

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ  
И АТОМНОМУ НАДЗОРУ  
(РОСТЕХНАДЗОР)

Федеральное бюджетное учреждение  
«Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»  
ФБУ «НТЦ ЯРБ»

---

## **ТРУДЫ НТЦ ЯРБ**

**И. П. Соколов, Р. Б. Шарафутдинов**

### **ВВЕДЕНИЕ В ОБЕСПЕЧЕНИЕ ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТИ ОБЪЕКТОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА**

**Часть 1**

**Специфика взрывоопасности объектов  
ядерного топливного цикла**

**Москва 2019**

**И.П. Соколов, Р.Б. Шарафутдинов**

**Введение в обеспечение взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла**

---

УДК 621.039

ББК 31.4

С 59

**И.П.Соколов, Р.Б.Шарафутдинов.** Введение в обеспечение взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла / ТРУДЫ НТЦ ЯРБ/ Часть.1. Специфика взрывоопасности ОЯТЦ. - М.: ФБУ «НТЦ ЯРБ», 2019 .- 200 с.

Рецензент: доктор технических наук А.Б. Коростелев

В книге систематизированы сведения по физико-химическим основам возникновения взрывчатых превращений; основным понятиям, относящимся к взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла (ЯТЦ); показателям и характеристикам пожаровзрывоопасности веществ и материалов, применяемых на объектах ЯТЦ; специфике аварийных взрывов на объектах ЯТЦ.

Книга предназначена для обеспечения научно-технической поддержки специалистов по надзору за ядерной и радиационной безопасностью, а также для специалистов, обеспечивающих безопасность объектов ЯТЦ; студентов и аспирантов, изучающих вопросы обеспечения безопасности объектов ЯТЦ.

УДК 621.039

ББК 31.4

ISBN 978-5-907011-23-6

© ФБУ «НТЦ ЯРБ»

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗРЫВЧАТЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Понятие взрыва .....</b>	<b>7</b>
<i>1.1.1. Определения взрыва .....</i>	<i>7</i>
<i>1.1.2. Классификация разновидностей взрыва .....</i>	<i>13</i>
<b>1.2. Основы теории теплового взрыва .....</b>	<b>30</b>
<i>1.2.1. Основные положения теории теплового взрыва .....</i>	<i>30</i>
<i>1.2.2. Элементы математической модели теплового взрыва .....</i>	<i>39</i>
<i>1.2.3. Диаграмма Семенова. ....</i>	<i>42</i>
<i>1.2.4. Влияние технологических параметров на условия     возникновения теплового взрыва .....</i>	<i>45</i>
<i>1.2.5. Границы применимости теории теплового взрыва.....</i>	<i>48</i>
<b>1.3. Основы теории цепного взрыва .....</b>	<b>49</b>
<i>1.3.1. Основные положения теории цепного взрыва .....</i>	<i>49</i>
<i>1.3.2. Элементы математической модели цепного взрыва .....</i>	<i>59</i>
<i>1.3.3. Диаграмма трех пределов .....</i>	<i>60</i>
<i>1.3.4. Влияние технологических параметров на условия     возникновения цепного взрыва .....</i>	<i>66</i>
<b>1.4. Основы теории детонации .....</b>	<b>71</b>
<i>1.4.1. Основные положения теории детонации .....</i>	<i>71</i>
<i>1.4.2. Элементы математической модели детонации. ....</i>	<i>73</i>
<i>1.4.3. Диаграмма адиабаты Гюгонио .....</i>	<i>74</i>
<b>ГЛАВА 2 ВЗРЫВООПАСНОСТЬ ОБЪЕКТОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА.....</b>	<b>84</b>
<b>2.1. Объекты ядерного топливного цикла .....</b>	<b>84</b>
<i>2.1.1. Понятие ОЯТЦ .....</i>	<i>84</i>

2.1.2. Понятие систем ОЯТЦ .....	86
2.1.3. Понятие элементов систем ОЯТЦ .....	89
<b>2.2. Характеристика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла .....</b>	<b>92</b>
2.2.1. Понятие взрывоопасности ОЯТЦ .....	92
2.2.2. Понятие потенциальной взрывоопасности .....	99
2.2.3. Понятие взрывоопасности технологической среды .....	105
<b>2.3. Показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов, применяемых на ОЯТЦ .....</b>	<b>114</b>
2.3.1. Перечень показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов .....	114
2.3.2. Значения показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов, применяемых и образуемых на ОЯТЦ .....	121
2.3.3. Характеристики способности взрываться веществ и материалов, применяемых и образуемых на ОЯТЦ .....	129
2.3.4. Функциональные зависимости между показателями пожаровзрывоопасности веществ и материалов .....	149
2.3.5. Категории взрывоопасности .....	159
<b>2.4. Аварийные взрывы на ОЯТЦ .....</b>	<b>165</b>
2.4.1. Понятие аварийного взрыва на ОЯТЦ .....	165
2.4.2. Понятие неуправляемой химической экзотермической реакции .....	179
2.4.3. Специфика аварийных взрывов на ОЯТЦ .....	184
2.4.4. Сведения об аварийных взрывах на ОЯТЦ .....	188
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ. ....</b>	<b>196</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Опыт эксплуатации объектов использования атомной энергии, в том числе объектов ядерного топливного цикла (ЯТЦ), показывает, что повышенную радиационную опасность для населения и окружающей среды могут представлять аварийные взрывы.

Проблема предотвращения аварийных взрывов на объектах ЯТЦ является комплексной. Для ее решения используют систему мер, относящихся к обеспечению ядерной и радиационной, промышленной, пожарной безопасности. При этом применение общих требований по обеспечению взрывобезопасности для предотвращения аварийных взрывов на объектах ЯТЦ связано с необходимостью учета специфики их технологических сред, а установление специальных требований и рекомендаций по предотвращению взрывоопасности объектов ЯТЦ – с необходимостью их использования в комплексе с существующими требованиями по обеспечению промышленной и пожарной безопасности.

Поскольку опасность возникновения аварийных взрывов сохраняет свою актуальность и в настоящее время, возникает потребность в систематизации сведений о специфике обеспечения взрывобезопасности объектов ЯТЦ. Это относится как к обобщению сведений по условиям возникновения взрывов в радиационно-химических средах, так и к совершенствованию действующих норм и правил в области предотвращения взрывоопасности на объектах ЯТЦ.

Проблема предотвращения взрывоопасности объекта ЯТЦ включает две составляющие: анализ (оценку) его взрывоопасности и обеспечение его взрывобезопасности (предотвращение взрывоопасности). В связи с этим, сведения о современном состоянии обеспечения взрывобезопасности объекта ЯТЦ изложены авторами в двух частях: часть 1 «Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла» и часть 2 «Система нормативного обеспечения взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла».

В настоящей книге представлена первая часть, в которой рассмотрены физико-химические основы взрывчатых превращений и особенности объектов ЯТЦ и их взрывоопасности. Она предназначена для инспекторского состава Ростехнадзора и специалистов ядерно-энергетического комплекса России, занимающихся вопросами повышения взрывобезопасности объектов ЯТЦ, а также может быть полезна для молодых сотрудников (аспирантов, студентов), деятельность которых связана с анализом безопасности объектов ЯТЦ, и представляет собой введение в проблему предотвращения взрывоопасности объектов ЯТЦ.

## Глава 1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗРЫВЧАТЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

### 1.1. Понятие взрыва

#### 1.1.1. Определения взрыва

Введение в обеспечение взрывобезопасности ОЯТЦ, очевидно, должно исходить из понятия взрыва, представляющего опасность для этих объектов.

В нормативных правовых документах, относящихся к обеспечению безопасности промышленных объектов, приведены следующие определения взрыва:

«Взрыв – быстрое химическое превращение среды, сопровождающееся выделением энергии и образованием сжатых газов» [1].

«Взрыв. Неконтролируемый быстропротекающий процесс выделения энергии, связанный с физическим, химическим или физико-химическим изменением состояния вещества, приводящий к резкому динамическому повышению давления или возникновению ударной волны, сопровождающийся образованием сжатых газов, способных привести к разрушительным последствиям» [2].

«Взрыв – быстрое экзотермическое химическое превращение взрывоопасной среды, сопровождающееся выделением энергии и образованием сжатых газов, способных производить работу» [3].

«Взрыв: процесс выделения энергии за короткий промежуток времени, связанный с мгновенным физико-химическим изменением состояния вещества, приводящим к возникновению скачка давления или ударной волны, сопровождающийся

образованием сжатых газов или паров, способных производить работу» [4].

«Взрыв – скоротечная реакция окисления или разложения, в результате которой наблюдается увеличение температуры или давления, или обоих параметров одновременно» [5].

Знакомство с этими определениями позволяет выделить общие указанные в них признаки взрыва: быстрое превращение с выделением сжатых газов. Можно также отметить существующие отличия, которые заключаются в следующем.

Согласно установленным определениям термина «взрыв» для обеспечения пожаровзрывобезопасности [1] и водородной взрывозащиты [3] достаточно принимать во внимание только химическое превращение среды (в результате таких взрывов образуются новые химические продукты), в то время как собственно для предотвращения взрывоопасности необходимо учитывать изменение физического, химического или физико-химического состояния вещества [2, 4]. Например, взрыв баллона со сжатым инертным газом связан с изменением лишь физического состояния вещества и поэтому не подходит под определение [1], но подходит под определение [2].

Что касается определения [5], то в нем присутствуют две неточности: 1) в отличие от процесса, реакция окисления не существует сама по себе – для пары реагентов в окислительно-восстановительной реакции один реагент окисляется, а другой восстанавливается; 2) при взрыве допущена возможность увеличения температуры без изменения давления.

Разнообразные варианты определения взрыва, характеризующие широкий спектр его признаков, приведены также в научной, справочной и учебной литературе. Из их числа можно выделить следующие характерные формулировки взрыва, приведенные в авторитетных источниках [6–10], которые представлены в табл. 1.



## Часть 1

### Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла

В рассмотренных примерах отмечены такие специфичные признаки взрыва как: возникновение в ограниченном объеме, сопровождение грохотом, неуправляемость, внезапность, необратимость и другие.

Вместе с тем, существующая иерархия (соподчиненность) нормативных документов диктует необходимость однозначного толкования терминов. Вследствие этого можно отметить, что на настоящий момент существует потребность в поиске единообразной формулировки определения термина «взрыв» на основе обобщения различных выявленных признаков или аспектов этого понятия.

Таблица 1

#### Разновидности определения взрыва

№ п/п	Определение	Ссылка на источник
1	«Взрыв (В.), процесс освобождения большого количества энергии в ограниченном объеме за короткий промежуток времени. В результате В. вещества, заполняющие объем, в к-ром происходит освобождение энергии, превращаются в сильно нагретый газ с очень высоким давлением. Этот газ с большой силой воздействует на окружающую среду, вызывая ее движение. В. в твердом теле сопровождается его разрушением и дроблением. Если создаются условия, при к-рых выделяющаяся теплота не успевает отводиться за пределы взрывчатого вещества, то благодаря повышению темп-ры развивается самоускоряющийся процесс хим. разложения, к-рый наз. тепловым В.»	[6]
2	«Толковый словарь дает следующее определение взрыва: явление, сопровождающееся: 1) резким грохотом, 2) быстрой химической реакцией с выделением тепла и стремительным рас-	[7]

	<p>ширением газа, а также 3) разрушающим действием за счет повышенного давления в области взрыва. Более строгое научное определение взрыва . . . : «Под взрывом в атмосфере подразумевается выделение энергии за такой промежуток времени и в таком объеме, которые достаточно малы для возникновения волны давления конечной амплитуды, распространяющейся от источника взрыва. Энергия источника может быть ядерной, химической или электрической либо энергией давления. Однако выделение этой энергии не является взрывом, если оно недостаточно локализовано во времени и пространстве и не приводит к образованию воспринимаемой на слух волны давления. Хотя обычно взрывам сопутствуют разрушения, вовсе не обязательно, чтобы они имели место. Однако для взрыва необходимо, чтобы он сопровождался звуковым эффектом.</p> <p>Протекание гомогенной экзотермической химической реакции в любой изолированной химической системе должно привести к взрыву. В таких изолированных системах могут происходить взрывы двух типов – чисто тепловой взрыв и цепной взрыв»</p>	
3	<p>«Взрыв – это быстрое неуправляемое физическое или химическое превращение вещества, сопровождающееся образованием большого количества сжатых газов, под давлением которых происходит разрушение объектов. При взрыве потенциальная энергия системы переходит в механическую работу. Его горючие газообразные продукты, соприкасаясь с воздухом, часто воспламеняются, что может привести к пожару, усугубляющему негативные последствия»</p>	[8]
4	<p>«Взрыв – это внезапное высвобождение энергии, сопровождающееся образованием волны сжатия и громким шумом. Взрыв несет потенциальную опасность поражения людей и обладает разрушающей способностью»</p>	[9]

## Часть 1

### Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла

5	«Взрывом называют быстрое, термодинамически необратимое изменение состояния вещества, сопровождающееся нарушением механического равновесия с внешней средой, быстрым расширением (разлетом) вещества или резким повышением давления с возбуждением ударных или упругих волн в окружающей среде. В наиболее типичных случаях взрыв связан со значительным разогревом вещества в очаге взрыва и превращением его в газ или плазму высокого давления, которые, расширяясь, совершают механическую работу. Характерные примеры: взрывной распад метастабильного химического вещества, ядерный взрыв, электрический взрыв проводника, взрыв на поверхности или внутри сплошной среды при фокусировке излучения импульсного лазера, взрыв при высокоскоростном ударе метеорита о поверхность планеты, взрыв пароводяного котла или баллона со сжатым газом. В предпоследнем примере разогрев и взрыв разделены во времени, а в последнем – разогрев может отсутствовать вообще. К взрывным часто относят также безгазовые процессы хрупкого разрушения области с высокой концентрацией упругой энергии в твердом теле (например, в земной коре очаг землетрясения); однако в большинстве случаев «рабочим телом» взрыва является горячий газ, образующийся в момент взрыва»	[10]
---	---	------

В контексте понятия взрыва следует отметить, что взрыв может возникать только при наличии определенных условий. Например, представляющая значительную взрывоопасность в атомной отрасли смесь водорода с кислородом (так называемая гремучая смесь) может при комнатной температуре продолжительное время находиться в герметичном сосуде без протекания реакции.

В [11] сформулированы три условия, необходимые для возникновения в реакционной системе взрыва.

«Необходимым (но в отдельности еще недостаточным) условием для возникновения взрыва является образование при реакции разложения значительного количества газов.

Железоалюминиевый термит почти не образует газовой фазы при горении и поэтому не обладает взрывчатыми свойствами. Искрение и разбрасывание отдельных частиц при горении термита осуществляются за счет находящегося в нем воздуха, который расширяется при повышении температуры.

Вторым неперменным (но в отдельности тоже недостаточным) условием для возникновения взрыва является высокая экзотермичность реакции. Весьма вероятно, что взрыв может возникнуть в том 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».

Сходные требования к условиям, необходимым для возникновения взрыва, приведены в [12]. «Для того, чтобы протекать в форме взрыва, химическая реакция должна удовлетворять четырем основным условиям:

- 1) экзотермичность,
- 2) образование газов,
- 3) большая скорость,
- 4) способность к самораспространению.

Эти условия не являются абсолютными и независимыми друг от друга. Так, большая скорость реакции определяется не только величиной константы скорости, но и температурой, достигаемой при реакции. Точно также способность реакции к

самораспространению в значительной мере зависит от скорости ее протекания и теплового эффекта. Отсутствие или наличие газов в продуктах реакции также в известной степени обусловлено тепловым эффектом.

Четыре условия в своем сочетании определяют не только возможность самораспространения химической реакции в форме взрыва, но и механическое действие последнего»

В [13] сообщается, что «для взрыва характерны три обязательных условия (фактора):

- 1) экзотермичность реакции;
- 2) высокая скорость протекания реакции (время реакции составляет  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  с);
- 3) большое давление газообразных продуктов, которые в процессе расширения совершают механическую работу».

Для того, чтобы оценить, насколько необходимы и достаточны перечисленные условия, следует познакомиться с существующими теориями возникновения взрыва.

### ***1.1.2. Классификация разновидностей взрыва***

Взрывы способны возникать при различных обстоятельствах. Из-за многообразия существующих разновидностей взрыва возникает потребность в их систематизации.

На основании анализа сведений, приведенных в нормативных документах и научных публикациях, можно выделить следующие классификационные признаки разновидностей взрыва.

1. Взрывы различают по месту происхождения: природные и на производстве. Последние подразделяются на контролируемые (преднамеренные или направленные) и аварийные (случайные).

Источниками природных взрывов являются на Земле молнии, вулканы, метеориты, землетрясения; в космосе – образование новых звезд.

Контролируемые взрывы используют для решения практических задач. Они различаются по мощности и местоположению заряда, например, наземный, подземный, подводный и другие.

С точки зрения предотвращения взрывоопасности на производстве основную опасность представляет аварийный взрыв. Общее определение аварийного взрыва (без учета специфики ОЯТЦ) дано в [4]: «аварийный взрыв: взрыв, произошедший в результате нарушения технологии производства, ошибок обслуживающего персонала либо ошибок, допущенных при проектировании».

2. Взрывы различают по режиму протекания взрывного процесса: дефлаграционные и детонационные.

Уже на начальном этапе изучения взрывчатых превращений было установлено наличие у них отличительных признаков.

Согласно [14], «термины «горение» (или «дефлаграция») и «детонация» соответствуют двум совершенно различным, но вполне определенным видам разложения взрывчатых веществ. Термин «взрыв» значительно менее точен. Мы будем употреблять его, как это принято, для обозначения совокупности горения и детонации, а также в сомнительных случаях, когда нельзя установить, имеет ли место настоящая детонация или нет. Часто горение переходит в детонацию. Обратное явление наблюдается значительно реже».

Определения, характеризующие отличительные признаки понятий терминов «дефлаграция» и «детонация», представлены в табл. 2 и 3.

В [15] приведены следующие характеристики различных режимов взрывчатых превращений:

1) Нормальное послойное горение (НГ), распространяющееся с постоянной скоростью с неизменным профилем температуры и концентрации, характеризующееся фронтальной скоростью  $u = 10^{-3}-10^1$  м/с, давлением  $P = 10^5-10^9$  Па, мощностью  $N = 10^3-10^5$  кВт/м<sup>2</sup>.

2) Конвективное горение (КГ), распространяющееся струями сгоревшего вещества при достижении давления срыва нормального горения с характеристиками:  $u = 10^{-3}-10^1$  м/с,  $P = 10^5-10^8$  Па,  $N = 10^5-10^8$  кВт/м<sup>2</sup>.

3) Низкоскоростная детонация (НСД) – волновой процесс с малой долей разложения непосредственно за фронтом волны сжатия с характеристиками:

$$u = 10^{-1}-10^2 \text{ м/с}, P = 10^8-10^9 \text{ Па},$$

$$N = (1-3)10^9 \text{ кВт/м}^2.$$

4) Нормальная детонация (НД) – сверхзвуковой стационарный комплекс, состоящий из ударной волны и химической реакцией за ней с характеристиками:  $u = (2-9)10^3$  м/с,  $P = (1-30)10^9$  Па,  $N = 10^9-10^{11}$  кВт/м<sup>2</sup>.

В [15] отмечено, что указанная последовательность (НГ-КГ-НСД-НД) обладает рядом особенностей:

- при определенных условиях один режим может переходить в другой в поступательном направлении от процесса с низкоскоростными параметрами к высокопараметрическому;
- возможно возбуждение любого из перечисленных режимов, который может переходить в последующий;
- обратный переход НД-НСД-КГ-НГ исключается;
- чем выше порядок процесса, тем выше параметры процесса взрывчатого превращения (давление, скорость) и тем короче время его протекания.



Таким образом, предотвращение взрывоопасности включает в себя предотвращение всех возможных режимов протекания взрывчатых превращений.

Соответственно, наибольшую опасность для производственных объектов по своим разрушительным последствиям представляют аварийные детонационные взрывы.

Таблица 2

### Определения дефлаграционного взрыва

№ п/п	Определение	Ссылка на источник
1	«Дефлаграционный взрыв: взрыв, при котором нагрев и воспламенение последующих слоев взрывчатого вещества происходит в результате диффузии и теплопередачи, характеризующийся тем, что фронт волны сжатия и фронт пламени движутся с дозвуковой скоростью»	[4]
2	«Дефлаграционный взрыв облаков газопаровоздушных смесей – энергосвободное в объеме облака при распространении экзотермической химической реакции с дозвуковой скоростью (взрывное горение)»	[16]
3	«Дефлаграция – взрыв водородсодержащей смеси в ограниченном объеме, фронт реакции которого распространяется с дозвуковой скоростью и при котором создаются умеренное давление и тепловые нагрузки (взрывное горение)»	[3]
4	«Дефлаграция – процесс распространения взрывного превращения за счет конвективного горения. При этом нагретые продукты сгорания проникают в негоревшее вещество, обеспечивая высокую скорость фронта горения. Величина давления газообразных продуктов реакции, необходимого для такого режима, определяется прочностью и структурой состава – чем ниже пористость и больше прочность, тем труднее создать условия для дефлаграции. После	[17]



## Часть 1

### Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла

	<p>возникновения таких условий реакция идет с разгоном и для некоторых составов может перейти в детонацию. Максимальное давление обычно определяется прочностью оболочки, и в отличие от детонации, дефлаграция не способна передаваться через слой вещества, разделенный тонкой прочной перегородкой. Время реакции ограничено оттоком газов из оболочки и может быть значительно выше, чем при детонации. В некоторых случаях дефлаграция после стадии разгона выходит на высокую, но постоянную скорость, при этом трудно провести границу между дефлаграцией и быстрым горением. Иногда процесс является одновременно и дефлаграцией, и послойным горением»</p>	
5	<p>«Дефлаграция – режим сгорания парового облака (а также других взрывчатых веществ и смесей). В соответствии с классическим определением распространения пламени в этом режиме происходит посредством процессов диффузии и теплопроводности, а скорость горения меньше скорости звука. Расширение продуктов горения при дефлаграции может приводить к возникновению движения среды, волны сжатия и, в ряде случаев, ударной волны. При этом, хотя скорость распространения горения по частицам определяется процессами теплопроводности и диффузии (вообще говоря, турбулентными), видимая скорость распространения горения может приближаться к скорости звука и даже превосходить ее. В современной литературе под дефлаграцией понимается весь спектр процессов горения – от распространения ламинарного пламени до высокоскоростных процессов с ударными волнами, в которых отсутствует жесткая связь между ударным фронтом и фронтом химического превращения, которая имеет место при детонации. Основным поражающим фактором при высокоскоростной дефлаграции является ударная волна»</p>	[9]

## Определения детонационного взрыва

№ п/п	Определение	Ссылка на источник
1	«Детонационный взрыв: взрыв, при котором воспламенение последующих слоев взрывчатого вещества происходит в результате сжатия и нагрева ударной волной, характеризующийся тем, что ударная волна и зона химической реакции следуют неразрывно друг за другом с постоянной сверхзвуковой скоростью»	[4]
2	«Детонация: распространение взрыва по взрывчатому веществу, обусловленное прохождением ударной волны с постоянной сверхзвуковой скоростью, обеспечивающей быструю химическую реакцию»	[4]
3	«Детонация – взрыв водородсодержащей смеси в ограниченном объеме, фронт реакции которого распространяется со сверхзвуковой скоростью и при котором создаются высокое давление и высокий скоростной напор»	[3]
4	«Детонация – режим сгорания парового облака (а также других взрывчатых веществ и смесей). В детонационном режиме возникает мощная самоподдерживающаяся ударная волна, сжимающая вещество и инициирующая химическое превращение с выделением энергии. Скорость детонационной волны больше скорости звука в исходной смеси. Детонация характеризуется жесткой связью между ведущей процесс ударной волной и следующим за ней фронтом химического превращения. При детонационном превращении парового облака основным поражающим фактором является воздушная ударная волна»	[9]
5	«Детонация (полная) – процесс распространения взрывчатого превращения, обусловленный прохождением ударной волны во взрывчатом веществе и протекающий для данного вещества при данных	[13]

## Часть 1

### Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла

	<p>условиях с постоянной скоростью, измеряемой тысячами метров в секунду. В случае снижения качества взрыва вещества (увлажнение, слёживание и т.п.), недостаточного начального импульса и по другим причинам процесс детонации может протекать с меньшими и непостоянными скоростями (неполная детонация) и в конце концов может перейти в горение или вовсе затухнуть»</p>	
6	<p>«Детонация – штатный режим взрывного превращения бризантных взрывчатых веществ, протекающий со скоростями выше скорости звука в данном веществе. В установившемся режиме детонации вещество инициируется взрывной волной, а высокая скорость реакции с выделением газов и энергии эту волну подпитывает. Скорость ударной волны выше скорости звука, что обеспечивает независимость параметров детонации от окружающей среды (возмущения попросту не успевают ее «догнать»). Для поддержания детонации требуется высокий уровень давления. Поскольку за фронтом детонационной волны давление быстро падает, для ее поддержания требуется чрезвычайно высокая скорость реакции, а это, в свою очередь, выдвигает требование к температуре – ниже 1500-2000 °С время реакции становится слишком велико. В то же время высокое давление подавляет процессы испарения и диссоциации продуктов взрыва, поэтому развиваемая при детонации температура заметно выше, чем при горении и дефлаграции тех же составов. Реакция может идти в несколько стадий, в этом случае параметры детонации определяются самой быстрой, а более медленные слабо на нее влияют. Такой режим называют «неидеальной» детонацией, а когда быстро реагирует только один из компонентов – «селективной». При высокой доле медленных реакций детонация приобретает черты дефлаграции»</p>	[17]

7	«Детонация является особым типом экзотермической реакции, которая всегда вводится ударной волной. При детонации химическая реакция начинается в результате нагрева, который создается при ударном сжатии вещества, а затем протекает так быстро, что вся энергия, заключенная в ВВ, освобождается до того, как наступает какое-либо заметное расширение вещества. Выделяющейся энергии достаточно, чтобы воспрепятствовать затуханию фронта ударной волны. Отсюда следует, что при детонации в отличие от горения плотность продуктов реакции вначале выше плотности ВВ. Направление потока продуктов реакции совпадает с направлением фронта реакции. Передача энергии от прореагировавшего вещества к не прореагировавшему осуществляется волнами сжатия, а не теплопередачей, как при горении»	[18]
---	---	------

3. Взрывы различают по источнику высвобождения энергии (по типу взрывоопасной системы): физические и химические.

Согласно [4], «взрывоопасная система: термодинамическая система, состоящая из взрывчатых веществ, взрывоопасных горючих смесей, взрывчатых смесей пыли, а также сосуда, работающие под давлением, обладающие способностью выделять энергию в виде взрыва».

К физическим взрывам относят: ядерный и термоядерный взрывы, взрывы сосудов под высоким давлением, взрывы при контакте жидкостей со значительным отличием температуры.

Например, «ядерный взрыв – взрыв, вызванный выделением внутриядерной энергии» [19].

Определения разновидностей физических взрывов, представляющих опасность для ОЯТЦ, приведены в табл. 4.

«Химический взрыв: взрыв, вызываемый быстрым химическим превращением веществ, при котором потенциальная

## Часть 1

### Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла

химическая энергия переходит в тепловую и кинетическую энергию расширяющихся продуктов взрыва» [4].

Наибольшую взрывоопасность для ОЯТЦ представляют химические взрывы технологических сред, содержащих радиоактивные вещества.

Таблица 4

#### Определения физического взрыва

№ п/п	Определение	Ссылка на источник
1.	«Физический взрыв: взрыв, вызываемый изменением физического состояния вещества»	[4]
2.	«Взрыв физический – взрыв, обусловленный разрушением емкостей, содержащих газы под высоким давлением»	[20]
3.	«Взрыв сосуда под высоким давлением: взрыв сосуда, в котором в рабочем состоянии хранятся сжатые под высоким давлением газы или жидкости, либо взрыв, в котором давление возрастает в результате внешнего нагрева или в результате самовоспламенения образовавшейся смеси внутри сосуда»	[4]
4.	«Сосуд под высоким давлением: закрытая емкость, которая предназначена для хранения, транспортирования и использования жидкости или газа под давлением большим, чем атмосферное, проектируемый согласно специальным требованиям. Разновидностями сосудов под высоким давлением являются баллоны, резервуары, цистерны и трубопроводы»	[4]
5.	«Взрыв резервуара с перегретой жидкостью при воздействии на него очага пожара – процесс разрушения резервуара при нагреве от очага пожара находящейся в резервуаре жидкости до температуры, превышающей нормальную температуру	[21]

	кипения с дальнейшим взрывообразным вскипанием жидкости. Процесс сопровождается образованием волн давления, и, если жидкость горючая, «огненным шаром»	
6.	«Огненный шар – крупномасштабное диффузионное горение, реализуемое при разрыве резервуара с горючей жидкостью или газом под давлением с воспламенением содержимого резервуара»	[21]
7.	«Физическая детонация: процесс, возникающий при смешении жидкостей с разными температурами, когда температура одной из них значительно превышает температуру кипения другой»	[4]
8.	«Физическая детонация возникает при смешении горячей и холодной жидкостей, когда температура одной из них значительно превышает температуру кипения другой (например, при выливании расплавленного металла в воду). В образовавшейся парожидкостной смеси испарение может протекать взрывным образом вследствие развивающихся процессов тонкой фрагментации капель расплава, быстрого теплоотвода от них и перегрева холодной жидкости. Физическая детонация сопровождается возникновением ударной волны с избыточным давлением в жидкой фазе, достигающим в некоторых случаях тысяч атмосфер»	[9]

4. Химические взрывы различают по фазовому составу или плотности взрываемых систем: сосредоточенные взрывы или взрывы конденсированных взрывчатых веществ (твердых взрывчатых веществ, жидких взрывчатых систем) и объемные взрывы (в воздушной среде, газоздушных, газопаровоздушных, пылевоздушных, пылегазовых, пылевых).

На ОЯТЦ сосредоточенные взрывы способны возникать внутри оборудования с конденсированной технологической средой.

«Сосредоточенный взрыв: взрыв конденсированного взрывчатого вещества или конденсированной взрывоопасной системы» [4].

«Взрывчатое вещество: химическое соединение или смесь веществ, способные в определенных условиях к крайне быстрому самораспространяющемуся химическому превращению с выделением тепла и образованием большого количества газообразных продуктов» [4].

Объемные взрывы могут возникать на ОЯТЦ при взрыве газообразных сред внутри оборудования, вентиляционной системы, производственного помещения.

Определения объемного взрыва и его разновидностей приведены в табл. 5.

Таблица 5

**Определения разновидностей объемного взрыва**

№ п/п	Определение	Ссылка на источник
1	«Объемный взрыв: детонационный или дефлаграционный взрыв газоздушных, пылевоздушных и пылегазовых облаков»	[4]
2	«Облако: дисперсия в атмосфере какого-либо вещества в любом из возможных фазовых состояний»	[4]
3	«Взрыв в воздушной среде – локализованный в пространстве процесс быстрого перехода потенциальной энергии в кинетическую энергию окру-	[16]



	жающей среды в форме волны давления, колебаний грунта, летящих предметов и теплового излучения области энерговыделения»	
4	«Взрыв пылевоздушной (пылегазовой) смеси: взрыв, когда первоначальный инициирующий импульс способствует возмущению пыли (газа), что приводит к последующему мощному взрыву»	[4]
5	«Пылевое облако – облако пыли, то есть взвесь частиц в воздухе»	[9]
6	«Взрыв парового облака характеризуется возникновением ударной волны, имеющей место при двух режимах сгорания парового облака – детонации и дефлаграции»	[9]
7	«Паровое облако – облако паров, то есть смесь капель вещества, его паров и воздуха»	[9]
8	«Подушка паровая – паровое облако, ограниченное поверхностью жидкости, боковыми стенками резервуара и его крышей. Образуется в результате естественного испарения хранимой в резервуаре жидкости»	[9]
9	«Взрыв паровоздушного облака – процесс сгорания горючей паровоздушной смеси в открытом пространстве с образованием волн давления»	[21]
10	«Взрыв паровоздушной смеси в ограниченном объеме (резервуаре или производственном помещении) – процесс сгорания образовавшейся в ограниченном объеме горючей паровоздушной смеси с повышением давления в этом объеме»	[21]

5. Химические взрывы различают также по типу протекающих химических реакций, представленных в табл. 6.



## Разновидности химических реакций, приводящих к взрыву

№ п/п	Определение	Ссылка на источник
1	«Самый простой случай взрыва – это процесс разложения, который дает газообразные продукты. Один из примеров – пероксид водорода, который разлагается со значительной теплотой реакции, давая водяной пар и кислород»	[9]
2	«Окислительно-восстановительные реакции, в которых воздух или кислород реагирует с восстановителем, весьма обычны и составляют основу всех реакций горения. В тех случаях, когда восстановитель является недиспергированным твердым веществом или жидкостью, реакции горения протекают недостаточно быстро, чтобы стать взрывными. Если, однако, твердое вещество мелко раздроблено или жидкость находится в виде капелек, то возможен быстрый рост давления. Это, вообще говоря, может привести в условиях замкнутого объема к росту избыточного давления вплоть до 8 бар»	[9]
3	«Некоторые вещества могут полимеризоваться, более или менее самопроизвольно, и обычные реакции полимеризации будут экзотермическими. Если мономер – летучий, как это часто бывает, достигается стадия, при которой может произойти опасное повышение давления. Иногда полимеризация может протекать только при повышенных температурах, но для некоторых веществ, таких как этиленоксид, полимеризация может начаться при комнатной температуре, особенно когда исходные соединения загрязняются веществами, ускоряющими полимеризацию. Этиленоксид может также изомеризоваться в ацетальдегид экзотермическим путем»	[9]

4	«Реакции конденсации весьма распространены. Они особенно широко применяются в производстве красок, лаков и смол, где служат основой процессов в реакторах непрерывного действия со змеевиком для нагрева или охлаждения. Зарегистрировано много примеров неконтролируемых реакций, обусловленных тем, что скорость переноса тепла в таких сосудах является линейной функцией разности температур между реакционной массой и охладителем, тогда как скорость реакции – это экспоненциальная функция температуры реагента»	[9]
5	«Неконтролируемая реакция – химическая реакция, протекающая либо в условиях промышленного предприятия и не предусмотренная технологией, либо протекающая в технологической установке в режимах, не позволяющих управлять параметрами процесса»	[9]

6. Химические взрывы различают и по механизму их возникновения: тепловые, цепные, комбинированные.

Наиболее распространенным химическим взрывом на производстве является тепловой взрыв. Понятие теплового взрыва вытекает из следующих его определений.

«Тепловой взрыв – экзотермическая самоускоряющаяся химическая реакция, протекающая с высокой скоростью и сопровождающаяся интенсивным тепло- и газовыделением» [16].

«Тепловой взрыв (тепловое самовоспламенение), быстрое нарастание скорости химической реакции, приводящее к воспламенению реакционной смеси без соприкосновения с пламенем или раскаленным телом» [22].

«Тепловой взрыв возникает в условиях, когда выделение тепла в результате химической реакции в заданном объеме вещества, превышает количество тепла, отводимого через внешнюю поверхность, ограничивающую этот объем, в окружающую среду посредством теплопроводности. Это приводит к саморазогреву вещества вплоть до его самовоспламенения и взрыва» [23].

«Автокаталитически-тепловое самоускорение происходит в результате накопления продуктов реакции катализирующих превращение исходного вещества. Когда достигается перевес прихода тепла над его отводом, наступает тепловое самоускорение, заканчивающееся взрывом» [12].

Цепной химический взрыв может предшествовать и приводить к возникновению теплового взрыва. Самостоятельно он происходит при невысоком давлении и не представляет собой такую опасность, как тепловой взрыв. Особенности цепного взрыва отражены в следующих его определениях.

«Цепной взрыв происходит в условиях, когда в системе возникают в больших концентрациях активные частицы (атомы и радикалы в химических системах, нейтроны – в ядерных), способных вызвать разветвленную цепь превращений неактивных молекул и ядер. В действительности не все активные частицы вызывают реакцию, часть их выходит за пределы объема вещества. Так как число уходящих из объема активных частиц пропорционально поверхности, для цепного взрыва существует так называемая критическая масса, при которой число вновь образующихся активных частиц еще превышает число уходящих» [23].

«В случае разветвленных цепных реакций ... происходит быстрое нарастание концентрации активных частиц, скорость реакции экспоненциально растет со временем и может закончиться цепным взрывом.

В то же время ... взрывной характер химического процесса вовсе не обязательно связан с разветвленными цепными реакциями: при отсутствии разветвления он может быть обусловлен просто очень большой длиной цепи, как в случае взаимодействия хлора с водородом» [24].

В литературе встречаются также термины «термохимический взрыв», «термобарический взрыв» без приведения определений. Их использование может быть также отнесено к градации по оказываемому опасному воздействию взрыва: химическому, термическому, барическому.

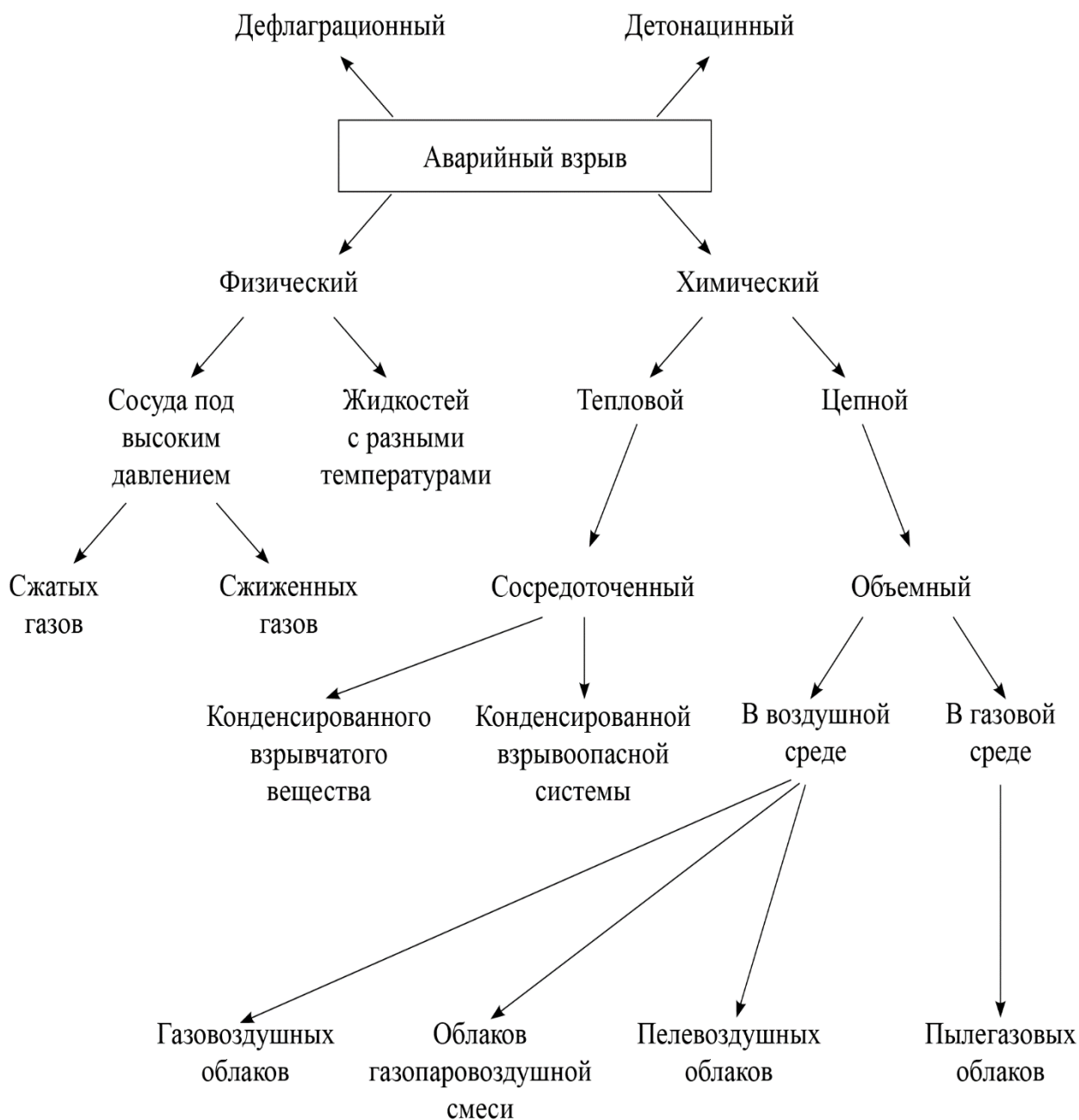
При исследовании возникновения взрывов различают также условия, при которых они возникают, например, адиабатические тепловые взрывы и тепловые взрывы, протекающие в условиях тепловых потерь.

Приведенные признаки в совокупности определяют идентичность характеристики конкретного взрыва: взрыв может быть, например, аварийным, дефлаграционным, химическим, тепловым, объемным, взрывом газоздушных облаков.

На рис.1 показана схема взаимосвязи разновидностей аварийных взрывов, рассмотренных в данном разделе.

**Часть 1**  
**Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла**

---



*Рис.1. Схема взаимосвязи разновидностей аварийного взрыва*

## 1.2. Основы теории теплового взрыва

Отправной точкой для поиска решения проблемы предотвращения взрывоопасности ОЯТЦ могут служить исходные положения широко используемой в настоящее время теории теплового взрыва, созданной в 1935 г. Н. Н. Семеновым и развитой Д. А. Франк-Каменецким [13, 25].

Согласно этой теории:

– температура самовоспламенения не является физико-химической константой, а зависит от условий теплообмена реакционной системы с окружающей средой;

– скорость химической реакции экспоненциально растет с увеличением температуры, вследствие чего химическая экзотермическая реакция за счет образования нагретых продуктов и повышения температуры реакционной смеси способна самоускоряться;

– самовоспламенение происходит тогда, когда скорость выделения тепла в результате протекания самоускоряющейся химической экзотермической реакции превысит скорость отвода тепла из зоны реакции;

– данным условиям превышения скорости выделения тепла в результате протекания самоускоряющейся химической реакции над скоростью отвода тепла из зоны реакции соответствует определенная температура реакционной системы.

### 1.2.1. Основные положения теории теплового взрыва

Совокупность основных положений теории теплового взрыва можно кратко сформулировать следующим образом:

– тепловой взрыв возникает при достижении предельно большого (критического) в данных условиях роста температуры в реакционной химической системе;

– предельно большой рост температуры в реакционной химической системе достигается в результате непрерывного самопроизвольного ускорения химической экзотермической реакции;

– тепловой взрыв происходит по истечении интервала времени (периода индукции) от начала протекания химической экзотермической реакции в реакционной химической системе до достижения в ней предельно большого (критического) роста температуры;

– для достижения предельно большого (критического) роста температуры в реакционной химической системе необходимо, чтобы скорость выделения тепла в результате протекания химической экзотермической реакции превышала скорость отвода тепла из реакционной химической системы;

– предельным условиям, для которых скорость выделения тепла в результате химической экзотермической реакции начинает превышать скорость отвода тепла из реакционной химической системы, соответствуют предельные значения температуры реакционной химической системы (температуры самовоспламенения).

Многочисленные разновидности формулировок приведенных положений можно найти в научной и учебной литературе, посвященной изложению и анализу теории теплового взрыва, например, в [8, 13, 26].

При рассмотрении приведенных формулировок основных положений теории теплового взрыва следует обратить внимание на следующие аспекты, рассмотренные применительно к каждому из приведенных выше положений.



1. Самоускоряющийся непрерывный рост температуры реакционной химической системы, достигающий своего предела, интуитивно ассоциируется с необратимостью протекания взрывчатого процесса.

Вот что по этому поводу писал основатель теории теплового взрыва [27]: «самовоспламенение есть результат предпламенной реакции, которая в случае, если она выделяет достаточно много тепла (т. е. если смесь нагрета до соответствующей температуры), чтобы это тепло не успевало отводиться стенками, приводит к бурному росту температуры и скорости реакции, констатируемому нами как взрыв»; «газ будет непрерывно разогреваться, реакция будет идти все быстрее и быстрее, что мы и воспринимаем как взрыв».

Приведенная цитата служит для объяснения факта свершения теплового взрыва: в результате реакции выделяется много тепла и нагретый газ внезапно расширяется. Вместе с тем, здесь отсутствуют критерии возможности возникновения теплового взрыва: какое количество тепла должно выделиться, сколько должно образоваться нагретого газа и т.п.

Согласно данному положению теории теплового взрыва получается, что в любом случае, если в данных условиях будет достигнут предельно большой рост температуры в реакционной химической системе, тепловой взрыв произойдет.

