

УДК 621.039.58

О ПРИМЕНЕНИИ ТЕРМИНА
«НЕУПРАВЛЯЕМАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ»
В НОРМАТИВНОМ ДОКУМЕНТЕ ПО БЕЗОПАСНОСТИ ОЯТЦ

Соколов И.П., д.х.н., Шарафутдинов Р.Б., к.т.н. (ФБУ «НТЦ ЯРБ»),
Кудрявцев Е.Г., к.х.н. (Ростехнадзор)

Проведен анализ значения термина «неуправляемая химическая экзотермическая реакция». Выявлено различие между понятиями неуправляемой и неконтролируемой химическими реакциями. Показаны необходимость и сложность в установлении показателей пожаровзрывоопасности неуправляемых химических экзотермических реакций.

► **Ключевые слова:** неуправляемая химическая экзотермическая реакция, пожаровзрывоопасность, объект ядерного топливного цикла.

ABOUT USING OF TERM 'UNREGULATED CHEMICAL EXOTHERMIC
REACTION' IN SAFETY REGULATION AT FUEL CYCLE FACILITIES

Sokolov I., Ph.D., Sharafutdinov R., Ph.D. (SEC NRS),
Kudryavtsev E., Ph.D. (Rostekhnadzor)

The analysis of meaning the term 'unregulated chemical exothermic reaction' is suggested. The distinction between terms 'unregulated chemical exothermic reaction' and 'runaway' reaction is determined. Some problems of estimating for fire and explosive hazards indexes are described.

► **Key words:** unregulated chemical exothermic reaction, fire and explosive hazards, fuel cycle facilities.

Приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 28.08.2014 № 326 внесены изменения в Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ)» [1], включающие дополнение раздела 6 «Требования безопасности, реализуемые при проектировании объектов ядерного топливного цикла» подразделом 6.7 «Пожаровзрывоопасность».

В требованиях данного раздела применяется термин «неуправляемая химическая экзотермическая реакция», определение которого отсутствует в действующих нормативных документах по обеспечению безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОЯТЦ).

В связи с этим возникает потребность в идентификации неуправляемых химических экзотермических реакций, подпадающих по действие требований подраздела 6.7 действующих НП-016-05 [1].

Какие же химические экзотермические реакции следует отнести к разряду неуправляемых?

Примерами могут служить реакции окисления экстрагентов или сорбентов азотной кислотой, а также возгорания пирофорных материалов в кислородсодержащей атмосфере.

Включение таких реакций в число опасностей, рассматриваемых в разделе «Пожаровзрывоопасность», указывает на то, что их протекание приводит к взрыву и/или пожару.

В п. 6.7.1 этого раздела приводится один из признаков данного разряда реакций: они сопровождаются выделением газообразных продуктов.

С учетом этого, для определения границ применимости понятия «неуправляемая химическая экзотермическая реакция» следует рассмотреть особенности использования других существующих терминов, относящихся к реакциям, приводящим к взрывам (пожарам) и сопровождающимся выделением газообразных продуктов, которые встречаются в нормативных документах и профессиональных публикациях по тематике обеспечения безопасности ОЯТЦ.

Разновидность термина «неуправляемая химическая экзотермическая реакция» приведена в определении теплового взрыва, данного в [2]: «тепловой взрыв – экзотермическая самоускоряющаяся химическая реакция, протекающая с высокой скоростью и сопровождающаяся интенсивным тепло- и газовыделением».

В [3] сообщается, что: «существуют другие возможные механизмы взрыва – это, как правило,

экзотермические химические реакции, которые при определенных условиях могут выйти из-под контроля в ходе технологических процессов».

Кроме того, термин «неуправляемая химическая экзотермическая реакция» во-многом совпадает с термином «runaway reaction», применяемым в зарубежных нормативных документах по обеспечению безопасности, который переводится на русский язык как «неконтролируемая реакция».

Согласно определению, данному в [4]: «неконтролируемая реакция – реакция, которая выходит из-под контроля, потому что скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода к охлаждающей среде и ее окрестностям».

