

УДК 621.039:614.834

*Азаров С.І., д.т.н., с.н.с., Сидоренко В.Л., к.т.н., доцент,
Єременко С.А., к.т.н., доцент, Тарановський О.В.*

МОДЕЛЮВАННЯ МЕХАНІЗМІВ ФОРМУВАННЯ ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНИХ СУМІШЕЙ НА РАННІЙ СТАДІЇ РОЗВИТКУ АВАРІЇ НА ЧАЕС

Розроблено сценарій ранньої стадії розвитку аварії з оцінкою впливу вибухонебезпечного водню на конструкцію реактора РВПК-1000. Показано, що визначальним фактором створення умов вибухонебезпечної водневмісної пароповітряної суміші в активній зоні реактора є співвідношення швидкості локальної генерації газоподібного водню та швидкості поширення водню у парогазовому середовищі активної зони реактора.

Ключові слова: вибухонебезпечність водню, пароцирконієва реакція, реакторний графіт, Чорнобильська АЕС.

Постановка проблеми. Безпека людини і навколишнього природного середовища, їх захищеність від техногенно-природних і соціально-політичних небезпек віднесена до проблем особливої важливості держави і суспільства, а їх вирішення до пріоритетних завдань національної і екологічної безпеки. Особливої уваги в Україні потребують об'єкти атомної енергетики, які створюють потенційну радіаційну загрозу для довкілля з можливим виникненням радіаційно-екологічних небезпек.

Після важких аварій з неприпустимим пошкодженням ядерного палива на атомній електростанції ТМІ-2 у США та на Чорнобильській АЕС світова ядерна спільнота, у тому числі і Україна, активно і глибоко зайнялася фундаментальними питаннями підвищення рівня екологічної безпеки атомних станцій як у напрямі модернізації і розробки нових проектів реакторних установок, так і у напрямі розробки науково обґрунтованих інструкцій з управління поза проектними і важкими аваріями. Такі інструкції, по суті, є останнім рівнем глибоко ешелонованого радіаційного захисту реакторної установки. На жаль, останні події, пов'язані з аварією на АЕС Фукусіма-1, знову виявили обмеженість можливостей існуючих проектів АЕС щодо запобігання виникненню аварійних ситуацій і подолання радіаційних наслідків від важких аварій і, крім усього, недостатню підготовленість персоналу щодо управління подібними аваріями.

Сучасні методики оцінки радіаційно-екологічних наслідків від аварій на АЕС дають змогу реалізувати тільки окремі варіанти кількісних параметрів після аварійного навантаження на довкілля. Тому дослідження, пов'язане з розробленням науково-обґрунтованого підходу до комплексного аналізу розвитку важких аварій і оцінки радіаційно-екологічних наслідків, залежність цих наслідків від умов протікання радіаційних аварій та інших складових некерованих процесів є важливою науково-прикладною задачею.

Вивчення аварійних процесів у просторі і часі, оцінювання аварійної обстановки, прогнозування радіаційного стану навколишнього природного середовища після можливих важких радіаційних аварій як підґрунтя для розробки заходів мінімізації небезпечних екологічних наслідків, мають важливе соціально-політичне значення щодо подальшого екологічно безпечного функціонування АЕС

в Україні і є надзвичайно актуальним, своєчасним науково-практичним завданням.

Аналіз останніх досліджень. До теперішнього часу не існує закінченого і доведеного науково-обґрунтованого несуперечливого сценарію виникнення і розвитку аварії на четвертому енергоблоці ЧАЕС в умовах нейтронно-фізичних, фізико-хімічних і вибухових процесів, а також їх комбінацій [1–4].

Постановка завдання. Мета даної роботи – проаналізувати термодинаміку фізико-хімічних процесів взаємодії цирконію і реакторного графіту з парами води і показати яку роль у цих реакціях зіграли наявність азоту або кисню, що були основним активним компонентом середовища всередині активної зони реактора.