Согласно [28]: «Тепловой взрыв (тепловое самовоспламенение), быстрое нарастание скорости химической реакции, приводящее к воспламенению реакционной смеси без соприкосновения с пламенем или раскаленным телом. Выделяющееся в экзотермической реакции тепло отводится в окружающее пространство, например, путем конвективной теплопередачи к стенкам реакционного сосуда. При стационарной реакции ско-



рост теплоотвода равен или больше скорости тепловыделения. Однако при некоторых условиях тепло не успевает передаваться в окружающее пространство, вследствие чего температура реагирующей смеси повышается, скорость реакции увеличивается, что приводит к еще большему разогреву смеси. Тепловой взрыв характерен для всех реакций, идущих с достаточно большим выделением тепла и не слишком малой энергией активации».

2. Способность самопроизвольного ускорения химической экзотермической реакции обусловлена тем, что в соответствии с уравнением Аррениуса ее скорость экспоненциально растет с увеличением температуры. Продукты, образующиеся в результате протекания химической экзотермической реакции, имеют более высокую температуру, чем у реагентов.

При отсутствии тепловых потерь (или, когда скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода) это приводит к повышению средней температуры реакционной химической системы и, как следствие, к увеличению скорости реакции и скорости тепловыделения. Последующий рост температуры реакционной химической системы приведет к еще большему росту скорости тепловыделения.

Вместе с тем, следует учитывать, что эта способность не будет реализована при снижении концентрации реагентов (в том числе в ходе протекания самой экзотермической реакции), диффузионных затруднениях, неоднородности системы и т.п.

Согласно данному положению теории теплового взрыва получается, что в случае возникновения теплового взрыва такие ограничения не оказывают существенного влияния.

3. Наличие периода индукции связано с необходимостью «предвзрывного разогрева» [27] реакционной химической системы до предельно большого роста температуры.

Период индукции относится к самопроизвольному нагреву смеси веществ.

Физико-химическая сущность периода индукции приведена в [14]: «Явление задержки взрыва... было в новейшее время предметом ряда экспериментальных и теоретических работ, которые приводят к следующему представлению о механизме этого явления.

Во взрывчатом веществе, помещенном в баню с повышенной температурой, идет медленное разложение. Это разложение, как известно, имеет ускоряющий характер. Ускорение может иметь различные механизмы. При автокаталитическом распаде оно обуславливается образованием во взрывчатом веществе катализирующих процесс продуктов распада, при топочимической реакции увеличивается поверхность зоны контакта продукта реакции с непрореагировавшим веществом, величина которой определяет скорость реакции; при цепном распаде по мере развития разветвляющихся цепей увеличивается число центров цепи и т.д. Помимо того при реакции разложения выделяется тепло. Пока скорость реакции мала, количество выделяющегося в единицу времени тепла мало, оно уходит через стенки сосуда, и температура взрывчатого вещества практически равна температуре бани. Но когда при развитии реакции скорость ее и, следовательно, теплоприход возрастают до некоторого критического значения, при котором тепло уже не успевает отдаваться через стенки, температура взрывчатого вещества повышается; на основной процесс ускорения реакции накладывается тепловое ускорение. В результате чего быстро возникает взрыв. Нужно помнить, однако, что величина скорости реакции определяется не только процессами ускорения, но и количеством оставшегося исходного вещества. Поэтому возможно, если температура бани слишком низка и, соответственно, рост скорости реакции будет идти

медленно, что падение ее вследствие исчерпания исходного вещества начнется раньше, чем будет достигнута критическая скорость, дающая превышение теплоприхода над теплоотдачей. В этом случае взрыва не будет. Скорость реакции сначала медленно возрастает, затем падает до нуля. Максимальная температура, при которой возможно это безвзрывное разложение, и является минимальной температурой взрыва. Из сказанного понятно, что величина ее в сильной степени зависит от внешних условий – в первую очередь от условий теплоотдачи».

4. О возможном соотношении скорости выделения тепла в результате протекания химической экзотермической реакции и скорости отвода тепла из реакционной химической системы можно составить представление из следующей цитаты: «скорость теплопотерь линейно зависит от температуры реагирующей смеси. Скорость притока тепла растет по степенному закону с ростом начальных концентраций реагентов и быстро возрастает с увеличением температуры, что является следствием экспоненциальной зависимости скорости химической реакции от температуры» [25].

Частным случаем является отсутствие тепловых потерь из реакционной химической системы в случае протекания химической экзотермической реакции в адиабатических условиях.

Применительно к этому случаю сложилось следующее мнение: «для адиабатических систем теплопередача равна нулю и, таким образом, любая экзотермическая адиабатическая система будет взрывоопасна» [25]; «протекание экзотермической химической реакции в изолированной системе всегда завершается тепловым взрывом по истечении периода индукции» [7].

Данные заключения следует принимать с рядом оговорок: при наличии или образовании в реакционной химической системе определенного количества газообразных веществ; при

достижении в реакционной химической системе относительно больших температур и т.п.

Это, например, относится и к радиационно-химическим системам, в которых выделяется радиогенное тепло. В адиабатических условиях возможность теплового взрыва в таких системах отлична от нуля, но не равна единице.

5. Физико-химическая сущность предельных условий, которым соответствуют определенные значения температуры реакционной химической системы, изложена в работе Вант-Гоффа «Очерки по химической динамике», цитаты из которой приведены в [27].

Согласно Вант-Гоффу: «под термином «воспламенение» я понимаю не только явление взрыва, но и всякое превращение, которое совершается при местном повышении температуры до так называемой температуры воспламенения. В каждом явлении такого рода мы видим, что выполняются следующие условия:

1. Превращение, которое дает воспламенение, сопровождается выделением тепла.

2. Это превращение происходит уже более или менее медленно при температурах более низких, чем температура воспламенения.

3. Это превращение ускоряется при повышенных температурах.

При выполнении этих трех условий может произойти явление, подобное воспламенению».

«Температура воспламенения есть такая температура, при которой начальная потеря тепла, обусловленная теплопроводностью и т.д., равна теплоте, которую за то же время образует превращение».

В [27] термин «воспламенение» заменен на «самовоспламенение» (так как процесс осуществляется самопроизвольно): «явление самовоспламенения является следствием температурной зависимости скорости реакции, если учитывать тот

разогрев, который возникает в ходе экзотермической реакции и который приводит к тому, что температура смеси меняется со временем».

Обоснование наличия и физико-химической сущности температурных границ самовоспламенения имеет принципиальное значение. Как отмечено в [8], «теория доказывает, что температура самовоспламенения не является физико-химической константой газовой смеси, а зависит от условий теплообмена газовой смеси с внешней средой. Этот факт очень важен, так как долгое время температуру самовоспламенения считали физико-химической константой».

«На самом деле самовоспламенение зависит от формы и размеров сосуда, теплопроводности газа и т.д., т.е. не только от скорости химической реакции» [13].

Видоизмененный график, приведенный в работе Вант-Гоффа для иллюстрации сущности температуры воспламенения (самовоспламенения), показан на рис. 2.

В соответствии с рис. 2, при нагреве химической системы 2, в которой протекает экзотермическая реакция, до температуры ниже температуры самовоспламенения и последующем отключении нагрева химическая система будет охлаждаться несколько более медленно из-за сохраняющегося тепловыделения по сравнению с системой 1, в которой не протекает экзотермическая реакция. При нагреве до температуры выше температуры самовоспламенения и последующем отключении внешнего нагрева система 1 начнет охлаждаться, а система 2 – повышать температуру. При нагреве до температуры самовоспламенения и отключении внешнего нагрева температура системы 1 начнет понижаться, а температура системы 2 – сохранять постоянное значение из-за равенства тепловыделения в ходе протекания экзотермической реакции и отвода тепла из реакционной системы в окружающую среду.

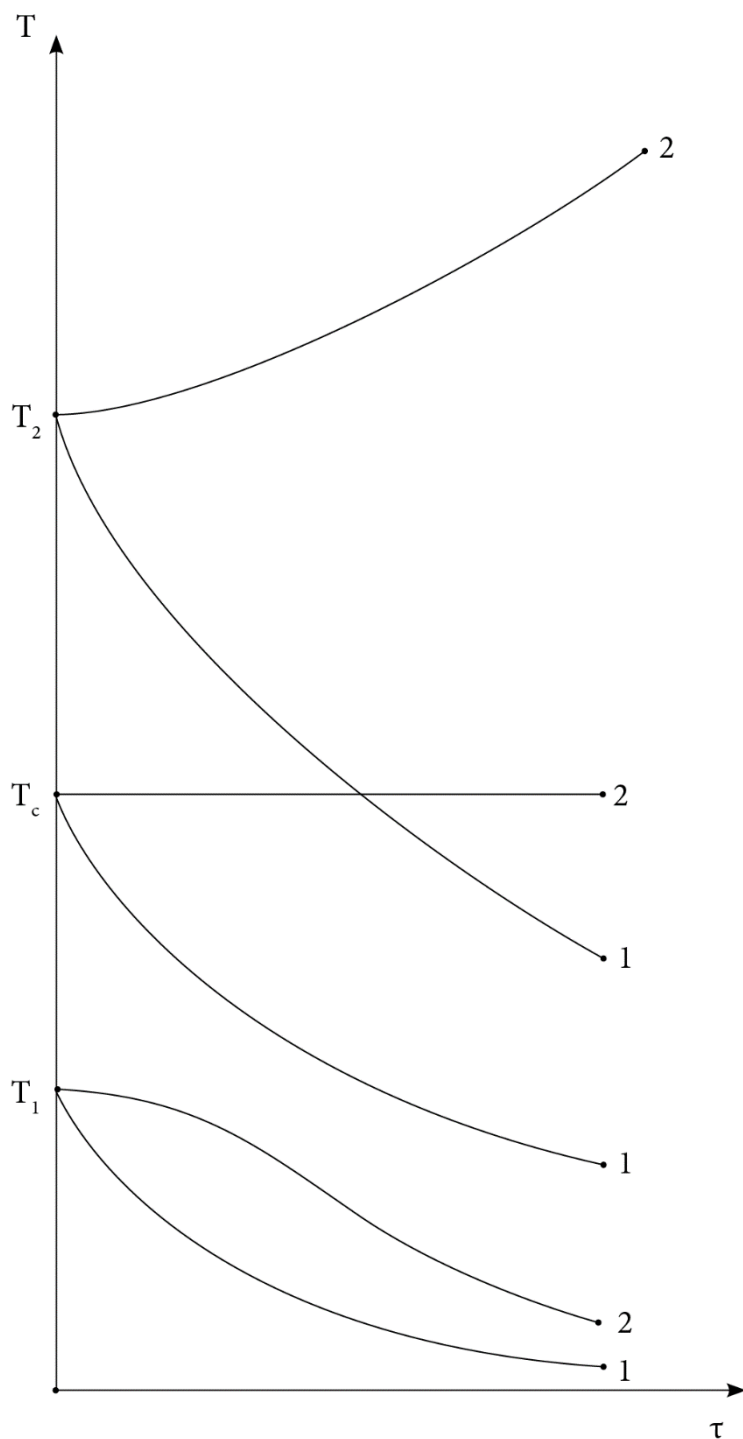


Рис.2. Определение температуры самовоспламенения по Вант-Гоффу на основании типа зависимости изменения температуры от времени в системах с экзотермической реакцией (2) и без нее (1)

**1.2.2. Элементы математической модели теплового взрыва**

При создании теории теплового взрыва Н. Н. Семенов использовал следующую модель реакционной химической системы:

– гомогенная газовая смесь с начальной температурой  $T_n$  находится в сосуде объемом  $V$  с поверхностью  $S$ ;

– скорость протекания химической экзотермической реакции подчиняется закону действующих масс и уравнению Аррениуса:

$$v = k_0 e^{-E/RT} c^n \quad (1),$$

где  $k_0$  - предэкспоненциальный множитель;

$E$  - энергия активации;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура;

$c$  – текущая концентрация реагента;

$n$  – порядок реакции.

В другой записи:

$$v = k_0 e^{-E/RT} (n_0 - n)^n \quad (2),$$

где  $n_0$  – исходное количество реагента;

$n$  – количество прореагировавшего реагента;

– количество тепла, выделяемое в результате протекания реакции в единицу времени:

$$q_1 = dQ_p/d\tau = Q_p k_0 e^{-E/RT} c^n \quad (3),$$

где  $Q_p$  – тепловой эффект реакции;

$\tau$  – время;

– количество тепла, отводимое от сосуда в окружающее пространство, подчиняется закону Ньютона:

$$q_2 = dQ_{nom}/d\tau = k (T - T_0) S \quad (4),$$



где  $Q_{nom}$  – количество тепла, отводимое из реакционной системы;

$k$  – коэффициент теплопередачи из реакционной системы в окружающее пространство;

$T_0$  – температура стенок сосуда, задаваемая извне.

В соответствии с ( 3 ) и ( 4 ) скорость изменения температуры реакционной системы с течением времени определяется уравнением:

$$\rho c_p dT/d\tau = q_1 - q_2 \quad ( 5 ),$$

где  $\rho$  – плотность газовой смеси;

$c_p$  – теплоемкость газовой смеси.

Основные замечания по модели теплового взрыва Н. Н. Семенова сводятся к следующему.

«В своем анализе теплового взрыва Семенов (1935) рассматривает пространственно однородную систему, т. е. систему с постоянным давлением, температурой и составом смеси. Кроме того, химические процессы аппроксимировались одностадийной реакцией первого порядка» [25].

«Для описания потока тепла в окружающее пространство используется закон Ньютона для теплообмена.

Это достаточно простой подход (в стационарном состоянии не требуется рассматривать дифференциальное уравнение), но ценой подобной простоты является то обстоятельство, что коэффициент теплоотдачи зависит от фактических условий, особенно от геометрии» [25].

Данная модель получила развитие в работе Д. А. Франк-Каменецкого в 1955 г.

«Анализ теплового взрыва Франк-Каменецкого расширяет анализ теплового взрыва Семенова путем замены закона Ньютона для теплопередачи на более реалистичный закон



Фурье, который допускает перенос энергии в системе к стенкам сосуда. Как следствие, температура в системе неоднородна. Для простоты рассмотрение ограничено одномерной геометрией (плоской, цилиндрической и сферической)» [25].

«Для удобства дальнейших расчетов Д. А. Франк-Каменецкий предложил упростить уравнение путем замены экспоненты на степенную функцию, используя ряд Тэйлора и ограничиваясь его первым членом» [8].

«Недостатком анализа теплового взрыва по Франк-Каменецкому является допущение о том, что реагенты не расходуются. Улучшение данного подхода связаны главным образом с отказом от этого допущения» [25].

Уравнение Франк-Каменецкого для процесса, имеющего скорость нулевого порядка, имеет вид:

$$-\lambda \nabla^2 + \rho c \partial T / \partial \tau = \rho Q Z e^{-E/RT} \quad (6),$$

где  $T$  – температура;

$\lambda$  – коэффициент теплопроводности;

$\rho$  – плотность;

$c$  – теплоемкость;

$Q$  – теплота разложения;

$Z$  – число столкновений;

$E$  – энергия активации;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$\tau$  – время.

Франк-Каменецкий решил свое уравнение для стационарного случая  $\partial T / \partial \tau = 0$  и получил следующее соотношение, связывающее критическую температуру и определяющие ее физические параметры:

$$T_m = E / (2/303 \lg[\rho a^2 Q Z E / (\lambda R T_m^2 \delta)]) \quad (7),$$

где  $\delta = 0.88$  для плоского слоя,  $\delta = 2.00$  для цилиндра и  $\delta = 3.32$  для шара;

$a$  – размер (радиус).

### 1.2.3. Диаграмма Семенова.

Приведенные в разделе 1.2.1. положения теории теплового взрыва наглядно иллюстрирует диаграмма Семенова (рис.3).

Кривая В на рис. 3 изображает скорость тепловыделения в реакционной системе с увеличением температуры. Тепловыделение в результате протекания химической экзотермической реакции начинается при температуре  $T_0$  (с ненулевой начальной скоростью) и возрастает по экспоненциальной зависимости от температуры.

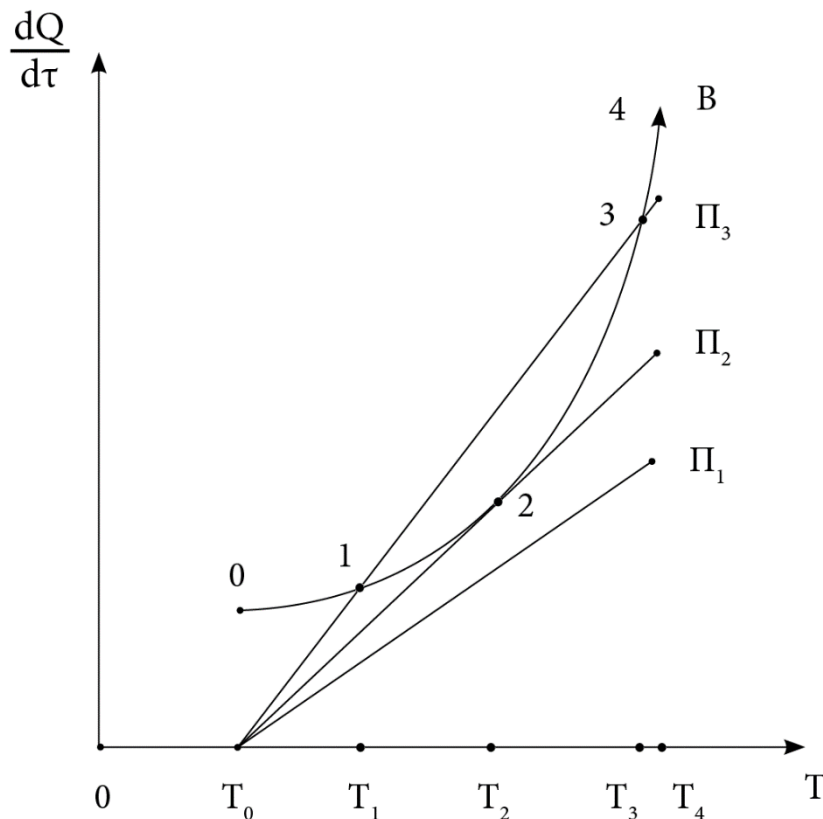


Рис. 3. Взаимное расположение зависимостей тепловыделения (В) и тепловых потерь ( $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Pi_3$ ) от температуры реагирующей химической системы на диаграмме Семенова

Линейные зависимости скорости изменения тепловых потерь от температуры изображены на рис. 3 в соответствии с законом Ньютона. Тепловые потери от реакционной системы начинают происходить при температуре  $T_0$  сразу же после начала протекания химической экзотермической реакции.

При малых скоростях теплоотвода от реакционной системы (прямая  $\Pi_1$  на рис. 3) скорость тепловыделения будет во всем интервале температур превышать скорость теплоотвода, что с течением времени, согласно данной теории, приведет к прогрессивному росту температуры и тепловому взрыву.

Если тепловые потери от реакционной системы возрастут и сравняются с тепловыделением в реакционной системе (прямая  $\Pi_2$  на рис. 3) при температуре  $T_2$ , то эта температура будет предельной с точки зрения возможности возникновения теплового взрыва.

Если скорость тепловых потерь превышает скорость тепловыделения (участок 1-3 линии  $\Pi_3$  на рис. 3), то тепловой взрыв становится невозможным вплоть до температуры  $T_3$ , при достижении которой тепловыделение начинает превышать тепловые потери от реакционной системы.

На рис.3 линия тепловых потерь пересекает кривую тепловыделения в двух точках: 1 и 3. В точке 1 состояние реакционной системы является устойчивым. Это обусловлено тем, что если температура системы опустится ниже значения  $T_1$ , то по реакции будет выделяться больше тепла, чем отводиться из реакционной системы, и она снова придет в состояние 1. С другой стороны, если температура системы поднимется выше значения  $T_1$ , то тепла будет отводиться больше, чем выделяться по реакции, и система возвратится в состояние 1.

Наоборот, в точке 3 состояние реакционной системы является неустойчивым: при снижении температуры ее состояние будет переходить в точку 1, а при превышении значения  $T_3$  – температура в системе будет прогрессивно возрастать вплоть до возникновения теплового взрыва.

Характер изменения температуры реакционной системы со временем для рассмотренных случаев приведен на рис. 4.

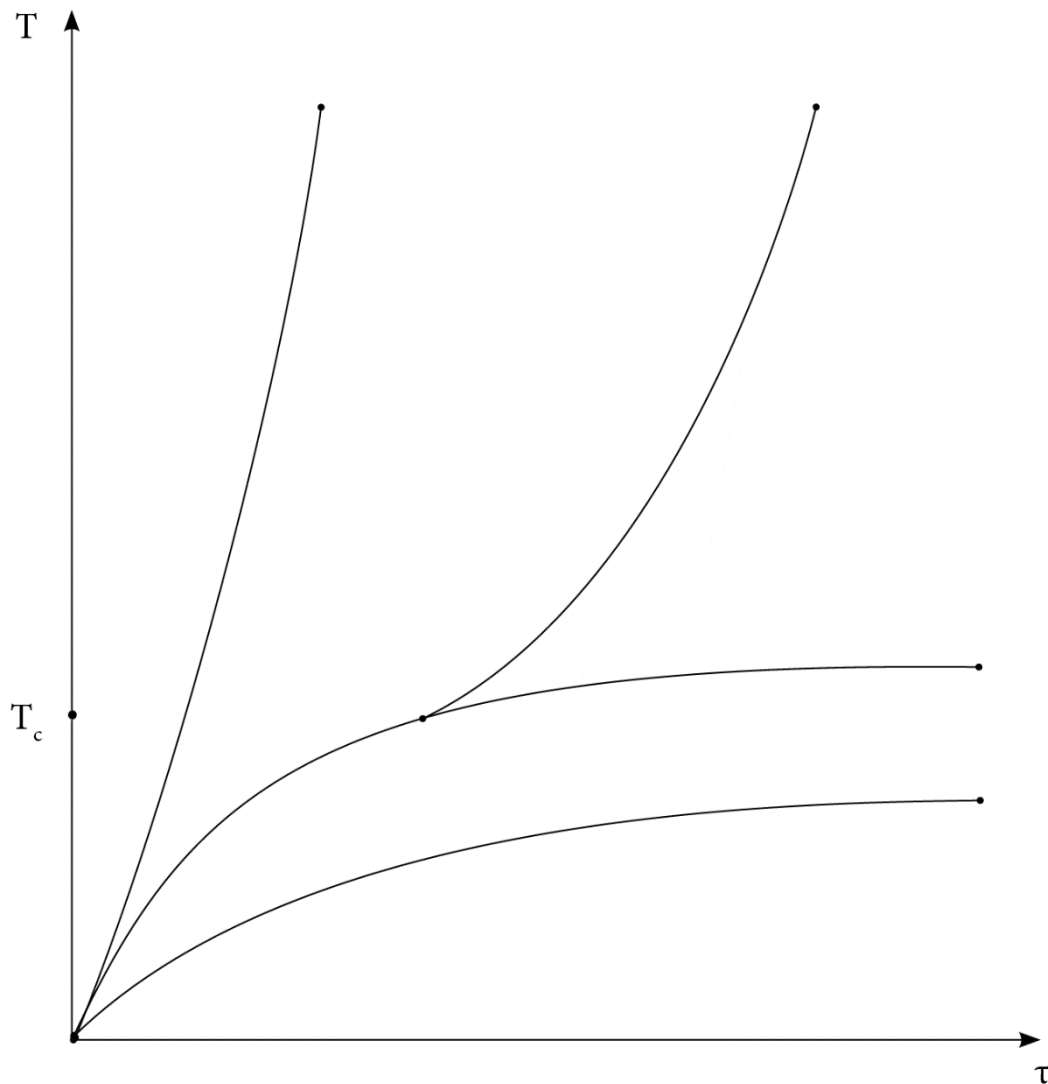


Рис.4. Режимы изменения температуры реакционной системы во времени

Как видно из рис. 4, при температуре реагирующей системы ниже температуры самовоспламенения ( $T_c$ ) кривые выходят на плато (максимум) и по мере протекания реакции температура из-за тепловых потерь будет снижаться. При этом, с увеличением температуры реакционной системы время до завершения реакции будет снижаться, так как ее скорость увеличивается с увеличением температуры. Соответственно, при температуре реагирующей системы равной или выше температуры самовоспламенения имеет место резкое увеличение температуры, приводящее к тепловому взрыву, причем с увеличением температуры реагирующей системы период индукции до возникновения теплового взрыва снижается.

Из диаграммы Семенова следует, что температура  $T_2$  является минимально возможной в данных условиях температурой самовоспламенения реагирующей системы. С увеличением тепловых потерь температура самовоспламенения будет возрастать (значение  $T_3$ ), приближаясь к температуре  $T_4$ , достижение которой приводит к тепловому взрыву.

#### ***1.2.4. Влияние технологических параметров на условия возникновения теплового взрыва***

В соответствии с условиями, необходимыми для возникновения теплового взрыва:

$$dQ_p/d\tau > dQ_{\text{пот}}/d\tau \quad (8)$$

или

$$Q_p k_0 e^{-E/RT} c^n V > \alpha(T - T_0) S \quad (9)$$

Можно выделить следующие группы параметров, влияющих на условия возникновения теплового взрыва:

– температура окружающей среды  $T_0$ ;

– показатели теплопередачи: коэффициент теплоотдачи от стенки сосуда  $\alpha$  (коэффициент теплопроводности  $\lambda$ , коэффициент температуропроводности  $a$ , теплоемкость  $c$ );

– концентрационные показатели: концентрация  $C$ , давление газов в системе  $P$ , соотношение реагентов  $\varphi$ , плотность реакционной системы  $\rho$ );

– геометрические показатели: поверхность теплоотдачи  $S$ ; отношение поверхности к объему сосуда  $S/V$ ; диаметр сосуда  $d$ ).

Характер влияния этих параметров на условия возникновения теплового взрыва показан на диаграмме Семенова (рис. 5 – 7).

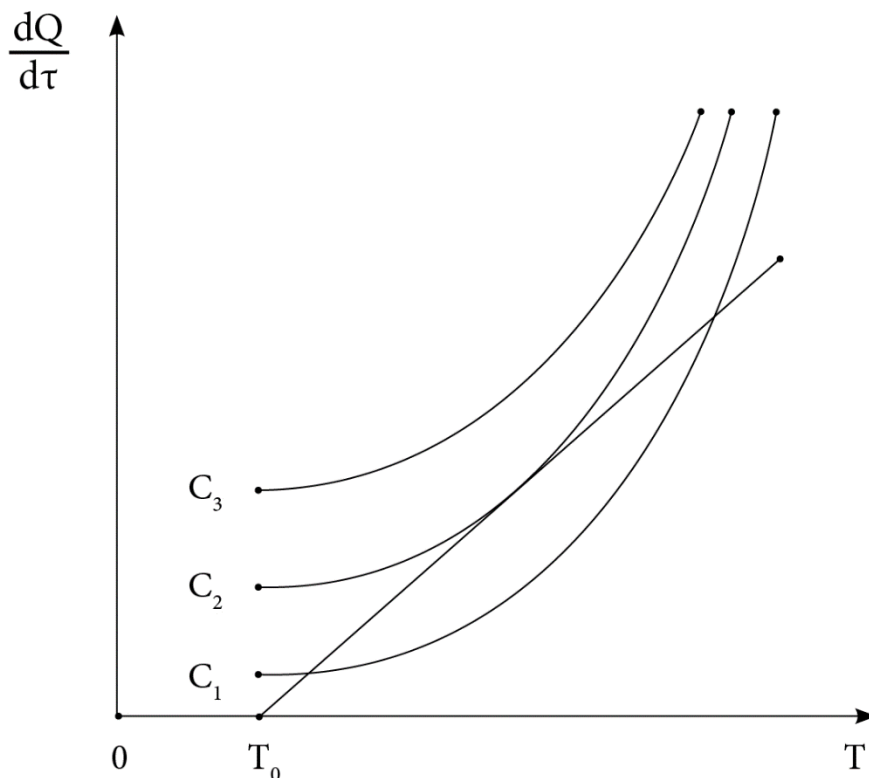


Рис.5. Влияние концентрации реагента ( $C_3 > C_2 > C_1$ ) на тепловыделение на диаграмме Семенова

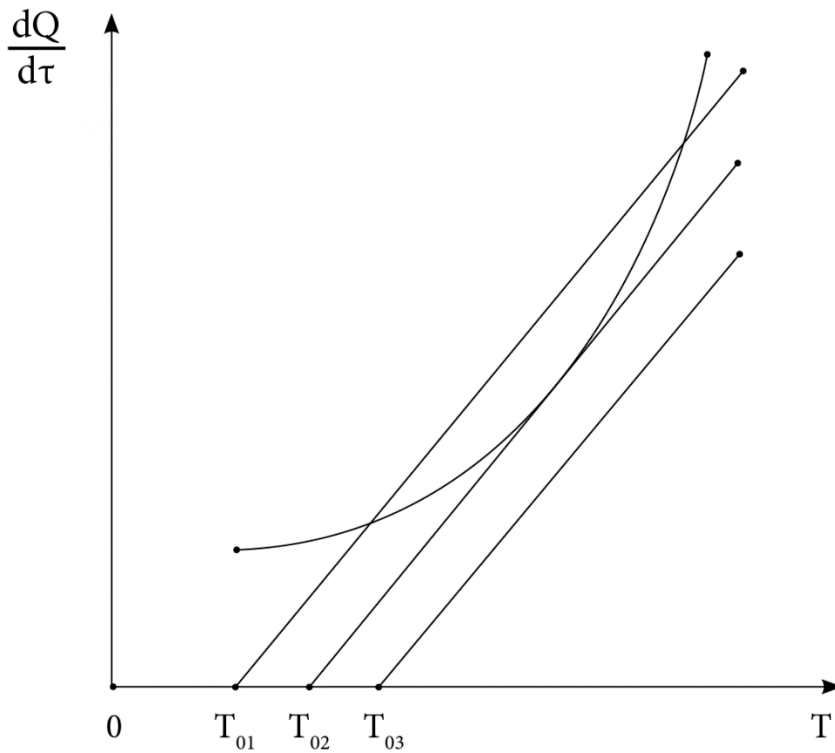


Рис.6. Влияние температуры окружающей среды ( $T_{03} > T_{02} > T_{01}$ ) на теплотери на диаграмме Семенова

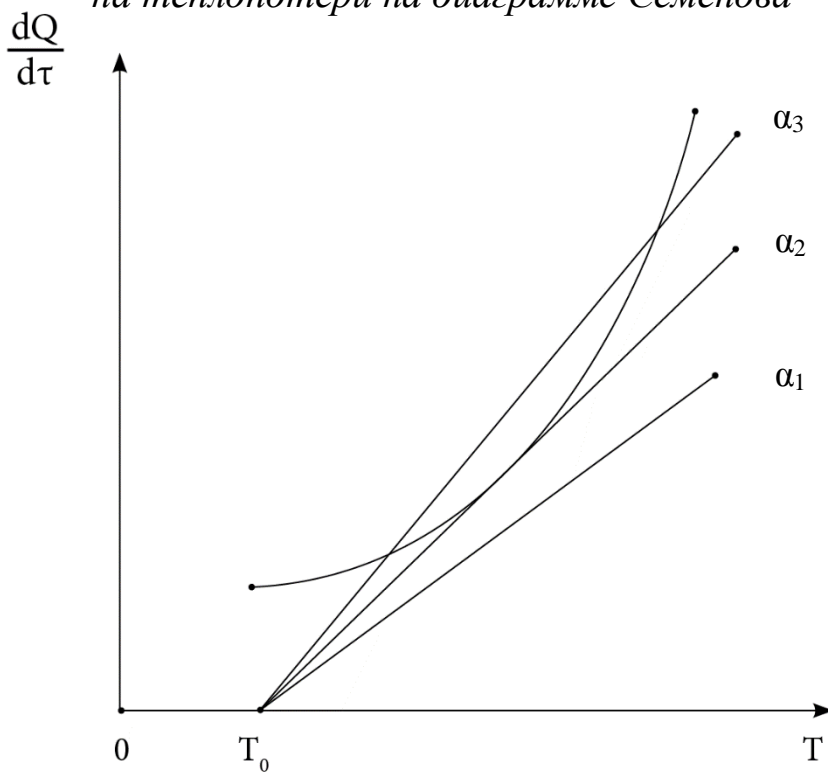


Рис.7. Влияние коэффициента теплопередачи ( $\alpha_3 > \alpha_2 > \alpha_1$ ) на теплотери на диаграмме Семенова



На рис. 5 показано, что при неизменных условиях теплоотвода увеличение концентрации реагентов (или давления газов в реакционной системе) способствует протеканию химической экзотермической реакции в режиме теплового взрыва.

Для данной зависимости тепловыделения в реакционной системе повышение температуры окружающей среды и снижение коэффициента теплопередачи от реакционной системы в окружающую среду (рис.6, 7) также способствуют созданию условий для возникновения теплового взрыва.

### *1.2.5. Границы применимости теории теплового взрыва*

В научной и учебной литературе приведены следующие ограничения, в пределах которых применима теория теплового взрыва:

– «эта простая теория применима лишь при малых степенях выгорания реагентов» [7];

– «если теплообмен в реагирующей системе быстрее, чем теплообмен с окружающим пространством (со стенками сосуда и тому подобное), то больше подходит теория Семенова. Теория Франк-Каменецкого лучше описывает процессы воспламенения в тех случаях, когда теплообмен с окружающим пространством быстрее, чем теплообмен внутри реагирующей системы» [25];

– «недостатком анализа теплового взрыва по Франк-Каменецкому является допущение о том, что реагенты не расходятся. Улучшение данного подхода связано, главным образом, с отказом от этого допущения» [25];

– модель академика Н. Н. Семенова имеет существенный недостаток, так как пренебрегает неоднородностью температур по объему газовой смеси, в которой происходит химическая реакция. Поэтому в дальнейшем Д. А. Франк-Каменецкий

и другие исследователи предложили более совершенные модели» [8];

– «Рассмотрение критических режимов стационарного протекания экзотермической химической реакции в условиях теплоотвода, предложенное Н. Н. Семеновым, обосновано в случае определенных предположений относительно характера зависимости скорости реакции от температуры и ее теплового эффекта, которые, правда, обычно всегда выполняются для большинства химических реакций. Именно, должен быть большим тепловой эффект химической реакции и должна быть большой энергия активации» [13];

– «теория Н. Н. Семенова является асимптотически справедливой в том пределе, когда энергия активации и теплота реакции велики по сравнению с энергией теплового движения в исходной горючей смеси» [13];

– «предложенную асимптотику можно применять лишь в ограниченном интервале температур. Для описания полного поведения во времени воспламеняющейся системы она не годится» [13].

### **1.3. Основы теории цепного взрыва**

#### ***1.3.1. Основные положения теории цепного взрыва***

Теория цепного взрыва является составной частью теории цепных процессов, существенный вклад в развитие которой внесли лауреаты Нобелевской премии 1956 года Н. Н. Семенов и С. Хиншельвуд.

Совокупность основных положений теории цепного взрыва можно кратко сформулировать следующим образом:

1. Цепной взрыв возникает в результате протекания цепной реакции. Цепная реакция представляет собой последова-

тельность (так называемую цепь) циклов элементарных химических актов, каждый из которых начинается взаимодействием молекулы одного реагента с химически активной частицей (радикалом, атомом), предварительно образующейся при разложении молекулы другого реагента, и заканчивается (наряду с получением конечных продуктов реакции) регенерацией этой активной частицы, дающей начало новому химическому циклу.

2. Цепной взрыв обусловлен способностью цепных реакций самоускоряться с течением времени.

Эта способность реализуется вследствие накопления (в конкурирующих процессах образования и расходования или «гибели») и последующего прогрессивного роста концентрации химически активных частиц (при разветвлении или удлинении цепи), с увеличением которой, согласно закону действующих масс, увеличивается скорость реакции.

Для достижения предельно большого роста концентрации химически активных частиц в реакционной химической системе необходимо, чтобы скорость образования химически активных частиц превышала скорость их превращения в химически неактивные частицы (скорость их гибели).

Предельно большой рост концентрации химически активных частиц в реакционной химической системе достигается в результате протекания разветвленной цепной реакции.

3. Способность цепных реакций самоускоряться с течением времени становится возможной при определенных значениях параметров состояния реакционной системы (давления, температуры и др.) и ее граничных условий (геометрических размеров, характеристик поверхности вмещающего сосуда).

4. Цепной взрыв происходит при достижении критического значения ускорения цепной химической реакции, соответствующего критическому значению скорости нарастания давления в реакционной системе. Цепной взрыв возникает при достижении предельно большого в данных условиях роста концентрации химически активных частиц в реакционной химической системе;

5. Цепной взрыв происходит по истечении интервала времени (периода индукции) от начала протекания цепной реакции до достижения критического значения ее ускорения.

Разнообразные аспекты теории цепного взрыва, относящиеся к приведенным пунктам формулировок, отмечены, например, авторами следующих цитат.

1. «Цепной взрыв – цепная реакция, в которой появление активной частицы вызывает большое число превращений неактивных молекул в активные вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции» [26].

«В действительности реакции протекают не непосредственно между молекулами исходных веществ, а через стадии, в которых образуются промежуточные высокоактивные продукты, легко вступающие в реакции с молекулами горючего и окислителя, разрушая их и образуя конечные продукты» [8].

«Под термином «активные частицы» понимают свободные атомы, ионы, радикалы и молекулы. Свободные радикалы – частицы, имеющие хотя бы один не спаренный электрон на внешней орбите» [26].

«Что касается природы индуктора, то она может быть самой разнообразной.

Расщепление  $\text{Cl}_2$  на 2  $\text{Cl}$  (индуктор) идет или при соударении молекул с большой кинетической энергией или под действием светового кванта» [29].

«Роль активных центров при цепном превращении могут также играть молекулы, содержащие избыточный запас энергии, возникший в результате определенных химических актов.

Такой тип цепных реакций называют реакциями с энергетическими цепями» [13].

«Большой частью активными промежуточными продуктами являются свободные радикалы, атомы и другие неустойчивые промежуточные соединения, обладающие повышенной химической активностью. Химически активные частицы, образующиеся при реализации элементарных стадий реакции, носят название активных центров, а сами стадии – звенья цепи» [8].

Согласно [30]:

- скорость реакции зарождения цепей (т.е. скорость процесса, приводящего к возникновению активных центров – носителей цепей) ничтожно мала. Она во всяком случае намного ниже наименьших значений скорости, доступных кинетическим измерениям;

- цепи имеют материальный характер, т.е. осуществляются через посредство атомов и радикалов, вступающих в реакцию; предполагалось, что развитие цепей за счет богатых энергией молекул невозможно;

- активные центры – атомы и радикалы могут вступать в реакции трех видов:

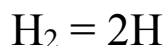
а) продолжение цепей – реакции, при которых в ходе одного элементарного акта образуется столько же активных частиц, сколько и вступает в него;

б) разветвления цепей – реакции, в результате которых количество активных центров в системе увеличивается;

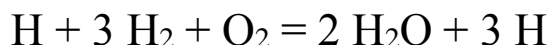
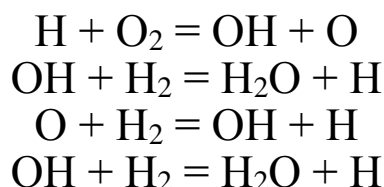
в) обрыва цепи – реакции (гомогенные или гетерогенные), в результате которых происходит уничтожение активных центров, превращение их в стабильные молекулы».

Стадии цепного разветвленного процесса можно представить на примере цепного взрыва водорода, который является одним из основных взрывоопасных веществ на ОЯТЦ, в виде следующих основных химических актов [13, 30]:

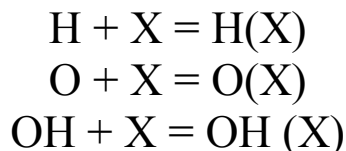
– зарождение цепи:



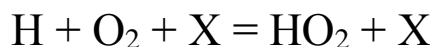
– продолжение и разветвление цепи:



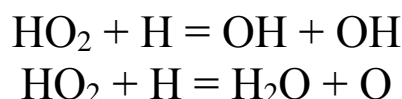
– гетерогенный обрыв цепей (снижение энергии) на стенках сосуда:



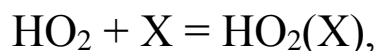
– гомогенный обрыв цепей (снижение энергии) в объеме газовой фазы:



– разветвление цепи, сопровождающееся экзотермическим эффектом:



– гетерогенный обрыв цепей, сопровождающихся экзотермическим эффектом:



где  $X$  – материал внутренней стенки сосуда или частица газовой смеси.

Схема разветвления активных центров по приведенным реакциям представлена на рис. 8. Согласно этой схеме при зарождении цепи одной химически активной частицей через 5 циклов размножения в реакционной системе будут находиться 13 активных частиц, способных продолжать цепи превращений, через 10 циклов размножения – 144 активные частицы, через 20 циклов 17 711, через 25 циклов – 196 418 активных частиц.

2. «Разветвленные цепные реакции могут происходить в стационарном режиме (скорость разветвления меньше скорости гибели активных частиц) и в нестационарном (гибель происходит медленнее, чем разветвление). В последнем случае скорость цепной реакции стремительно (экспоненциально) возрастает и лимитируется только расходом исходных веществ. Переход от стационарного к нестационарному режиму происходит скачком при изменении концентрации одного из исходных веществ. Так, при окислении  $H_2$  увеличение концентрации  $O_2$  на несколько % приводит к ускорению реакции в тысячи раз. Такое быстрое ускорение рассматривается как самовоспламенение реакционной смеси, или цепной взрыв» [23].

«Возникновение цепного взрыва объясняется лавинообразным нарастанием числа активных частиц (свободных радикалов) в результате протекания разветвленной цепной реакции» [26].





моно-, би- или тримолекулярной реакцией) обусловлена возможностью частичного использования энергии, выделяющейся при образовании конечного продукта, на ускорение процесса» [30].

«Существование повышенных сверхравновесных концентраций свободных радикалов в ходе цепных процессов обусловлено наличием своеобразной «обратной связи» - взаимодействия между стадиями, в которых энергия реакции превращается в тепло, и стадиями, в которых происходит активация молекул, вступающих в реакцию» [30].

«Общую картину протекания реакции с разветвленными цепями можно представить себе следующим образом. Активные центры непрерывно поставляются (с очень малой скоростью) реакцией зарождения цепей. Вступая в реакцию продолжения, они приводят к возникновению реакционных цепей; последние заканчиваются при реакции обрыва. Несмотря на то, что в ходе такой прямой цепи образуется значительное количество молекул конечного продукта, скорость реакции зарождения столь мала, что суммарная скорость реакции оказывается ничтожно малой. Если же наряду с реакцией продолжения цепи будет происходить реакция разветвления, то возможны два случая:

1. Разветвление цепей происходит реже, чем их обрыв. Длина цепи при этом несколько увеличивается, что, однако, не меняет качественную картину процесса.

2. Разветвления цепей происходят чаще, чем обрывы. Это означает, что начавшаяся цепь реакций не может остановиться (пока в системе есть еще неизрасходованное исходное вещество), так как на каждый акт обрыва и гибели цепи приходится более чем один акт разветвления. Происходит лавинообразное

накопление активных веществ; процесс имеет нестационарный характер, скорость его увеличивается от очень малых до очень больших значений. Нарастание скорости лимитируется расходом исходного вещества. Вся реакция завершается теперь за малые доли секунды» [30].

3. «Критерием эффективности обратной связи может служить возможность протекания самоподдерживающейся цепной реакции в отсутствие зарождения цепей. Такое протекание реакции характерно только для разветвленных цепных процессов внутри области воспламенения, когда в принципе можно достичь 100% превращения исходя из одного исходного первичного активного центра. Развитие же неразветвленной цепной реакции в разветвленной реакции вне области воспламенения возможно только при наличии постоянно протекающего процесса зарождения цепей, обратная связь в этих случаях недостаточно эффективна для поддержания непрерывно осуществляющегося процесса» [30].

«В условиях конденсированной среды, когда каждый элементарный акт сопровождается изменением очень слабых, но весьма многочисленных и разнообразных взаимодействий реагирующих частиц с окружающей средой, число таких механизмов с обратной связью должно резко увеличиваться» [30].

В [13] отмечена «возможность цепного воспламенения в изотермических условиях».

4. «Условием взрыва является достижение скоростью некоторого постоянного для данных условий критического значения» [14].

«При рассмотрении различного рода сопряжений в цепном процессе необходимо учитывать следующие два важнейших факта: накопление с течением времени малоактивных ча-

стиц, возникающих в начальных стадиях процесса, и активирование их активными частицами, что приводит к автогенезису цепных взрывов» [29].

5. «В цепных процессах, инициированных первичной заправкой, тепловое автоускорение в периоде индукции не сказывается; наоборот, в цепных реакциях, инициируемых первичной реакцией, тепловое автоускорение играет существенную роль. Именно в этом втором случае, даже если цепной процесс был затухающим ... произойдет взрыв, вызванный дополнительным термическим автоускорением.

В первых процессах период индукции не меняется под влиянием термического автоускорения, во вторых – меняется» [29].