С термином «неконтролируемая реакция» связан термин «реактивный инцидент», определяющий «реактивную опасность» [4]:

«реактивный инцидент: внезапное событие, связанное с неконтролируемой химической реакцией со значительным повышением температуры, давления или газовыделения, что причинило или может причинить серьезный вред людям, имуществу или окружающей среде»;

«реактивная опасность: реактивные свойства и физические состояния одного химического вещества или смеси, которые обладают потенциалом для образования тепла, энергии и газообразных побочных продуктов, которые могут причинить вред».

Согласно [4], неконтролируемые реакции относятся к одному из трех видов реактивной опасности, наряду с чувствительным к воздействию или термически чувствительным материалом и химической несовместимостью между двумя или более веществами, результатом смешивания которых является протекание бурной реакции.

В [5] приведен сходный термин: «неконтролируемое автокаталитическое разложение». Следует отметить, что этот термин является переводом со следующего оригинала: «uncontrolled autocatalytic decomposition».

Отнесение реактивной опасности к трем видам химических реакций обусловлено их следующими отличительными признаками.

Реакции разложения чувствительных к воздействию или термически чувствительных материалов начинаются внезапно без дополнительного контакта с другими веществами при достижении порогового значения физического воздействия на материал. Примером таких материалов, способных образоваться в технологических системах ОЯТЦ, являются азиды серебра и натрия, которые нестабильны при ударном воздействии в сухой среде и

для которых значения взрывоопасных температур превышают, соответственно, 250 и 300 °С [5].

Реакции между химически несовместимыми веществами начинаются сразу же после их контакта.

Неконтролируемые реакции возникают в самом химико-технологическом растворе. Так, среди неконтролируемых реакций, послуживших причиной ряда аварий на ОЯТЦ, выделяются реакции с участием «красного масла». Они могут возникать в системах, содержащих трибутилфосфат (ТБФ) в разбавителе и азотную кислоту и (или) нитраты. В предлагаемую в [5] схему происходящих при этом превращений включены: гидролиз ТБФ, катализируемый кислотой, деалкилирование и пиролиз ТБФ. Примером неконтролируемого автокаталитического разложения, способного привести к выбросу продуктов и взрыву, является процесс, происходящий в концентрированном растворе нитрата гидроксилamina в азотной кислоте с участием в качестве катализатора ионов железа [5].

На основании приведенных сведений можно отметить, что термины «неуправляемая химическая экзотермическая реакция» и «неконтролируемая реакция» не полностью идентичны друг другу.

Согласно [6]: «контроль – часть функции управления, целью которого является оценка значения (идентификация) параметра или определение состояния контролируемого процесса или оборудования». В связи с этим термин «неконтролируемая реакция» представляется частным случаем термина «неуправляемая химическая экзотермическая реакция».

Сопоставление всех приведенных выше терминов, относящихся к химической экзотермической реакции, позволяет выстроить следующую схему их взаимосвязи. Термин «неуправляемая химическая экзотермическая реакция» идентичен по смыслу термину «самоускоряющаяся экзотермическая реакция». Он является обобщенным термином по отношению к трем терминам: «реакция разложения чувствительного материала», «неконтролируемая реакция», «реакция химически несовместимых реагентов». В свою очередь, термин «неконтролируемая реакция» является более общим по отношению к термину «неконтролируемое автокаталитическое разложение».

В порядке уточнения можно отметить, что сами по себе материалы, чувствительные к воздействиям и термически чувствительные, относят к инициирующим взрывчатым веществам. Включение реакций их разложения в группу неуправляемых химических реакций в данном случае обусловлено тем, что

они образуются в растворе наряду с другими промежуточными продуктами в ходе протекания химико-технологических процессов на ОЯТЦ. В связи с этим задача по предотвращению их образования совпадает с целью предотвращения протекания других необратимых химических экзотермических реакций.

Таким образом, можно заключить, что термин «неуправляемая химическая экзотермическая реакция» введен в п. 6.7 [1] в качестве обобщенного термина по отношению к существующим терминам, обозначающим способность химической экзотермической реакции переходить в режимы горения и взрыва.

Исходя из вышеизложенных формулировок теплового взрыва [2] и неконтролируемой реакции [4], неуправляемую химическую экзотермическую реакцию можно определить как совокупность химических превращений, протекающих в конденсированной технологической среде ОЯТЦ, способных в определенных условиях приводить к возникновению горения и взрыва.