Виклад основного матеріалу. Загально прийнято аварійні процеси у реакторі РВПК-1000 на ранній стадії розділяти на дві фази [2]. Перша фаза – від моменту спрацювання аварійного захисту реактора до некерованого росту потужності, стрімкого підвищення тепловиділення, температури у тепловиділяючих збірках і тиску пароводяної суміші в активній зоні, що привело до „теплого” вибуху. Друга фаза – плавлення ядерного палива і окиснення цирконію у технологічних каналах і твелах паро-цирконієва реакція і окиснення графіту, утворення вибухонебезпечної суміші і другий фізико-хімічний вибух. Приймався наступний „сценарій” ранньої стадії розвитку аварії (десятки секунд) на 4-му блоці ЧАЕС [3, 4]:

1) у результаті порушення циркуляції теплоносія у контурі реактора відбулося „запарювання” робочих каналів. Момент початку „запарювання” приймаємо за точку відліку t_0 ;

2) „запарювання” спричинило наростання потужності реактора. При $t < t_0$ (тобто до початку аварії) реактор мав теплову потужність 200 МВт (близько 6 % від номінальної) і за 2,5–3 с реактор набрав повну потужність;

3) впродовж 2,5–3 с від початку аварії температура технологічних каналів і твелів піднялася від номінальної (573 К) до 1273 К і далі продовжувала рости у першому наближенні лінійно з часом. Температура графіту за час від t_0 до 3 с залишалася постійною і далі росла лінійно з градієнтом 10–30 К/с;

4) при підвищенні температури збільшення тиску пари у контурі привело до розриву технологічних каналів: відбувся „хлопок” („тепловий вибух” при зіткненні пари з графітовою кладкою);

5) через 25–30 с після „хлопка” відбувся фізико-хімічний вибух, що привів до руйнування активної зони реактора.

Спочатку визначимо закономірності окиснення цирконію у різноманітних газоподібних середовищах при підвищених температурах і пароцирконієву реакцію цирконієвого сплаву з пароводяною сумішшю.

Високотемпературне окиснення цирконію і езотермічна пароцирконієва реакція. Діаграма стану цирконій-кисень наведена на рис. 1. Відомий тільки один стійкий у твердому стані оксид цирконію ZrO_2 , хоча не виключається й існування оксиду ZrO . Кисень, розчинений у металі, розширює область існування твердого розчину з гексагональною решіткою, підвищує температуру переходу $\alpha \rightarrow \beta$ та температуру плавлення металу. Дифузія кисню відбувається таким чином, що розчинений атом послідовно переміщується з одного міжвузля в інше. У табл. 1 наведені значення коефіцієнту дифузії кисню у цирконії.

Таблиця 1 – Коефіцієнт дифузії кисню у цирконії

Метал	Діапазон температур, К	D , м ² /с
α -Zr	673–858	$9,4 \cdot 10^{-4} \exp(-51800/RT)$
α -Zr	923–1123	$224 \cdot 10^{-4} \exp(-59700/RT)$
α -Zr	673–923	$0,00046 \cdot 10^{-4} \exp(-35000/RT)$
α -Zr	973–1123	$69,2 \cdot 10^{-4} \exp(-56200/RT)$
α -Zr	673–973	$9,13 \cdot 10^{-9} \exp(-29800/RT)$
β -Zr	1273–1773	$0,0453 \cdot 10^{-4} \exp(-59700/RT)$
α -Zr	1273–1773	$0,196 \cdot 10^{-1} \exp(-41000/RT)$

В результаті обробки експериментальних даних, наведених у табл. 1, у діапазоні температур (673–1773) К для коефіцієнта дифузії отримано узагальнююче рішення.

$$D = 5,12 \cdot 10^{-4} \exp(-50800/RT), \quad 1)$$

де D – коефіцієнт дифузії, м²/с; R – універсальна газова постійна, Дж/(моль К); T – температура, К.