«Во время периода индукции химическая реакция идет, но столь медленно, что мы не можем ее наблюдать, а концентрация активных центров, вполне определенная физическая величина, все время возрастает. Согласно этим представлениям смесь, находившаяся в сосуде некоторое время, меньшее чем (период индукции), должна отличаться от исходной тем, что в ней присутствует некоторое количество активных центров. Если (такую) взрывную смесь ... смешать со свежей взрывчатой смесью, то оказывается, что период индукции этой смеси сильно сокращается. Действительно, в системе, полученной после смешения, заранее задано некоторое количество активных центров, и скорость начинает увеличиваться с большего начального значения, реакция быстрее достигает величины (скорости, доступной нашим измерительным методам)» [13].

«Пределы самовозгорания  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  соответствуют периоду самовозгорания  $\tau$ , равному бесконечности. Если газовая смесь находится при температуре, соответствующей какой-то точке, лежащей на пределе самовозгорания, принципиально

самовозгорание возможно, но практически его не будет, потому что период самовозгорания  $\tau$  здесь равен бесконечности. Только при переходе в область полуострова самовозгорания или в область выше  $s_3$  период самовозгорания становится конечным и положительным» [29].

### 1.3.2. Элементы математической модели цепного взрыва

В модели цепного взрыва используют следующие основные исходные формулы.

Скорость изменения концентрации активных центров ( $n$ ) во времени ( $\tau$ ) имеет вид [13]:

$$dn/d\tau = W_0 + fn - gn = W_0 + (f-g)n = W_0 + \varphi n \quad (10)$$

где  $W_0$  – скорость зарождения активных центров;  
 $f$  и  $g$  – константы скоростей процессов разветвления и обрыва цепей.

Изменение концентрации активных центров во времени с учетом условий  $n = 0$  при  $\tau = 0$ :

$$n = W_0/\varphi (e^{\varphi\tau} - 1) \quad (11)$$

Скорость образования конечных продуктов равна [13]:

$$W = \nu fn = \nu f W_0/\varphi (e^{\varphi\tau} - 1) \quad (12)$$

где  $\nu$  – целое число порядка единицы, обозначающее, сколько молекул конечного продукта образуется в результате вступления в реакцию одного активного центра.

При  $W_0 \ll W_{\min}$ :

$$W = (\nu f W_0 / \varphi) e^{\varphi\tau} \quad (13)$$

где  $W_{\min}$  – наименьшая скорость реакции, которую можно определить измерительными методами.

При  $f \gg g$ :

$$W \sim \nu W_0 e^{\varphi\tau} \quad (14)$$

При  $\varphi = f - g = 0$ :

$$W \sim \nu W_0 f \tau \quad (15)$$

При  $\varphi < 0$ :

$$W \rightarrow \nu f W_0 / \varphi / < W_{min} \quad (16)$$

### 1.3.3. Диаграмма трех пределов

Базовой зависимостью в теории цепного взрыва является диаграмма трех пределов самовоспламенения (взрыва) для газовой смеси. На этой диаграмме в координатах «давление – температура» изображают линию, которая ограничивает область значений давления и температуры, попадание в которую приводит к самовоспламенению реакционной смеси и цепному взрыву.

Вид зависимости между граничными значениями давления и температуры реагентов цепной реакции схематично показан на рис.9. Линия, изображающая эту зависимость состоит из трех сопряженных отрезков: ab, bc, cd, которые получили название, соответственно: первого, второго и третьего пределов самовоспламенения (взрыва).

Физико-химическая сущность трех пределов самовоспламенения (взрыва) состоит в следующем [13, 25, 30].

Пусть значение температуры исходной газовой смеси равна  $T_3$ , а значение давления меньше  $P_1$ . Начнем при этой температуре повышать давление в реакционной смеси.

В области низких давлений (ниже участка ab на рис.9), характеризующейся низкой частотой столкновения частиц газовой смеси, образующиеся в относительно небольшом количестве химически активные частицы, способные образовывать разветвленные цепи превращений, успевают диффундировать к поверхности реакционного сосуда и, отдавая энергию, превращаются там в химически малоактивные частицы. В результате

этого произойдет гетерогенный обрыв цепей на стенках сосуда.

При превышении давления в системе значения  $P_1$  (выше первого предела) скорость образования химически активных частиц вследствие увеличения числа столкновений становится выше скорости их диффузии к стенкам сосуда. В результате протекания процессов разветвления цепей с их участием реакция переходит в режим цепного взрыва.

Если температуру исходной реакционной смеси снизить до значения  $T_1$ , затем увеличить давление до значения  $P_4$  и поднять температуру при этом давлении снова до  $T_3$ , то цепного взрыва не произойдет. При переходе через второй предел (участок  $bc$  на рис. 9) в реакционной системе из-за дальнейшего роста давления (в диапазоне  $P_3 - P_5$  при  $T_3$ ) начнет преобладать процесс тройного (в том числе, например, с небольшим временным интервалом сначала двойного, а затем еще одного) столкновения с участием химически активных частиц и превращение их в химически малоактивные частицы. В результате этого произойдет гомогенный обрыв цепей в газовой фазе.

При дальнейшем увеличении давления выше значения  $P_5$  при заданной температуре  $T_3$  (выше третьего предела) интенсивность столкновений частиц настолько возрастает, что в реакцию начинают вступать химически менее активные частицы, взаимодействия которых сопровождаются экзотермическими эффектами. В результате этого по мере роста цепей и увеличения числа химических актов возрастает и тепловыделение в реакционной смеси, которое при превышении теплоотвода через поверхность реакционного сосуда создает условия для возникновения совместного цепного и теплового взрыва.

Согласно приведенной на рис. 9 диаграмме, при любом значении давления (достигаемом в обычных производственных процессах) увеличение температуры в реакционной системе приведет к цепному или тепловому взрыву.



Соответственно, увеличение давления при температуре реакционной смеси  $T_1$  приведет к взрыву при превышении только третьего предела, а при температуре  $T_5$  – только первого предела самовоспламенения (взрыва). Граничными вариантами при этом являются случаи повышения давления при значениях температуры, соответственно,  $T_2$  и  $T_4$ .

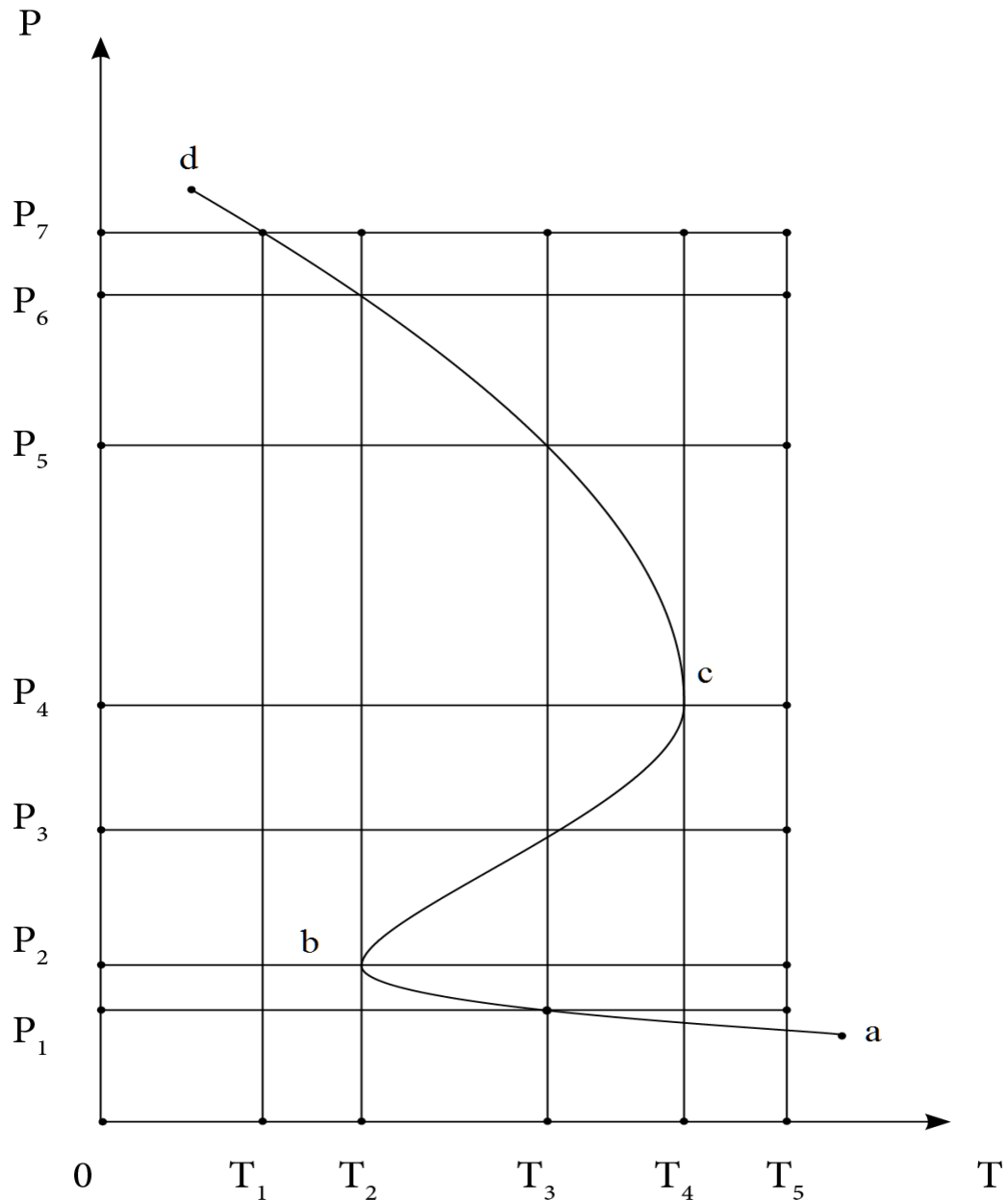


Рис.9. Диаграмма трех пределов самовоспламенения (взрыва)

## Часть 1

### Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла

Из рассмотрения диаграммы трех пределов следует, что возможность возникновения цепного взрыва определяется траекторией совместного изменения температуры и давления исходной реакционной смеси. При этом следует также учитывать, что при относительно высоком (атмосферном и выше) давлении в реакционной системе развитие цепной реакции способно привести к тепловому взрыву.

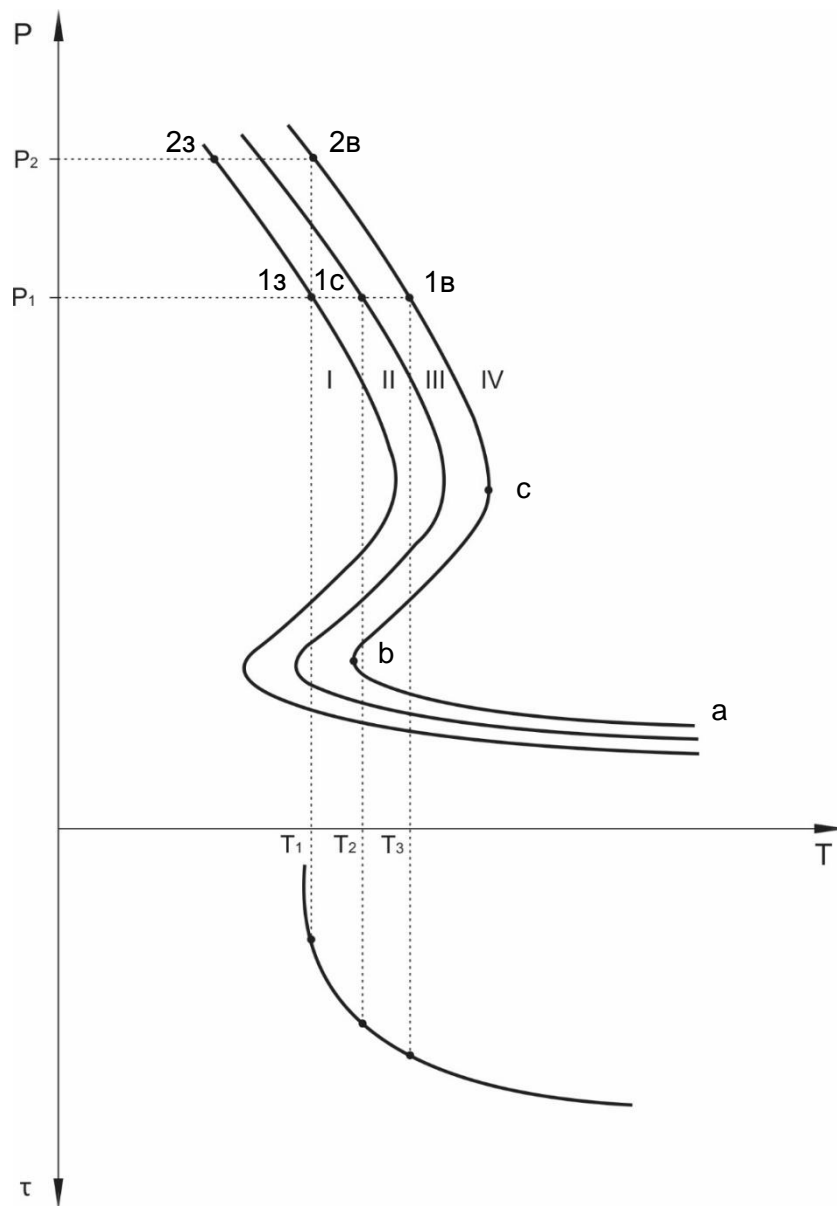


Рис.10. Режимы протекания химической экзотермической реакции и характер изменения температуры продуктов реакции во времени

В [29] показано, что рассмотренный вид зависимости можно отнести к различным режимам протекания реакции: воспламенения (зажигания), самовоспламенения, взрыва и зависимости, соответствующие этим режимам, представляют собой, в первом приближении, серию параллельных линий. Вместе с тем в [29] отмечено, что вид этих зависимостей лишь приближенно повторяет друг друга.

На рис.10 области протекания реакции в безопасном режиме, режимах воспламенения, самовоспламенения и взрыва обозначены, соответственно, как I, II, III, IV.

Такое взаимное расположение предельных зависимостей соответствует последовательности экспериментально определяемых температурных показателей пожаровзрывоопасности. Например, для трибутилфосфата температура вспышки равна 114 °С, температура воспламенения – 175°С, температура самовоспламенения – 344 °С [31].

Таким образом, если процесс проводится при постоянном давлении ( $P_1$  на рис.10), при увеличении температуры химическая экзотермическая реакция последовательно проходит состояния, соответствующие границам режимов: воспламенения (точка  $1_3$ ) – при наличии источника зажигания; самовоспламенения (точка  $1_С$ ); взрыва (точка  $1_В$ ). Такая смена режимов будет происходить и при других постоянных значениях давления по мере увеличения температуры системы.

Если процесс осуществляют при постоянной температуре, то в области относительно высоких давлений реакция при увеличении давления (от  $P_1$  до  $P_2$ ) также последовательно меняет режимы протекания от воспламенения до взрыва (от точки  $1_3$  до точки  $2_В$  на рис.10). При этом давлению  $P_2 > P_1$  соответствует температура воспламенения  $2_3 < 1_3$ .

То, что повышение давления в реакционной системе приводит к возрастанию пожаровзрывоопасности учитывается посредством разграничения значений показателей пожаровзрывоопасности на полученные для открытого и закрытого тигля (сосуда) [31, 32]. Например, к легковоспламеняющимся относят жидкости с температурой вспышки не более 61 °С в закрытом тигле или 66 °С в открытом тигле [32]. Также известны случаи, когда забивка технологической сдувки приводила к повышению давления в системе и возникновению аварийной ситуации [33].

Последовательная смена режимов протекания неуправляемой химической экзотермической реакции по направлению к взрыву сопровождается ее самоускорением и возрастанием скорости тепловыделения во времени. Условно тип зависимости возрастания температуры реакционной системы при смене режимов протекания процесса показан на нижнем графике рис.10. Такая зависимость не предполагает существования характерных точек, соответствующих границам режимов протекания реакции, что препятствует корректному определению границы перехода реакции в режим взрыва на основе анализа изменения температуры реакционной системы во времени.

Анализ рис.10 позволяет сделать заключение, что по значению одного температурного показателя пожаровзрывоопасности не представляется возможным установить 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 каче-

стве предела безопасной эксплуатации не температуру перехода реакции в режим взрыва, а например, температуру вспышки, можно создать определенный запас безопасности для компенсации возможного (в ограниченном диапазоне значений) повышения давления в системе.

#### *1.3.4. Влияние технологических параметров на условия возникновения цепного взрыва*

##### 1. Влияние температуры и давления.

Влияние температуры и давления на условия возникновения цепного взрыва определяется их взаимосвязью на диаграмме трех пределов самовоспламенения (взрыва) (рис. 9).

Как следует из диаграммы трех пределов самовоспламенения (взрыва) при относительно высоких давлениях (атмосферном и выше) увеличение давления в реакционной системе приводит к снижению температуры, при которой произойдет цепной или тепловой взрыв.

##### 2. Влияние соотношения между реагентами.

Изображенная на рис.10 граница области перехода химической экзотермической реакции в режим взрыва соответствует лишь одному из возможных соотношений реагентов ( $\varphi = \text{Const}$ ).

Характер изменения положения пределов взрыва (воспламенения, самовоспламенения) в зависимости от относительной концентрации кислорода и горючего (в общем виде – соотношения реагентов) приведен в [29].

В соответствии с [29] на правом верхнем графике рис.11 схематично показано, что как увеличение ( $\varphi_{\text{в}}$ ), так и уменьшение ( $\varphi_{\text{н}}$ ) относительного количества одного из реагентов (по сравнению со значением близким к стехиометрическому ( $\varphi_{\text{с}}$ )) приводит к параллельному (в первом приближении) сдвигу

границы перехода реакции в режим взрыва в сторону больших значений температуры.

Используя такой график, согласно [29], можно установить границу области перехода реакции в режим взрыва в координатах «давление - соотношение реагентов». На рис.11 показаны такие графические построения.

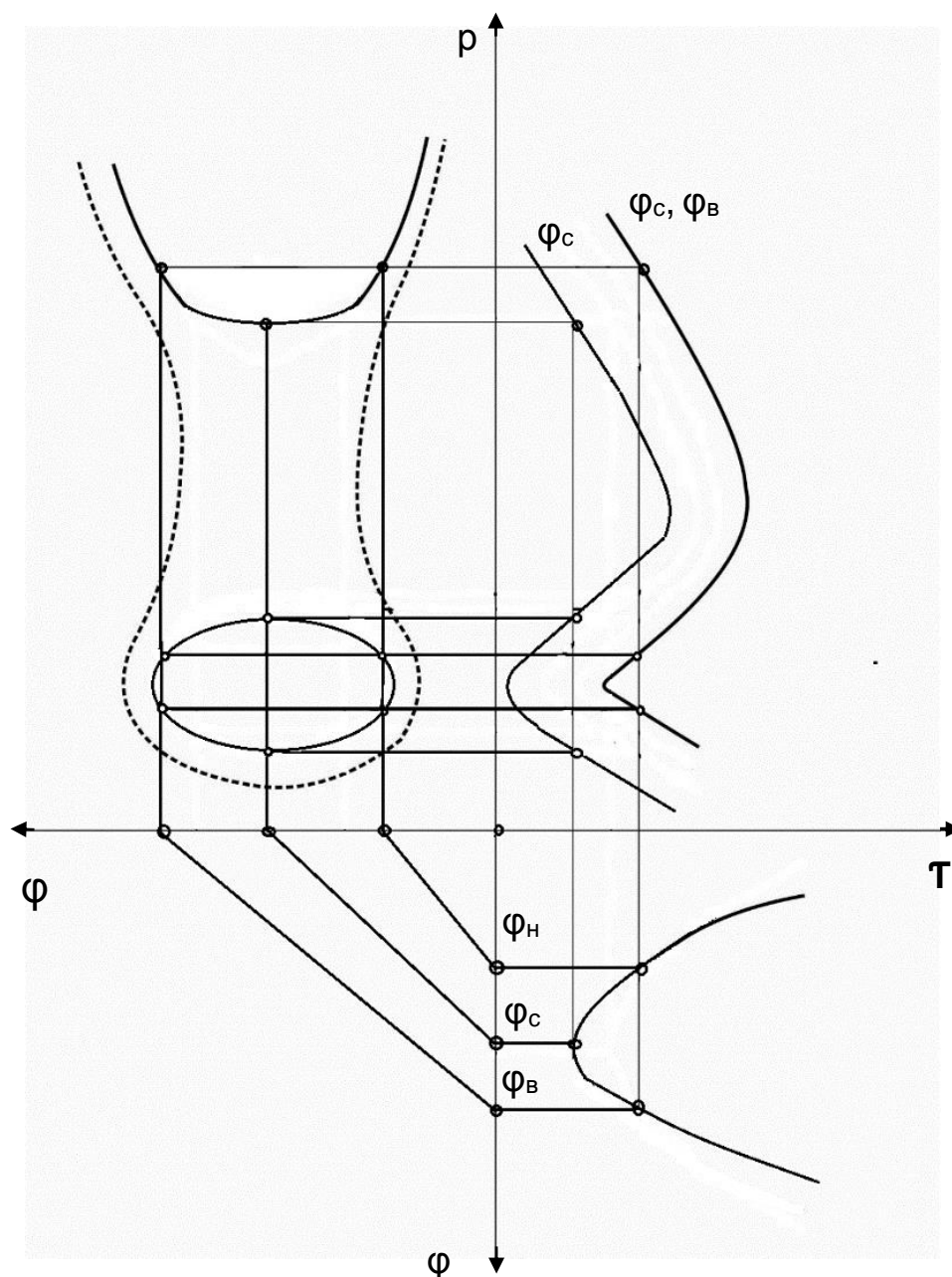
В общем случае граница области перехода реакции в режим взрыва имеет вид, изображенный на левом верхнем графике рис.11 штриховой линией. В частных случаях (как это видно из построений) такая область эволюционирует в две, которые отделены друг от друга, как это показано сплошными линиями на левом верхнем графике рис.11.

Аналогичным образом можно определить границу перехода реакции в режим взрыва в координатах температура – соотношение реагентов (нижний график на рис.11).

Как следует из рис.11, 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.11 также следует, что величина интервала между нижним и верхним концентрационными пределами также зависит и от температуры.

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





*Рис.11. К определению концентрационных пределов перехода реакции в режим взрыва*

### 3. Масштаб процесса.

Другой характер эволюции зависимостей, относящихся к трем пределам взрыва (воспламенения, самовоспламенения),



имеет место при изменении масштаба процесса. Так, в [29] отмечено, что с увеличением радиуса сосуда вершина полуострова самовозгорания опускается вниз в область меньших значений температуры и давления.

В соответствии с этим на рис.12 условно показано возможное взаимное расположение границ взрыва для сосудов различных размеров.

Области взрыва для сосудов большего и меньшего размера обозначены на рис.12, соответственно, как  $IV_1$  и  $IV_2$ .

Как следует из рис.12, при проведении процесса при постоянном давлении значения границ областей перехода реакции в режим взрыва для сосудов с большим (точка 3) и меньшим (точка 2) диаметрами может существенно отличаться. При этом значение температуры, определенное для безопасных условий проведения процесса в малом масштабе (точка 1) может попасть в область взрыва для этого же процесса, но проводимого в аппарате с большим диаметром.

Если для процесса, проводимого при постоянном заданном давлении, температуры воспламенения (зажигания), самовоспламенения, взрыва обозначить символами ТЗ, ТС, ТВ, 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.12. Варианты 2) и 4) соответствуют случаям, когда безопасное значение параметра (точка 1 на рис. 12),

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

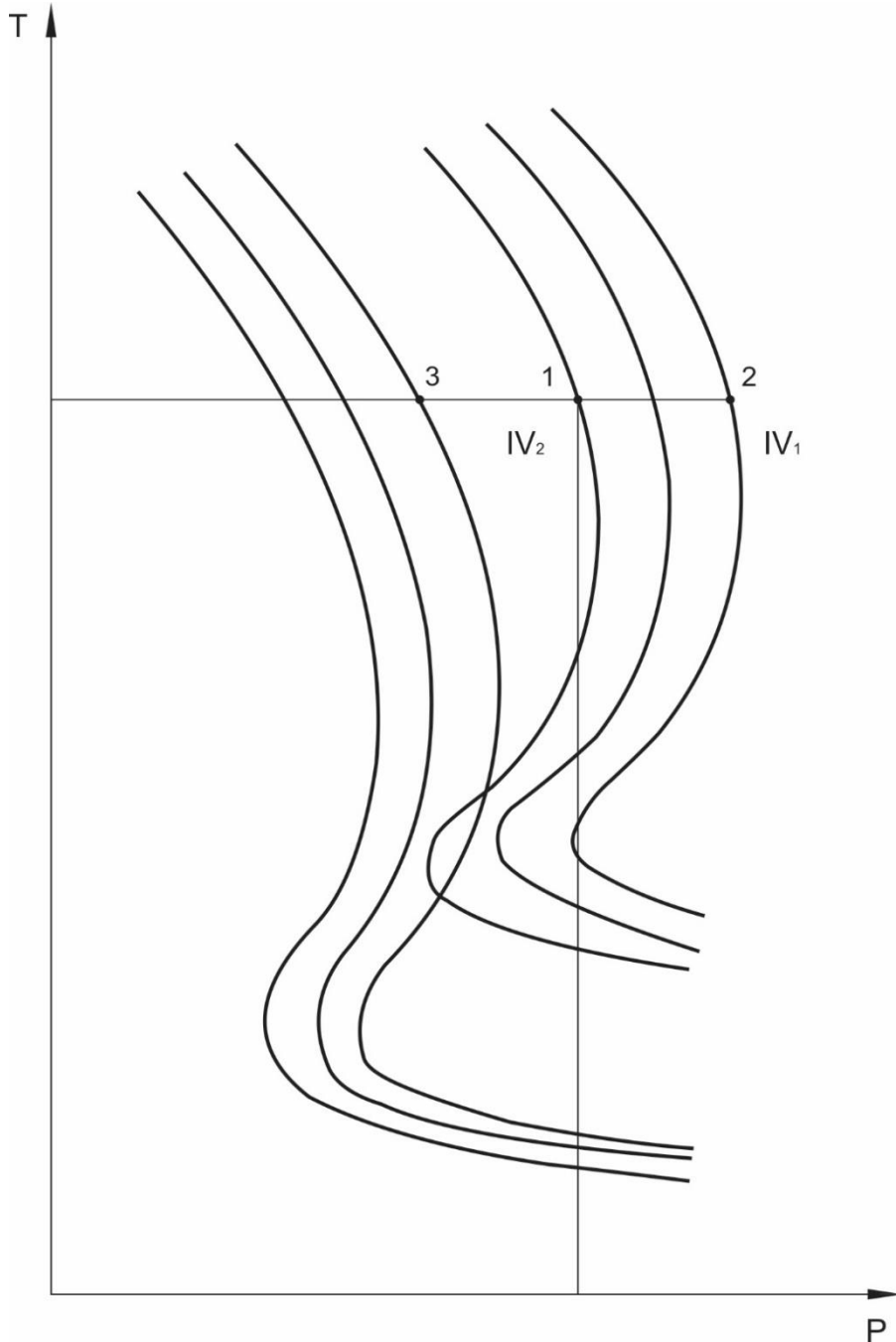


Рис.12. Характер влияния размера сосуда на изменение режима протекания химической экзотермической реакции

При близких значениях  $T_3$  (1) и  $T_3$  (2),  $T_c$  (1) и  $T_c$  (2),  $T_B$  (1) и  $T_B$  (2) рекомендуемые на основании исследования модельной системы значения можно считать обоснованными для системы большего масштаба.

Отсюда также следует, что надежность рекомендуемого на основании результатов исследования модельной системы значения показателя пожаровзрывоопасности во многом определяется размерами интервалов между границами режимов протекания неуправляемой химической экзотермической реакции.

## 1.4. Основы теории детонации

### 1.4.1. Основные положения теории детонации

Основы теории детонации были заложены в трудах Чепмена, Жуге, Михельсона на рубеже XIX-XX веков и развиты в теории Зельдовича-Неймана-Деринга в 40-е годы XX века. Совокупность основных положений этой теории можно кратко сформулировать следующим образом:

- детонация возникает в реакционной химической системе в результате создания в ней высокоскоростной ударной волны с давлением, превышающим критическое значение;
- ударная волна с давлением, превышающим критическое значение, обеспечивает кратковременное сжатие слоя реакционной химической системы;
- в сжатом слое реакционной химической системы происходит адиабатический нагрев реагентов до температуры самовоспламенения смеси и с высокой скоростью осуществляется химическая реакция;
- нагретые продукты химической реакции расширяются с постоянной скоростью (скоростью детонации), обеспечивая сжатие следующего слоя реакционной химической системы до

давления, превышающего критическое значение, что приводит к распространению детонации по химической реакционной системе.

Согласно [34]:

1. «Детонация представляет собой распространение реакции, которому предшествует сжатие газа ударной волной огромной амплитуды; давление в этой ударной волне достигает десятков атмосфер».

2. «Сжатие ударной волной происходит настолько быстро, что за время сжатия химический состав совершенно не успевает измениться».

3. «Причиной, вызывающей химическую реакцию, является внезапный и энергичный нагрев смеси при сжатии ее ударной волной, которая является частью комплекса, называемого «детонационная волна».

«Если сравнивать детонацию с другими явлениями горения, то мы найдем больше сходства с самовоспламенением, нежели с распространением пламени: в детонационной волне в реакцию вступает исходная смесь, не разбавленная продуктами».

4. «В сжатом газе протекание химической реакции сопровождается расширением его и изменением давления».

«Протекание реакции сопровождается изменением состояния по своеобразному закону: реакция идет не при постоянном объеме или постоянном давлении, а при постоянной скорости распространения, что приводит к линейной связи давления и объема».

Выделение тепла сопровождается расширением, притом расширением настолько значительным, что давление падает. На протяжении большей части реакции выделение тепла сопровождается ростом температуры».

### 1.4.2. Элементы математической модели детонации

В основе математической модели детонации лежит уравнение детонационной адиабаты, которое получило название уравнение Гюгонио.

Для исходных веществ, подвергающихся ударному сжатию, уравнение Гюгонио можно записать в виде [15]:

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2} (P_2 - P_1) (V_2 + V_1) \quad (17),$$

где  $h$  – энтальпия;  $P$  – давление;  $V$  – объем.

Индекс 1 относится к состоянию исходных веществ до сжатия, индекс 2 – после сжатия.

Для простейшего случая, когда химическая реакция сопровождается выделением количества тепла  $Q$ , а молекулярная масса и теплоемкость газа в ходе превращения практически не изменяется, уравнение Гюгонио для продуктов превращения будет иметь вид [15]:

$$\gamma/(\gamma-1) (P_2 V_2 - P_1 V_1) - Q = \frac{1}{2} (P_2 - P_1) (V_2 + V_1) \quad (18).$$

При  $Q = 0$  уравнение Гюгонио для исходных веществ будет иметь вид:

$$\gamma/(\gamma-1) (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{1}{2} (P_2 - P_1) (V_2 + V_1) \quad (19).$$

Уравнения (18), (19) отображаются гиперболами на  $P$ - $V$  плоскости с горизонтальной и вертикальной асимптотами  $P_2 / P_1 = -(\gamma-1)/(\gamma+1)$  и  $V_2 / V_1 = (\gamma-1)/(\gamma+1)$ , причем гипербола для продуктов реакции располагается в  $P$ - $V$  плоскости выше гиперболы для исходных веществ.

Переход от состояния сжатого ударной волной исходного вещества к состоянию продуктов, образующихся по химической реакции (от адиабаты Гюгонио для исходных веществ к адиабате Гюгонио для продуктов реакции) осуществляется в соответствии с уравнением, которое получило название прямой Михельсона [15]:

$$P = P_1 + [(V_1 - V) / V_1^2] D^2 \quad (20),$$

где  $D$  – постоянная скорость детонации для данного состава исходного вещества.

В результате ударного сжатия исходных веществ от состояния с параметрами  $P_1 V_1$  до состояния  $P_2 V_2$  их температура на границе зоны химической реакции повышается до:

$$T_n = (k D^2 + c_0^2)^2 / [k (k+1)R] \quad (21),$$

где  $k$  постоянная политропического закона  $PV^k = \text{Const}$ ;

$c_0$  – скорость звука в исходном газе;

$R$  – универсальная газовая постоянная.

### 1.4.3. Диаграмма адиабаты Гюгонио

Основные положения теории детонации наглядно представляет диаграмма адиабаты Гюгонио, которая является зависимостью между давлением и объемом газа, относящаяся к его ударному сжатию.

«Так как процесс сжатия газа в ударной волне скоротечен, то теплообменом газа с окружающей средой можно пренебречь и считать, что происходит адиабатное сжатие газа» [8].

«Закономерности сжатия в ударной волне принципиально отличаются от закономерностей адиабатного (изоэнтропического) сжатия газа в обычных газовых процессах. Последний математически описывается адиабатой Пуассона  $PV^k$ , где  $k$  – показатель Пуассона (адиабаты). Адиабатное сжатие обратимо, его можно выполнять ступенчато, последовательно сжимая газ от  $P_0$  до  $P_1 > P_0$ , затем до  $P_2 > P_1$  и далее, а также чередуя сжатие и разряжение; при этом достигается то же конечное состояние. Как и для всякого обратимого процесса, результат сжатия по адиабате Пуассона зависит не от порядка и пути ведения процесса, а лишь от параметров начального и конечного состояния газа.

Ударное сжатие необратимо, так как часть энергии сжатия расходуется на необратимое нагревание газа» [8].

Вид зависимости между давлением и объемом газовой смеси, относящейся к адиабате Гюгонио, представлен на рис. 13, где цифрой 1 обозначена адиабата Гюгонио, относящаяся к исходной газовой смеси. Она носит название ударной адиабаты. Цифрой 2 на рис. 13 обозначена адиабата Гюгонио, относящаяся к продуктам химической реакции, возникающей после ударного сжатия. Она носит название детонационной адиабаты и расположена на диаграмме выше ударной адиабаты, что обусловлено наличием дополнительного источника энергии – экзотермического эффекта химической реакции.

При возникновении и поддержании детонации вещество слоя, сжимаемого ударной волной, изменяет свое состояние по адиабате Гюгонио от точки  $O$  до точки  $H$ , которую называют точкой Неймана. В точке  $H$  в результате достижения температуры самовоспламенения газовой смеси начинается химическая реакция, в результате которой состояние химической системы изменяется по прямой, связывающей точку  $H$  с точкой  $O$  исходного состояния газовой смеси. Эту прямую называют прямой Михельсона или прямой Рэлея. Она соответствует постоянной скорости детонации (ее минимально возможному значению). В точке  $\Phi$  прямая Михельсона – Рэлея является касательной к адиабате Гюгонио для продуктов химической реакции. Точка  $\Phi$  носит название верхней точки Чепмена-Жуге.

Расширяясь, продукты химической реакции сжимают новый слой газовой смеси от точки  $O$  до точки  $H$ , вызывая в нем химическую реакцию по траектории состояния системы от точки  $H$  до точки  $\Phi$ , таким образом поддерживая продвижение детонационной волны по газовой смеси.

На рис. 14 показан примерный характер изменения концентрации продуктов, давления и температуры в зоне реакции в



детонационной волне, согласно представлениям Я. Б. Зельдовича [34].

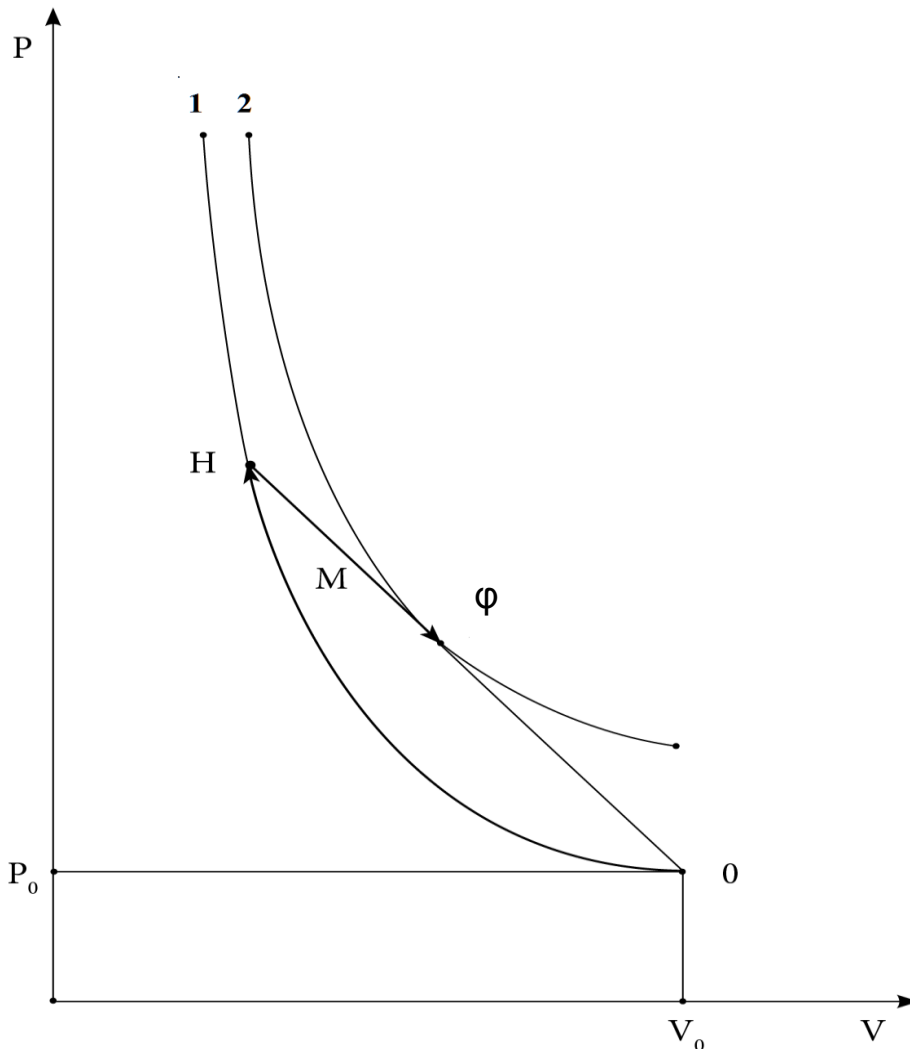


Рис.13. Диаграмма взаимного расположения адиабат Гюгоню для реагентов (1) и продуктов реакции (2) для нормальной детонации

Во фронте детонационной волны создается максимальное давление, которое сжимает следующий слой газовой смеси. Температура во фронте детонационной волны скачкообразно увеличивается до температуры самовоспламенения и далее растет за счет экзотермического эффекта по мере роста количества образующихся продуктов, а на границе зоны реакции и

продуктов начинает снижаться из-за расширения образовавшихся продуктов реакции.

Соответствие между уменьшением давления и увеличением температуры при переходе от точки Н к точке Ф в зоне реакции показано на рис.15.

Как видно из рис.15, точке Ф с большим давлением соответствует температура самовоспламенения исходной газовой смеси, а точке Ф с меньшим давлением соответствует более высокая температура продуктов реакции.

#### ***1.4.4. Влияние технологических параметров на возникновение детонации.***

Условия возникновения ударных волн, приводящих к детонации, зависят от ряда технологических показателей.

1. Отношение диаметра к длине трубы, в которой находится реакционная химическая система.

В [35] сообщается следующее: «Рассмотрим трубу с очень большим отношением длины к диаметру (например,  $L/D \sim 100$ ), заполненную горючей смесью, скорость горения которой сравнима со скоростью распространения звука в свежей смеси. В этом гипотетическом случае поджигание смеси у закрытого торца трубы способно привести к столь значительному ускорению пламени, что в трубе в конце концов сформируется детонационная волна».

А вот что об этом приведено в [34]: «Первоначально детонация газовых смесей была открыта при поджигании их зарядом взрывчатого вещества (гремучей ртути), в то время как поджигание тепловое - искрой или пламенем - вызывает медленное горение смеси (так называемую дефлаграцию ...). Вскоре, однако, было показано, что при распространении пламени в достаточно длинных трубках пламя ускоряется, зачастую имеет место возникновение колебаний скорости движения пламени и, наконец, возникает детонационное горение смеси».

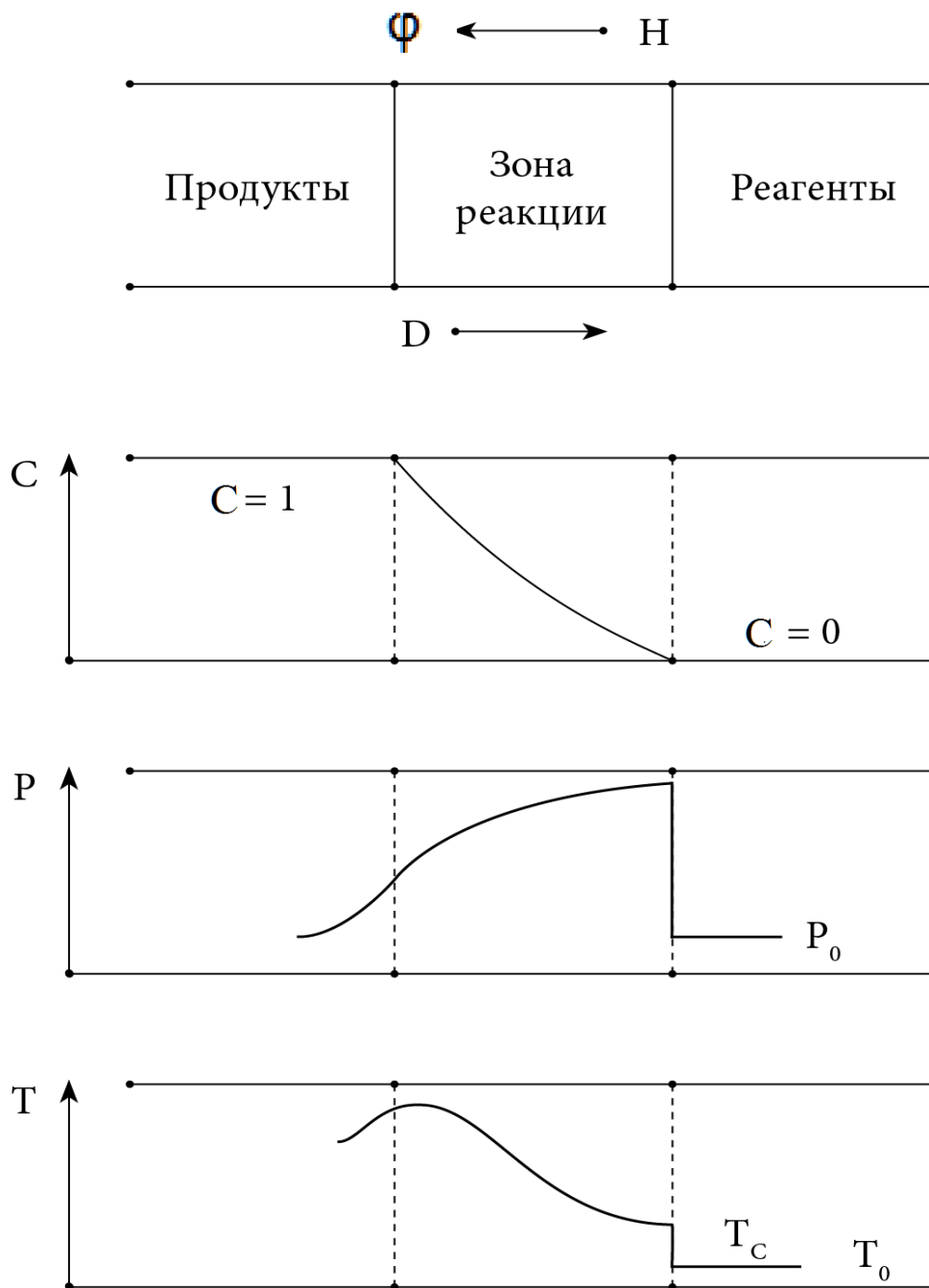


Рис.14. Примерное распределение концентрации продуктов ( $C$ ), давления ( $P$ ), температуры ( $T$ ) в структуре одномерной детонационной волны (по [51])

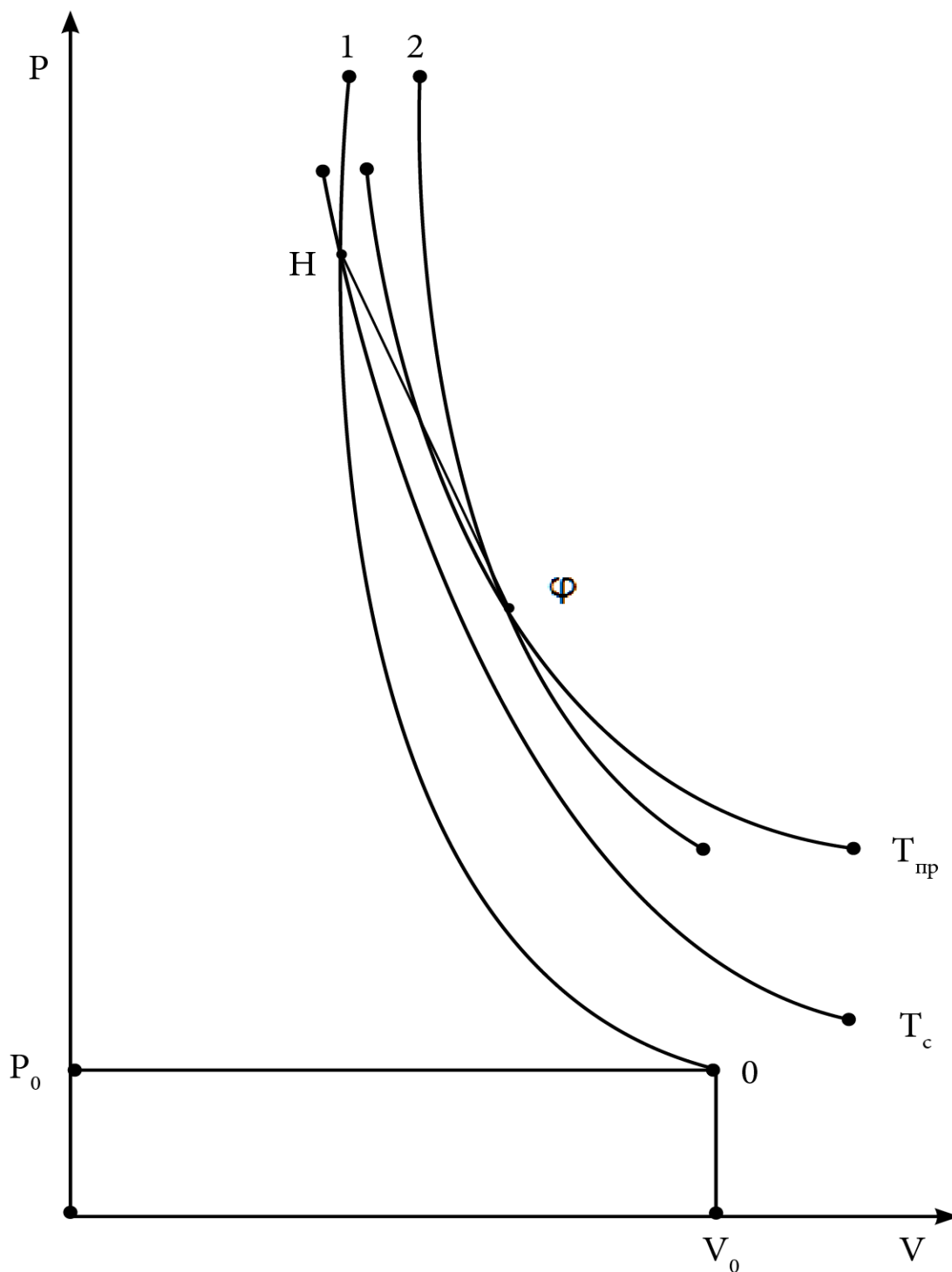


Рис.15. Диаграмма взаимного расположения ударной адиабаты (1), детонационной адиабаты (2) и изотерм: температуры самовоспламенения ( $T_c$ ) и температуры продуктов ( $T_{np}$ ) химической реакции

## 2. Наличие инициатора детонации.

В [14] об этом приведена следующая информация.