Необходимость введения данного обобщенного термина в нормативный документ обусловлена особенностями проявления пожаровзрывоопасности, присущими всей группе необратимых химических экзотермических реакций, а также общностью мер, методов и средств по предотвращению неуправляемых химических экзотермических реакций.

Согласно п. 6.7.7.3 [1], обоснование мер по предотвращению пожаровзрывоопасности химико-технологических процессов ОЯТЦ должно быть проведено на основе анализа условий возникновения химической экзотермической реакции.

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) показал, что для данной аварии период индукции неуправляемой химической экзотермической реакции составлял около 3,5 часов [7]. 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 [7], а время резкого ускорения перед взрывом составило 5 – 7 с.

В [5] 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 [4] приведены (на примере моделирования аварийного события на СХК) четыре возможных сценария протекания неконтролируемой реакции, характеризующиеся своим типом изменения температуры во времени:

- «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;

- «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;

- «задерживающееся-неконтролируемое»

поведение системы – температура вначале несколько падает, затем неконтролируемо повышается до высоких значений; это вариант неуправляемого процесса с индукционным периодом;

- «быстро неконтролируемое» поведение системы – температура сразу резко повышается от начальной температуры до неконтролируемых значений; это вариант неуправляемого процесса без индукционного периода.

В требованиях пп. 6.7.10, 6.7.12 [1] указаны способы предотвращения протекания неуправляемых химических экзотермических реакций. Не менее важное значение имеет прогнозирование их возникновения в химико-технологических процессах ОЯТЦ и установление показателей, детально характеризующих пожаровзрывоопасность неуправляемых химических экзотермических реакций.

Имеющиеся разработки по предотвращению опасности, связанной с протеканием неконтролируемых реакций, изложены в [4].

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 [4] 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 могут служить методы установления схемы цепного процесса, предложенный в [8]:

- «на основе имеющихся экспериментальных данных устанавливаются типы конечных продуктов, а затем на основе знания конечных и исходных продуктов выявляются возможные типы активных промежуточных частиц»;

– «зная исходные, промежуточные и конечные продукты, составляют схемы циклов, отмечая предполагаемые типы превращений, типы реакций гибели и реакций обрыва»;

– «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»;

– «проверка должна производиться, во-первых, путем определения пределов возгорания на диаграмме полная концентрация газовой смеси – температура. Такая проверка может считаться, однако, только предварительной»;

– «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»;

– «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»;

– «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 [8], может считаться достоверной.

Рассмотренный подход подчеркивает существующую объективную сложность экспериментального или теоретического определения критериев, на основе которых можно было бы составлять обоснованные заключения о пожаровзрывоопасности технологических процессов ОЯТЦ, в которых возможно протекание неуправляемых химических экзотермических реакций, а также оценивать и минимизировать радиационную опасность последствий их протекания.

Выводы

1. Проведен сравнительный анализ значений терминов «неуправляемая химическая экзотермическая реакция» и «неконтролируемая реакция»; установлены особенности применения термина «неуправляемая химическая экзотермическая реакция» в нормативном документе по обеспечению безопасности ОЯТЦ.

2. Показана специфика признаков и условий проявления неуправляемых химических экзотермических реакций в химико-технологических процессах ОЯТЦ и обоснована необходимость дальнейшей разработки методологических аспектов определения показателей их пожаровзрывоопасности.

Список литературы

1. Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ). НП-016-05. М., НТЦ ЯРБ, 2005. (Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти, № 42, 20.10.2014).
2. Положение об оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств. РБ-060-10. М., НТЦ ЯРБ, 2010.
3. Безопасность ядерного топливного цикла/ Материал Агентства по ядерной энергии при ОЭСР. М., «Информ-Атом», 2002.
4. Исследование опасности. Улучшение управления реактивной опасностью. Агентство США по химической безопасности и исследованию опасности. Доклад № 2001-01-Н, 2002.
5. Экспертиза КЯР установки по производству смешанного оксидного (МОКС) топлива Комиссии ядерного регулирования США/химическая безопасность. Материалы совещания с представителями Госатомнадзора РФ, 2003.
6. Глоссарий. Термины и определения по ядерной и радиационной безопасности. М., НТЦ ЯРБ, 2004.
7. Tomsk-7 Accident Modeling Summary Report. U.S. Department of Energy, 1996.
8. Акулов Н.С. Теория цепных процессов. М.-Л, ГИТТЛ, 1951.