Дослідження кінетики окиснення у кисні та сухому повітрі показує, що у діапазоні температур (473–1173) К окиснення підпорядковується параболічному закону. Однак, на початковій стадії окиснення при температурах (573–673) К спостерігається відхилення, закон окиснення більш близький до логарифмічного. Узагальнення великої кількості експериментальних даних дозволило отримати наступну загальну формулу для константи параболічного закону окиснення цирконію у діапазоні температур (673–1173) К:

$$K_{\text{пар}} = 11 \exp(-36000/RT), \text{ кг}^2\text{м}^{-4}\text{с}^{-1}. \quad 2)$$

Залежність константи параболічного закону окиснення Zr від температури показана на рис. 2. Суцільна лінія відповідає константі повної швидкості окиснення $K_{\text{пар}} = 6,6 \cdot \exp(-36000/RT)$; пунктирна – максимальній швидкості розчинення кисню за рахунок дифузії в α -Zr, що дорівнює $6,9 \cdot 10^3 \exp(-36000/RT)$.

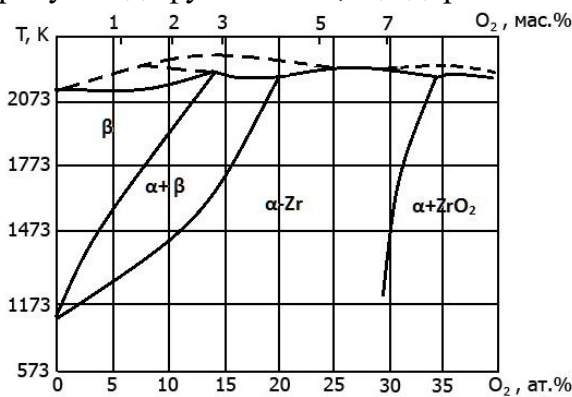


Рисунок 1 – Діаграма стану цирконій-кисень

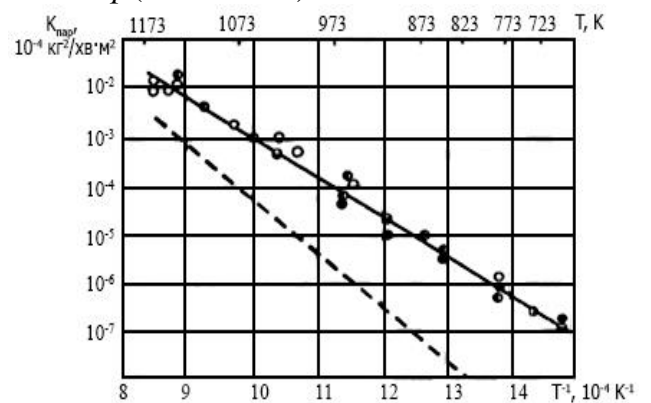


Рисунок 2 – Залежність константи швидкості параболічного окиснення цирконію від температури

При окисненні цирконію паралельно відбуваються процеси розчинення кисню у поверхневих шарах металу та утворення оксидної плівки. У діапазоні температур (673–873) К у металі розчинюється від 14 до 29 % кисню, що приймає участь у реакції, при цьому ця частка при 1123 К складає біля 60 %. В йодовому

цирконії глибина проникнення кисню при 823 К досягає $0,2 \cdot 10^{-3}$ м, а при (1023–1223) К – $0,35 \cdot 10^{-3}$ м.

Взаємодія цирконію з азотом. Азот взаємодіє з цирконієм значно повільніше, ніж кисень. Встановлено, що у діапазоні температур (673–1913) К швидкість реакції цирконію з азотом підпорядковується параболічному закону. При цьому швидкість реакції вельми чутлива до наявності навіть невеликої кількості кисню в азоті та не залежить від тиску азоту. Енергія активації швидкості окиснення α -фази цирконію складає 164248 Дж/моль, а β -фази від (201120–217880) Дж/моль, при цьому константа швидкості поглинання азоту дорівнювала $2,5 \cdot 10^{-1} (-48000/RT)$ кг²м⁻⁴с⁻¹. Як видно з рис. 3, де наведена зміна константи швидкості взаємодії Zr з азотом у залежності від температури, при температурі перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ (≈ 1138 К) відбувається порушення безперервності. Реакція азоту з α -цирконієм відбувається швидше ніж з β -Zr.