«1) взрывное разложение, вызываемое сильным ударом (капсюлем-детонатором), всегда представляет собой детонацию;

2) взрывное разложение, вызываемое нагреванием (пламенем), представляет собой горение в случае гремучей ртути и детонацию в случае азид свинца.

В зависимости от характера взрыва, вызванного нагреванием, можно иницирующие взрывчатые вещества разделить на две категории:

1) взрывчатые вещества, ведущие себя как гремучая ртуть, и

2) взрывчатые вещества, ведущие себя как азид свинца».

«Между скоростью распространения горения и скоростью детонационной волны не имеется непрерывности: явление аналогично тому, которое возникает в газовых смесях. Детонационная волна возникает в уже горящей, в течение более или менее продолжительного времени, части вещества. Нормальная детонация происходит только в тот момент, когда фронт детонационной волны догоняет фронт пламени. Эти явления не наблюдаются в газовых смесях, где, наоборот, может случиться, что детонационная волна возникает в данной точке еще до момента прохождения через нее пламени. С другой стороны, как и в газовых смесях, одновременно с детонационной волной возникает ретонационная волна. Эта волна, идя в обратном направлении, заканчивает разложение частично сгоревшей гремучей ртути. Точка пересечения изображений этих двух волн позволяет точно определить то место, где возникает детонационная волна».

В [36] сообщается о следующих способах иницирования детонации конденсированных взрывчатых веществ.

«Детонация во взрывчатом веществе (ВВ) может быть инициирована подводом к нему различными способами».

«Независимо от того, каким образом дается первый импульс для начала процесса инициирования детонации ВВ (оно может дробиться, поджигаться, скоблиться или подвергаться удару), в нем формируется ударная волна. Инициирование детонации всегда проходит стадию, на которой ударная волна играет важную роль».

«Детонационную волну в ВВ можно инициировать, подвергая его воздействию достаточно сильной ударной волны. Существует минимальное давление за фронтом ударной волны, ниже которого в заряде ВВ данной плотности и формы детонация не распространяется.

Если в однородное жидкое или кристаллическое ВВ ввести газовые пузырьки или металлические опилки, образовав тем самым гетерогенное ВВ (с разрывами плотности), то минимальное давление ударной волны, необходимое для распространения детонации, можно уменьшить примерно на порядок. Результаты экспериментальных и теоретических исследований наводят на мысль, что ударное инициирование детонации в гомогенных ВВ происходит в результате простого теплового взрыва, вызванного ударным нагревом массы вещества. Полости или разрывы плотности в гетерогенном ВВ под воздействием ударной волны вызывают нерегулярности течения. Детонация в гетерогенном ВВ инициируется локальными горячими пятнами, образующимися в нем в результате взаимодействия ударной волны с неоднородностями. Механизм горячих пятен играет важную роль также в процессе распространения и процессе разрушения детонационной волны».

«Глубокое понимание механизма инициирования детонации в ВВ необходимо для разработки более безопасных ВВ и

для обеспечения безопасности при обращении с ВВ, используемыми в настоящее время».

Согласно [34]: «картина возникновения детонации сводится к следующему: горение вызывает движение газа перед фронтом пламени; торможение прилегающего к стенкам слоя газа приводит к перестройке профиля скорости; изменение профиля вызывает увеличение скорости горения, которое в свою очередь приводит к увеличению скорости движения газа; увеличенной скорости движения отвечает увеличенная скорость пламени и т.д. По мере ускорения пламени растет и амплитуда ударной волны; наконец температура сжатия достигает температуры самовоспламенения смеси... дальнейшее развитие явления после самовоспламенения приводит к распространению детонации».

«Для возникновения детонации необходимо, чтобы по достижении определенной амплитуды ударной волны произошло самовоспламенение смеси».

### 3. Концентрационные пределы возникновения детонации.

В [33] приведены результаты экспериментов по определению детонационной способности ряда экстракционных и сорбционных систем, применяемых на ОЯТЦ, которые проводились в стальных неразрывающихся оболочках при инициировании детонатором и промежуточным зарядом ВВ.

Авторами [33] сообщается, что «смеси фосфорорганических экстрагентов и разбавителей не способны к детонации, если:

- содержание экстрагента в смеси менее 7% масс. при любой концентрации  $HNO_3$ ;

- концентрация  $HNO_3$  (или суммарное содержание иона  $NO_3^-$ ) в водной фазе менее 12 моль/л при любом содержании экстрагента.

Смеси ТБФ с солью  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  стехиометрического состава в жестких условиях испытаний не детонируют.



Предельная концентрация  $HNO_3$ , при которой сорбционные смеси не детонируют, зависит от типа сорбентов. Для смесей с сорбентами ВП-1АП, ВП-3АП, АВ-23М в нитратной форме минимальная концентрация  $HNO_3$ , при которой смеси начинают детонировать, составляет примерно 2 моль/л. Катионит КУ-2 детонирует в смесях с  $HNO_3$  (концентрация выше 10 моль/л), для СФ-5 детонации не было при концентрации  $HNO_3$  в водной фазе от 5 до 12 моль/л».

Авторами [33] сделаны выводы о том, что:

«смеси экстрагента с азотнокислыми окислителями, которые используются или могут образовываться в технологических операциях экстракционного передела, не представляют опасности в отношении возникновения в них детонации»;

«условия инициирования детонации в сорбционных смесях такие же жесткие, как и в экстракционных, достижение их на производстве представляется невозможным, и технологические операции сорбционного передела следует считать безопасными в отношении возникновения детонации».

4. В [33] отмечено, что:

- «на детонационную способность сорбционных смесей сильнейшее влияние оказывает их консистенция, не в последнюю очередь определяемая способностью сорбентов набухать в  $HNO_3$ . Полусухие и влажные смеси детонируют, а очень влажные (с визуально наблюдаемым расслоением водной фазы относительно набухшего сорбента) не способны к детонации»;

«облучение влияет на детонационную способность сорбционных смесей так же, как оно влияет на набухаемость сорбентов в  $HNO_3$ ».

5. Согласно [34]: «Скорость детонации заметно падала в шероховатых трубках по сравнению с гладкими».

## Глава 2 ВЗРЫВООПАСНОСТЬ ОБЪЕКТОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

### 2.1. Объекты ядерного топливного цикла

#### 2.1.1. Понятие ОЯТЦ

Согласно федеральным нормам и правилам [37], объектами ядерного топливного цикла являются:

- ядерные установки – сооружения, комплексы, установки с ядерными материалами (за исключением промышленных реакторов, исследовательских ядерных установок, критических или подкритических стенов, объектов добычи урановых руд), предназначенные для производства, транспортирования, переработки ядерного топлива и ядерных материалов (включая гидрометаллургическую переработку урановых руд в части получения оксидных концентратов природного урана, сублиматное производство, металлургическое производство, разделение изотопов урана, радиохимическую переработку ядерного топлива и ядерных материалов, конверсию оружейных материалов (урана и плутония), изготовление смешанного оксидного и других видов уран-плутониевого топлива, обращение с образующимися при этом радиоактивными отходами);

- радиационные источники – не относящиеся к ядерным установкам сооружения, комплексы и установки, в которых содержатся радиоактивные вещества и (или) РАО, расположенные на территории ядерной установки и не предусмотренные в проекте ядерной установки;

- пункты хранения ядерных материалов и радиоактивных веществ, хранилища РАО – не относящиеся к ядерным установкам и радиационным источникам стационарные объекты и

сооружения, предназначенные для хранения ядерных материалов, радиоактивных веществ, РАО, включая объекты и сооружения, расположенные на территории ядерной установки и не предусмотренные в проекте ядерной установки;

- пункты захоронения РАО – стационарные объекты и сооружения, предназначенные для захоронения РАО (ПЗРО - пункты захоронения РАО, ПГЗ ЖРО - полигоны глубинного захоронения жидких РАО).

Все перечисленные объекты ЯТЦ являются источниками ионизирующего излучения, взаимодействие которого с веществом приводит к образованию в этом веществе ионов разного знака, и представляют собой радиационную опасность.

На ядерных установках осуществляют технологические процессы с участием ядерных материалов (урана, плутония), радиоактивных веществ, технологических сред, которые могут представлять значительную пожаровзрывоопасность.

Радиационные источники используют в качестве генераторов ионизирующего излучения; для них риски возникновения взрыва минимальны.

При хранении ядерных материалов и радиоактивных веществ, хранении и захоронении РАО, вследствие протекания радиационно-химических превращений в технологических средах, могут создаваться пожаровзрывоопасные ситуации.

Возможность возникновения или внешнего воздействия взрыва необходимо предусматривать на всех этапах, связанных с деятельностью объекта ЯТЦ. В [37] приведены следующие этапы, относящиеся к деятельности объекта ЯТЦ:

- размещение;
- проектирование;
- сооружение (реконструкция);
- ввод в эксплуатацию;

- эксплуатация;
- вывод из эксплуатации.

Эксплуатация объектов ЯТЦ включает следующие режимы [37]:

- нормальная эксплуатация;
- эксплуатация с отклонениями;
- нарушения нормальной эксплуатации;
- предаварийная ситуация;
- авария;
- возвращение объекта ЯТЦ в контролируемое состояние.

Возникновение взрыва может привести, соответственно, к отклонениям и нарушениям нормальной эксплуатации, предаварийной ситуации и аварии на объекте ЯТЦ.

### **2.1.2. Понятие систем ОЯТЦ**

В деятельности по обеспечению ядерной и радиационной безопасности объекты ЯТЦ рассматривают как совокупность систем, состоящих из соответствующих элементов. Таким образом, взрывопожароопасность объекта ЯТЦ определяется взрывопожароопасностью его систем и элементов.

В [37] дано следующее обобщенное определение системы, относящееся к рассмотрению объектов ЯТЦ.

«Система – совокупность элементов, предназначенная для выполнения заданных функций».

Так как понятия систем и элементов взаимосвязаны (элемент одной системы может, вместе с тем, являться системой для входящих в его состав элементов), то следует учитывать следующие особенности их взаимосвязи, принятые в системотехнике [38].

«Система – организованное множество, образующее целостное единство.

Систему следует отличать от конгломерата, набора элементов.

Каждая система обладает следующими свойствами.

1. Система представляет собой целостный комплекс взаимосвязанных элементов.

2. Система учитывает единство окружающего мира и среды. *(Этот тезис в [38] означает наличие взаимодействия системы с окружающей средой - прим. авт.)*

3. Каждая исследуемая система представляет собой элемент системы более высокого порядка.

4. Элемент системы может рассматриваться как система более низкого порядка.

5. Необходимой принадлежностью целостной системы является наличие связей между элементами.

В каждой системе следует выделять ее структуру, для построения которой учитывается не все многообразие элементов и связей, а лишь наиболее важные, устойчивые. Если степень упрощения высока, то упрощение может перейти в свехупрощение. При таком подходе количество элементов и связей в системе будет бесконечно большим. Поэтому системный подход устанавливает, что в зависимости от поставленной перед исследователем задачи необходимо ограничиваться только основными элементами и связями, отбрасывая второстепенные, не нужные для цели исследования».

С учетом приведенных особенностей можно рассмотреть отличительные признаки систем, входящих в состав объекта ЯТЦ.

В [37] приведена следующая классификация систем объектов ЯТЦ.

Системы и элементы объекта ЯТЦ различаются:

- по назначению;
- по влиянию на безопасность;
- по характеру выполняемых ими функций безопасности.

Системы и элементы объекта ЯТЦ по назначению разделяются на:

- системы и элементы нормальной эксплуатации;
- системы и элементы безопасности;

Системы и элементы объекта ЯТЦ по влиянию на безопасность разделяются на:

- важные для безопасности;
- не влияющие на безопасность.

Системы и элементы безопасности объекта ЯТЦ различаются по характеру выполняемых ими функций безопасности и подразделяются на:

- защитные;
- локализирующие;
- обеспечивающие;
- управляющие.

Определения входящих в классификацию систем ЯТЦ приведены в [37].

Схема данной классификации систем объекта ЯТЦ приведены на рис.16.

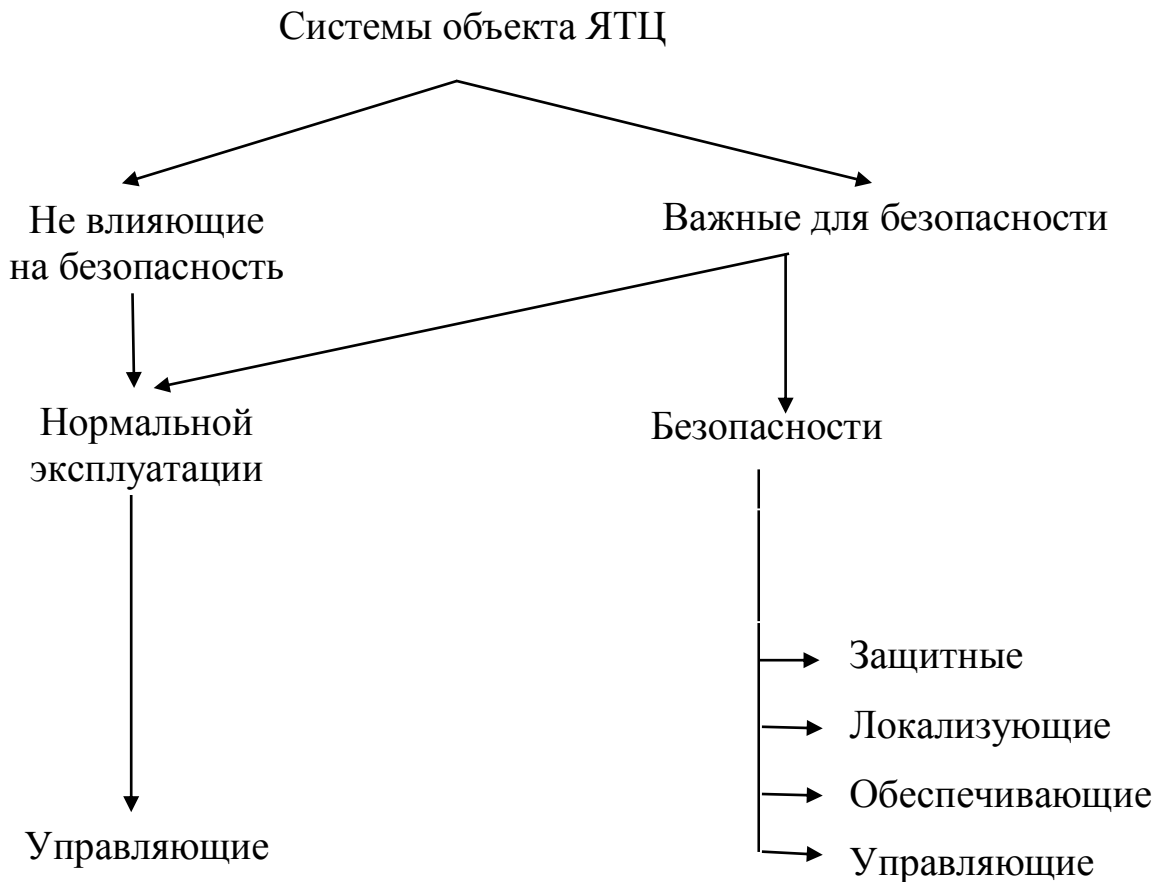


Рис.16. Схема классификации систем объектов ЯТЦ

Кроме представленных систем в нормативных документах, относящихся к ядерной и радиационной безопасности объектов использования атомной энергии, приведены разновидности систем (активная, пассивная, независимая, вспомогательная, многобарьерная, герметизации, захоронения).

Таким образом, можно отметить, что пожаровзрывоопасность объекта ЯТЦ обусловлена пожаровзрывоопасностью систем нормальной эксплуатации, а системы безопасности объектов ЯТЦ могут выполнять и функции обеспечения взрывобезопасности.

### **2.1.3. Понятие элементов систем объекта ЯТЦ**

В отличие от определения системы объектов ЯТЦ, определение элементов объектов ЯТЦ, приведенное в [37], отличается конкретностью.

«Элементы – оборудование, аппараты, приборы, трубопроводы, кабели, строительные конструкции и другие изделия, обеспечивающие выполнение заданных функций самостоятельно или в составе систем и рассматриваемые в проекте в качестве структурных единиц при выполнении анализов надежности и безопасности».

Отсюда следует, что именно элементы объекта ЯТЦ должны служить в качестве структурных единиц при анализе взрывопожароопасности объекта ЯТЦ.

С учетом приведенных выше особенностей понятия системы, можно отметить, что в определении элемента, приведенного в [37], дан примерный перечень именно основных элементов, которые могут служить структурными единицами при анализе ядерной и радиационной безопасности объектов ЯТЦ. Вместе с тем, следует иметь в виду, что такие структурные единицы могут рассматриваться и в качестве систем при детальном анализе взрывоопасности объектов ЯТЦ, то есть они



могут не совпадать со структурными единицами, выделяемыми при выполнении анализа взрывоопасности.

На практике структурными единицами при оценке взрывопожароопасности объектов ЯТЦ обычно служат технологическое оборудование, включая аппараты (реакторы) (или их элементы) и технологическая среда, которые используются при осуществлении технологической операции (или ее элементов).

В [37] приведена классификация элементов объекта ЯТЦ. По влиянию элементов объекта ЯТЦ на безопасность (следовательно, и по представляющей опасности) устанавливается четыре класса безопасности.

К классу безопасности 1 относятся элементы, отказы которых могут являться исходными событиями запроектных аварий, приводящими к облучению работников (персонала) и (или) населения, выбросу (сбросу) радиоактивных веществ в окружающую среду свыше установленных для проектных аварий пределов.

К классу безопасности 2 относятся элементы, отказы которых могут являться исходными событиями, приводящими к проектным авариям.

К классу безопасности 3 относятся элементы:

- систем, важных для безопасности, не отнесенные к классам 1 и 2;
- содержащие радиоактивные и (или) токсичные вещества, поступление которых в помещение и (или) окружающую среду при отказах может превысить уровни, установленные в соответствии с нормативными документами;
- выполняющие функции контроля обеспечения радиационной защиты работников (персонала) и населения.



К классу безопасности 4 относятся элементы нормальной эксплуатации ЯТЦ, не влияющие на безопасность и не отнесенные к классам безопасности 1, 2 или 3.

В соответствии с этой классификацией взрывоопасным элементам соответствуют 1, 2 и 3 классы безопасности.

Применительно к ядерной безопасности в [37] приведены следующие типы оборудования, используемого на объекте ЯТЦ:

- оборудование безопасное (оборудование типа Б) – оборудование, конструкция, геометрические особенности и конструкционные материалы которого исключают возможность возникновения самоподдерживающейся цепной реакции в условиях нормальной эксплуатации и при любых учитываемых в проекте объекта ЯТЦ исходных событиях;

- оборудование опасное (оборудование типа О) – оборудование, которое не удовлетворяет требованиям определения «Оборудование безопасное (оборудование типа Б)»;

- оборудование с повышенным коэффициентом запаса (оборудование типа ПКЗ) – опасное оборудование, особенности конструкции которого при работе с данными ядерными деляющимися материалами таковы, что величина минимальной критической массы для этого оборудования превышает не менее чем в 5 раз величину минимальной критической массы для того же ядерного делящегося материала, но в системе, имеющей форму сферы с полным отражателем, и для которого установлены повышенные коэффициенты запаса.

Ниже приведены определения терминов, которые могут быть использованы при анализе взрывобезопасности элементов объекта ЯТЦ.

«Технологические сдувки – удаляемые из технологического оборудования парогазовые смеси, вещества в газообразном и (или) аэрозольном виде» [37].

«Физические барьеры – преграда на пути распространения ионизирующего излучения, ядерного материала, радиоактивного вещества» [37].

«Горячая камера» - бокс для работы с сильно радиоактивными веществами (облученные тепловыделяющие элементы, образцы материалов и конструкционные элементы активной зоны и т.д.)» [39].

«Горячая камера – изготовленная с применением экранирующих материалов герметичная камера, оборудованная дистанционным инструментом, управляемым извне, с помощью которого в ней выполняют операции с радиоактивными материалами и изделиями» [40].

«Герметичное помещение – пространство вокруг систем (элементов), оборудования объекта ЯТЦ, закрытое совокупностью элементов конструкций, образующих предусмотренную проектом границу, препятствующую распространению ядерных материалов и (или) радиоактивных веществ за пределы границ в количестве, превышающем пределы, установленные в проекте для нормальной эксплуатации и проектных аварий» [37].

«Каньоном называли ... помещение для аппаратов, отделенное от основных помещений защитным покрытием и обычно располагавшееся ниже основного производства» [41].

## **2.2. Характеристика взрывоопасности объектов ЯТЦ**

### **2.2.1. Понятие взрывоопасности объекта ЯТЦ**

Взрывоопасность является одним из основных видов опасностей, сопровождающих деятельность объекта ЯТЦ.

Вместе с тем, специфика деятельности объекта ЯТЦ определяет и специфику их взрывоопасности.

В нормативных документах по ядерной и радиационной безопасности отсутствует определение взрывоопасности объектов ИАЭ и, в частности, объектов ЯТЦ.

Тем не менее, понятие о взрывоопасности объектов ИАЭ и ЯТЦ можно составить из анализа определения противоположного по смыслу термина, приведенного в [3]:

«взрывобезопасность (водородная) – состояние производственного процесса на АС, при котором исключается возможность взрыва, или в случае его возникновения предотвращается воздействие на работников (персонал) и население, а также ослабляется воздействие на системы и элементы АС опасных и вредных факторов взрыва водородсодержащих смесей».

Это частное определение можно распространить и применительно к общему случаю взрывобезопасности объектов ИАЭ и ЯТЦ.

Трансформируя рассматриваемое определение в направлении от безопасности к опасности, можно заключить, что под взрывоопасностью объекта ЯТЦ следует понимать состояние производственного процесса на объекте ЯТЦ, при котором не исключается возможность взрыва с воздействием на работников (персонал) и население, на системы и элементы объекта (объектов) ЯТЦ опасных и вредных факторов взрыва.

Однако такая формулировка взрывоопасности объекта ЯТЦ в недостаточной степени характеризует ее специфику, а именно опасность радиационного воздействия взрыва на персонал, население и окружающую среду, которая может существенно превышать опасность по сравнению со взрывом без

радиационного воздействия, в том числе и в случае его возникновения непосредственно на объекте ЯТЦ. Очевидно, что взрыв на объекте ЯТЦ баллона со сжатым инертным газом и взрыв на объекте ЯТЦ емкости с высокоактивными отходами не сопоставимы по масштабу производимого ущерба.

Кроме того, в анализируемом определении в термин «состояние производственного процесса» фактически вкладывается смысл совокупности состояний объекта, изменяющихся в ходе протекания производственного процесса. Действительно, объект ЯТЦ представляет собой совокупность систем, характеризующихся определенным набором состояний, каждое из которых представляет собой определенную совокупность значений количественных показателей и качественных характеристик. Последовательная смена таких состояний представляет собой процесс.

Сам объект ЯТЦ можно также рассматривать в качестве системы, обладающей интегральной совокупностью состояний его систем и элементов.

Спецификой объекта ЯТЦ является также то, что в них происходит непрерывное изменение состояний систем вследствие непрерывного протекания радиоактивных превращений как при осуществлении технологических операций, так и при хранении продукции и отходов.

Поэтому с точки зрения взрывоопасности объекта ЯТЦ в общем случае весь диапазон возможных состояний объекта ЯТЦ можно разделить на две части: для одной совокупности изменяющихся состояний возникновение взрыва практически невозможно, для другой – возможно. Способность (свойство) объекта ЯТЦ переходить из первой совокупности состояний во вторую и определяет его взрывоопасность.

С учетом изложенного взрывоопасность объекта ЯТЦ можно сформулировать следующим образом – это способность переходить в состояния, при которых не исключается возможность взрыва с радиационным воздействием и (или) другими возможными воздействиями опасных и вредных факторов взрыва на работников (персонал), население, окружающую среду, системы и элементы объекта ЯТЦ.

Разновидностью взрывоопасности является взрывопожароопасность. Согласно федеральному закону [1]: «взрывопожароопасность объекта защиты – состояние объекта защиты, характеризующее возможность возникновения взрыва и развития пожара или возникновения пожара и последующего взрыва».

Отсюда следует, что взрывоопасность может реализоваться разными способами: посредством взрыва без возникновения пожара, посредством взрыва с последующим пожаром, посредством перехода от режима горения (пожара) к режиму взрыва.

Обобщая эти случаи, можно привести следующее определение: взрывопожароопасность объекта ЯТЦ – это способность объекта переходить в состояния, при которых не исключается возможность взрыва, и (или) взрыва и развития пожара, и (или) возникновения пожара и последующего взрыва - с радиационным воздействием и (или) другими возможными воздействиями опасных и вредных факторов взрыва, и (или) пожара на работников (персонал), население, окружающую среду, системы и элементы объекта ЯТЦ.

Таким образом, пожарная опасность может являться составной частью при рассмотрении взрывоопасности и наоборот. Это положение зафиксировано и в определениях пожарной опасности.

Отличительные признаки пожарной опасности приведены в [1]: «пожарная опасность объекта защиты – состояние объекта защиты, характеризующее возможность возникновения и развития пожара, а также воздействия на людей и иму-

щество опасных факторов пожара»; «пожарная опасность веществ и материалов – состояние веществ и материалов, характеризующее возможность возникновения горения или взрыва веществ и материалов».

На рис.17 представлена взаимосвязь терминов, относящихся к понятию взрывоопасности объекта защиты.

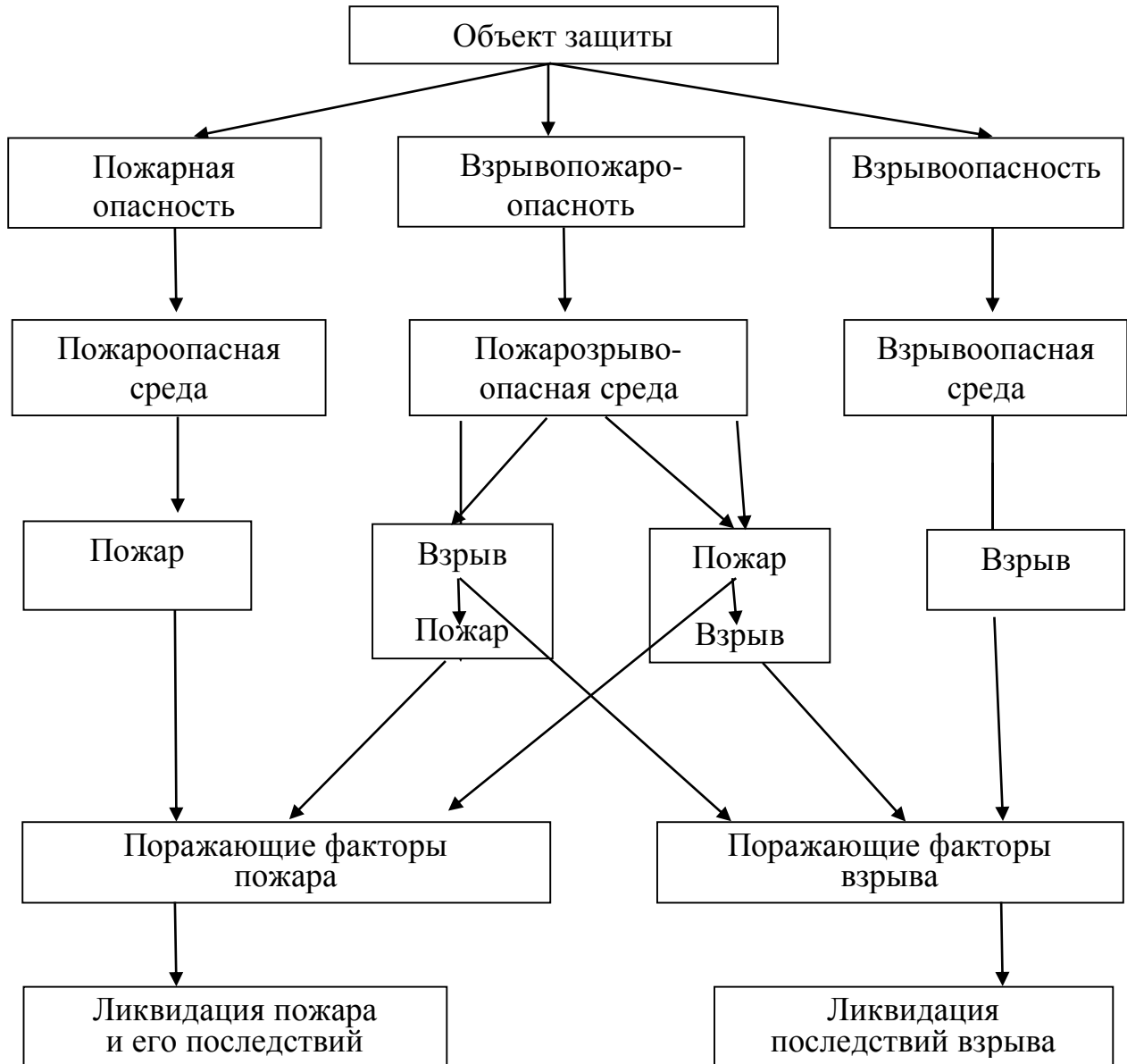


Рис.17. Взаимосвязь терминов, относящихся к взрывоопасности объекта защиты

В общем случае взрыв на объекте ЯТЦ представляет собой комплексную опасность: он способен привести к выходу ионизирующего излучения и может сопровождаться пожаром и выходом химически опасных веществ. Схема составных частей этой комплексной опасности показана на рис.18. Инициирование взрывом других видов опасности показано на рис. 18 штриховыми линиями.

Поскольку состояния объекта ЯТЦ, при которых не исключается возможность возникновения взрыва, разнообразны, его взрывоопасность представляет собой комплексную проблему.

Взрывопожароопасность объекта ЯТЦ включает рассмотрение взрывопожароопасности:

- совокупности как отдельных технологических систем, так и элементов объекта ЯТЦ;
- на различных этапах эксплуатации объекта ЯТЦ;
- для различных режимов эксплуатации объекта ЯТЦ;
- с учетом различных последствий воздействия взрыва;
- с учетом различных режимов взрывчатых превращений.

Взрывопожароопасность объекта ЯТЦ определяется взрывопожароопасностью систем его нормальной эксплуатации, его продукции, отходов производства.

В свою очередь, взрывопожароопасность системы нормальной эксплуатации объекта ЯТЦ определяется взрывопожароопасностью ее элементов.

Под взрывопожароопасным элементом объекта ЯТЦ следует понимать элемент, в котором локализованы потенциально взрывопожароопасные: технологическая среда или продукция, или отходы производства объекта ЯТЦ.

Взрывы были зафиксированы в следующих взрывопожароопасных элементах зарубежных объектов [42]: реакционный сосуд, перчаточный бокс, технологический аппарат, емкость для хранения РАО, сорбционная колонна, контейнер, пруд-отстойник, канализационный коллектор, испаритель, реактор.



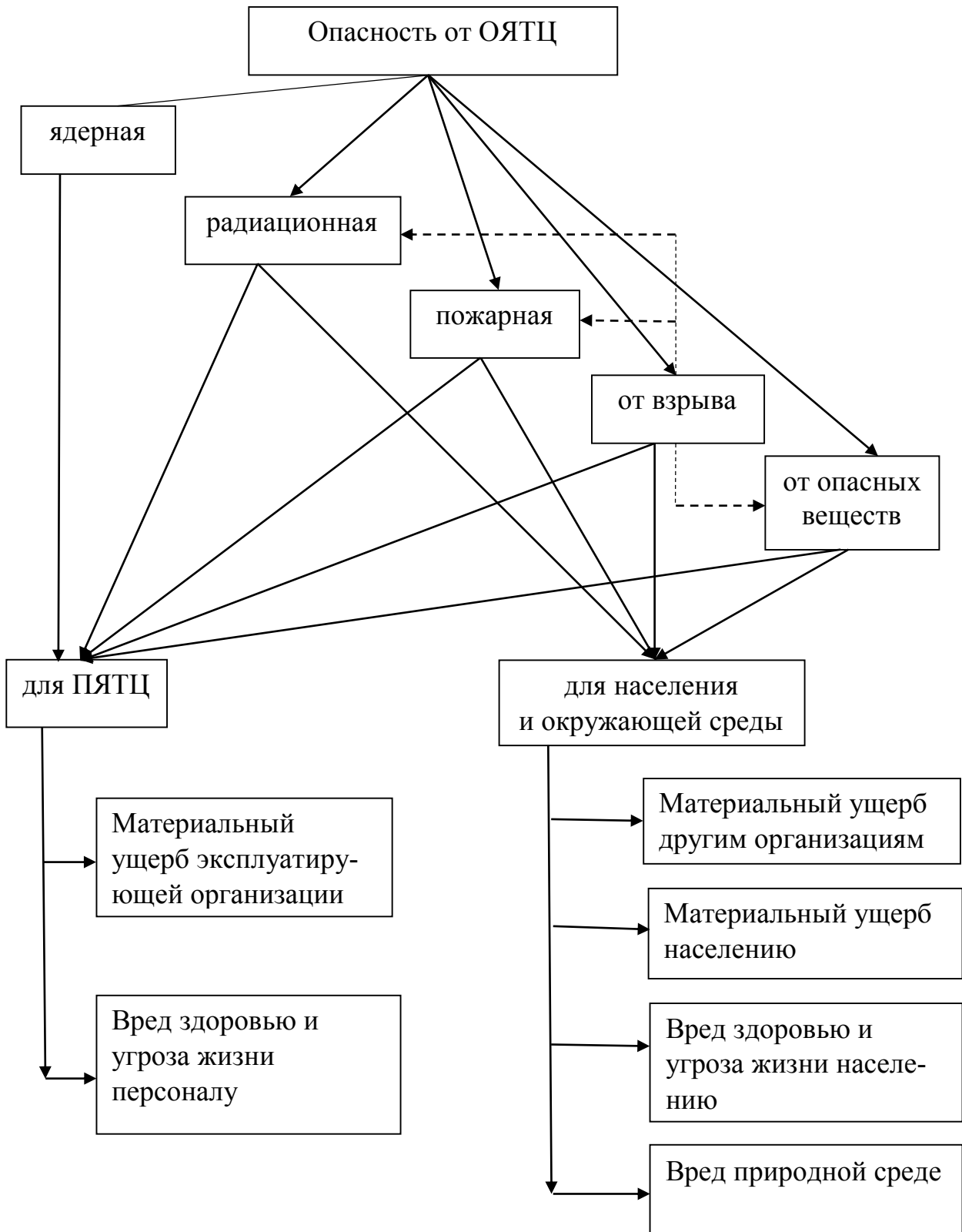


Рис.18. Схема составных частей комплексной опасности, возникающей в результате взрыва на объекте ЯТЦ

К видам деятельности объекта ЯТЦ, которые могут представлять взрывопожароопасность, относятся [42]:

- добыча и переработка урановой руды;
- аффинаяж урана и его конверсия в гексафторид;
- обогащение урана и его конверсия;
- изготовление топлива;
- использование топлива на АЭС;
- хранение отработавшего топлива;
- переработка отработавшего топлива;
- транспортирование ядерных материалов;
- вывод из эксплуатации ядерных объектов;
- обращение с РАО и варианты его захоронения (включая ОЯТ).

### **2.2.2. Понятие потенциальной взрывоопасности**

Потенциальная взрывопожароопасность объекта ЯТЦ - одна из наиболее значимых составных частей его потенциальной опасности.

В ст. 24 федерального закона [43] приведено следующее положение: меры, реализуемые органами государственного регулирования безопасности, по выполнению возложенных на них полномочий должны быть соразмерны потенциальной опасности объектов использования атомной энергии и деятельности в области использования атомной энергии. Отсюда следует, что и меры по предотвращению взрывопожароопасности объекта ЯТЦ должны быть соразмерны потенциальной опасности возникновения и последствий взрывов на ОЯТЦ.

В п.6.7.7.2 федеральных норм и правил [37] указано, что в проекте объекта ЯТЦ должен быть представлен перечень потенциально взрывоопасных веществ и смесей, горючих сред,

окислителей, используемых и образующихся при проведении технологических процессов.

В соответствии с этим требованием можно считать, что технологические процессы, в которых используются или образуются потенциально взрывоопасные вещества и смеси, горючие среды, окислители являются потенциально взрывоопасными.

В [44] рассмотрена классификация угроз, которые делят на активные, потенциальные, комплексные и ничтожные.

Согласно этой классификации:

- «активная угроза, которую представляет объект для среды, характеризуется реальным воздействием объекта на окружающую среду;

- потенциальные (виртуальные, пассивные) угрозы (опасности) представляют объекты, воздействие которых на окружающую среду меньше допустимого и при эксплуатации, и при ее прекращении. Их вредное воздействие возникает только при серьезных нарушениях эксплуатации, при авариях, возникающих случайно вследствие самых разных факторов.

Активные угрозы существуют всегда, они достоверны, детерминированы, но их воздействие на конкретную точку в пространстве зависит от их интенсивности, расстояния от объекта до данной точки и ослабляющих свойств окружающей среды.

Пассивные угрозы также существуют всегда, но их воздействие определяется вероятностью аварии, то есть вероятностью превращения пассивной угрозы в активную, а затем упомянутыми выше показателями активной угрозы.

Комплексная угроза состоит как из активной постоянной составляющей, так и из потенциальной компоненты.

В этом смысле ничтожные угрозы может быть и существуют всегда, но воздействие их пренебрежимо мало или вероятность их воздействия равна нулю».

Таким образом, можно заключить, что основным критерием потенциальной взрывопожароопасности объекта ЯТЦ является вероятностный показатель.

В [45] применительно к объекту ЯТЦ приводятся следующие категории вероятности: маловероятные и практически невероятные:

- практически невероятные – вероятность приблизительно  $10^{-5}$ /год или менее;
- маловероятные – вероятность приблизительно от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$ /год.

Согласно [37], «следует стремиться к тому, чтобы вероятность запроектных аварий на объекте ЯТЦ, приводящих к превышению уровней, установленных нормами радиационной безопасности для принятия неотложных решений по обязательной эвакуации населения, не превышала  $10^{-6}$  в год».

Категории вероятности могут применяться как при оценке вероятности возникновения взрыва на объекте ЯТЦ, так и при оценке вероятности разрушения в результате взрыва на объекте ЯТЦ защитных барьеров и вероятности радиационного загрязнения в результате взрыва территории окружающей среды.

Для оценки риска взрывов используют различные методы вероятностного анализа безопасности, включая анализ «дерева отказов» и анализ дерева «событий» [46]. При анализе «дерева отказов» выявляются комбинации отказов оборудования, ошибок персонала, воздействия внешних факторов, которые приводят к аварийной ситуации. При анализе «дерева событий» определяют возможные конечные состояния объекта, каждое

из которых является реализацией определенных сочетаний промежуточных событий, вытекающих из исходного события и формирующих траекторию развития аварии.

В [16] отмечено, что для возникновения воспламенения или взрыва при проведении технологических процессов необходимо наличие минимум двух факторов, каждый из которых отдельно не является исходным событием.

К таким факторам, действующим одновременно, относят:

- наличие пожаровзрывоопасных веществ;
- наличие источника зажигания (инициирования взрыва);
- отказ элемента технологической системы;
- ошибка работника (персонала);
- ошибочное решение;
- внешний фактор.

Потенциальная взрывопожароопасность ОЯТЦ определяется потенциальной пожароопасностью технологических процессов и технологических сред ОЯТЦ.

В качестве «объектов» (согласно [37]: элементов систем объекта ЯТЦ), содержащих потенциальные источники аварий, в [16] рекомендуется рассматривать:

- промышленные аппараты (растворители, экстракторы, сорбционные колонны, емкости для хранения отходов, выпарные аппараты, денитраторы, фильтры и др.);
- системы вентиляции (общая, локальная), трубопроводы, газоходы;
- защитные камеры, боксы, рабочие помещения и каньоны, в которых находятся аппараты.

К потенциальной опасности при проведении технологических процессов на радиохимических предприятиях (РХП) в [16] относят:

- выделение водорода;

## Часть 1

### Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла

---

- интенсивное газовыделение при наличии органических веществ в регенерированной азотной кислоте;
- интенсивное газовыделение при окислении флокулянтов азотной кислотой;
- осушение содержимого фильтра и нагрев до температуры взрыва за счет тепла радиоактивного распада;
- образование горючей смеси паров экстрагента с воздухом;
- создание избыточного давления в закрытом аппарате (или при недостаточной пропускной способности сдувок открытого аппарата) за счет окислительных процессов в смеси экстрагента и/или восстановителя (гидразина) с азотной кислотой;
- достижение температуры взрыва в смеси экстрагента с азотной кислотой;
- содержание в упариваемом растворе экстрагента (или продуктов его превращения) сверх пределов растворимости, в виде отдельной фазы;
- образование и накопление горючей газовоздушной смеси в сдувочных коллекторах;
- осушение органического сорбента в нитратной форме или из азотнокислого раствора и нагревание его до температуры взрыва;
- образование способной к воспламенению газовой смеси с монооксидом углерода при недостаточном окислении восстановителей азотнокислыми окислителями;
- наличие в плаве экстрагента или продуктов его превращения в виде отдельной фазы;
- образование азотистоводородной кислоты и взрывоопасных азидов.

В [16] сообщается, что технологические процессы радиохимических предприятий ЯТЦ являются потенциально пожаровзрывоопасными в случаях, если при их проведении:

- образуются или используются горючие газы (водород, аммиак, метан, оксид углерода и др.);
- используются горючие жидкости (экстрагенты, углеводородные разбавители и другие органические жидкости);
- используются смеси восстановителей с азотнокислыми окислителями (смеси экстрагентов и органических сорбентов с азотной кислотой и нитратами; азотнокислые растворы, содержащие органические продукты и др.).

В перечень потенциально пожаровзрывоопасных технологических процессов радиохимических производств в [16] включены следующие операции:

- растворение отработавшего ядерного топлива;
- осветление растворов (фильтрование);
- отделение урана и плутония от других актинидов и продуктов деления методом жидкостной экстракции;
- получение плава уранилнитрата;
- аффинаж плутония;
- сорбционное извлечение продуктов деления;
- хранение высокоактивных жидких растворов, перлитных суспензий, отработавшего экстрагента;
- упаривание растворов средней активности и высокоактивных растворов;
- остекловывание высокоактивных отходов;
- денитрация плава уранилнитрата;
- приготовление раствора гидразингидрата;
- упаривание азотнокислых растворов, содержащих восстановители;
- электрохимическое и каталитическое восстановление урана;
- использование гидразина в качестве восстановителя.



