и с доп. Франк-Каменецкого Д. А. М.: ГИИЛ, 1948. С. 134.
12. Митрофанов В. В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск: Ин-т гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 2003. С. 62.
13. Розман Б. Ю. О термической стойкости аммиачной селитры. Л.: ЛИИВТ, 1957. С. 47.
14. Гельфанд Б. Е., Попов О. Е., Чайванов Б. Б. Водород: параметры горения и взрыва. М.: Физматлит, 2008. С. 131.
15. Акулов Н. С. Теория цепных процессов. М.-Л.: ГИТТЛ, 1951. С. 232.

References

1. Sokolov I. P., Sharafutdinov R. B. Vvedenie v obespechenie vzryvobezopasnosti ob'ektov yadernogo toplivnogo tsikla. Chast 1. Spetsifika vzryvoopasnosti ob'ektov yadernogo toplivnogo tsikla [Introduction to the Provision of the Explosion Safety of Nuclear Fuel Cycle Facilities. Part 1. The Specifics of the Explosion Hazard of Nuclear Fuel Cycle Facilities]. Moscow: SEC NRS, 2019. 200 p.
2. Gromov B. V., Savelyeva V. I., Shevchenko V. B. Khimicheskaya tekhnologiya obluchennogo yadernogo topliva [Chemical Technology for Irradiated Nuclear Fuel]. Moscow: Energoatomizdat, 1983. 180 p.
3. Fire and Explosion Hazard of Substances and Materials. List of Indicators and Methods to Measure them. GOST 12.1.044-2018 from May 1, 2019. Moscow: Standartinform.
4. Biker U., Cox P. et al. Explosion Hazards and Evaluation. Book. 1. Moscow: Mir, 1986. 28 p.
5. Nazin E. R., Zachinyaev G. M. Pozharovzryvobezopasnost tekhnologicheskikh protsessov [Fire and Explosion Safety of Processes at Radiochemical Plants]. Moscow: SEC NRS, 2009. 45 p.
6. Wendlandt W. Thermal methods of analysis. Moscow: Mir, 1978. 526 p.
7. Studer E., Magnaud J. P., Dabbene F., etc. International Standard Problem on Containment Thermal-hydraulics ISP47 – Step 1 – Results from the MISTRA Exercise. Nuclear Engineering and Design, 2007, v. 237, no. 5, pp. 536–551.
8. 123-FZ “Tekhnicheskiiy reglament o trebovaniyakh pozharной bezopasnosti” [Federal Law of the Russian Federation of July 22, 2008 no. 123-FZ “Technical Regulation on Fire Safety Requirements”].
9. Obshchie polozheniya obespecheniya bezopasnosti ob'ektov yadernogo toplivnogo tsikla (OPB OYaTTs). NP-016-05 [Federal Nuclear Regulations. General Safety Arrangements for Nuclear Fuel Cycle Facilities (OPB OYaTC). NP-016-05]. Moscow, Rostekhnadzor, 2005.
10. Frank-Kamenetsky D. A. Diffuziya i teploperedacha v chimicheskoy kinetike [Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics]. Moscow: Nauka, 1987. 295 p.
11. B. Lewis, G. von Elbe. Combustion, flames and explosions of gases. With Amendments of Frank-Kamenetsky D. A. Moscow: GIL, 1948. 134 p.
12. Mitrofanov V. V. Detonatsiya gomogennykh i geterogennykh sistem [Detonation in Homogeneous and Heterogeneous Systems]. Novosibirsk: M. A. Lavrentiyev Institute of Hydrodynamics, Siberian branch of RAS, 2003. 62 p.
13. Rozman B. Yu. O termicheskoy stoikosti ammiachnoy selitry [On Thermal Stability of Ammonium Nitrate]. St. Petersburg: LIIVT, 1957. 47 p.
14. Gelfand B. E., Popov O. E., Chaivanov B. B. Vodorod: parametry gorenija i vzryva [Hydrogen: Combustion and Explosion Parameters]. Moscow: Fizmatlit, 2008. 131 p.
15. Akulov N. S. Teoriya tsepnykh protsessov [Chain Reaction Theory]. Moscow-St. Petersburg: GITTL, 1951. 232 p.