### 2.2.3. Понятие взрывоопасности технологической среды

Непосредственно взрывоопасность объекта ЯТЦ определяется взрывоопасностью находящихся в элементах его систем технологических сред, веществ и материалов.

В нормативных документах установлены различные категории взрывоопасных технологических сред, веществ и материалов. Для более полного их понятия в табл.7 приведены используемые в нормативных документах определения основных терминов, входящих в состав формулировок рассмотренных ниже разновидностей взрывоопасных технологических сред, веществ и материалов.

Таблица 7

**Определения технологических сред и пожаровзрывоопасных веществ**

№ п/п	Определение	Источник
1	«Технологическая среда – вещества и материалы, обращающиеся в технологической аппаратуре» (технологической системе)	[1]
2	«Технологическая среда – сырьевые материалы; реакционная масса, полупродукты, находящиеся и перемещающиеся в технологической аппаратуре (технологической системе)»	[2]
3	«Технологические сдувки – удаляемые из технологического оборудования парогазовые смеси, вещества в газообразном и (или) аэрозольном виде»	[37]
4	«Взрывоопасное вещество – вещество, которое может взрываться при воздействии пламени или проявлять чувствительность к сотрясениям или трениям большую, чем динитробензол»	[47]
5	«Взрывоопасные вещества – вещества (материалы), способные образовывать самостоятельно или в смеси с окислителем взрывоопасную среду»	[2]

№ п/п	Определение	Источник
6	«Взрывоопасная смесь – смесь воздуха или окислителя с горючими газами, парами легковоспламеняющихся жидкостей, горючими пылями или волокнами, которая при определенной концентрации и возникновении источника инициирования взрыва способна взорваться»	[1]
7	«Взрывчатые вещества – вещества, которые при определенных видах внешнего воздействия способны на очень быстрое самораспространяющееся химическое превращение с выделением тепла и образованием газов»	[48]
8	«Горючие вещества – жидкости, газы, пыли, способные самовозгораться от источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления».	[47]
9	«Окислители – вещества и материалы, обладающие способностью вступать в реакцию с горючими веществами, вызывая их горение, а также увеличивать его интенсивность»	[1]
10	«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»	[49]

Согласно классификации технологических сред по пожаровзрывоопасности и пожарной опасности [1]:

- «среда относится к пожаровзрывоопасным, если возможно образование смесей окислителя с горючими газами, парами легковоспламеняющихся жидкостей, горючими аэрозолями и горючими пылями, в которых при появлении источника зажигания возможно инициирование взрыва и (или) пожара;

- среда относится к взрывоопасным, если возможно образование смесей воздуха с горючими газами, парами легковоспламеняющихся жидкостей, горючими жидкостями, горючими аэрозолями и горючими пылями или волокнами и если при определенной концентрации горючего и появлении источника инициирования взрыва (источника зажигания) она способна взрываться».

Как следует из приведенных определений, установленное в [1] различие между пожаровзрывоопасными и взрывоопасными средами не характеризуется четким критерием и сводится, в основном, к отдельному рассмотрению возникновения взрыва на воздухе в отличие от возникновения взрыва в среде любых других окислителей.

Кроме того, в состав взрывоопасных сред дополнительно введены в качестве горючего компонента горючие жидкости и горючие волокна, а в качестве дополнительного условия возникновения взрыва на воздухе указано на необходимость достижения определенной концентрации горючего.

При этом, не представляется возможным исключить вероятность возникновения пожара в результате взрыва взрывоопасной среды на воздухе. Тем более, что к взрывопожароопасным в [2] относят паро-, газо- и пылевоздушные смеси.

Таким образом, в общем случае приведенное деление технологических сред на пожаровзрывоопасные и взрывоопасные является при рассмотрении только состава реагирующих веществ достаточно условным, но приобретает свое значение, если учитываются пожароопасные характеристики продуктов взрыва.

В любом случае, перечисленные технологические среды следует относить к взрывоопасным.

Взрывоопасность технологической среды, в свою очередь, определяется наличием в ней взрывоопасных веществ и материалов.

Совместное использование терминов «материал» и «вещество» в приведенных формулировках указывает на их определенное сходство. Под материалом можно понимать физическое тело, обладающее определенными потребительскими свойствами; под веществом то, из чего физическое тело состоит.

Обычно материалами называют твердые тела. Материал может быть природный и искусственный. Из материалов изготавливают изделия.

В [1] приведено следующее определение, относящееся к понятию взрывоопасности веществ и материалов: «пожаровзрывоопасность веществ и материалов – способность веществ и материалов к образованию горючей (пожароопасной или взрывоопасной) среды, характеризующая их физико-химическими свойствами и (или) поведением в условиях пожара», где «горючая среда – среда, способная воспламеняться при воздействии источника зажигания».

В данном определении зафиксированы два аспекта возникновения взрыва: в результате образования взрывоопасной среды и в условиях возникшего пожара. В первом случае во внимание принимается, в основном, соотношение реагентов, необходимое для перехода режима горения в режим взрыва; во втором случае к основному источнику возникновения взрыва относят высокую температуру, достигаемую при пожаре, достаточную для достижения области взрываемости при данном соотношении реагирующих веществ.

Различное употребление последовательности расположения терминов «пожар» и «взрыв» в приведенных выше слово-

сочетаниях в достаточной степени условно, хотя при этом может быть выделен приоритет одного из видов опасности:

- пожаровзрывоопасность веществ и материалов обусловлена, преимущественно, опасностью возникновения пожара, который в особых случаях способен инициировать взрыв; если вовремя потушить пожар, то взрыва не произойдет;

- взрывопожароопасность паро-, газо и пылевоздушных смесей обусловлена, преимущественно, опасностью возникновения неконтролируемого взрыва, продукты которого при определенных условиях способны инициировать пожар.

Взаимосвязь терминов, используемых в нормативных документах, относящихся к пожаровзрывоопасности технологической среды, приведена на рис. 19.

Если же за основу взять приведенное выше определение взрывоопасности объекта ЯТЦ, то к взрывоопасным следует отнести технологические среды, вещества и материалы, применяемые и образуемые на объекте ЯТЦ, способные в определенных условиях переходить в состояния, при которых не исключается возможность взрыва с радиационным воздействием и (или) другими возможными воздействиями опасных и вредных факторов взрыва на работников (персонал), население, окружающую среду, системы и элементы ОЯТЦ.

Пожаровзрывоопасность веществ, смесей, технологических сред обуславливает пожаровзрывоопасность технологических процессов, осуществляемых с их участием.

Согласно [2]: «технологический процесс – совокупность физико-химических или физико-механических превращений веществ и изменение значений параметров материальных сред, целенаправленно проводимых в аппарате (системе взаимосвязанных аппаратов, агрегате, машине и т.д.)».



*Рис.19. Взаимосвязь терминов, относящихся к пожаровзрывоопасности веществ и материалов*

В [2] приведено следующее определение взрывоопасного технологического процесса. Это – «технологический процесс, проводимый при наличии в технологической аппаратуре материальных сред, способных вызвать взрыв при отклонении от заданных параметров процесса или состояния оборудования».

На ОЯТЦ взрывоопасный технологический процесс может осуществляться не целенаправленно, а в результате самопроизвольных превращений в радиационно-химической среде под воздействием ионизирующего излучения, например, при хранении РАО.

Взрыв может возникать при наличии:

- источника инициирования взрыва;
- источника зажигания (воспламенения);
- воздействия пламени;
- сотрясения;
- трения;
- внешнего воздействия на объект ЯТЦ.

К источникам возникновения взрыва относятся:

- «источник зажигания – средство энергетического воздействия, инициирующее возникновение горения» [1];
- «источник воспламенения – средство энергетического воздействия, инициирующее возникновение взрыва или горения» [2].

К взрывоопасным веществам и материалам, применяемым и образующимся при осуществлении деятельности объекта ЯТЦ, относятся следующие вещества и материалы:

- водород, который образуется в ряде технологических процессов и является обязательным продуктом радиолиза водных и органических растворов. Он постоянно присутствует в радиационно-химических технологических системах объектов ОЯТЦ и образует взрывоопасные смеси с кислородом и воздухом;
  - пероксид водорода, который образуется в результате радиолиза водных растворов;
- экстракционные системы, состоящие из органических веществ (экстрагентов и разбавителей), азотной кислоты высокой концентрации, нитратов радиоактивных металлов и представляющие собой смеси горючих веществ, способных выделять горючие газы, с окислителями;



- химические системы, состоящие из ионселективных сорбентов (полимеров с высокоразвитой поверхностью) и водных растворов, содержащих азотную кислоту высокой концентрации и нитраты радиоактивных металлов, а также ионселективные сорбенты, содержащие нитраты металлов.

Ряд взрывоопасных веществ содержится в применяемых на РХП технологических системах, состоящих из водородо- и кислородосодержащих соединений азота (рис. 20).

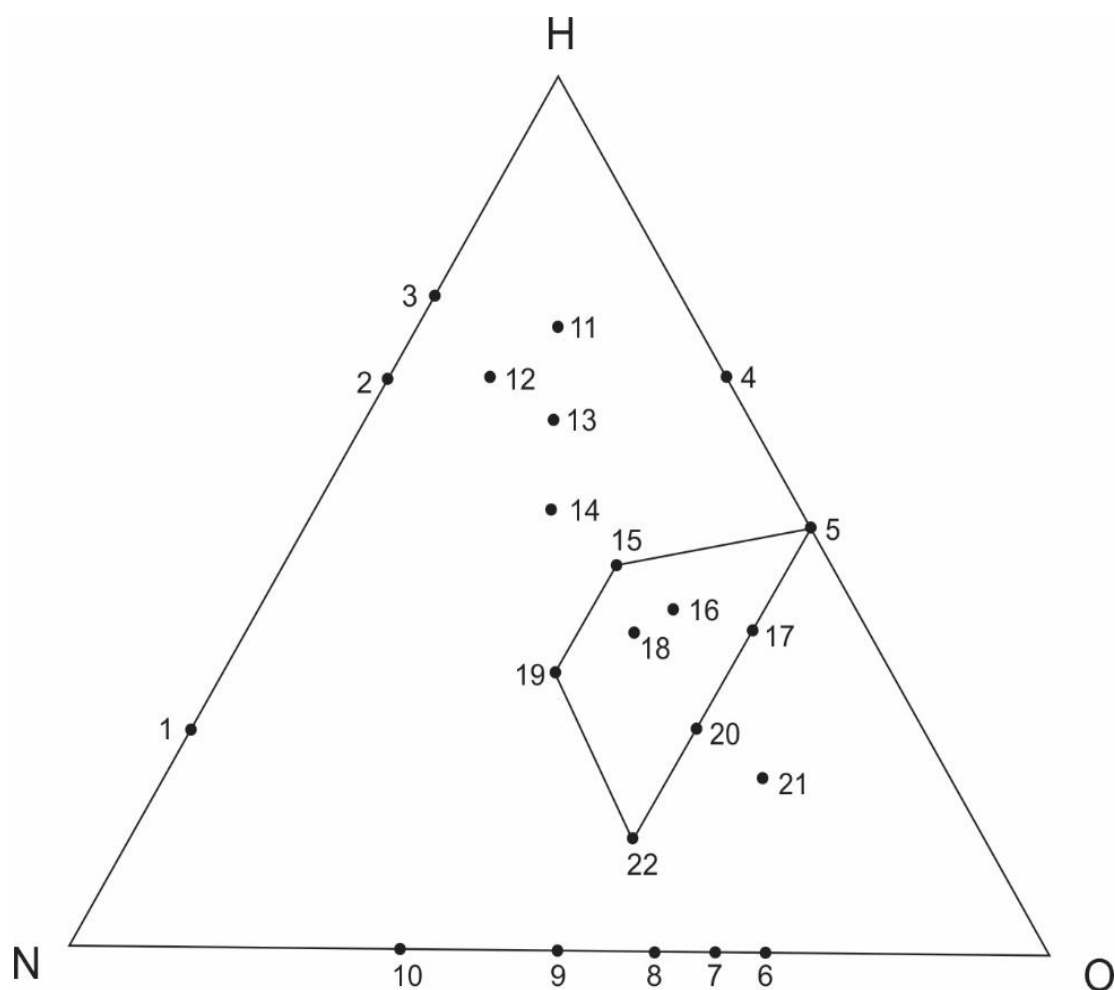


Рис.20. Составы компонентов тройной системы H-N-O  
 Цифрами обозначены: 1 –  $\text{HN}_3$ , 2 –  $\text{N}_2\text{H}_4$ , 3 –  $\text{NH}_3$ , 4 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 –  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  
 6 –  $\text{N}_2\text{O}_5$ , 7 –  $\text{NO}_2$ , 8 –  $\text{N}_2\text{O}_3$ , 9 –  $\text{NO}$ , 10 –  $\text{N}_2\text{O}$ , 11 –  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  
 12 –  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 13 –  $\text{NH}_2\text{OH}$ , 14 –  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , 15 –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  
 16 –  $\text{NH}_3\text{OHNO}_2$ , 17 –  $\text{H}_3\text{NO}_4$ , 18 –  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ , 19 –  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , 20 –  $\text{HNO}_2$ ,  
 21 –  $\text{HNO}_3$ , 22 –  $\text{HN}_3\text{O}_4$

К взрывоопасным веществам относят:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HN}_3\text{O}_4$ ,  $\text{H}_3\text{NO}_4$ ,  $\text{HN}_3$  и ряд азидов, а также взрывоопасные смеси сильных восстановителей с сильными окислителями этих систем и соединения, в которых имеются атомы азота как с большими положительными, так и с большими отрицательными степенями окисления.

На рис.20 показано расположение известных соединений в тройной системе водород – кислород – азот и выделена область составов, в которой концентрируются взрывоопасные соединения.

Ряд радиоактивных веществ, согласно определениям [49-51], являются пирофорными и способны самовозгораться на воздухе с переходом реакции в режим взрыва.

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

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

Пирофорные частицы могут образовываться при высыхании из растворов и растрескивании материалов с высокоразвитой поверхностью, например, сорбентов. Пирофорные материалы могут накапливаться в производственных помещениях ОЯТЦ в виде отложений пыли на поверхностях (аэрогелей) или в виде пылегазовых облаков (аэровзвесей).

## 2.3. Показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов, применяемых на ОЯТЦ

### 2.3.1. Перечень показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов

Основные показатели взрывоопасности веществ и материалов, применяемых и образующихся на ОЯТЦ, входят в число установленных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов.

Пожаровзрывоопасность веществ и материалов определяется показателями, выбор которых зависит от агрегатного состояния вещества и условий его применения [1, 32].

Показатели пожаровзрывоопасности и пожарной опасности веществ и материалов используются для установления требований к применению веществ и материалов и расчета пожарного риска [1].

Показатели взрывопожароопасности обращающихся веществ при рабочих параметрах процесса указываются в их паспортах безопасности [47].

При определении пожаровзрывоопасности веществ и материалов различают [32]:

газы – вещества, абсолютное давление паров которых при температуре 50 °С равно или более 300 кПа или критическая температура которых менее 50 °С;

жидкости – вещества с температурой плавления (каплепадения) менее 50 °С;

твердые вещества и материалы с температурой плавления (каплепадения) более 50 °С;

пыли - диспергированные твердые вещества и материалы с размером частиц менее 850 мкм.

Установленный в [32] критерий для различия твердых и жидких веществ можно интерпретировать как максимально возможное значение, достигаемое в практических случаях без применения источника нагрева. Такая трактовка представляет

интерес при категорировании веществ на пирофорные и непирофорные с учетом определения, приведенного в табл.7.

В связи с этим, за максимальное значение комнатной температуры, применительно к рассмотрению пирофорных свойств материалов, представляется допустимым принять 50<sup>0</sup>С.

Перечень показателей, необходимых для оценки пожаро-взрывоопасности и пожарной опасности веществ и материалов в зависимости от их агрегатного состояния, приведен в [1].

В номенклатуру необходимых показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов входят соответственно для газов (г), жидкостей (ж), твердых веществ (т), пылей (п) - 36 показателей [1], среди которых можно выделить следующие показатели, наиболее востребованные для оценки взрывоопасности веществ и материалов:

- группа горючести (г, ж, т, п);
- способность гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами (г, ж, т, п);
- температура вспышки (ж, т);
- температура воспламенения (ж, т, п);
- температура самовоспламенения (г, ж, т, п);
- температурные пределы распространения пламени (воспламенения) (г, ж);
- нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени (воспламенения) в газах и парах (г, ж, п);
- минимальное взрывоопасное содержание кислорода (г, ж, п);
- минимальная флегматизирующая концентрация газообразного флегматизатора (г, ж, п);
- минимальная энергия зажигания (г, ж, п);
- максимальное давление взрыва (г, ж, п);
- скорость нарастания давления взрыва (г, ж, п).

Согласно ст.133 [1], обязательными для включения в техническую документацию являются 11 показателей пожаро-взрывоопасности веществ и материалов, причем для каждого

их агрегатного состояния установлены по пять обязательных показателей. Из этого числа, хотя бы один показатель обязательно должен быть включен в техническую документацию.

Распределение обязательных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов по их агрегатным состояниям показаны на рис. 21.

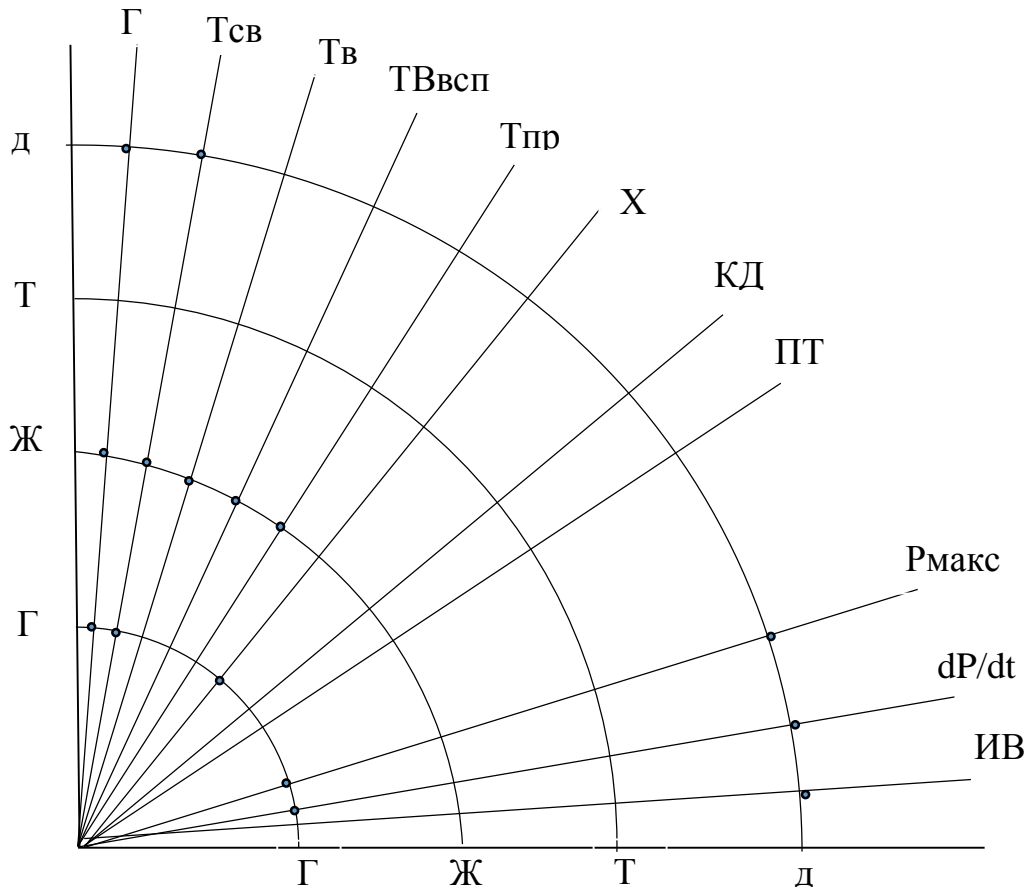


Рис.21. Диаграмма распределения обязательных показателей пожаровзрывоопасности в зависимости от агрегатного состояния вещества

$ИВ$  – индекс взрывоопасности;  $R_{макс}$  – максимальное давление взрыва;  $dP/dt$  – скорость нарастания давления взрыва;  $x$  – концентрационные пределы распространения пламени;  $T_{св}$  – температура самовоспламенения;  $T_v$  – температура воспламенения;  $T_{всп}$  – температура вспышки;  $T_{пр}$  – температурные пределы распространения пламени;  $ГГ$  – группа горючести;  $КД$  – коэффициент дымообразования;  $ПТ$  – показатель токсичности продуктов горения

Из рис. 21 следует, что в перечень обязательных показателей пожаровзрывоопасности для всех агрегатных состояний веществ входят два показателя: группа горючести и температура самовоспламенения, а показатели, непосредственно относящиеся к взрывоопасности (максимальное давление взрыва, скорость нарастания давления взрыва, индекс взрывоопасности), являются обязательными для газов (кроме индекса взрывоопасности) и пылей.

Индексы взрывоопасности (пожаровзрывоопасности) представляют собой обозначения групп, на которые разбивают диапазон значений взрывоопасных характеристик технологических сред (веществ, материалов). При этом, частные индексы относят к одной или родственной группе характеристик; общий индекс является комбинацией (произведением) частных индексов.

Количество показателей, необходимых и достаточных для характеристики пожаровзрывоопасности веществ и материалов в условиях их производства, переработки, транспортировки и хранения, определяет разработчик обеспечения пожаровзрывобезопасности объекта [32].

Исходя из опыта работы, авторы [33] полагают, что для оценки безопасных условий эксплуатации и вероятности возникновения аварий на объектах РХП необходимыми и достаточными являются:

- для газовых смесей – величина нижнего концентрационного предела распространения пламени по содержанию горючего газа, % об.;

- для горючих жидкостей – величина температуры вспышки горючей жидкости, °С или величина нижнего температурного предела распространения пламени горючей жидкости, °С;

- для смесей восстановителей с окислителями – величина максимальной скорости газовой выделенной в смесях восстановителей с окислителями, л/мин л(кг) (восстановителя) и величина температуры начала экзотермических процессов в смесях восстановителей с окислителями («стартовая» температура теплового взрыва), °С.

В [16, 32, 33] сообщается, что значения показателей пожаровзрывоопасности отличаются для различных условий осуществления химико-технологического процесса:

- открытого или закрытого сосуда (тигля);
- облученных или необлученных смесей.

В [33] отмечено, что значения показателей пожаровзрывоопасности зависят от:

- наличия или отсутствия перемешивания смесей горючих жидкостей;
- поглощенной дозы облучения;
- количества фаз в системе.

В [32] приведены методы расчета температуры вспышки, температуры воспламенения индивидуальных жидких веществ, концентрационных пределов распространения пламени по газо-, паровоздушным смесям, нижнего концентрационного предела распространения пламени по пылевоздушным смесям (аэрозвесьям), температурных пределов распространения пламени, расчета скорости нарастания давления при взрыве газов и паров жидкостей.

Однако в [7] отмечено, что пока не существует строгой теории концентрационных пределов воспламенения, вследствие чего нижние и верхние концентрационные пределы воспламенения, измеренные с помощью разных методик, могут сильно различаться.



Определения показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов приведены в нормативном документе [32]. Наиболее востребованные из них для оценки взрывоопасности веществ и материалов, применяемых и образующихся на ОЯТЦ, представлены в табл. 8.

Таблица 8

**Определения показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов [32]**

№ п/п	Формулировка определения
1	Горючие (сгораемые) – вещества и материалы, способные самовозгораться, а также возгораться от источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления. Из группы горючих веществ и материалов выделяют легковоспламеняющиеся вещества и материалы
2	Легковоспламеняющимися называют горючие вещества и материалы, способные воспламениться от кратковременного (до 300 с) воздействия источника зажигания с низкой энергией (пламя спички, искра, тлеющая сигарета и т.п.). Легковоспламеняющимися называют жидкости с температурой вспышки не более 61 °С в закрытом тигле или 66 °С в открытом тигле
3	Способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами – это качественный показатель, характеризующий особую пожарную опасность некоторых веществ
4	Вспышка – быстрое сгорание горючей смеси, не сопровождающееся образованием сжатых газов
5	Температура вспышки – самая низкая температура горючего вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать от источника зажигания, но скорость их образования еще не достаточна для устойчивого горения
6	Температура воспламенения – наименьшая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что после их зажигания возникает устойчивое пламенное горение

7	Температура самовоспламенения – самая низкая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций, заканчивающихся пламенным горением
8	Температурные пределы распространения пламени – такие температуры вещества, при которых его насыщенные пары образуют в конкретной окислительной среде концентрации, равные соответственно нижнему (нижний температурный предел) и верхнему (верхний температурный предел) концентрационным пределам распространения пламени
9	Нижний (верхний) концентрационный предел распространения пламени (воспламенения) – минимальное (максимальное) содержание горючего в смеси «горючее вещество – окислительная среда», при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания
10	Минимальным взрывоопасным содержанием кислорода называется такая его концентрация в горючей смеси, ниже которой воспламенение и горение смеси становится невозможным при любой концентрации горючего в смеси, разбавленной данным флегматизатором
11	Минимальная флегматизирующая концентрация – наименьшая концентрация флегматизатора в смеси с горючим и окислительной средой, при которой смесь становится неспособной к распространению пламени при любом соотношении горючего и окислительной среды
12	Минимальная энергия зажигания – наименьшее значение энергии электрического разряда, способной воспламенить наиболее легковоспламеняющуюся смесь газа, пара или пыли с воздухом
13	Максимальное давление взрыва – наибольшее давление, возникающее при дефлаграционном взрыве газо-, паро- или пылевоздушной смеси в замкнутом сосуде при начальном давлении смеси 101,3 кПа
14	Скорость нарастания давления при взрыве – производная давления взрыва по времени на восходящем участке зависимости давления взрыва газо-, паро-, пылевоздушной смеси в замкнутом сосуде от времени

В [16] приведены дополнительные термины и их определения, применяемые для оценки пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств:

- скорость газовыделения – количество газообразных продуктов, выделяющихся в единицу времени при разложении химических веществ или взаимодействии компонентов смесей химических веществ;

- температура возникновения теплового взрыва – температура химического вещества (смеси химических веществ), при которой тепловыделение в зоне химической реакции начинает превышать потери тепла из нее и происходит саморазогрев реагирующей системы;

- термическая стабильность химических веществ и смесей – способность к сохранению исходного состава под действием тепловых нагрузок;

- удельный объем газообразных продуктов теплового взрыва – объем парогазообразных продуктов, выделяющийся на единицу объема (массы) вещества (смеси) в результате теплового взрыва.

### ***2.3.2. Значения показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов, применяемых и образуемых на объекте ЯТЦ***

Анализ значений показателей пожаровзрывоопасности, приведенных в [31], позволяет отметить следующие особенности, присущие материалам, применяемым или образующимся при осуществлении деятельности объекта ЯТЦ.

На рис.22 показаны значения максимального давления взрыва и время его достижения (определенное по скорости нарастания давления взрыва) для ряда пирофорных материалов в сравнении с широко распространенным взрывчатым веществом – тринитротолуолом (ТНТ) и трибутилфосфатом (ТБФ),

который являлся одним из основных компонентов технологической среды при аварийном взрыве на АО СХК в 1993 г.

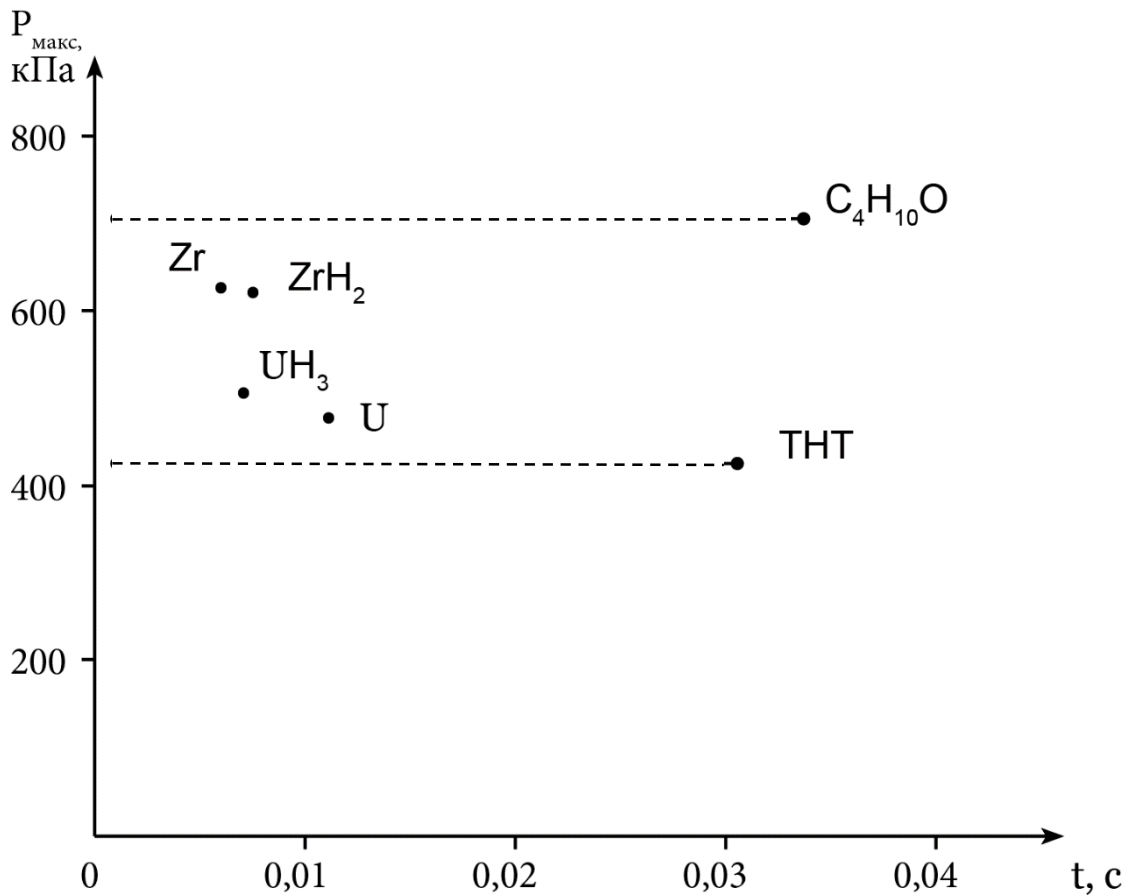


Рис.22. Значения максимального давления взрыва и времени его достижения

Из рис.22 следует, что время достижения максимального давления при взрыве приведенных пиррофорных материалов находится в диапазоне 0,005-0,01 с, что заметно меньше, чем при взрыве ТБФ или ТНТ. Максимальное давление при взрыве этих пиррофорных материалов превышает максимальное давление при взрыве ТНТ и составляет порядка 500-600 кПа, что меньше значения, достигаемого при взрыве ТБФ.

Характер влияния природы флегматизатора (инертной среды) на значения минимального взрывоопасного содержания кислорода, достаточного для возникновения взрыва пиррофорных материалов и водорода, показан на рис. 23.

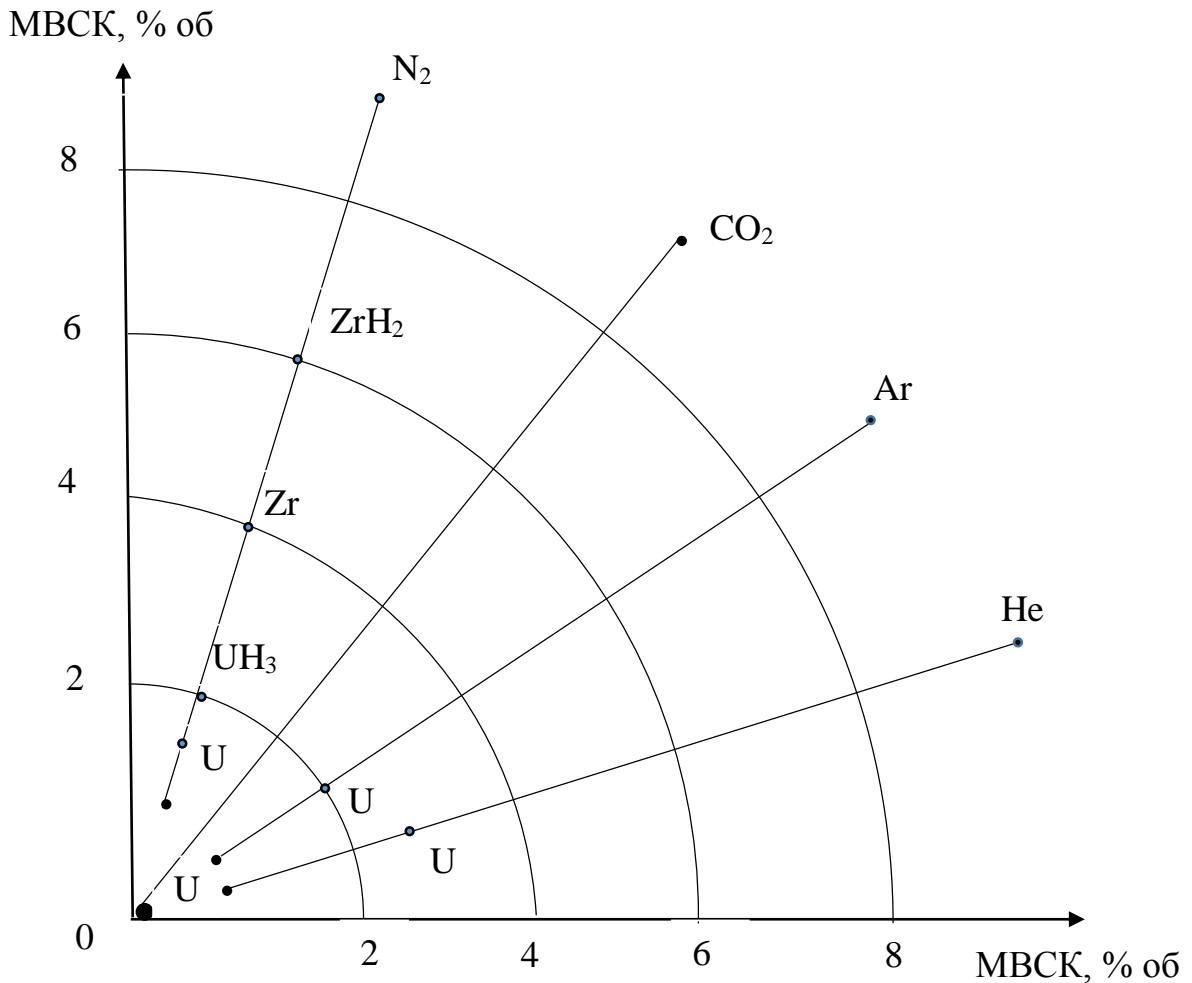


Рис.23. Значения максимального взрывоопасного содержания кислорода в различных инертных средах

Для урана значения этого 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.

Таким образом, с точки зрения обеспечения пожаровзрывобезопасности объекта ЯТЦ, контакт мелкодисперсного металлического урана с углекислым газом должен быть исключен. Из рис.23 также следует, что в среде азота гидриды циркония и урана способны взрываться при больших значениях содержания кислорода по сравнению с металлическими цирконием и ураном.

Водород в среде азота занимает промежуточное положение между цирконием и его гидридом. Для него углекислый газ оказывает большее флегматизирующее действие по сравнению с азотом.

Согласно справочным данным [12], концентрационные пределы распространения пламени для урана, циркония и их гидридов находятся в диапазоне 40-80 г/м<sup>3</sup>, что заметно меньше по сравнению с карбидом циркония и нитратом аммония (рис.24).

Как следует из рис.24 нижние концентрационные пределы распространения пламени для бутила меньше, а для гидразина и аммиака больше, чем для водорода, а верхний концентрационный предел распространения пламени для гидразина – отсутствует (равен 100%).

На рис. 25 показано влияние различных флегматизаторов (инертных веществ) на минимальную их флегматизирующую концентрацию водорода применительно к его попаданию в различные окислительные среды (кислород, воздух, окислы азота). Согласно рис. 25, для большинства указанных флегматизаторов и окислительных сред минимальная флегматизирующая концентрация для водорода составляет 60-80 об.%. Наименьшее значение этого параметра в среде воздуха относится к смеси углекислого газа (85 масс.%) с хладоном 114В2 (15 масс.%). При использовании в качестве флегматизатора азота в среде окислов азота наименьшую окислительную способность обнаруживает монооксид азота.

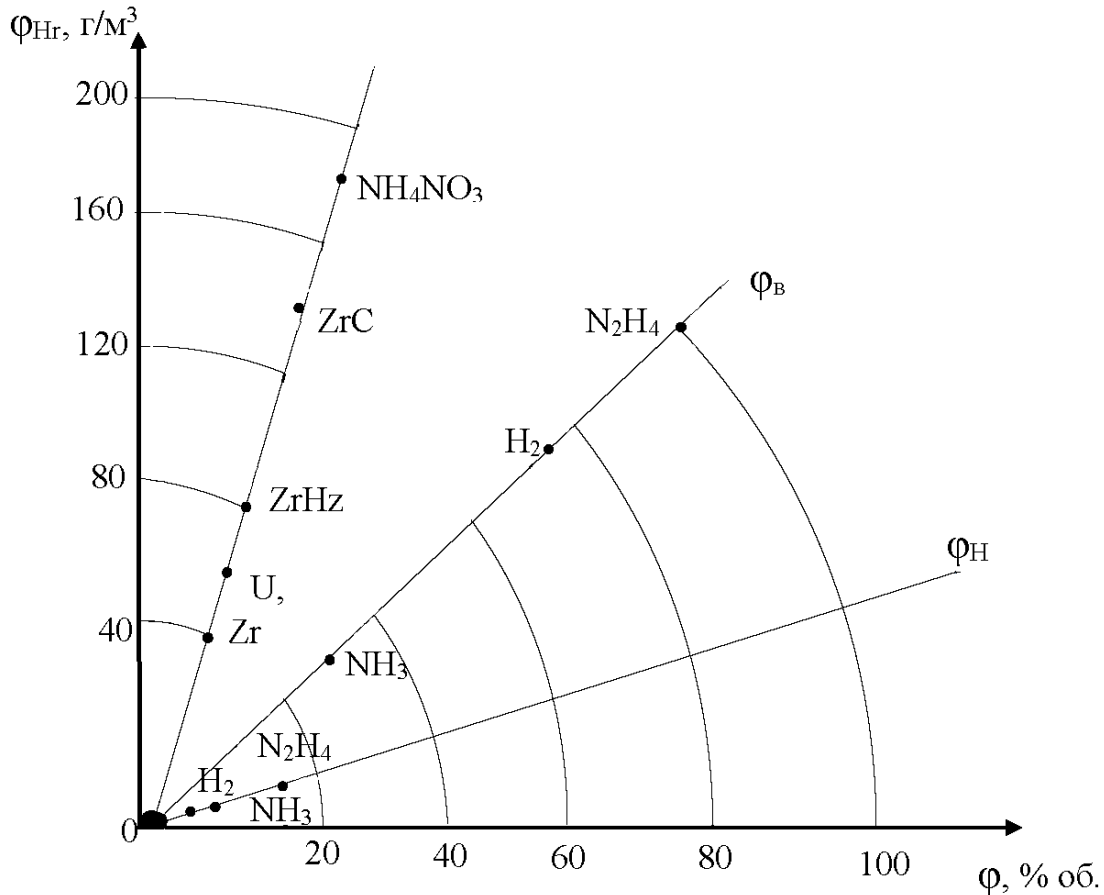


Рис.24. Значения концентрационных пределов распространения пламени

Согласно диаграмме Шапиро-Мофетти нижний предел воспламенения сухой водородо-воздушной смеси составляет 4 % об., верхний – 75 % об. При добавлении в систему водяного пара, верхний и нижний пределы сближаются, и при достижении концентрации водяного пара порядка 60 % об. смесь делается негорючей. Пределы детонации водородсодержащей паро-газовой смеси, приведенные на диаграмме Шапиро-Мофетти составляют 18 % об. – нижний предел и 59 % об. – верхний предел. При добавлении водяного пара, пределы детонации сближаются аналогично пределам воспламенения, при концентрации водяного пара более 35 % об. детонация невозможна. [65]



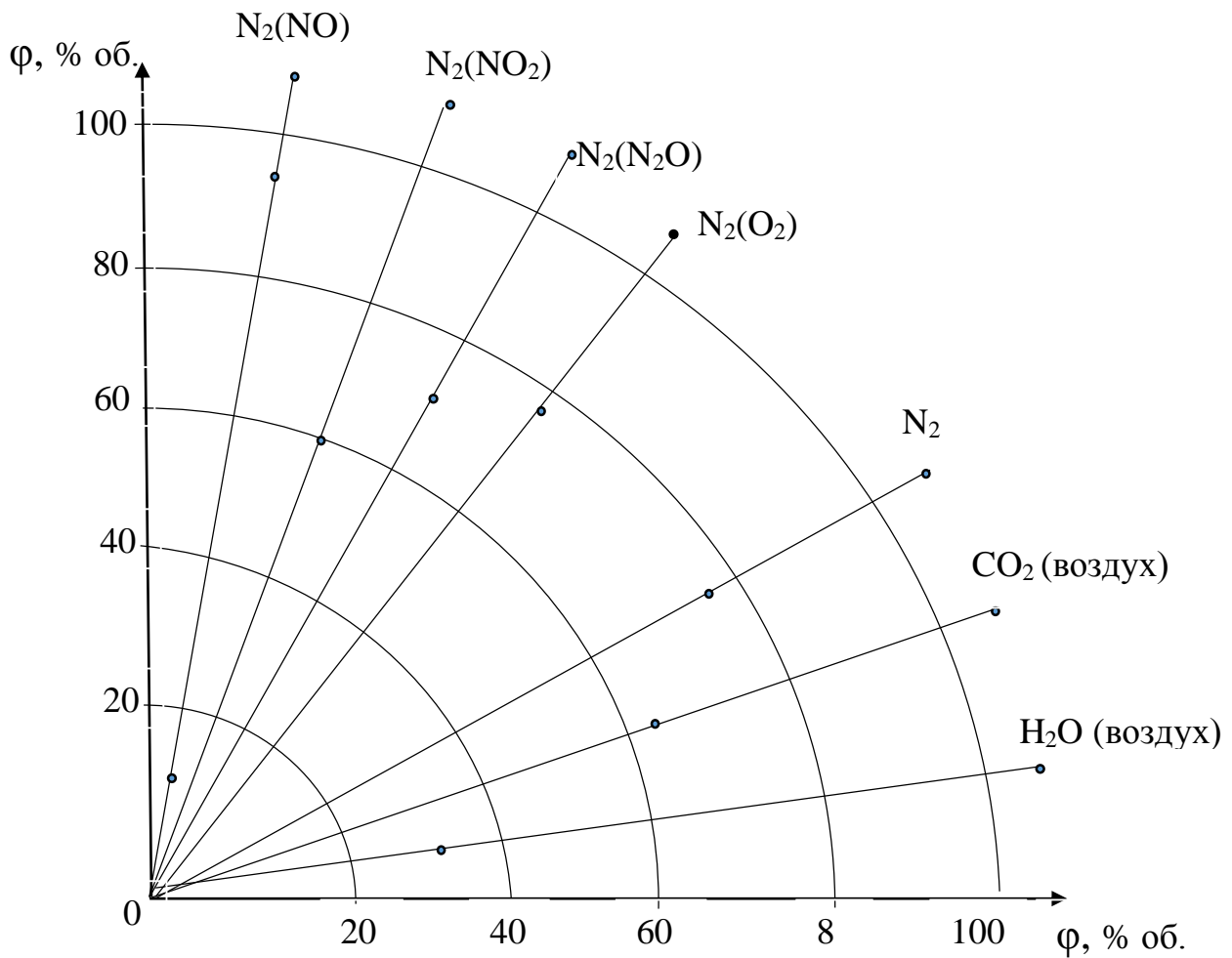


Рис.25. Значения минимальной флегматизирующей концентрации флегматизаторов для водорода (в указанных окислительных средах)

Как следует из рис.26, минимальная энергия зажигания для пирофорных материалов (урана, циркония и их гидридов) находится на уровне 5-60 мДж, что существенно выше по сравнению с водородом (0,017 мДж) или ацетиленом (0,01 мДж). Для приведенных органических соединений минимальная энергия зажигания превышает 1 Дж, а для аммиака – меньше 1 Дж.

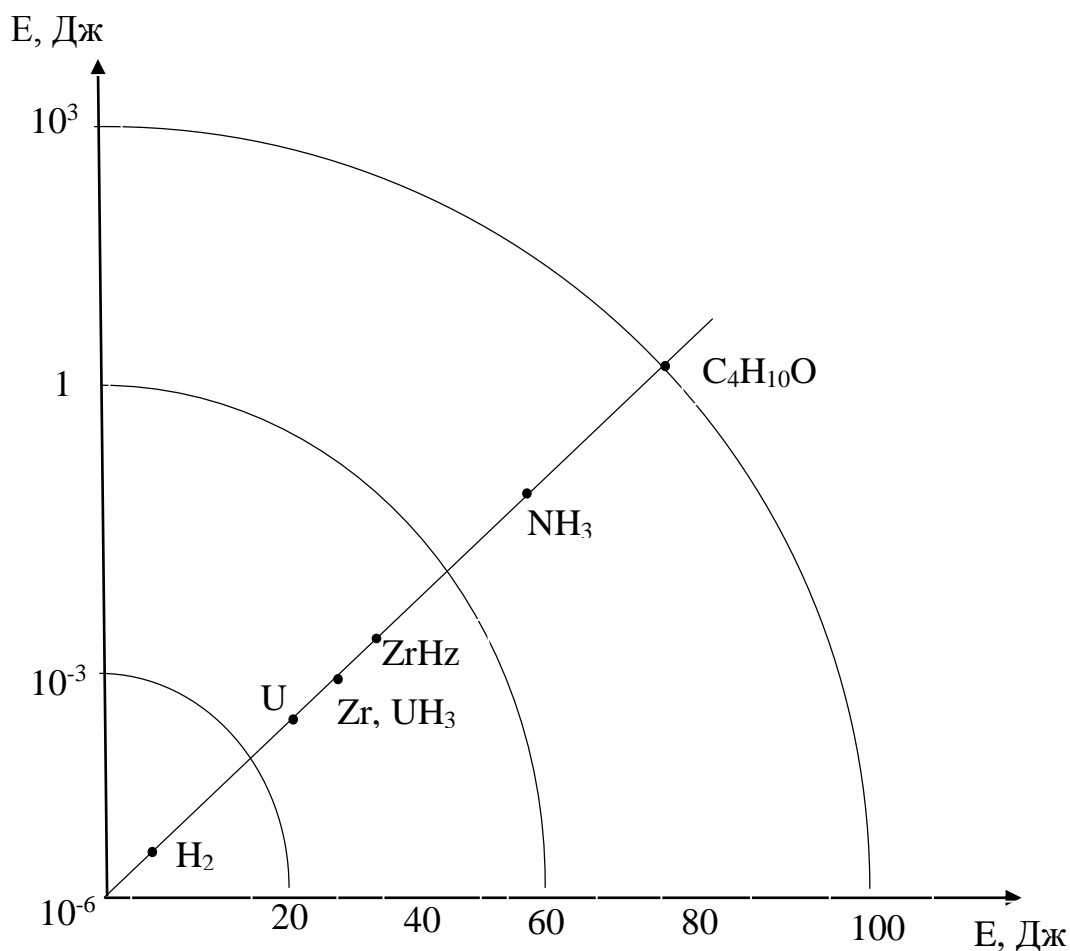


Рис.26. Значения минимальной энергии зажигания

На рис.27 показаны значения температур вспышки, воспламенения и самовоспламенения для органических и неорганических соединений, применяемых на ОЯТЦ. Из приведенных данных следует, что наименьшую пожаровзрывоопасность среди указанных соединений представляет трибутилфосфат. Обращает на себя внимание также низкое значение температуры самовоспламенения гидразина.

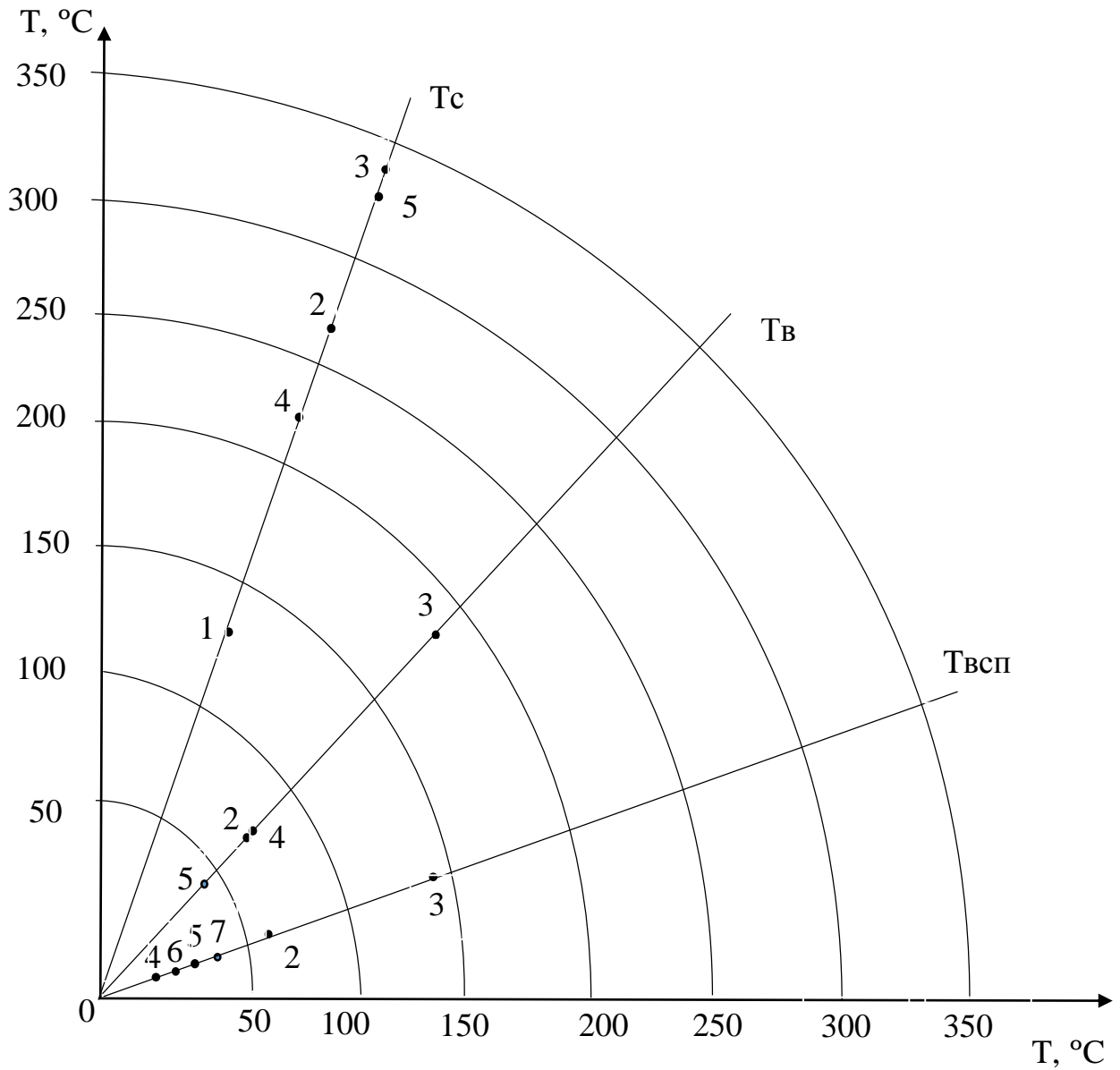


Рис.27. Температурные показатели пожаровзрывоопасности для жидких веществ

1 –  $N_2H_4$ ; 2 –  $N_2H_4 \cdot H_2O$ ; 3 – ТБФ; 4 – керосин;  
5 – н-бутиловый спирт; 6 – бутилнитрат

### 2.3.3. Характеристики способности взрываться веществ и материалов, применяемых и образуемых на объектах ЯТЦ

Согласно [32]: «способность взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами – это качественный показатель, характеризующий особую пожарную опасность некоторых веществ».

Целый ряд материалов, используемых и образуемых на объектах ЯТЦ, представляют собой повышенную пожаровзрывоопасность при избирательном взаимодействии с некоторыми веществами. Ниже приведены примеры специфического проявления пожаровзрывоопасности таких материалов.

#### 1. Характеристики металлического урана.

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. Механическая нагрузка повышает склонность урана к самовозгоранию. Водяной пар реагирует с ураном при 150 - 250 °С. Взаимодействие происходит более энергично, чем с кислородом. При 750 °С уран активно взаимодействует с диоксидом углерода. В некоторых случаях наблюдалось самопроизвольное воспламенение порошка урана в диоксиде углерода. Уран в виде стружки сгорает в оксиде азота при 400 - 500 °С [31].

Водяной пар окисляет уран более энергично, чем кислород, причем наряду с двуокисью образуется гидрид урана. Заметная реакция наступает при 150-250 °С.

Металлический уран, получаемый в результате восстановления его оксидов, может обладать пирофорными свойствами.

Так, при кальциетермическом восстановлении диоксида урана с получением продуктов реакции в виде спека было установлено следующее [52].

По внешнему виду спека можно с достаточной точностью определить качество получившегося порошка урана. Плотный спек зеленого цвета указывает на наличие избыточного кальция, растворенного в оксиде кальция, и на нормальное протекание реакции при высокой температуре, которое обеспечивает получение непирофорного порошка урана со сфероидальной формой частиц. Хрупкий спек серого или черного цвета состоит из  $CaO$ , в которой растворено мало кальция. В нем содержатся частицы урана несферической формы, обладающие пирофорными свойствами.

В [52] отмечено, что при переработке урановых отходов стружку размером менее 20 меш необходимо удалять в процессе обезжиривания и травления во избежание ее загорания во время травления.

## 2. Характеристики диоксида урана.

Порошки  $UO_2$  с размерами частиц менее 0,05 мк при 0 °С и 0,4 мк при 150 °С обладают пирофорными свойствами в среде кислорода [52].

На воздухе порошок  $UO_2$  окисляется при комнатной температуре. Скорость окисления зависит от размера частиц и от характера поверхности, подвергающейся окислению. Свежевосстановленная поверхность  $UO_2$  даже при -183 °С быстро адсорбирует кислород. Порошок, размер частиц которого составляет около 1 мк, после пребывания на воздухе в течение 1 месяца при комнатной температуре, как правило, окисляется до состава, близкого к  $UO_{2,02}$ . Порошок с частицами меньшего размера, около 0,1 мк, окисляется значительно быстрее до со-

става  $UO_{2,25}$ , причем процесс сопровождается столь интенсивным нагреванием, что происходит частичное превращение двуокиси урана в  $U_3O_8$ . На термограмме наблюдаются два пика: при 200 и 400 °С [52].

### 3. Характеристики нитрида урана.

Температура воспламенения UN в сухом кислороде может колебаться от комнатной температуры для мелкозернистых порошков до, примерно, 300 °С для спеченных изделий. Свежеприготовленный порошок UN с удельной поверхностью 0,3 м<sup>2</sup>/г мгновенно загорается при комнатной температуре в кислороде, если давление последнего выше 3 мм. рт. ст. Загорание является следствием локального нагрева внешней поверхности частиц порошка. Если же давление кислорода ниже указанного, то происходит медленное окисление UN с двумя различимыми стадиями без выделения азота

В воде как холодной, так и нагретой UN сравнительно устойчив. В кипящей воде на UN образуется тонкая окисная пленка, обладающая защитными свойствами[53].

В [54] сообщается о пирофорности нитрида урана при размерах частиц менее 20 мкм.

В [55] приводятся сведения о том, что тонкодисперсные порошки нитрида урана с размерами частиц 2-12 мкм пирофорны и на воздухе при комнатной температуре способны самовозгораться. Нитрид урана в виде тонкого порошка легко воспламеняется в кислороде, и при размере частиц 70 мкм с нитридом урана следует работать в инертной атмосфере.

Измельчение нитрида урана производят в атмосфере аргона высокой чистоты, содержащего не более 0,001 мас.% кислорода во избежание окисления нитрида. По сравнению с порошками карбидного уран-плутониевого топлива порошки

нитридного топлива имеют меньшую пирофорную менее пирофорны и с ними можно работать в атмосфере аргона, азота или гелия коммерческой чистоты [55].

В [56] приведены результаты исследования пирофорных свойств смеси нитридов урана и плутония.

Эксперименты проводились на необлученном моонитриде урана (НУ) и смешанном нитриде  $U_{0,9}Pu_{0,1}N$  (СНУП) различного фракционного состава. Выполнены эксперименты по определению скорости распространения фронта горения (окисления) по слою НУ и СНУП и взрывоопасности аэрозвеси мелкодисперсных частиц этих материалов. Исследования проводили при концентрации кислорода в азотно-воздушной атмосфере бокса 21, 10, 7 и 3 % об.

Установлено, что частицы НУ и СНУП обладают пирофорными свойствами при концентрации кислорода более 10 % об. Окисление порошкообразного СНУП состава  $U_{0,9}Pu_{0,1}N$  в газо-воздушной среде с содержанием кислорода 3 % об. Возможно при нагреве материала до 300 °С .

При распылении аэрозвеси частиц НУ и СНУП в воздушную атмосферу (21 % кислорода) происходит самопроизвольное окисление материала с выделением тепла.

#### 4. Характеристики гидрида урана.

В [52] приведены сведения о пирофорности гидрида урана.

Гидрид урана является очень активным соединением. Он пирофорен и требует осторожного обращения.

Гидрид урана реагирует со многими газами. С кислородом и с воздухом он соединяется очень бурно с образованием воды и  $U_3O_8$ . Азот и двуокись углерода начинают реагировать с гидридом урана при температуре 200-225 °С. С газообраз-



ными галоидоводородными соединениями гидрид урана взаимодействует с образованием четырехвалентных галоидных солей.

Гидрид урана является сильным восстановителем. При взаимодействии больших количеств этого соединения с водой происходит бурная экзотермическая реакция с образованием водорода и  $UO_2$ . Если же в воду погрузить небольшие количества гидрида урана, то реакция идет очень медленно. Аналогично гидрид взаимодействует с кислотами, не обладающими окислительными свойствами.

Азотная кислота реагирует с гидридом урана довольно бурно с образованием уранилнитрата; в некоторых случаях реакция сопровождается воспламенением. Щелочи очень слабо или совершенно не взаимодействуют с гидридом урана. Бензол, толуол, спирт, ацетон и другие органические растворители, не содержащие галоидов, не реагируют с гидридом урана.

Органические растворители, содержащие галоиды, представляют большую взрывную опасность при контакте с гидридом.

#### 5. Характеристики карбида урана.

В [57] отмечена пирофорность и самовоспламеняемость тонких порошков карбида урана.

В [52] сообщается, что карбиды урана пирофорны, при растирании легко загораются, давая снопы искр. На воздухе карбиды урана интенсивно окисляются при  $400^\circ C$  до  $U_3O_8$  и  $CO_2$ . При комнатной температуре на воздухе они разлагаются, вероятно, вследствие реакции с водяным паром.

#### 6. Характеристика силицида урана.

В [57] отмечено, что порошок силицидов урана весьма пирофорен.

## 7. Характеристики металлического плутония.

Согласно [58] металл с большой удельной площадью поверхности (стружка, порошок) самопроизвольно возгорается на воздухе при температуре 150-200 °С. В таких случаях нагревание металла до 150-200 °С в воздухе превращает большую часть поверхностного оксида в кубический полуторный оксид. Быстрое окисление полуторного оксида снова до диоксида вызывает всплеск тепла, достаточный, чтобы нагреть стружку с большой площадью поверхности до температуры протекания автотермической реакции при 500 °С.

Коррозия металлического плутония во влажном воздухе проходит в 200 раз быстрее, чем в сухом воздухе при комнатной температуре, и на пять порядков быстрее при 100 °С. Механизмы коррозии плутония за счет водного катализа выяснены только недавно (1996 год). Обычно считалось, что максимальная концентрация кислорода в оксиде плутония возможна в диоксиде  $PuO_{2,0}$ . Однако Стейкбек и Хашке показали, что в присутствии газообразной или жидкой воды образуется сверхстехиометрического состава оксид плутония  $PuO_{2+x}$ . Наибольшее значение  $x$ , которое они измерили, равно 0,26. В процессе быстрого окисления в присутствии адсорбированной воды на границе газ-твердое тело образуется водород и более высокий оксид. При этом катионы  $Pu(IV)$  в  $PuO_2$  заменяются на  $Pu(V)$  и равное число ионов  $O^{2-}$  или  $OH^-$ , находящихся в междоузлиях. Во влажном воздухе образовавшийся водород соединяется с адсорбированным в результате диссоциации атомарным кислородом, снова образуя на поверхности воду. Катализируемый водой цикл диссоциации и синтеза воды происходит одновременно с тем, как  $Pu$  и  $O_2$  превращаются в оксид в реакции металл – вода, которая характеризуется большой скоростью. Это изменение в составе оксида сопровождается

также изменением цвета от бледно-желтого до хаки и зеленого.

Согласно [59], плутоний имеет исключительную пирофорность при нагреве до 470-520°C.

Во влажной среде на поверхности плутония образуются гидриды переменного состава. Реагируя с кислородом, плутоний воспламеняется даже при комнатной температуре. В результате окисления плутоний расширяется на 70% и может повредить содержащий его контейнер [60].

При температуре 135 °C плутоний самовоспламеняется благодаря реакции с кислородом, а если его поместить в атмосферу тетрахлорметана, то он взорвется [61].

#### 8. Характеристики оксидов плутония.

Согласно [45] оксиды плутония состава гексагональный  $Pu_2O_3$ , кубический  $PuO_{1,5}$ , кубический  $PuO_{1,61}$  являются пирофорными.

В [58] сообщается, что Ф. Г. Решетников описал взрыв, который случился в 1949 г. при шлифовке стеклянным стержнем образца, по предположению плутония. Подобным образом Хашке описывает серо-стального цвета продукт, образованный при термическом разложении  $PuOH$ . Этот материал претерпел интенсивную экзотермическую реакцию с кислородом, разрушившую кварцевый контейнер микровесов.

Установлено, что водяные пары реагируют с  $PuO_2$  с образованием водорода. Образование водорода в контейнерах для хранения является поводом для беспокойства относительно безопасности, поэтому стандарты для стабилизации, упаковки и хранения содержащих плутоний материалов очень строгие. Чтобы отвечать этим стандартам, материалы перед хранением или транспортированием должны подвергаться термической

стабилизации прокаливанием на воздухе и последующей герметизации в сварных контейнерах из нержавеющей стали.

#### 9. Характеристики гидридов плутония.

Гидриды плутония являются твердыми веществами черного цвета, напоминающими металл, поведение которых зависит от размера частиц и состава. Цветовой диапазон – от серебристого вблизи  $x = 2$  до черного при большем значении  $x$ . Малые частицы могут быть исключительно реакционноспособными по отношению к  $O_2$  и  $H_2O$ , и порошки, близкие по составу к  $PuH_2$ , могут быть пирофорными или спонтанно загораться на воздухе. Гидриды могут также реагировать с  $N_2$  и  $CO_2$ , хотя эти реакции довольно медленные. Из этого следует, что все манипуляции и хранение должны производиться в инертной атмосфере [58].

#### 10. Характеристика карбида плутония.

Обнаружено, что порошковый  $PuC_{1-x}$  химически активен и иногда пирофорен [58].

#### 11. Характеристики циркония.

В [11] приведены следующие сведения о пожаровзрывоопасности циркония.

Тонкодисперсный цирконий имеет черный цвет и по виду похож на уголь; он горит на воздухе, а также в атмосфере  $N_2$  и  $CO_2$ . Взвесь порошка  $Zr$  в воздухе, содержащая 45-300 мг/л, легко взрывается. Порошок циркония почти всегда содержит значительное количество гидроксида  $ZrH_2$ .

Увлажненный порошок циркония горит интенсивнее, чем сухой (система  $2 H_2O + Zr$  способна к горению и взрыву), а тушение горящего циркония допустимо только засыпкой порошкообразными  $CaF_2$  или  $CaO$ , так как  $H_2O$ ,  $CaCl_2$ ,  $CO_2$  и даже  $CaCO_3$  энергично реагируют с цирконием.

Известно, что при работе с тонкодисперсным порошком циркония (2-5 мкм) имели место несчастные случаи.

Отмечено, что температура воспламенения тонкодисперсного порошка циркония около 85°C. «Он перевозится и, поскольку возможно, обрабатывается водой».

Грубые фракции Zr-порошков имеют температуру воспламенения порядка 180-200 °С.

Zr-порошок с размером частиц 10 мкм и более расценивается как малоопасный в обращении.

Циркониевые сплавы устойчиво горят при содержании циркония до 80%.

В [17] приведены следующие сведения о пирофорности циркония.

Тонкие порошки циркония могут самовоспламеняться на воздухе, а увлажненные – взрываться. В этом отношении цирконий является самым опасным из металлов, используемым в пиротехнике. Порошок воспламеняется при температурах выше 260 °С. Компактный металл стоек к нагреванию.

Согласно [22] взвесь порошка Zr в воздухе, содержащая 45-300 мг/л легко взрывается. Порошок циркония всегда содержит значительное количество гидрида ZrH<sub>2</sub>.

В [62] приведены сведения о пароциркониевой реакции. При взаимодействии водяного пара с металлическим цирконием протекает химическая реакция:



Взаимодействие циркония с паром происходит на протяжении всего времени от начала реакции до момента взрыва.

Согласно [63] сплавы циркония с серебром, медью или золотом самовозгораются при трении. Цирконий при сплавлении с серебром, медью или золотом становится более воспламеняемым, возгорается и взрывается при трении. Стружка и

порошки титана, циркония и гафния более активны, чем компактные металлы, обладают пирофорными свойствами, легко загораются. При горении порошков циркония развивается исключительно высокая температура. Циркониевая пыль с размерами частиц менее 10 мкм способна на воздухе взрываться.

Характер взаимодействия металлов с парами воды определяется температурой: выше 800 °С образуются двуокиси и выделяется водород, ниже 800 °С взаимодействие сопровождается образованием окислов и гидридов.

Известно, что измельченный порошок циркония, диспергированный в воздухе, возгорается при комнатной температуре, причем горение может принять взрывной характер. Наблюдались случаи, когда увлажненные обрезки циркония, упакованные в бочки и хранившиеся под открытым небом, самовозгорались со взрывом. Несмотря на эти факты, практикой установлено, что при резке твэлов и сборок с циркониевой оболочкой обрезки циркония «искрят, но не горят».

В [57] сообщается о принятии мер, не допускающих самовозгорания скапливающейся на фильтрах пыли, образующейся при резке и растворении твэлов.

## 12. Характеристики гидрида циркония.

В [17] приведены следующие сведения о гидриде циркония.

Циркония гидрид,  $ZrH_x$ , где  $x \sim 1,67-1,99$ .

Цирконий легко адсорбирует водород уже при комнатной температуре, образуя хрупкий металлоподобный материал. В порошке имеет цвет от темно-серого до черного. Оптимальная температура поглощения водорода – около 300 °С (под давлением). Выше 100 °С при обычном давлении начинает выделять водород.



### 13. Характеристики водорода.

Наибольшую взрывоопасность водород имеет при объемном отношении водорода и кислорода 2:1 или водорода и воздуха приблизительно 2:5, так как в воздухе кислорода содержится примерно 21%. Считается, что взрывоопасные концентрации водорода с кислородом возникают от 4 до 96% объемных, а при смеси с воздухом от 4 до 75 (74) % по объему. Такие цифры фигурируют сейчас в большинстве справочников, и ими вполне можно пользоваться для ориентировочных оценок. Однако следует иметь в виду, что более поздние исследования (примерно конец 80-х годов) выявили, что водород в больших объемах может быть взрывоопасен и при меньшей концентрации. Чем больше объем, тем меньшая концентрация водорода опасна [64].

В случаях, когда возможно создание «пограничных» концентраций в больших объемах (помещение, ангары, цеха) следует иметь в виду, что реально взрывоопасная концентрация может отличаться от 4% как в большую, так и в меньшую стороны. При расчетах допустимую концентрацию водорода в воздухе аккумуляторных помещений принимают меньше нижнего предела взрывоопасной концентрации, то есть с некоторым коэффициентом запаса от взрыва. В воздухе аккумуляторных помещений предприятий электросвязи и гидрометеослужбы допустимая концентрация водорода равна 0,7%. На основании опыта нормирования содержания водорода ввиду возможности расслоения водорода в воздухе аккумуляторного помещения, а также с учетом того, что расход вентиляционного воздуха для разбавления серной кислоты в воздухе до предельно допустимой концентрации выше, чем для разбавления водорода, следует принять расчетную концентрацию водорода при определенном расходе воздуха, необходимого для



вентиляции аккумуляторного помещения, равной 0,8%, что составляет 20% от нижнего предела взрываемости водородно-воздушной смеси. [64]

Температура воспламенения водорода в смеси с воздухом составляет 625 °С при длительности воздействия источника нагрева 0,15 с и 575 °С с увеличением длительности нагрева до 15 с. Значения температуры воспламенения для водородно-воздушной смеси вблизи стехиометрического состава колеблется в широких пределах в зависимости от метода и условий исследований. Максимальное отклонение результатов превышает 500°С. С уменьшением концентрации водорода в воздухе температура воспламенения понижается. При давлении 0,1 Мпа интервал температур воспламенения водорода в воздухе находится в пределах 530-630 °С. Температура воспламенения водорода возрастает при введении добавки паров воды. Однако, поскольку известны случаи как положительного, так и отрицательного действия паров воды на реакцию окисления водорода, этот эффект остается все еще не полностью ясным [64].

Взрывоопасная водородно-воздушная смесь может воспламениться от открытого пламени, горячей сигареты, нагретого предмета, искры любого происхождения. Даже слабой искры, возникшей в результате разряда статического электричества от человеческого тела, может быть достаточным для воспламенения водорода. Заряды статического электричества могут образоваться даже в хорошо заземленном оборудовании при хранении и переливании жидкого водорода. [64]

При истечении газообразного или испарении жидкого водорода в атмосферу в создании взрывоопасного облака участвует не более 50 % водорода. Скорость, с которой горючее при испарении смешивается с воздухом, определяется скоростью

диффузии и скоростью перемещения водородного облака вверх вследствие меньшей его плотности по сравнению с воздухом. Подъемный эффект является доминирующим для водорода. [64]

Для прекращения диффузионного горения водорода, истекающего из трубопровода со скоростью 10 м/с, необходимо его разбавить 10-кратным объемом азота [31].

Если количество водорода в газовой фазе превышает 2 % (по объему), требуется разбавлять выделяющиеся газы инертным газом [57].

Йод даже в ничтожных концентрациях ( $< 10^{-4}$  моль) заметно снижает верхний (второй) предел воспламенения [64].

Радиолиз воды под действием излучения сопровождается выделением водорода со скоростью  $1 \text{ см}^3/(\text{Вт} \cdot \text{ч})$ . Герметичные сосуды могут взрываться просто по причине повышенного давления. Наряду с этим в сосудах, содержащих заметное количество плутония или продуктов деления (хранилища отходов, силикагелевые и ионообменные колонны, контейнеры с готовой продукцией, содержащей влагу, и др.), где предусматривается отсос водорода или продувка, концентрация водорода в выходящих газах не должна превышать 2 % (по объему) [57].

Скорость взаимодействия водорода с кислородом сильно зависит от температуры. Если хранить смесь водорода с кислородом при комнатной температуре, то, как показывают термодинамические расчеты, понадобятся миллиарды лет, чтобы реакция синтеза воды завершилась. При  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  скорость реакции становится уже заметной и аналитическими методами можно обнаружить образование воды. При  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  реакция завершается за несколько суток, а при  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  – за несколько часов. При  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (температура красного каления) реакция идет

быстро, но без взрыва, а при 700 °С – почти моментально со взрывом. Инициировать взаимодействия водорода с кислородом может не только нагревание, но и действие катализаторов, в особенности тонко раздробленная платина [66].

Микрокапли (туман) размером 1,5-2 мкм, образующиеся при конденсации насыщенного пара в результате быстрого расширения, эффективно подавляют взрывные явления в бедных смесях водорода с воздухом. Концентрационные границы быстрых режимов горения, перехода горения в детонацию и пределы детонации расширяются в сторону более бедных смесей при увеличении масштабов [67].

Величина нижнего концентрационного предела водородо-воздушных смесей: 4% H<sub>2</sub> при зажигании снизу, когда водород горит отдельными малыми всплывающими очажками за счет диффузии и много его остается непрореагировавшего; и несколько менее определенная - 9% H<sub>2</sub> - при зажигании сверху, когда пламя распространяется сплошным фронтом. Влияние давления на предельные концентрации существенно зависит от состава разбавителя. Если разбавителем являются N<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>, НКП растет с давлением. Если разбавителем является H<sub>2</sub>O, НКП при малом содержании пара растет с давлением, а при большом ведет себя немонотонно – растет при низких давлениях и убывает при высоких давлениях. Стенки нагретого сосуда, который обычно изготавливают из нержавеющей стали, при повышении температуры действуют как катализатор химической реакции, уменьшая количество водорода в смеси. При определении пределов в вертикальной стеклянной трубе, нагретой выше 200<sup>0</sup>С, такого эффекта не наблюдали. Энергия зажигания растет с ростом интенсивности турбулентности [67].

#### 14. Характеристики пероксида водорода.

Согласно [45], концентрированные растворы пероксида водорода ( $> 65$  мас. %) разогреваются при разложении с образованием воды и кислорода. Опасность взрыва сильно концентрированных растворов ( $> 75$  мас. %) или чистого соединения при действии тепла, механического удара или катализаторов разложения (металлы и их соли). Возможно взрывное разрушение герметичных контейнеров в условиях постепенного разложения. При реакциях с органическими материалами могут происходить взрывы.

#### 15. Характеристики окислителей и восстановителей.

Азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ), при контакте со многими горючими материалами вызывает их самовозгорание [31].

В [45] сообщается, что для тетраоксида азота установлена предельная концентрация 5 ppm ( $9 \text{ мг/м}^3$ ); для краткосрочного воздействия (15 мин) рекомендуется порог 1 ppm ( $1,8 \text{ мг/м}^3$ ).

Азотистоводородная кислота ( $\text{HN}_3$ ), взрывоопасная жидкость с резким запахом. Температура кипения -  $37^\circ\text{C}$ . Ядовита, весьма чувствительна к механическим воздействиям и нагреванию, легко детонирует при нагревании или очень слабым ударе и трении. При взрыве разлагается на водород и азот; теплота взрыва  $6661 \text{ кДж/кг}$ ; объем газообразных продуктов взрыва  $1042 \text{ л/кг}$ . В парообразном состоянии также легко взрывается от внешних воздействий. Соли азотистоводородной кислоты – азиды – в подавляющем большинстве взрывчатые вещества [31].

Согласно [45], нижний порог взрывоопасной концентрации  $\text{HN}_3$  равен  $4,7 \text{ моль/л}$ ; взрывоопасная температура для азида серебра  $> 250^\circ\text{C}$ , для азида натрия  $> 300^\circ\text{C}$ .

Аммиак ( $\text{NH}_3$ ) горючий бесцветный газ. Растворимость в воде  $34,2 \%$  (масс.). Температура самовоспламенения.  $650^\circ\text{C}$  ;

концентрационные пределы распространения пламени в воздухе 15 – 28 % (об), в кислороде 13,5 – 79 % (об); минимальная энергия зажигания 680 мДж; максимальное давление взрыва 588 кПа: минимальное взрывоопасное содержание кислорода - 16,2 % (об); нормальная скорость распространения пламени 0,23 м/с при 150 °С [31].

Аммония нитрат, аммиачная селитра ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) горючее и взрывоопасное вещество в виде порошка или гранул. В воде растворяется. Температура самовоспламенения 350 °С; нижний концентрационный предел распространения пламени 175 г/м<sup>3</sup>. При нагревании в замкнутом пространстве, когда продукты терморазложения свободно не удаляются, аммиачная селитра может при некоторых условиях взрываться, а также может взрываться под воздействием сильных ударов (например, при инициировании взрывчатыми веществами). Аммиачная селитра, содержащая 0,3 % (масс.) хлор-иона, разлагается со взрывом при 230 °С [31].

В [68] приводятся следующие сведения о термической стойкости аммиачной селитры:

- установлено, что активность углеводородного компонента по отношению к селитре тем выше, чем меньше степень полимеризации элементарных звеньев в макромолекуле (за исключением моно- и дисахаридов, которые существенно не отличаются по активности). Пропитка материалов тары битумными и т.п. композициями очень резко уменьшает их реакционную способность по отношению к селитре;

- установлено, что процесс самопроизвольного разложения аммиачной селитры является автокаталитическим. Агентами автокатализа является двуокись азота и, в меньшей степени, вода. Предложен механизм процесса самопроизвольного

разложения аммиачной селитры, важной стадией которого является взаимодействие двуокиси азота с органическим компонентом системы. Промежуточные продукты этого взаимодействия (алкилнитраты или радикалы), по-видимому, реагируют с аммиачной селитрой, что приводит систему к самовоспламенению;

- установлено, что в результате предварительного подогрева термическая стойкость аммиачной селитры значительно понижается. Это понижение стойкости может продолжаться при дальнейшем хранении системы при невысокой температуре;

- все испытанные примеси можно разбить на 4 группы по признаку эффекта, достигаемого при введении этих примесей к селитре: а) активирующие систему (двуокись азота, азотная кислота, вода); б) инертные примеси – вещества, нерастворимые в воде, и пассивные по отношению к азотной кислоте и двуокиси азота (кварц, полисиликаты и т.п.); в) примеси, существенно пассивирующие систему только при высоком содержании их в смеси (многие растворимые в воде соли) и г) стабилизаторы системы (карбонаты щелочноземельных металлов и магния (5% от веса селитры), хлориды, мочевины (0,05 – 0,1 %), уротропин и т.д.).

Гидразин ( $N_2H_4$ ) - легко воспламеняющаяся и взрывоопасная жидкость. Температура вспышки  $40\text{ }^{\circ}C$ ; температура самовоспламенения  $132\text{ }^{\circ}C$ ; концентрационные пределы распространения пламени 4,7 – 100 % (об). Оксиды железа сильно катализируют процесс самовоспламенения гидразина, понижая температуру самовоспламенения до  $23\text{ }^{\circ}C$ . Гидразин очень реакционноспособен и весьма неустойчив; легко разлагается под влиянием катализаторов, а также при нагревании и воздействии излучений. Склонен к химическому самовозгоранию при контакте с оксидами некоторых металлов (Cu, Fe, Mn, Cr, Pb,



Hg ) или веществами с развитой поверхностью (уголь, асбест и др.) Пары гидразина, смешанные с разными разбавителями способны распространять пламя при 104 – 135 °С в пределах следующих концентраций: при разбавлении азотом 38 – 100 % (об), при разбавлении водяным паром 30,9 – 100 % (об). Нормальная скорость распространения пламени 0,94 м/с. Растворимость в воде неограниченная, температура кипения 113,5 °С [31].

В [45] отмечено, что растворы, содержащие N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в концентрации менее 40 мас.%, не имеют точки вспышки или точки воспламенения.

Гидразин-гидрат (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) легко воспламеняющаяся жидкость, температура вспышки 59 °С, температура воспламенения 59 °С, температура самовоспламенения 267 °С. Растворимость в воде неограниченная; температура кипения 120 °С [31].

В [33] сообщается, что газовыделение в азотнокислых растворах, содержащих даже небольшое количество восстановителя (гидразин, щавелевую кислоту и др.) начинается внезапно и идет с большой скоростью, в том числе при операции смешивания компонентов; на критические температуры перехода окислительно-восстановительных реакций в растворах в режим взрыва и интенсивность газовыделения сильное влияние оказывают катализаторы, в роли которых могут выступать примеси.

16. Характеристики экстрагентов, сорбентов, смесей окислителей и восстановителей.

Специфика пожаровзрывоопасных характеристик технологических сред, содержащих экстрагенты, сорбенты, смеси окислителей и восстановителей, применяемых на радиохимических производствах наиболее полно представлена в монографии [33].



В ней рассмотрено влияние концентрации азотной кислоты, условий изменения температуры и давления, облучения на термическую стабильность экстракционных и сорбционных систем, азотнокислых растворов восстановителей, условия возникновения в них теплового взрыва и детонации.

На основании полученных экспериментальных данных авторы [33] установили, что:

- для экстракционных систем пожарная опасность определяется наиболее летучим компонентом (в основном разбавителем), поэтому все факторы, способствующие образованию в смесях легколетучих продуктов, приводят к повышению пожарной опасности экстрагентов;

- наличие воды (в том числе водных растворов азотной кислоты), растворенной или в виде отдельной фазы, слабо влияет на пожарную опасность экстрагентов;

- при нагревании экстрагентов, бывших в контакте с азотной кислотой, до температур выше 120-130 °С возможны экзотермические процессы, сопровождающиеся интенсивным выделением пены и газов;

- при нагревании экстракционных смесей до высоких температур, помимо образования горючих паровоздушных смесей, не исключено образование горючих смесей газообразных продуктов окисления с воздухом и пиролиза экстрагента;

- условия возникновения экзотермических процессов окисления и развития их в режиме теплового взрыва в смесях экстрагента с азотной кислотой – обеспечиваются в результате нагревания смесей до стартовой температуры при давлении выше атмосферного (в закрытых аппаратах или при недостаточной пропускной способности сдувок открытых аппаратов);

- минимальная величина стартовой температуры, определенная экспериментально в условиях близких к адиабатическим, составляет 112-115 °С;

- в закрытых аппаратах тепловые взрывы возможны в двухфазной смеси экстрагента с азотной кислотой при концентрации 3 моль/л и выше; с увеличением концентрации азотной кислоты возрастает интенсивность теплового взрыва;

- тепловые взрывы могут возникать при наличии тонких слоев (0,3-0,5 см) органики (экстрагента, продуктов его превращения и радиолиза) над азотнокислым раствором;

- уранилнитрат является эффективным окислителем экстрагента и разбавителей. Стартовая температура теплового взрыва смесей с уранилнитратом составляет 160-170 °С, в присутствии азотной кислоты она снижается до 140 °С;

- при температуре ниже 120-130 °С уранилнитрат не проявляет окисляющего действия на органические компоненты экстракционных смесей;

- радиолиз экстракционных смесей приводит к заметному снижению их термической стабильности экстракционных систем, к снижению температур, при которых возникают процессы окисления, к повышению пожарной опасности за счет образования легколетучих продуктов; этот эффект уменьшается, если радиолиз происходит в присутствии азотной кислоты;

- содовые промывки облученных экстрагентов снижают их пожарную опасность до уровня свежих экстрагентов;

- в открытых сосудах при удалении водной фазы аниониты в нитратной форме или с нитратными комплексами металлов при нагревании способны к тепловому взрыву; катиониты в этих условиях окисляются с небольшим тепловыделением;

- в закрытых сосудах сухие или влажные аниониты в нитратной форме или в виде нитратных комплексов металлов, а

также высушенные из растворов азотной кислоты, способны при нагревании к тепловому взрыву; катиониты в этих условиях обугливаются со слабым экзотермическим эффектом или без него;

- вследствие весьма низкой теплопроводности высушенных сорбционных смесей «критический диаметр» («критическая толщина слоя»), при котором может возникнуть тепловой взрыв, составляет всего 1-2 см;

- облучение существенно уменьшает термическую стойкость сорбционных смесей;

- достижение условий инициирования детонации в экстракционных и сорбционных системах в технологических операциях, осуществляемых на производстве, не представляется возможным.

#### **2.3.4. Функциональные зависимости между показателями пожаровзрывоопасности веществ и материалов**

При использовании экспериментальных значений показателей пожаровзрывоопасности для нахождения безопасных условий эксплуатации объектов ЯТЦ необходимо принимать во внимание следующие обстоятельства:

- они обычно получены для модельных смесей, не содержащих радионуклиды;

- они обычно определены для стандартных условий;

- они определены для моделей малого масштаба.

Присутствие радионуклидов в технологических средах объекта ЯТЦ может существенно повлиять на изменение их пожаровзрывоопасности. К отличительным свойствам радиационно-технологических сред следует отнести:

- наличие дополнительного поражающего фактора (радиационного воздействия), который является основным признаком аварии на объекте ЯТЦ;

- наличие внутреннего источника энергии (радиоактивного распада) – потенциального источника зажигания и инициирования взрыва;

- наличие внутреннего источника образования химически активных частиц (процессов радиолиза), включая образование пожаровзрывоопасных веществ и смесей;

- изменение значений показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов при наличии в них радионуклидов.

Это обстоятельство, а также необходимость использования для получения значений показателей пожаровзрывоопасности стандартных методик с применением образцов малого масштаба - вызывают потребность в оценке степени их изменения при переходе к условиям осуществления технологических процессов на объекте ЯТЦ.

Таким образом, практическое использование значений показателей пожаровзрывоопасности, полученных по стандартным методикам, связано с необходимостью решения ряда проблем, основными из которых являются:

- идентификация границ режимов горения и взрыва радиационно-технологических сред ОЯТЦ по значениям показателей, полученным по стандартным методикам для модельных смесей;

- обоснование количества взаимосвязанных параметров пожаровзрывоопасности, необходимого и достаточного для установления пределов безопасной эксплуатации для пожаровзрывоопасных технологических процессов ОЯТЦ.

Методической основой для решения данных проблем являются положения и выводы теории горения и взрыва, позволяющие выявить типы зависимостей, существующих между установленными показателями пожаровзрывоопасности.

К перечню основных показателей, которые следует учиты-

вать при нахождении границ безопасных условий осуществления пожаровзрывоопасных технологических процессов объекта ЯТЦ относятся: температура самовоспламенения технологической среды, давление в аппарате, концентрационные пределы распространения пламени (соотношение компонентов в технологической среде), масштаб технологического процесса (масса загрузки, геометрия аппарата), размер частиц дисперсных компонентов в технологической среде, доза облучения технологической среды.

Базовой зависимостью для выявления взаимосвязи показателей пожаровзрывоопасности является диаграмма трех пределов воспламенения для газовых систем, представляемая в координатах давление – температура. Вид этой зависимости в общем виде показан на рис. 28 применительно к самовоспламенению реакционной смеси. Первому, второму и третьему пределам самовоспламенения на рис. 28 соответствуют участки линии: a - b, b – c, c – d. Справа от этой линии находится область самовоспламенения реакционной смеси.

В [29] показано, что рассмотренный вид зависимости можно отнести к различным режимам протекания реакции: воспламенения (зажигания), самовоспламенения, взрыва и зависимости, соответствующие этим режимам, представляют собой, в первом приближении, серию параллельных линий. Вместе с тем, в [29] отмечено, что вид этих зависимостей лишь приближенно повторяет друг друга.

Поскольку тепловому взрыву соответствует переход границы третьего предела, на рис. 28 показаны также линии, представляющие собой границы взрываемости и далее (если это возможно по энергетическим характеристикам) – границы перехода взрывчатого превращения в режим детонации.

Таким образом, в общем случае при увеличении температуры при данном давлении, или давления при данной температуре, или при одновременном увеличении давления и температуры из состояния реакционной смеси, обозначенного точкой 1,

может произойти последовательное самовоспламенение этой системы, возникновение теплового взрыва с последующей детонацией.

Нахождение области детонации внутри области взрываемости, а последней внутри области самовоспламенения показано также на рис.29. По оси ординат на рис. приведен состав системы, состоящей из окислителя (О) и восстановителя (В) с указанием верхнего и нижнего концентрационных пределов самовоспламенения и границ взрываемости и детонации, а по оси абсцисс – содержание флегматизатора (инертного вещества) с указанием его минимальной флегматизирующей концентрации.

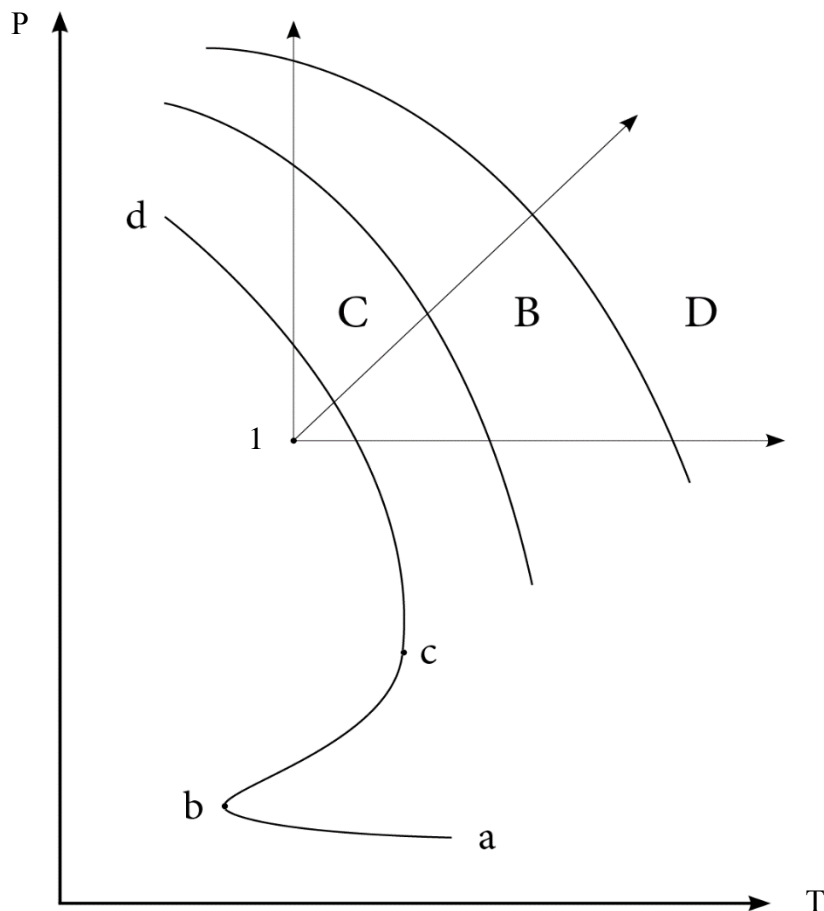


Рис.28. P-T диаграмма с изображением взаимного расположения областей самовоспламенения, взрываемости и детонации

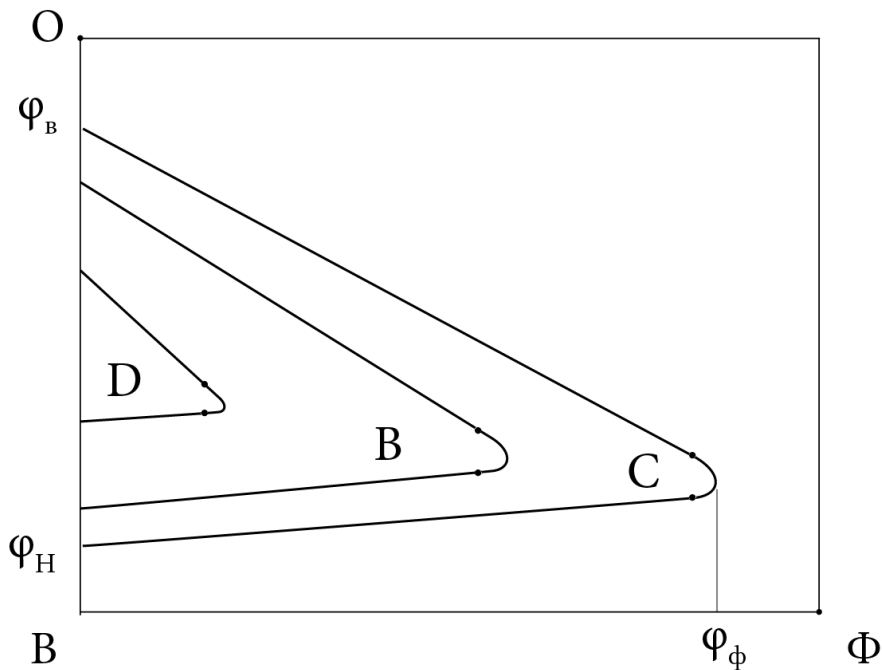


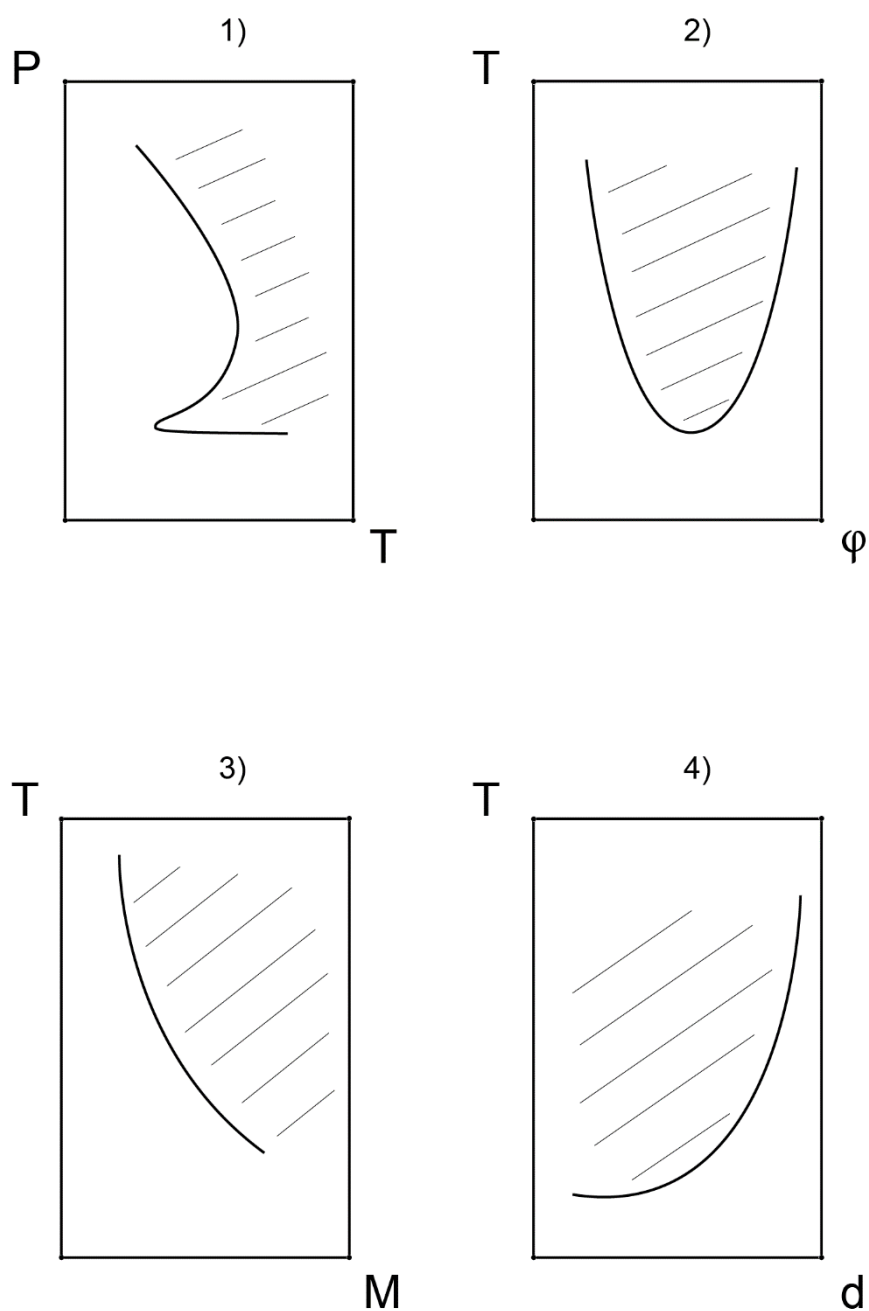
Рис.29. Взаимное расположение областей самовоспламенения, взрываемости и детонации на диаграмме концентрационных пределов окислителя (O), восстановителя (B) и флегматизатора (Ф)

Установленные типы зависимостей между приведенными выше показателями пожаровзрывоопасности показаны на рис. 30. Приведенные на рис. 30 области самовоспламенения реакционной системы заштрихованы.

Первый тип зависимости относится к трем пределам самовоспламенения, взрываемости и детонации.

Второй тип зависимости отражает характер изменения концентрационных пределов при изменении температуры и давления. Минимум на таких зависимостях соответствует оптимальному для протекания реакции составу реагентов (близкому к стехиометрическому количеству). При избыточном содержании окислителя или восстановителя температура самовоспламенения реакционной системы увеличивается.





*Рис.30. Типы зависимостей границ самовоспламенения при изменении значений двух показателей пожаровзрывоопасности*

Третий тип зависимости показан на примере снижения температуры самовоспламенения реакционной системы с увеличением масштаба осуществляемого процесса. Такой тип зависимости относится также к снижению значений температуры самовоспламенения при увеличении дозы облучения реакционной системы.

Четвертый тип зависимости показан на примере увеличения температуры самовоспламенения дисперсного материала с увеличением размера его частиц [70].

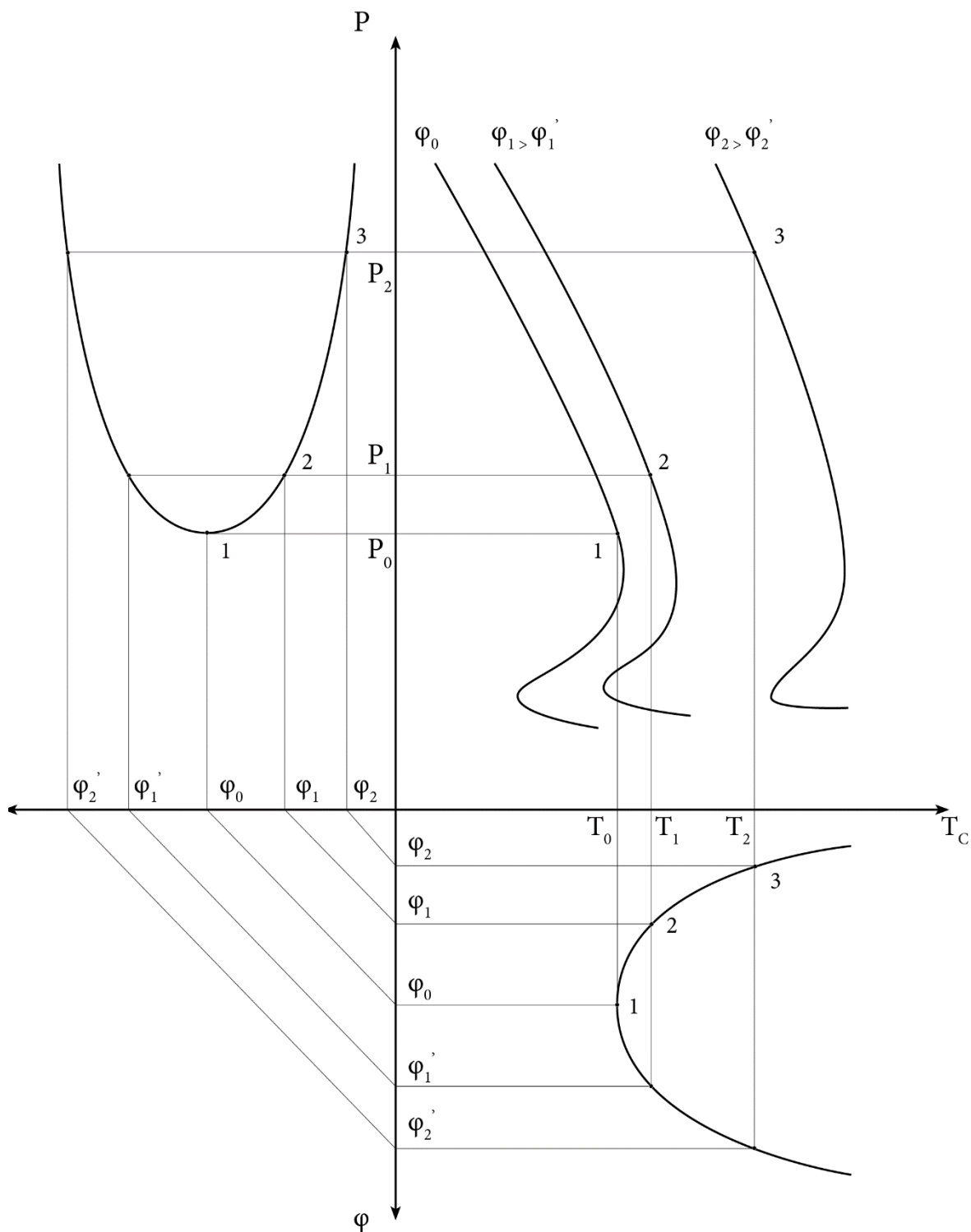
Поскольку границы областей самовоспламенения, взрываемости, детонации зависят одновременно от значений всех перечисленных показателей пожаровзрывоопасности, приведенные на рис. 30 типы зависимостей между парами параметров представлены применительно к фиксированным значениям всех остальных параметров.

Пример взаимосвязи трех параметров пожаровзрывоопасности (температуры самовоспламенения, давления, соотношения реагентов) при фиксированных значениях остальных показан на рис. 31.

На правом графике рис. 31 приведены кривые, относящиеся к трем пределам самовоспламенения, для различных соотношений реагентов, причем левая кривая соответствует их оптимальному соотношению.

На левом графике рис. 31 показано как точки на кривых трех пределов соотносятся с границей области самовоспламенения, представленной в координатах давление – концентрация реагентов.

На нижнем графике рис. 31 представлена аналогичная зависимость в координатах температура самовоспламенения – концентрация реагентов.



*Рис.31. Взаимосвязь между границами самовоспламенения при изменении значений трех показателей пожаровзрывоопасности*

Согласно рис. 31 точка 1 соответствует минимальному значению температуры самовоспламенения  $T_0$  для оптимального соотношения реагентов (вырождению концентрационных пределов в точку). При этом минимальному значению температуры самовоспламенения и оптимальному соотношению реагентов будет соответствовать давление  $P_0$ .). Снижение давления ниже этого значения (но выше границы второго предела) сделает самовоспламенение реакционной смеси невозможным.

С увеличением давления (до  $P_1$  и  $P_2$ ) и температуры (до  $T_1$  и  $T_2$ ) происходит соответствующее увеличение диапазона между верхним и нижним концентрационными пределами (точки 2 и 3 на рис.30) и расширение области самовоспламенения реакционной смеси.

Пример взаимосвязи четырех параметров пожаровзрывоопасности (температуры самовоспламенения, давления, соотношения реагентов, масштаба процесса) при фиксированных значениях остальных показан на рис. 32.

В [29] отмечено, что с увеличением радиуса сосуда кривая трех пределов сдвигается в сторону меньших значений температур, а вершина полуострова самовозгорания опускается вниз в область меньших значений температуры и давления.

Такой характер зависимостей температур самовоспламенения реакционной смеси для двух значений соотношения реагентов и двух масштабов процесса (для аппаратов разных радиусов и, соответственно, для разной загрузки реагентов) показан на правом графике рис. 32.

Как следует из построений на рис. 32, увеличение масштаба процесса привело к снижению минимальной температуры самовоспламенения (с точки 3 до точки 1), уменьшению

значения давления, при котором становится возможным самовоспламенение, и уменьшению значений температуры и давления, при которых достигается одинаковое для разных масштабов значение концентрационных пределов (точки 4 и 2 на рис. 32).

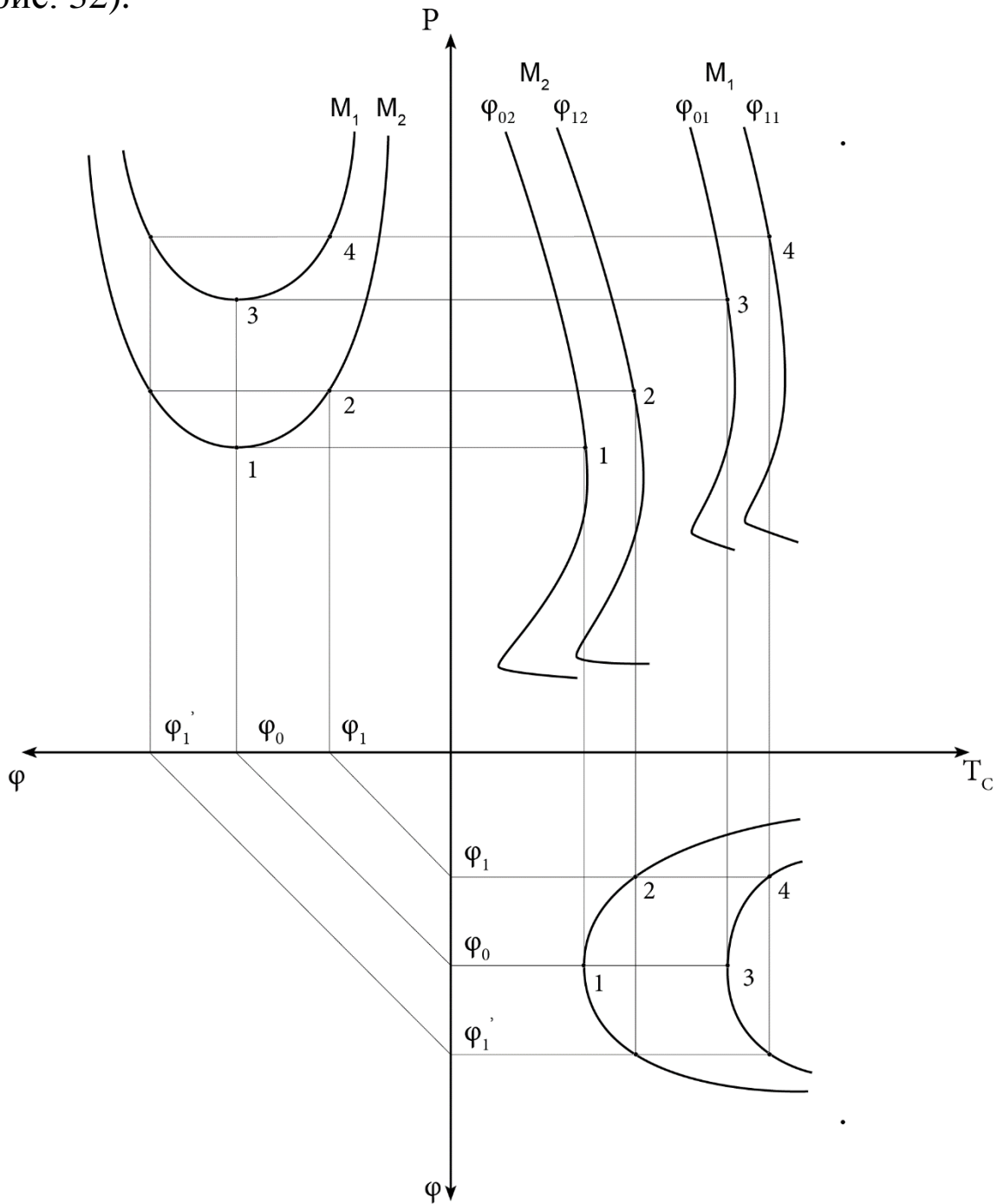


Рис. 32. Взаимосвязь между границами самовоспламенения при изменении значений четырех показателей пожаровзрывоопасности

### 2.3.5. Категории взрывоопасности

Степень взрывопожароопасности объекта защиты, включая объекты ядерного топливного цикла, детализируется посредством установления категорий зданий, сооружений, помещений, технологических блоков, наружных установок и классов взрывоопасной зоны и зоны разрушения в нормативных документах по пожарной и промышленной безопасности. На рис.33 представлена схема, позволяющая в целом рассмотреть взаимосвязь градаций взрывоопасности на объектах защиты.

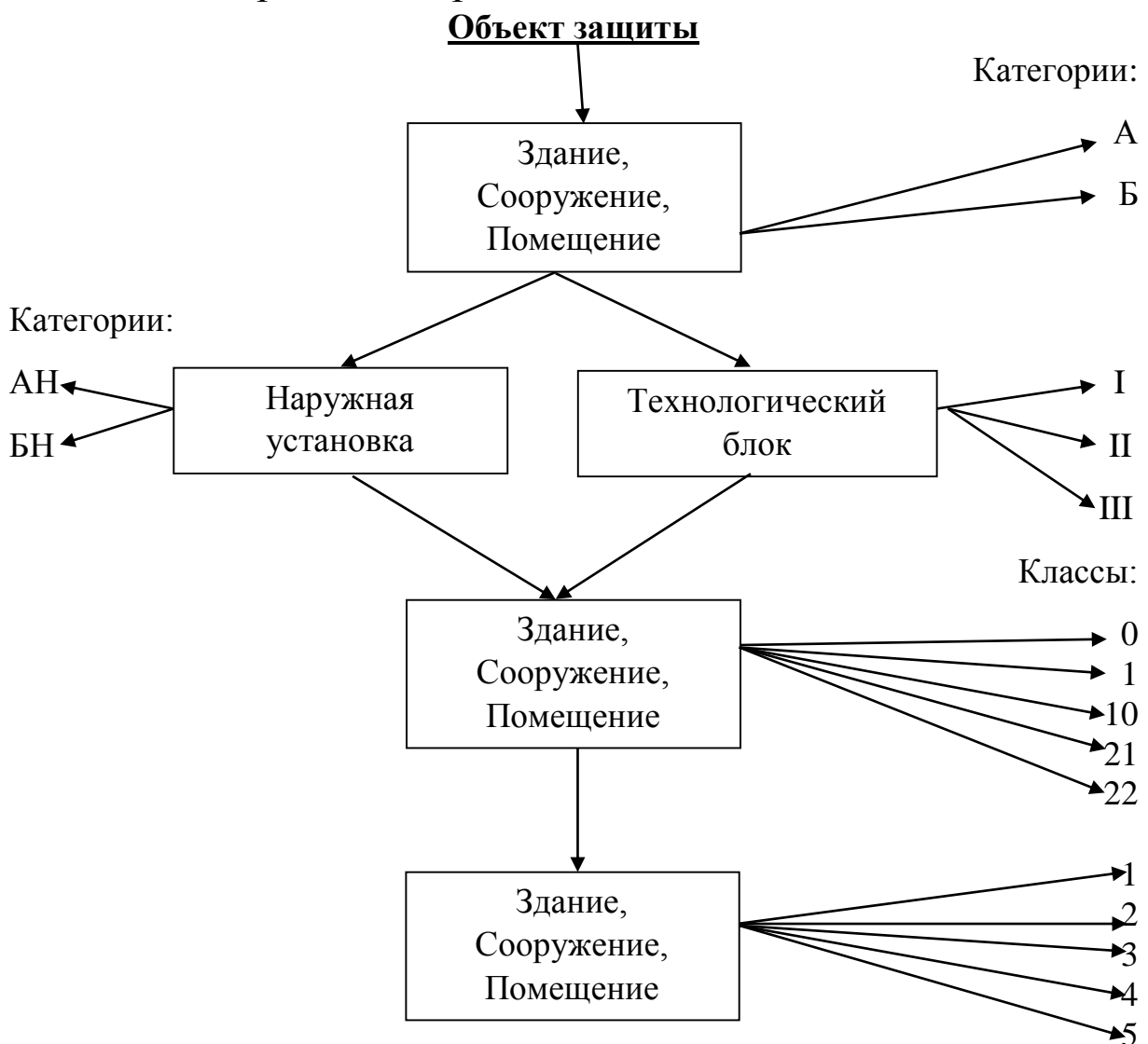


Рис.33. Схема взаимосвязи категорий и классов взрывоопасности на объекте защиты

Согласно классификации зданий, сооружений и помещений по взрывопожароопасности [1], по взрывопожарной опасности помещения производственного и складского назначения независимо от их функционального назначения подразделяются на следующие категории:

- к категории А (повышенной взрывопожароопасности) относятся помещения, в которых находятся (обращаются) горючие газы, легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки не более 28 °С в таком количестве, что могут образовывать взрывоопасные парогазовые смеси, при воспламенении которых развивается расчетное избыточное давление взрыва в помещении, превышающее 5 кПа, и (или) вещества и материалы, способные взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом, в таком количестве, что расчетное избыточное давление взрыва в помещении превышает 5 кПа.

- к категории Б (взрывопожароопасности) относятся помещения, в которых находятся (обращаются) горючие газы, легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки более 28 °С в таком количестве, что могут образовывать взрывоопасные пылевоздушные или паровоздушные смеси, при воспламенении которых развивается расчетное избыточное давление взрыва в помещении, превышающее 5 кПа.

- здание относится к категории А, если в нем суммированная площадь помещений категории А превышает 5 % площади всех помещений или 200 м<sup>2</sup>.

- здание не относится к категории А, если суммированная площадь помещений категории А в здании не превышает 25 процентов суммированной площади всех размещенных в нем помещений (но не более 1000 м<sup>2</sup>) и эти помещения оснащаются установками автоматического пожаротушения.

- здание относится к категории Б, если одновременно выполнены следующие условия: здание не относится к категории



А и суммированная площадь помещений категорий А и Б превышает 5 % суммированной площади всех помещений или 200 м<sup>2</sup>.

При эксплуатации на объекте защиты (объекте ЯТЦ), в том числе внутри здания, сооружения, помещения, могут образовываться взрывоопасные зоны.

«Пожароопасная (взрывоопасная) зона - часть замкнутого или открытого пространства, в пределах которого постоянно или периодически обращаются горючие вещества и в котором они могут находиться при нормальном режиме технологического процесса или его нарушении» [1].

Согласно классификации взрывоопасных зон, приведенной в [1]:

1) 0-й класс – зоны, в которых взрывоопасная смесь газов или паров жидкостей с воздухом присутствует постоянно или хотя бы в течение одного часа.

2) 1-й класс – зоны, в которых при нормальном режиме работы оборудования выделяемые горючие газы или пары легко воспламеняющихся жидкостей, образуют с воздухом взрывоопасные смеси.

3) 2-й класс – зоны, в которых при нормальном режиме работы оборудования не образуются взрывоопасные смеси газов или паров жидкостей с воздухом, но возможно образование такой взрывоопасной смеси газов или паров жидкостей с воздухом только в результате аварии или повреждения технологического оборудования.

4) 20-й класс – зоны, в которых взрывоопасные смеси горючей пыли с воздухом имеют нижний концентрационный предел воспламенения менее 65 г/м<sup>3</sup> и присутствуют постоянно.

5) 21-й класс – зоны, расположенные в помещениях, в которых при нормальном режиме работы оборудования выделяются переходящие во взвешенное состояние горючие пыли

или волокна, способные образовывать с воздухом взрывоопасные смеси при концентрации  $65 \text{ г/м}^3$  и менее.

б) 22-й класс – зоны, расположенные в помещениях, в которых при нормальном режиме работы оборудования не образуются взрывоопасные смеси горючих пылей или волокон с воздухом при концентрации  $65 \text{ г/м}^3$  и менее, но возможно образование такой взрывоопасной смеси горючих пылей или волокон с воздухом только в результате аварии или повреждения технологического оборудования.

Методы определения классификационных показателей взрывоопасности зоны устанавливаются нормативными документами по пожарной безопасности [1].

На объекте защиты (объекте ЯТЦ) могут быть выделены взрывоопасные технологические блоки.

«Технологический блок – аппарат или группа (с минимальным числом) аппаратов, которые в заданное время могут быть отключены (изолированы) от технологической системы (выведены из технологической схемы) без опасных изменений режима, приводящих к развитию аварии в смежной аппаратуре или системе» [2].

По расчетным значениям относительных энергетических потенциалов  $Q_B$  и приведенной массе парогазовой среды  $m$  устанавливаются категории взрывоопасности технологических блоков [2]:

- I категория взрывоопасности:  $Q_B > 37$ ,  $m > 5000 \text{ кг}$ ;
- II категория взрывоопасности:  $Q_B 27- 37$ ,  $m 2000- 5000 \text{ кг}$ ;
- III категория взрывоопасности:  $Q_B < 37$ ,  $m < 2000 \text{ кг}$ ;

Категорию взрывоопасности блоков, определяемую расчетом, следует принимать на одну выше, если образующиеся в технологическом блоке опасные вещества относятся к токсичным, высокотоксичным веществам в соответствии с требованиями [48].

«Категорирование технологических блоков по уровням взрывоопасности – градация технологических блоков по значениям относительных энергетических потенциалов и приведенным массам горючей парогазовой среды, которые могут выбрасываться в атмосферу при типичных авариях на технологических блоках и участвовать во взрыве парогазовых облаков, в замкнутых объемах технологических систем и производственных помещениях» [2].

Согласно [1], по пожарной опасности наружные установки подразделяются на следующие категории, относящиеся к взрывопожароопасности:

- повышенная взрывопожароопасность (АН);
- взрывопожароопасность (БН).

В [1] приведена классификация зон разрушения (последствий взрыва):

- класс зоны разрушения 1 – полное разрушение зданий с массивными стенами ( $> 100$  кПа);

- класс зоны разрушения 2 – разрушение стен кирпичных зданий толщиной в 1,5 кирпича; перемещение цилиндрических резервуаров; разрушение трубопроводных эстакад (70 кПа);

- класс зоны разрушения 3 – разрушение перекрытий промышленных зданий; разрушение промышленных стальных несущих конструкций; деформации трубопроводных эстакад (28 кПа);

- класс зоны разрушения 4 – разрушение перегородок и кровли зданий; повреждение стальных конструкций каркасов, ферм (14 кПа);

- класс зоны разрушения 5 – граница зоны повреждения зданий; частичное повреждение остекления ( $\leq 2$  кПа).

Взрывопожароопасные помещения, наружные установки, взрывоопасные зоны и технологические блоки могут входить в состав объекта ЯТЦ в качестве его систем и элементов.

Взрывопожароопасность объекта ЯТЦ включает взрывопожароопасность систем нормальной эксплуатации, а взрывопожароопасность систем нормальной эксплуатации – взрывопожароопасность их элементов.

Объект ЯТЦ и систему нормальной эксплуатации можно считать взрывопожароопасными при наличии в них хотя бы одного взрывопожароопасного элемента.

К опасным и вредным (поражающим) факторам взрыва относят:

- барическое (ударно-волновое) воздействие;
- термическое воздействие;
- химическое воздействие;
- радиационное воздействие.

О степени взрывоопасности барического (ударно-волнового) воздействия можно получить представление, исходя из перечня значений избыточных давлений, возникающих при взрывах.

В [2] приведена следующая классификация зон разрушения:

1. Полное разрушение зданий с массивными стенами -  $> 100$  кПа;
2. Разрушение стен кирпичных зданий толщиной в 1,5 кирпича; перемещение цилиндрических резервуаров; разрушение трубопроводных эстакад – 70 кПа;
3. Разрушение перекрытий промышленных зданий; разрушение промышленных стальных несущих конструкций; деформации трубопроводных эстакад – 28 кПа;
4. Разрушение перегородок и кровли зданий; повреждение стальных каркасов, ферм – 14 кПа;
5. Граница зоны повреждения зданий; частичное повреждение остекления -  $< 2$  кПа.

В [8] приведены следующие сведения о воздействии избыточного давления взрыва:

1. Сильные повреждения всех зданий – 100 кПа.
2. Средние повреждения зданий с массивными стенами, а также резервуаров, заполненных жидким топливом – 70 кПа.
3. Сильные повреждения промышленных зданий со стальным и железобетонным каркасом, разрушение кирпичных стен в полтора кирпича – 53 кПа.
4. Средние повреждения административных зданий и зданий с железобетонным каркасом, сильные повреждения кирпичных домов – 38 кПа.
5. Средние повреждения промышленных зданий и кирпичных домов, разрушение домов с деревянным каркасом, повреждение линий связи, электропередач – 28 кПа.
6. Разрушение шлакоблочных стен – 22 кПа.
7. Средние повреждения промышленных зданий, сильные повреждения домов с деревянным каркасом – 17 кПа.
8. Легкие повреждения заводских труб – 14 кПа.
9. Разрушение рам, дверей, перегородок, среднее повреждение домов с деревянным каркасом – 12 кПа.
10. Полное разрушение остекления – 0,035-0,007 кПа.
11. Частичное разрушение остекления – 0,015-0,020 кПа.

## **2.4. Аварийные взрывы на ОЯТЦ**

### **2.4.1. Понятие аварийного взрыва на ОЯТЦ**

Наибольшую опасность, связанную с деятельностью объекта ЯТЦ, представляют аварийные взрывы, то есть взрывы, последствия которых квалифицируются как происхождение аварии на объекте ЯТЦ. Поскольку в нормативных документах по обеспечению безопасности объектов ЯТЦ отсутствует опреде-

ление аварийного взрыва на объекте ЯТЦ, для его идентификации в начале следует рассмотреть аналогичные понятия, употребляемые в промышленной безопасности.

1. Понятие аварийного взрыва в системе промышленной безопасности.

В разделе 1.1.2. «Классификация разновидностей взрывов» приведено обобщенное определение аварийного взрыва как взрыва, произошедшего в результате нарушения технологии производства, ошибок обслуживающего персонала, либо ошибок, допущенных при проектировании.

В данном определении отмечены основные причины возникновения аварийного взрыва. Исходя из этих причин, можно заключить, что аварийный взрыв – это:

- неконтролируемый взрыв, возникающий при нарушении технологии производства; при соблюдении технологии производства возникновение взрыва исключается; потенциальная возможность возникновения взрыва при нарушении технологии производства при этом предусмотрена;

- случайный взрыв из-за ошибок персонала, в том числе и при осуществлении контролируемых взрывов; в отсутствие ошибок персонала и при соблюдении технологии производства взрыв или не произойдет, или будет контролируемым;

- непредусмотренный взрыв из-за ошибок, допущенных при проектировании, в том числе и в случае осуществления контролируемых взрывов; в отсутствие ошибок при проектировании и ошибок персонала, при соблюдении технологии производства взрыв или не произойдет, или будет контролируемым.

Таким образом, согласно данному определению, любой взрыв (с учетом классификации типов взрывов, приведенной в

разделе 1.1.2), произошедший по указанным причинам, является аварийным, то есть приводит к аварии или означает саму аварию.

Поэтому закономерно, что термин «взрыв» входит в определение аварии, сформулированное применительно к взрывоопасным производствам.

## 2. Взаимосвязь понятий аварии и аварийного взрыва в системе промышленной безопасности.

В [2] рекомендуется использовать следующее определение термина «авария»: «разрушение сооружений и (или) технических устройств, применяемых на опасном производственном объекте, неконтролируемый взрыв и (или) выброс опасных веществ».

Согласно этому определению, разрушение, взрыв, выброс представляют собой различные виды аварии. В данном определении, поскольку оно относится исключительно к взрывоопасности, отсутствует термин «пожар», который может сопровождать взрыв, хотя в [1] используется понятие «аварийный выход».

В рассматриваемом определении приведен существенный признак аварийного взрыва – это неконтролируемый взрыв на производственном объекте.

С учетом того, что разрушения и выброс опасных веществ способны происходить по ряду причин, в том числе в результате взрывов, из приведенного определения аварии можно выделить следующие последствия аварийного взрыва: это неконтролируемый взрыв, сопровождаемый разрушением сооружений, технических устройств и (или) выбросом опасных веществ.



Таким образом, на основании анализа рассмотренных определений аварийного взрыва и аварии можно сформулировать следующую обобщенную характеристику аварийного взрыва: это неконтролируемый взрыв на производственном объекте, произошедший в результате нарушения технологического процесса и (или) ошибок персонала и (или) ошибок в проектировании производственного объекта, который сопровождается разрушением оборудования и (или) сооружений производственного объекта и (или) выбросом опасных веществ.

Однако такая характеристика не содержит основной признак аварии на объекте ЯТЦ и, следовательно, аварийного взрыва, а именно радиационного воздействия на персонал, население и окружающую среду.

Таким образом, для того, чтобы идентифицировать аварийный взрыв на объекте ЯТЦ, требуется соответствующая корректировка данной характеристики с учетом существующего понятия аварии на объекте ЯТЦ.

### 3. Специфика понятия аварии на объекте ЯТЦ.

Определение аварии на объекте ЯТЦ приведено в [37]: «авария на объекте ЯТЦ – нарушение эксплуатации объекта ЯТЦ, при котором произошел выход ядерных материалов, радиоактивных веществ и (или) ионизирующего излучения за предусмотренные проектом объекта ЯТЦ для нормальной эксплуатации границы в количествах, превышающих пределы безопасной эксплуатации. Авария характеризуется исходным событием, путями протекания и последствиями».

Если исходить из комментария [73], «такое определение аварии... принято потому, что здесь радиоактивные вещества и ионизирующие излучения... являются специфической особенностью ... и представляют собой основной вид опасности для

персонала, населения и окружающей среды и требуют специальных мер защиты в силу характера распространения и возможных масштабов этой опасности. Другие виды опасности, обычные для большинства производственных предприятий...тоже существуют. Однако, они рассматриваются не как самостоятельная опасность, а лишь в качестве исходных событий радиационных аварий при разработке мер по защите от основного вида опасности, либо защита от них регламентируется другими правилами... где такие события не могут иметь радиационных последствий».

Следует подчеркнуть, что установление приоритета ядерной безопасности применительно к ядерным установкам является одним из основных пунктов соблюдения принятой Российской Федерацией международной «Конвенции о ядерной безопасности» [74].

Приведенное определение аварии на объекте ЯТЦ включает следующие составляющие:

- 1) нарушение эксплуатации;
- 2) выход ионизирующего излучения (ИИ), ядерных материалов (ЯМ), радиоактивных веществ (РВ) за предусмотренные границы;
- 3) границы предусмотрены проектом объекта ЯТЦ;
- 4) границы предусмотрены для нормальной эксплуатации;
- 5) количественный выход ИИ (ЯМ, РВ) превышает пределы безопасной эксплуатации;
- 6) пределы безопасной эксплуатации установлены.

Первая составляющая определения аварии на объекте ЯТЦ включает в себя понятие эксплуатации объекта ЯТЦ. В [37] дано следующее определение: «эксплуатация объекта

ЯТЦ - деятельность, направленная на достижение безопасным образом целей, для которых предназначен объект ЯТЦ».

Такое определение допускает широкое толкование деятельности для обеспечения целей предназначения объекта ЯТЦ как совокупности всех видов деятельности, относящихся к жизненному циклу объекта: от проектирования до вывода из эксплуатации. И все эти виды деятельности должны обеспечивать цели предназначения объекта ЯТЦ безопасным образом.

В этом случае к нарушениям эксплуатации могут относиться и нарушения, допущенные при проектировании, и нарушения безопасной эксплуатации, допущенные при обращении с технологической средой на всех этапах производственной деятельности объекта ЯТЦ.

Термин «выход» (вторая составляющая) является обобщающим и применим как для вещества (материала), причем в любом агрегатном состоянии, так и для излучения. При этом допускаются случаи, когда выход ИИ из объекта ЯТЦ может происходить без выхода ЯМ и РВ.

Разновидностями термина «выход» являются термины «выброс», «сброс», а также «утечка».

Согласно определению, приведенному в [5], выброс – «поступление вещества (смеси веществ) в газообразном и (или) аэрозольном состоянии в окружающую среду (атмосферу) из источника выбросов».

Термин «сброс» используется в [37] применительно к поступлению вещества в жидком состоянии: «не допускать неконтролируемые сбросы радиоактивных веществ в водные объекты, водоносные горизонты, ямы, колодцы, скважины, на поверхность земли, а также в системы хозяйственно-фекальной и производственно-ливневой канализации».

В [37] приведено следующее значение термина «утечка»: «количественной характеристикой не герметичности является величина утечки (проектная, фактическая) – количество среды, вышедшей из контролируемого объема при определенных параметрах в единицу времени».

Что касается границ выхода ИИ, то они могут быть поняты в двух значениях: как пространственные координаты вокруг объекта ЯТЦ (границы площадки) и как значения эксплуатационных параметров. В контексте всего определения к пространственным координатам относится термин «выход», то есть выход ИИ с объекта ЯТЦ, а термин «границы» имеет значение границ нормальной эксплуатации, то есть, согласно определению нормальной эксплуатации [37] – значение эксплуатационных пределов. Это соотносится и с определением эксплуатационных пределов [37] как граничных значений параметров и характеристик состояния систем (элементов) и объекта ЯТЦ, заданных в проекте для нормальной эксплуатации. Об этом свидетельствуют и составляющие 3 и 4 определения аварии.

Пятая составляющая определения представляет собой критерий, по которому можно определить: произошла авария или нет. При этом предельное количество ИИ определяется установленными значениями характеристик ИИ, которые в соответствии с [37], должны быть приведены в проекте объекта ЯТЦ.

Также следует учитывать, что, согласно комментариям [73], нарушение пределов безопасной эксплуатации приводит к предаварийным ситуациям и аварии, причем нарушение предела безопасной эксплуатации по контролируемому параметру

приводит к предаварийной ситуации, а недопустимое для нормальной эксплуатации повреждение барьера с выходом активности – к аварии.

Таким образом, авария на ОЯТЦ определяется количественным выходом из ОЯТЦ ЯМ, РВ, ИИ сверх установленных значений.

#### 4. Применение термина «взрыв» в системе ядерной и радиационной безопасности.

Возможные вариации использования термина «взрыв» на ОЯТЦ можно выявить, например, при рассмотрении отчета ОЭСР по безопасности ядерного топливного цикла [42].

В этом документе термин «взрыв» применяется в следующих значениях:

- внутренняя и внешняя опасность;
- фактор внутренней опасности;
- внутренний фактор опасности;
- фактор опасности взаимосвязанный с типом аварии;
- внутреннее событие;
- внутреннее событие физико-химического характера;
- аварийное происшествие;
- категория инцидента;
- физико-химический процесс.

Кроме того, в [42] термин «взрыв» употребляется в приведенных системах классификации ядерных происшествий и аварий, основанных на делении аварий по категориям и уровням, а авария на ОЯТЦ трактуется как событие, не относящееся к промышленной аварии или другим событиям, находящимся «вне шкалы» приведенных систем классификации.

Приведенные выше значения термина «взрыв» можно сгруппировать в два понятия: опасность (его обстоятельство,

фактор) и аварийное событие (происшествие, инцидент, процесс), которые представляют собой разные аспекты характеристики аварии.

Оба понятия являются взаимосвязанными: опасность определяется возможностью возникновения взрыва, а аварийное событие обусловлено реализацией этой опасности.

Вместе с тем, в формулировке критерия пятого уровня аварии по Международной шкале ядерных событий (INES) взрыв с выходом ИИ рассматривается как один из видов аварии: «Серьезное повреждение ядерного предприятия. Оно может включать серьезное повреждение активной зоны энергетического реактора, серьезную ядерную аварию или серьезный пожар, или взрыв с выходом большого количества радиоактивности в пределах установки» [42].

В [42] сообщается, что шкала была разработана для атомных станций, но ее применение также рекомендовано для классификации событий на установках ЯТЦ.

#### 5. Виды аварий на ОЯТЦ.

В соответствии с изложенным можно выделить следующую иерархию понятий:

авария – общее понятие для обозначения ряда конкретных аварий;

взрыв, пожар, выход ИИ – события конкретных аварий;  
разрушение, выброс, сброс, утечка, разгерметизация и др. – отличительные признаки конкретных аварий.

Конкретные виды аварий могут реализоваться в пределах протекания одной аварии. Из этого следует, что одна авария может характеризоваться спектром признаков, относящихся к разным конкретным авариям.

В то же время, можно заключить, что в своем единстве аварийные события и их различные проявления (признаки):

разрушение, взрыв, выброс опасных веществ, выход излучения, пожар – представляют собой различные виды опасности. Они могут реализоваться самостоятельно или в различных сочетаниях в процессе протекания одной аварии. Так, пожар способен вызвать взрыв, взрыв привести к разрушению технического устройства, в результате может произойти выброс опасного вещества и выход ионизирующего излучения и т.п.

Таким образом, суммарное событие (авария) может включать события, представляющие собой реализацию различных видов опасности. Однако для конкретных типов объектов один из видов опасности можно выделить в качестве определяющего. По отношению к нему другие виды представляют меньшую опасность и их можно отнести к разряду дополнительных. Такому виду опасности соответствуют специфичные аварии и специализированная система регулирования безопасности. При этом другие системы регулирования безопасности должны выполнять роль дополнительных по отношению к ней.

Для объектов ЯТЦ к основному виду опасности относится недопустимый выход ЯМ, РВ, ИИ, приводящий к радиационному воздействию на работников (персонал) этих объектов, население и окружающую среду. Именно этот вид опасности определяет факт возникновения аварии на объекте ЯТЦ. Именно поэтому к аварии на объекте ЯТЦ не причисляют промышленные аварии, как это отмечено выше.

Отсюда следует, что в общем случае взрыв на объекте ЯТЦ не идентичен аварии на объекте ЯТЦ. Он может не сопровождаться соответствующим выходом ЯМ, РВ, ИИ (например, в случае взрыва баллона с инертным газом).



Таким образом, возникает потребность в установлении рамок использования термина «взрыв» применительно к объектам ЯТЦ.

Для более детального выявления сходства и различия в применении терминов «авария» и «взрыв» можно использовать следующую взаимосвязь понятий, относящихся к аварии на объекте ЯТЦ:

- характер опасности – радиационное воздействие;
- разновидности событий – ядерная авария, радиационная авария;
- показатели аварии – выход ЯМ, РВ, ИИ (выброс, сброс, утечка ЯМ, РВ);
- значения показателей – дозы облучения, нормативы выбросов и сбросов, содержание РВ в окружающей среде;
- критерий реализации – превышение значений параметров пределов безопасной эксплуатации.

#### 6. Виды взрывов на ОЯТЦ.

С учетом того, что в результате взрыва на объекте ЯТЦ количество вышедших ЯМ, РВ, ИИ может как превышать, так и не достигать значения установленного для аварии предела – такой взрыв (принимая во внимание существующие системы взрывозащиты) можно квалифицировать как нарушение безопасной эксплуатации или в предельном случае как факт аварии на объекте ЯТЦ. В последнем случае аварийный взрыв на объекте ЯТЦ является одним из возможных видов аварии, наряду с выбросом или сбросом РВ. Кроме того, следует учитывать то, что взрыв одной технологической системы, не относящийся к аварии, может представлять собой исходное событие для эскалации аварии для другой технологической системы объекте ЯТЦ.

Таким образом, можно выделить следующие виды взрыва, учитываемые при обеспечении безопасности объекта ЯТЦ: 1) вид аварии; 2) нарушение безопасной эксплуатации, не приводящее к аварии; 3) внешнее событие (по отношению к данному объекту), выполняющее роль исходного события аварии на объекте ЯТЦ.

В любом случае для потенциально взрывоопасных технологических процессов в проекте объекта ЯТЦ должны быть приведены пределы безопасной эксплуатации.

Вне зависимости от вида взрыва на объекте ЯТЦ, он характеризуется исходным событием, путями протекания и последствиями.

Потенциальная возможность возникновения взрыва должна быть предусмотрена в проекте объекта ЯТЦ для всех режимов его эксплуатации: ввода в эксплуатацию, в том числе после технического перевооружения, реконструкции, модернизации, капитального ремонта; опытной эксплуатации; промышленной эксплуатации; вывода из эксплуатации; при хранении реагентов, используемых на объекте ЯТЦ.

Следует также обратить внимание на то, что при взрыве может происходить выброс вещества не только в газообразном и аэрозольном, но и в конденсированном состоянии, что не совсем согласуется с употребляемым значением данного термина в нормативных документах по ядерной и радиационной безопасности. Поэтому применительно к взрыву целесообразно применять обобщенный термин «выход» вещества.

#### 7. Характеристика аварийного взрыва на объекте ЯТЦ.

Исходя из изложенного, аварийный взрыв на объекте ЯТЦ имеет место только в том случае, если он сопровождается выходом ЯМ, РВ, ИИ в количестве, превышающем установленные пределы безопасной эксплуатации. Если эти пределы не превышены, то взрыв на объекте ЯТЦ не является аварией

(хотя и может относиться к промышленной аварии). Отсюда вытекает специфика понятия аварийного взрыва на объекте ЯТЦ:

- это вид аварии, характеризуемый выходом ЯМ, РВ в любом их агрегатном состоянии;
- он характеризуется уровнем и категорией аварии на объекте ЯТЦ;
- он относится к проектной или запроектной аварии на объекте ЯТЦ;
- он характеризуется дополнительными по отношению к аварии показателями (факторами) опасности, к которым относятся: разрушение, инициирование пожара;
- он характеризуется специфичными для аварии на объекте ЯТЦ эффектами: звуковыми, тепловыми, детонацией.

На основании анализа рассмотренных определений аварийного взрыва и аварии на объекте ЯТЦ можно сформулировать следующую обобщенную характеристику аварийного взрыва на объекте ЯТЦ: это неконтролируемый взрыв на , произошедший в результате нарушения технологического процесса и (или) ошибок персонала и (или) ошибок в проектировании, который сопровождается выходом ЯМ, РВ, ИИ в количестве, превышающем установленные пределы безопасной эксплуатации, и может сопровождаться разрушением оборудования и (или) сооружений производственного объекта и (или) выходом опасных веществ.

Реализация предусмотренной в проекте потенциальной возможности возникновения взрыва относится к аварии проектной. Такой взрыв можно классифицировать как взрыв проектный (предусмотренный проектом) или взрыв проектной аварии.

Реализация условий возникновения взрыва не предусмотренных в проекте может привести к нарушению безопасной эксплуатации объекта ЯТЦ, предаварийной ситуации (когда выход ядерных материалов, радиоактивных веществ и (или)

ионизирующего излучения произошел за предусмотренные проектом ЯТЦ для нормальной эксплуатации границы в количествах, не превышающих установленные пределы безопасной эксплуатации), запроектной аварии (когда выход ядерных материалов, радиоактивных веществ и (или) ионизирующего излучения произошел в количествах, превышающих установленные проектные пределы). Такие взрывы можно классифицировать как взрыв предаварийный (непредусмотренный проектом) и взрыв запроектный (непредусмотренный проектом) или взрыв, относящийся к предаварийной ситуации, и взрыв, относящийся к запроектной аварии.

Место взрыва в траектории аварии на ОЯТЦ показано на рис.34.



Рис.34. Место взрыва в траектории аварии на объекте ЯТЦ

### ***2.4.2. Понятие неуправляемой химической экзотермической реакции***

Одной из основных причин возникновения аварийных взрывов на объекте ЯТЦ является протекание неуправляемых химических экзотермических реакций.

Неуправляемость таких реакций при осуществлении технологических процессов на объекте ЯТЦ обусловлена наличием в технологических средах широкого спектра содержащихся и непрерывно образующихся в них продуктов радиоактивного распада (например, для отработавшего ядерного топлива с массовым числом радионуклидов от 70 до 160 [57]), среди которых могут содержаться примеси, способные даже в небольших количествах при определенных условиях инициировать самоускоряющиеся химические реакции с выделением газообразных продуктов, протекающие в режиме взрыва.

Неуправляемую химическую экзотермическую реакцию можно определить как совокупность химических превращений, протекающих в технологической среде объекта ЯТЦ, способных в определенных условиях приводить к возникновению горения и взрыва.

Применительно к осуществлению химико-технологических процессов можно выделить следующую специфику условий возникновения неуправляемых экзотермических реакций.

1) Исходная неуправляемость обусловлена первоначальным образованием химически активных промежуточных продуктов (радикалов), количество которых не фиксируется средствами контроля и управления процессом. При этом образование активных промежуточных продуктов связано с затратами энергии на разрыв химических связей молекул реакционной системы. Следовательно, их образование зависит от наличия радионуклидов в технологической системе и дозы облучения.

2) В течение определенного времени (индукционного периода) влияние побочного процесса на значение контролируемого

параметра близко к проявлению «технологических шумов» или ниже пределов измерения. При этом происходит накопление химически активных промежуточных продуктов.

Анализ аварии на Сибирском химическом комбинате (СХК) 1993 г. показал, что для данной аварии период индукции неуправляемой химической экзотермической реакции составлял около 3,5 ч [71]. Там же было отмечено, что для возникновения взрыва достаточно было достижения концентрации активных промежуточных продуктов значения 0,7 мол. %.

3) При достижении критического содержания в реакционной среде химически активных промежуточных продуктов процесс самоускоряется настолько сильно, что становится необратимым.

Значения параметров, при которых происходит взрыв, соответствуют условиям, при которых происходит превышение тепловыделения над теплоотводом из зоны реакции.

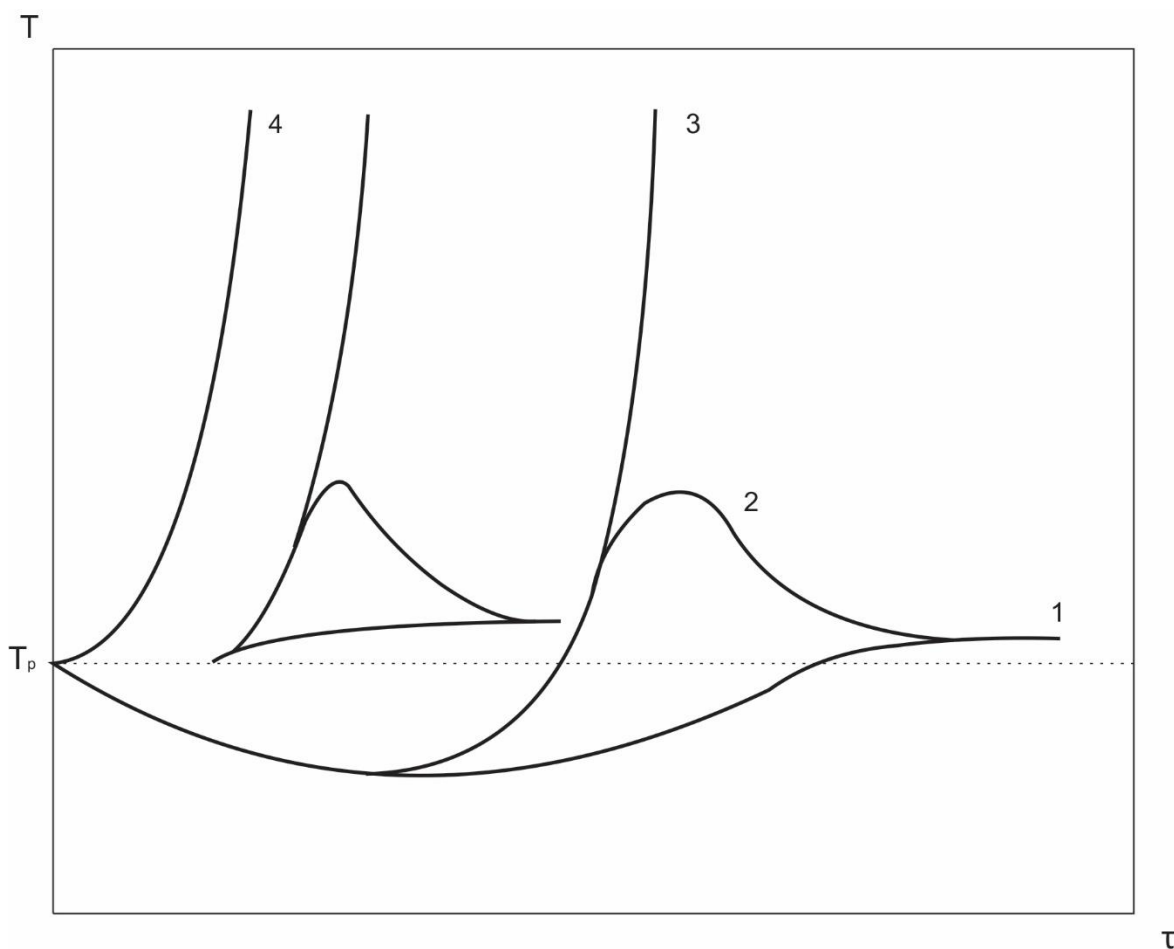
При аварии на СХК период ускорения реакции составлял 100 - 1000 с [71], а время резкого ускорения перед взрывом составило 5 - 7 с.

В [45] отмечено, что реакции автокаталитического разложения нитрата гидроксилamina протекают чрезвычайно быстро (менее 1 секунды).

4) В результате внезапного ускорения экзотермического процесса в ограниченном объеме образуются продукты с температурой выше их температуры кипения, то есть в виде сжатых газов, представляющих опасность.

Для идентификации протекания необратимой химической экзотермической реакции в ходе химико-технологического процесса необходимо выявлять признаки данного типа реакций.

В [72] приведены (на примере моделирования аварийного события на СХК) четыре возможных сценария протекания неконтролируемой реакции, характеризующиеся своим типом изменения температуры во времени (рис.35):



*Рис. 35. Типы зависимостей контролируемой температуры технологического процесса от времени его проведения в случае протекания неуправляемой химической экзотермической реакции*

1) «предотвращено-неконтролируемое» поведение системы – температура системы в течение индукционного периода несколько уменьшается, по сравнению с исходной, а затем плавно превышает исходную температуру и выходит на плато; этот вариант относится к саморегулированию системы;

2) «погашено-неконтролируемое» поведение системы – температура вначале несколько понижается, затем превышает исходное значение, проходит максимум и снижается до постоянного значения, несколько превышающего исходное значение; этот вариант допускает регулирование поведения технологической системы;



3) «задерживающееся-неконтролируемое» поведение системы – температура вначале несколько падает, затем неконтролируемо повышается до высоких значений; это вариант неуправляемого процесса с индукционным периодом;

4) «быстро неконтролируемое» поведение системы – температура сразу резко повышается от начальной температуры до неконтролируемых значений; это вариант неуправляемого процесса без индукционного периода.

В требованиях п.п. 6.7.10, 6.7.12 [37] указаны способы предотвращения протекания неуправляемых химических экзотермических реакций. Не менее важное значение имеет прогнозирование их возникновения в химико-технологических процессах объекта ЯТЦ и установление показателей, детально характеризующих пожаровзрывоопасность неуправляемых химических экзотермических реакций.

Имеющиеся разработки по предотвращению опасности, связанной с протеканием неконтролируемых реакций, изложены в [72].

К ним относятся:

- использование данных реактивных тестов (то есть результатов экспериментального исследования термической устойчивости химической системы);

- определение и оценка худшего сценария, связанного с неконтролируемой реактивностью;

оценка потенциальных последствий неконтролируемых реакций, а также создание безопасных проектов и основ эксплуатации и др.

Вместе с тем, в [72] отмечено, что:

- ни один из существующих методов определения реакционных опасностей не подходит для всех обстоятельств;

- не существует стандартной процедуры для оценки опасностей химических реакций;

- существует не столь много рекомендаций о том, как систематически выявлять и оценивать наихудший сценарий с участием неконтролируемой реакции.

По-видимому, для анализа неуправляемых химических экзотермических реакций необходимо свое особое методологическое обоснование. Одним из методологических подходов в этом отношении может служить метод установления схемы цепного процесса, предложенный в [29]:

1) «на основе имеющихся экспериментальных данных устанавливаются типы конечных продуктов, а затем на основе знания конечных и исходных продуктов выявляются возможные типы активных промежуточных частиц»;

2) «зная исходные, промежуточные и конечные продукты, составляют схемы циклов, отмечая предполагаемые типы превращений, типы реакций гибели и реакций обрыва»;

3) «провести расчет пределов самовозгорания и периода индукции и показать, что следствия, вытекающие из предполагаемой цепной схемы, не только качественно, но и количественно согласуются с имеющимся материалом»;

4) «проверка должна производиться, во-первых, путем определения пределов возгорания на диаграмме полная концентрация газовой смеси – температура. Такая проверка может считаться, однако, только предварительной»;

5) «полученное на основе предполагаемой схемы уравнение пределов (на диаграмме полная концентрация газовой смеси – температура) должно быть проверено также на основе анализа пределов на диаграмме полная концентрация – парциальная концентрация горючего для постоянной температуры»;

6) «затем для того, чтобы проверить правильность той части схемы, которая учитывает роль отрицательного или положительного катализа на стенках, необходимо проверить результаты для смещения предела при изменении диаметра сосуда»;

7) «только в том случае, когда указанная всесторонняя проверка дает положительные результаты, можно считать, что предложенная схема действительно адекватна реальному развитию цепного процесса. В противном случае можно предложить десятки цепных схем, объясняющих ту или иную особенность развития процесса или тот или иной маленький участок кривой пределов. Даже для описания всех трех пределов на диаграмме С - Т можно дать совершенно различные схемы. Однако по мере все более полного согласования теоретических результатов с опытом число возможных схем сокращается, и в конце концов остается наиболее вероятная схема доминирующего цепного процесса. При этом расчет цепного процесса необходимо проводить на основе строгих методов цепной диффузии».

Только такая схема, по мнению автора [29], может рассматриваться как достоверная.

Рассмотренный подход подчеркивает существующую объективную сложность экспериментального или теоретического определения критериев, на основе которых можно было бы составлять обоснованные заключения о пожаровзрывоопасности технологических процессов объекта ЯТЦ, в которых возможно протекание неуправляемых химических экзотермических реакций, а также оценивать и минимизировать радиационную опасность последствий их протекания.

#### ***2.4.3. Специфика аварийных взрывов на объекте ЯТЦ***

Взрывы на объекте ЯТЦ характеризуются рядом отличительных признаков, к основным из которых можно отнести следующие:

- наличие дополнительного поражающего фактора (радиационного воздействия), который является основным фактором аварии на объекте ЯТЦ;
- наличие постоянно действующего внутреннего источника энергии (радиоактивного распада радионуклидов), который может

служить источником зажигания и инициировать возникновение взрыва;

- наличие постоянно действующего источника образования пожаровзрывоопасных веществ и смесей (в результате процессов радиолиза);

- ухудшение пожаровзрывоопасных показателей веществ и материалов при наличии в них радионуклидов (в том числе обуславливающее перевод жидкостей из разряда горючих в разряд легко-воспламеняющихся жидкостей).

Эти отличительные признаки позволяют квалифицировать взрывы на объекте ЯТЦ как самостоятельный вид взрывов (аварии).

В [33] отмечены следующие особенности взрывов на РХП:

- наличие радиоактивных веществ и ядерных материалов в технологических системах РХП существенно повышает вероятность возникновения аварийных ситуаций и усугубляет последствия возможных аварий;

- радиолиз органических веществ и водных растворов приводит к выделению горючих газов, прежде всего водорода, и образованию продуктов с повышенной реакционной способностью по отношению к азотной кислоте и повышенной пожарной опасностью;

- теплота радиоактивного распада радионуклидов может вызывать неконтролируемый разогрев потенциально опасных смесей до температур, выше допустимых;

- РХП включает в себе и специфический вид опасности – радиационное воздействие на человека и окружающую среду. Наложение на поражающие факторы, присущие пожарам и взрывам, радиационных факторов, вызывает чрезвычайно тяжелые и долговременные последствия.

Специфика взрывов на объекте ЯТЦ определяется спецификой применяемых технологических сред. Технологическая среда такого объекта состоит из: ядерных материалов, радиоактивных веществ, химических веществ, в том числе опасных веществ,

включая воспламеняющиеся газы, горючие жидкости; взрывоопасные вещества; взрывоопасные смеси; горючие вещества; горючие среды; окислители.

Ядерные материалы и радиоактивные вещества могут находиться в технологической среде объекта ЯТЦ в виде взрывоопасных веществ, взрывоопасных смесей, воспламеняющихся газов, горючих веществ, горючих жидкостей, горючей среды, окислителей.

Технологическую среду можно классифицировать как радиационно-химическую технологическую среду.

Радиационно-химическая технологическая среда – ядерные материалы, радиоактивные вещества и химические вещества, находящиеся и перемещающиеся в технологической аппаратуре (технологической системе).

Взрыв таких радиационно-химических технологических сред представляет собой комплексную опасность, обусловленную такими факторами, как: механические разрушения, химическое воздействие отравляющих веществ и агрессивных сред, радиационное воздействие на работников (персонал), население и окружающую среду.

Наибольшую опасность при этом представляет ядерная и радиационная опасность.

Ионизирующее излучение изменяет показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов технологических сред объекта ЯТЦ. Влияние ионизирующего излучения на показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов технологических сред зависит от: вида ионизирующего излучения, поглощенной дозы ионизирующего излучения, способа облучения.

Особенности влияния гамма-излучения от внешнего источника (Co-60) на показатели пожаровзрывоопасности экстракционных и сорбционных систем приведены в [33].

С увеличением дозы гамма-излучения:

- снижается температура начала газовыделения;

## Часть 1

### Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла

---

- повышается максимальная скорость газовой выделения (для сорбционных систем особенно при дозах облучения 80 – 100 Вт·ч /л);
- уменьшается продолжительность периода индукции;
- снижается температура начала экзотермических процессов («стартовая» температура теплового взрыва).

Специфика радиационного воздействия на технологические среды объекта ЯТЦ отмечена в [69]:

- при переработке водных растворов облученного ядерного топлива экстракционная система подвергается радиационному воздействию главным образом вследствие гамма- и бета-излучения продуктов деления урана;

- основной вклад в дозу, поглощенную экстрагентом, вносит излучение бета-активных элементов (70 – 85 %), остальной вклад в радиационную нагрузку за цикл обусловлен воздействием альфа-излучения актинидов, находящихся в органической фазе до их ре-экстракции.

В [33]: приведена следующая сравнительная характеристика значений показателей пожаровзрывоопасности для облученных и необлученных экстракционных и сорбционных смесей :

- в открытом сосуде температура начала газовой выделения для смесей трибутилфосфата и его растворов в углеводородных разбавителях с азотной кислотой концентрации 12 моль/л составляет 80 – 90 °С, максимальная скорость газовой выделения для необлученных смесей – 1,5 л/мин·л экстрагента, для облученных – 4 л/мин·л экстрагента;

- в открытых сосудах температура начала газовой выделения для смесей сорбентов с азотной кислотой 7 и 12 моль/л при наличии раствора между гранулами сорбента составляет, соответственно, 70 и 60 °С, максимальная скорость газовой выделения для необлученных смесей при температуре 100 °С – 0,8 – 1,2 л/мин·л сорбента, для облученных – 2,3 – 2,5 л/мин·л сорбента;

- для смесей трибутилфосфата и его растворов в углеводородных разбавителях с азотной кислотой концентрации 3 – 12 моль/л



величины температур возникновения теплового взрыва составляют 125 – 140 °С для необлученных смесей и 110 – 120 °С для облученных смесей, удельный объем газообразных продуктов теплового взрыва после завершения теплового взрыва – 1,5 – 2,0 м<sup>3</sup>/л экстрагента.

#### ***2.4.4. Сведения об аварийных взрывах на ОЯТЦ***

О степени взрывопожароопасности объектов РХП свидетельствует опыт их эксплуатации (рис. 36).

Уже на начальном этапе разработки технологий обращения с ядерными материалами специалисты столкнулись с необходимостью принятия мер по предотвращению взрывов. Так, 1 сентября 1944 г. в Ок-Риджской национальной лаборатории США при попытке прочистить трубу в лабораторном устройстве по обогащению урана с использованием гексафторида урана произошел взрыв. В результате взрыва разрушилась труба с водяным паром, что привело к гидролизу гексафторида урана и образованию фтористоводородной кислоты. Пять человек, находившихся в это время в лаборатории, пострадали от кислотных ожогов и вдыхания смеси радиоактивных и кислотных паров. Двое из них погибли, а остальные получили серьезные травмы.

По мере освоения промышленных технологий совершенствовались методы взрывозащиты при обращении с ядерными материалами и радиоактивными веществами, что привело к снижению вероятности возникновения взрывов на объекте ЯТЦ. На рис. 36 на примере экстракционных систем показана тенденция к сокращению аварийных взрывов на объекте ЯТЦ с течением времени. Однако полное исключение возможности возникновения аварийного взрыва представляется трудно выполнимой задачей.

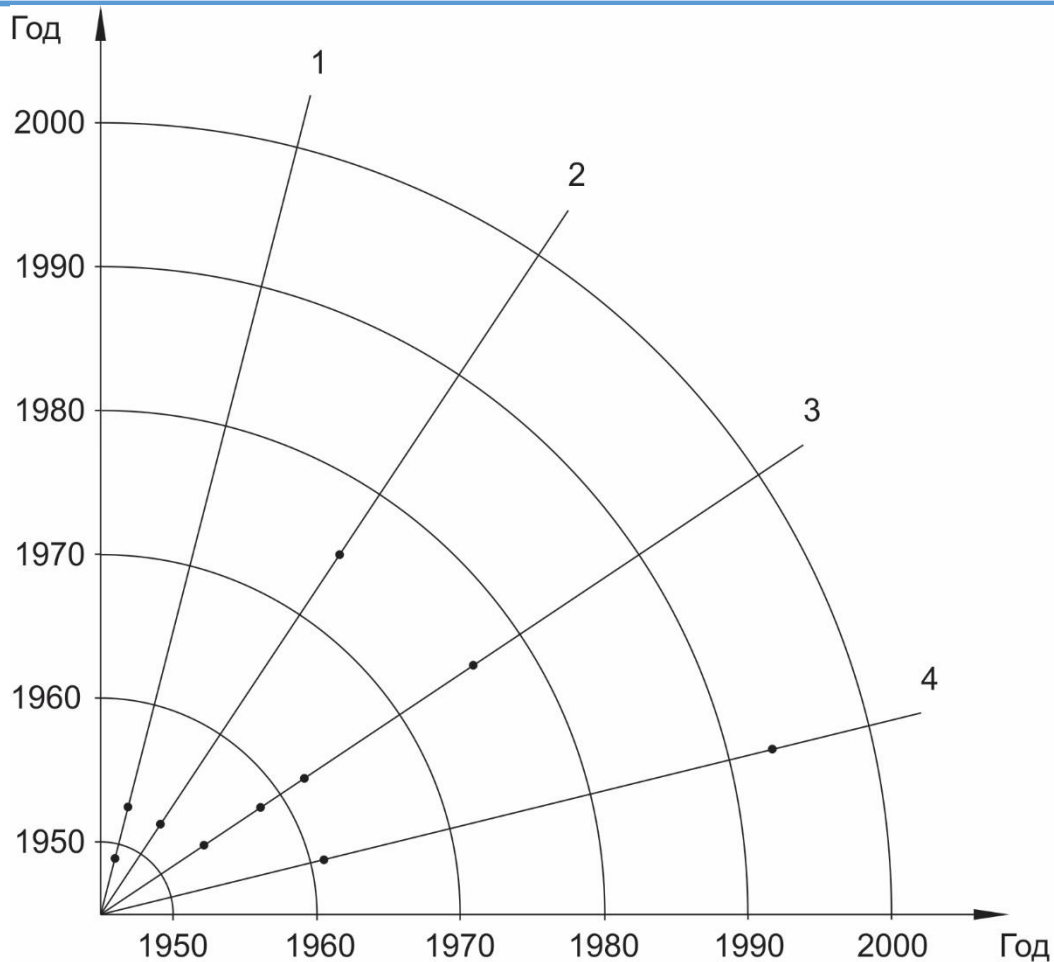
В результате взрывов имели место крупные аварии (уровней 3-6 по 7-уровневой шкале ИНЕС), зафиксированы факты гибели людей и пострадавших от взрывов, случаи радиоактивного загрязнения окружающей среды.



В [57] отмечено, что аварии на предприятиях по переработке облученного ядерного топлива, связанные со взрывами, считаются одними из наиболее серьезных по своим последствиям.

К взрывопожароопасным объектам ЯТЦ, на которых имели место взрывы, относятся технологические системы, в которых осуществляют следующие технологические процессы [16, 42]:

- растворение отработавшего ядерного топлива;
- осветление растворов;
- отделение урана и плутония от других актинидов методом жидкостной экстракции;
- аффинаж плутония;
- упаривание растворов средней активности и высокоактивных растворов;
- денитрация плава уранилнитрата;
- приготовление гидразиннитрата;
- упаривание азотнокислых растворов, содержащих восстановители;
- использование гидразина в качестве восстановителя;
- сорбционное извлечение продуктов деления;
- электрохимическое и каталитическое восстановление урана;
- электролитическое растворение оксида плутония;
- спекание порошков оксидов урана и плутония в смеси водорода и аргона;
- обращение с порошками диоксида урана и металлического плутония;
- хранение высокоактивных жидких растворов, перлитных суспензий, отработавшего экстрагента.



*Рис.36. Хронология крупных взрывов, связанных с экстракционными системами ОЯТЦ  
1 – Ханфорд, 2 – Саванна-Ривер, 3 – ПО «Маяк», 4 – СХК*

В [57] выделены следующие отдельные узлы технологических схем переработки облученного ядерного топлива, в которых вероятен не только пожар, но и взрыв:

- вскрытие и растворение топлива (измельченный порошок циркония, диспергированный в воздухе, возгорается при комнатной температуре, причем горение может принять взрывной характер; наблюдались случаи, когда увлажненные обрезки циркония, упакованные в бочки и хранившиеся под открытым небом, самовозгорались со взрывом);

## Часть 1

### Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла

---

- отмечены неоднократные аварии на установках США и во Франции, при которых анионообменная смола, нагруженная плутонием, взрывалась;

- отмечены аварии на предприятиях по переработке ядерного топлива, связанные с упаркой рафинатов и реэкстрактов урана, содержащих ТБФ, которые сопровождались взрывом и пожаром;

- радиолиз воды под действием излучения сопровождается выделением водорода со скоростью  $1 \text{ см}^3/(\text{Вт}\cdot\text{ч})$ ; герметичные сосуды могут взрываться просто по причине повышенного давления.

Оценить масштаб аварийных взрывов на объекте ЯТЦ можно при ознакомлении со следующими их примерами.

Ряд аварийных взрывов произошел при обращении с плутонием в результате его самовозгорания или при сорбционном концентрировании из раствора на анионите.

Так, 11 декабря 1972 г. на предприятии города Паулинг (США) по производству плутония произошли крупный пожар и два взрыва, в результате чего он был рассеян внутри и вне предприятия, что привело к закрытию завода.

17 июля 1993 г. на радиохимическом заводе ПО «Маяк» произошел взрыв в сорбционной колонне, который привел к ее разрушению, выбросу сорбента из колонны и повышению концентрации альфа-активных аэрозолей в аппаратном зале и на выходе вентиляционной трубы [75, 76].

Значительное количество крупных аварийных взрывов на объекте ЯТЦ было связано с образованием, накоплением и разложением так называемого «красного масла» в процессе экстракции и последующей денитрации реэкстрактов в выпарных аппаратах. Согласно [77], «состав «красного масла» можно охарактеризовать как ТБФ с продуктами его разложения, насыщенный экстрагируемыми нитратами тяжелых металлов и  $\text{HNO}_3$  и выдержанный при повышенных температурах и воздействии ионизирующих излучений».

В результате аварийных взрывов, связанных с «красным маслом» был нанесен следующий ущерб [77]:

- куб выпарного аппарата развалился на 6 основных частей; здание сильно повреждено (12.01.1953, Саванна Ривер, США);
- выпарной аппарат и часть здания разрушены; в результате выброса 0,6 г Pu загрязнены соседние здания, машины, дороги и участок местности площадью 16 000 м<sup>2</sup>; стоимость исправления повреждений – 10 тыс. долларов и работ по дезактивации – 350 тыс. долларов (20.11.1959, Ок-Ридж, США);
- разрушены выпарной аппарат и частично помещение, отпарная колонна оторвалась, поднявшись вверх, пробила кровлю и упала ( 6.07.1980, Порт Хоуп, Канада).

Более подробно специфику аварийных взрывов на объекте ЯТЦ, связанных с «красным маслом», можно оценить при рассмотрении двух следующих примеров.

Взрыв и пожар во время конверсии жидкого нитрата уранила в твердый оксид урана на заводе в Саванна-Ривере, США 12 февраля 1975 года описаны в [42].

«После 20 лет эксплуатации без серьезных происшествий на заводе произошла неконтролируемая реакция термического разложения комплекса трибутилфосфата с нитратом уранила, случайно попавшего в денитратор. В ходе реакции большая часть содержимого денитратора была выброшена из аппарата. Помещение было заполнено красно-коричневым NO<sub>2</sub>; парами и горючими газами от разложения трибутилфосфата. Газы воспламенились и вызвали взрыв и пожар, что привело к травмам двух работников (оба приступили к работе в тот же день после медицинского обследования, проведенного медицинским персоналом завода). Повреждение здания и оборудования также было небольшим.

Как только операторы приблизились к выходу, произошел взрыв, и ударной волной их обоих выбросило через двери. Один оператор получил умеренное раздражение легких вследствие вдыхания

хания кислотных паров. Не было зафиксировано загрязнения кожного покрова, загрязнения носоглотки или поступления урана в организм. Измерения показали, что загрязнение было ограничено пределами здания.

Хотя одна стена была повреждена, несущие конструкции здания не пострадали. Потребовался ремонт стен, системы вентиляции помещений, элементов герметизации и освещения, а также покраска. Последствия от пожара были ограничены рабочей камерой. Прежде чем в августе 1975 г. была возобновлена нормальная эксплуатация, потребовалась очистка пола, подвесных трубопроводов, денитраторов и др.

По оценкам энерговыделение составило около  $7 \cdot 10^5$  кКал. Расчетные условия, характеризующие ударную волну, составляют: температура 4650-4750 К и давление от 31 до 40 атм. Расчетные температуры соответствуют образованию пемзоподобного материала, который осел на конструкционных материалах и оборудовании, а расчетная ударная волна достаточна, чтобы разрушить стены. В соответствии с величиной полного энерговыделения его можно отнести к категории взрыва умеренной мощности.

Конкретный источник воспламенения не был установлен. Наиболее вероятной причиной, однако, являются реакции с участием свободных радикалов в газовой фазе».

Анализ аварии на Сибирском химическом комбинате в 1993 г (4 уровень по шкале INES) проведен в [71].

«6 апреля 1993 г. на Сибирском химическом комбинате на заводе по переработке ядерного топлива в Томск-7 (ныне г. Северск) вблизи Томска, Россия произошел взрыв, который явился результатом химической реакции между концентрированной азотной кислотой и раствором органических материалов, используемых при переработке топлива. Органический раствор, который состоял в основном из три-н-бутилфосфата (ТБФ), неопределенного количества радиационно-деградированной органики, нитрированной

органики, и растворителя – керосина, находился в виде слоя на поверхности водного раствора в корректирующей емкости объемом 34,1 м<sup>3</sup>. Водный раствор содержал в основном уранилнитрат и различные другие нитраты, в том числе нитрат плутония, и остаточных продуктов деления. Раствор готовился к переработке.

Впоследствии 1,5 м<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты было добавлено в емкость без перемешивания. Через примерно 2,5 часа раствор достиг температуры, при которой с большой скоростью была образована газовая смесь из органических испарений и пара. Давление в корректирующей емкости увеличилось, что привело к сильному разрушению емкости, выходу газов из ячейки, а также выходу газовой смеси «органика – кислота – пар» в галерею над емкостью.

В результате взрыва нанесен существенный вред отсеку над рабочим пространством, выбило 100 метровую неукрепленную стену, сильно повредило крышу, и начались небольшие пожары на крыше. В результате утечки радиоактивности было загрязнено около 200 км<sup>2</sup> окружающей территории, главным образом вдоль линии ветра, определенной метеорологическими условиями, существующими на тот момент».

Самым крупным аварийным взрывом, произошедшим на ОЯТЦ, является взрыв на хранилище высокоактивных жидких РАО ПО «Маяк» (6 уровень по шкале INES).

Авария на Южном Урале, 29 сентября 1957 года описана в [42] следующим образом.

«Авария произошла с раствором, который не используется в западной технологии типа PUREX, на начальном этапе развития советской военной промышленности (1945-1957 гг.). Установки, судя по описанию, не соответствовали западным стандартам, и растворы не соответствовали западным типам ЖВАО. Резервуар был заполнен высокоактивным раствором HNO<sub>3</sub> и ацетата натрия и хранился с 1949 по 1957 г. (В действительности раствор нитрата и ацетата натрия содержал в основном короткоживущие продукты

деления действующего радиохимического завода). Вследствие аварийного нарушения принудительного охлаждения на длительное время температура повысилась до 350°C и произошел взрыв смеси.

Приблизительно 74 ПБк (2 МКи) продуктов деления попало в атмосферу (для сравнения при чернобыльской аварии выброс составил 185 ЭБк (50 МКи) и было разнесено на расстояние от 100 до 300 км с поперечной шириной зоны заражения от 8 до 9 км. Центральная сильно загрязненная зона площадью 1120 км<sup>2</sup> имела уровень концентрации активности от 74 ГБк до 3,7 ТБк. Внешняя доза гамма-облучения для людей, облученных за счет прямого облучения, составила от 7 до 170 мЗв, а эффективная доза, включая дозу за счет поступления с водой и пищей, составила от 23 до 520 мЗв.

Благодаря глубокой перепашке почвы (~ 50 см) уровень радиоактивности на поверхности был постепенно снижен до более низких значений. Не было отмечено никакого повышения уровня смертности по сравнению с цифрами, характерными для данной местности».

Не обошлось без взрыва и при подземном захоронении жидких РАО. В 1977 в Доунрей (Великобритания) произошел взрыв в подземном хранилище жидких РАО на глубине 65 м, где скопилось более 1000 т ЖРО (включая 4 кг плутония и 98,5 кг урана-235). В результате взрыва была сброшена 12-тонная защитная бетонная крышка и произошел значительный выброс радиоактивных материалов.

Сложность предотвращения аварийных взрывов на объектах ЯТЦ, подобных приведенным, заключается в недостаточном знании причин, по которым они произошли.

Так, авторы [78] по поводу аварийного взрыва, произошедшего в 1957 г. На ПО «Маяк» пришли к заключению, что «причину взрыва можно отнести к разряду «темных пятен» в области обеспечения ядерной безопасности. В то время не всегда учитывались



условия возникновения критических масс в трубах и емкостях, особенно сложной конструкции, содержащих растворы делящихся материалов».

Аналогичное мнение высказано авторами [77] по поводу аварийных взрывов, связанных с «красным маслом».

«Все сведения о проблеме «красного масла» накопленные в течение 50 лет (с 1951 г.) свидетельствуют о том, что эта проблема далека до разрешения. Предпринятые до сих пор исследования показывают на только надводную часть айсберга. Слишком многое еще не изучено и не понято».

### **Список литературы**

1. Федеральный закон «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» №123-ФЗ, 2008.
2. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств». Серия 09. Выпуск 37.- М.: НТЦ ИППБ, 2003.
3. Правила обеспечения водородной взрывозащиты на атомной станции. НП-040-02, 2002.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Техногенные чрезвычайные ситуации. Взрывы. Термины и определения. ГОСТ Р 22.0.08 96.
5. Термины и определения по ядерной и радиационной безопасности. Глоссарий. - М.: НТЦ ЯРБ, 2004.
6. Большая советская энциклопедия. Т.4 - М.: СЭ, 1971.
7. Бейкер У., Кокс П., Уэстайн П., Кулеш Дж., Стрелов Р. Взрывные явления. Оценка и последствия. Кн.1. - М.: Мир, 1986.
8. Карауш С.А. Теория горения и взрыва. - М.: Юрайт, 2013.
9. Маршалл В. Основные опасности химических производств. - М.: Мир, 1989.
10. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. - Новосибирск, 2003.
11. Шидловский А.А. Основы пиротехники. - М.: Машиностроение, 1973.
12. Зеленкин В.Г., Боровик С.И., Бабкин М.Ю. Теория горения и взрыва. - Челябинск: ЮУрГУ, 2011.
13. Кукин П.П., Юшин В.В., Емельянов С.Г. Теория горения и взрыва. - М.: Юрайт, 2013.

## Часть 1

### Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла

---

14. Патри М. Горение и детонация взрывчатых веществ. - М.: Оборонгиз, 1938.
15. Физика взрыва. Т.1 - М.: Физматгиз, 2002.
16. Положение об оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств. РБ-060-10, 2010.
17. Мельников В.Э. Современная пиротехника. - М.: «Типография «Наука», 2014.
18. Юхансон К., Персон П. Детонация взрывчатых веществ. - М.: Мир, 1973.
19. Физическая энциклопедия. - М.: БРЭ, 1999.
20. Комплексное обеспечение безопасности и антитеррористической защищенности зданий и сооружений. Стандарт 26 ЦНИИ, 2005.
21. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. СП 12.13130, 2009.
22. Справочник химика. - М.: Химия, 1966.
23. Химическая энциклопедия. - М.: СЭ, 1988.
24. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. - М.: «Экзамен», 2006.
25. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. - М.: Физматлит, 2006.
26. Казаков О.Г. и др. Теория горения и взрыва. - М.: Юрайт, 2013.
27. Семенов Н.Н. Тепловая теория горения и взрывов // Успехи физических наук, Т.ХХIII, вып.3, 1940.
28. Химический энциклопедический словарь. - М.: СЭ, 1983.
29. Акулов Н.С. Теория цепных процессов. - М.-Л.: ГИТТЛ, 1951.
30. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. - М.: Наука, 1969.
31. Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. - М.: Химия, 1990.
32. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. ГОСТ 12.1.004-89.
33. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. - М.: НТЦ ЯРБ, 2009.
34. Зельдович Я.М. Избранные труды. Книга 1. Химическая физика и гидродинамика. - М.: Наука, 2014.
35. Новый энциклопедический словарь. - М.: БРЭ, 2002.
36. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. - М.: Мир, 1985.
37. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ). НП-016-05: утверждены постановлением

Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 2 декабря 2005 г., №11. В редакции приказа Ростехнадзора от 28 июля 2014 г., № 326.

38. Коптев П.П., Кубарев А.И., Панфилов Е.А., Кириенко А.П., Ставровский М.Е. Законодательное, нормативное и информационное обеспечение качества продукции, работ и услуг. - М.: Академия проблем качества, 1998.

39. Большая советская энциклопедия. Т.7 - М.: СЭ, 1972 .

40. Большой медицинский словарь. - М.: МЛ, 2000.

41. Атомное сердце России. - ПО МАЯК, 2014.

42. Безопасность ядерного топливного цикла. -М.: Информатом, 2002.

43. Федеральный закон «Об использовании атомной энергии». №170-ФЗ, 1995.

44. Гордон Б.Г. Идеология безопасности. - М.: НТЦ ЯРБ, 2006.

45. Экспертиза установки по производству смешанного оксидного (МОКС) топлива Комиссии ядерного регулирования США / Химическая безопасность. Материалы совещания с представителями Госатомнадзора РФ, 2003.

46. Бесчастнов М.В. Взрывобезопасность и противоаварийная защита химико-технологических процессов. –М.: Химия, 1983.

47. Федеральный закон о специальном техническом регламенте “О безопасности химических производств» (проект).

48. Федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов», №116-ФЗ.

49. Правила перевозок опасных грузов по железной дороге, 2012.

50. Национальный стандарт Российской Федерации. ГОСТ Р 54110 2010. Водородные генераторы на основе технологий переработки топлива. Часть 1. Безопасность. - М., Стандартинформ, 2011.

51. Официальный журнал Европейского Союза. 16 декабря 2008 года. Регламент (ЕС) №1272/2008.

52. Стерлин Я.М. Металлургия урана. - М.: Госатомиздат, 1962.

53. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И., Меньшикова Т.С. Высокотемпературное ядерное топливо. - М.: Атомиздат, 1978.

54. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Uranium/ Springer-Verlag, 1981.

55. Development status of metallic dispersion and non-oxide advanced and alternative fuels for power and research reactors. IAEA, September 2003/

56. Двоглазов К.Н., Богданов А.И., Никонов С.А., Давыдов А.В., Шадрин А.Ю. Исследование взрыво-пожаробезопасных условий обращения с нитридным топливом. Тезисы У111 Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015». - Железногорск, 2015.

57. Громов Б.В., Савельева В.И., Шевченко В.Б. Химическая технология облученного ядерного топлива. - М.: Энергоатомиздат, 1983.

## Часть 1

### Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла

58. Кларк Д.Л., Хеккер З.С., Джарвинен Г.Д., Ней М.П. Плутоний. - Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2010.
59. Дриц М.Е., Будберг П.Б., Бурханов Г.С., Дриц А.М., Пановко В.М. Свойства элементов. - М.: Металлургия, 1985.
60. DOE Contributors. Plutonium. Nuclear Safety and the Enviroment. Department of Energy, Office of Health Safety and security.
61. Emsley J. Plutonium.- Oxford: Oxford University Press, 2003.
62. Кабакчи С.А., Булгакова Г.П. Радиационная химия в ядерном топливном цикле. - М.: РХТУ, 1997.
63. Ellern H. Military and civilian oyrotechnics.- N-Y: Chemical Publishing Company Inc, 1968.
64. Большая Энциклопедия Нефти и Газа. <http://www.ngpedia.ru>.
65. Шульц О.В. О критериях воспламенения водорода в составе водородсодержащих парогазовых смесей. – Снежинск.
66. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Т.1, -М.: Академкнига, 2007.
67. Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Чайванов Б.Б. Водород: параметры горения и взрыва. –М.: Физматлит, 2008.
68. Розман Б.Ю. О термической стойкости аммиачной селитры. - Л., 1957.
69. Егоров Г.Ф. Радиационная химия экстракционных систем. - М.: Энергоатомиздат, 1986.
70. Соколов И.П. Физико-химические условия самовоспламенения пиррофорных материалов // Ядерная и радиационная безопасность, №1(79), 2016.
71. Tomsk-7 Accident Modeling Summary Report. US Department of Energy, 1996.
72. Исследование опасности. Улучшение управления реактивной опасностью. Агентство США по химической безопасности и исследованию опасности. Доклад № 2001-01-Н, 2002.
73. Беркович В.М., Букринский А.М., Мирошниченко М.И., Сидоренко В.А. Комментарий к Общим положениям обеспечения безопасности атомных станций (ОПБ-88/97). - М.: НТЦ ЯРБ, 2004.
74. Конвенция о ядерной безопасности, 1996.
75. Глаголенко Ю.В., Бартенев С.А., Малых Ю.А. и др. Анализ причин разгерметизации сорбционной колонны на установке по получению плутония-238 радиоизотопного завода ПО «Маяк». - М.: ЦНИИАтоминформ, 1996.
76. Бекман И.Н. Ядерная индустрия. - М.: МГУ, 2005.
77. Усачев В.Н., Марков Г.С. Аварии на опытных и промышленных установках, вызванные образованием, накоплением и разложением «красного масла» // Радиохимия, 2003, т.45, №1.
78. Рылов М.И., Типонов М.Н. Трагическая хроника атомной эпохи. Часть 1// PРоAtom, 22.01.2015.

ТРУДЫ НТЦ ЯРБ

**И. П. Соколов, Р. Б. Шарафутдинов**

**Введение в обеспечение взрывобезопасности объектов ядерного топливного цикла**  
**Часть 1. Специфика взрывоопасности объектов ядерного топливного цикла**




Верстка выполнена в ФБУ «НТЦ ЯРБ»

Подписано в печать 19.12.2019

Тираж 100 экз.

Отпечатано в ФБУ «НТЦ ЯРБ»

Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5

 <p>РЕГИСТР ISO 9001</p>	 <p>СИСТЕМА МЕНЕДЖМЕНТА ISO 9001:2015</p>  <p>www.tuv.com ID: 910508607</p>	<p>Система менеджмента качества ФБУ «НТЦ ЯРБ» сертифицирована на соответствие требованиям между- народного стандарта ISO 9001:2015 и националь- ного стандарта Российской Федерации ГОСТ Р ИСО 9001-2015</p>
---	---	--

ISBN 978-5-907011-23-6