Встановлено [3], що при невисоких температурах на поверхні цирконію при реакції з азотом утворюється тонкий, щільно прилягаючий до металу золотисто-жовтий шар нітриду. При нагріванні до температур (1173–1873) К відбувається дифузія азоту у β -Zr. При цьому коефіцієнт дифузії для Zr дорівнює:

$$D = 1,55 \cdot 10^{-6} \exp(-30700/RT), \text{ м}^2/\text{с}. \quad 3)$$

При більш низьких температурах дифузія азоту у Zr вельми мала. Наприклад, при 1116 К, $D = 1,95 \cdot 10^{-13} \exp(-30700/RT)$, м²/с. Таким чином, біля точки перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ дифузія азоту в α -Zr відбувається у 3–5 рази повільніше, ніж β -Zr.

Взаємодія цирконію з CO₂ та CO. Окиснення цирконію у вуглекислому газі йде значно повільніше, ніж у чистому кисні та у повітрі як до, так і після деградації оксидної плівки. До деградації окиснення підпорядковується параболічному закону, а потім закон окиснення стає лінійним. Деградація настає тим швидше, чим вище температура та тонше плівка металу. Швидше за все вона проявляється на гранях та кутах зразка. На швидкості окиснення тиск вуглекислого газу (10^5 – $8 \cdot 10^5$) Па та вміст азоту у металі позначається слабо. Швидкість окиснення у CO при (773–1253) К нижче, ніж у CO₂:



Таким чином, систематизація та узагальнення даних високотемпературного окиснення цирконію в активних газоподібних продуктах термічного розкладання (O₂, N₂, CO₂ та CO) показують, що:

- процес окиснення цирконію є дуже складним та залежить від великої кількості різних чинників (стану поверхні металу, складу та властивостей навколишнього середовища, тощо);

- швидкість окиснення цирконію на різних стадіях визначається складом оксидної плівки на його поверхні, утворення якої залежить від орієнтації поверхні, наявності домішок у металі, та газоподібному середовищі, тощо. При цьому швидкість окиснення цирконію у суміші (O₂ + N₂) набагато вище (приблизно у 10 разів), ніж у CO₂ і CO та у передспалахний період підпорядковується наступному рівнянню:

$$\frac{d\xi_m}{dt} = K_m C_{O_2}^m \rho_{O_k}^m e^{\frac{E_m}{RT}}, \quad 5)$$

де ξ_m – ступінь окиснення цирконію; K_m – константа швидкості, с⁻¹;

$C_{O_2}^m$ – відносний вміст O_2 у газовій суміші; E_m – енергія активації, кДж/моль; m – емпірична константа.

На основі приведеного вище розглянемо більш детально кінетику пароцирконієвої реакції на ранній стадії розвитку Чорнобильської аварії. Різке підвищення температури конструкційних матеріалів при порушенні умов охолодження активної зони реактора привело до активної їхньої взаємодії з водяною парою, що супроводжується утворенням водню і виділення тепла. Екзотермічна пароцирконієва реакція усередині активної зони при взаємодії водяної пари з металевим цирконієм протікає у такий спосіб [3]:



б)

де Q – теплота реакції, рівна 6280,5 кДж/кг.

Наведена реакція являє собою спрощений балансовий опис багатостадійної реакції взаємодії цирконію з водяною парою, що включає у себе, зокрема, стадії: дифузію молекул H_2O через тонкий передстінний шар водню, абсорбцію цих молекул поверхнею, їхню дисоціацію, дифузію іонів кисню через шар діоксиду цирконію, рекомбінацію та десорбцію водню.

При температурах нижче 1140 К цирконій має щільно впаковану гексагональну структуру (α -фаза), що при більш високих температурах переходить у β -фазу, яка володіє об'ємно центрованою кубічною структурою (див. табл. 1). У присутності кисню α -фаза цирконію існує при більш високих температурах. Так що під шаром діоксиду цирконію в окисненому металі при високих температурах перебуває α -підшар, стабілізований киснем, а під ним – шар β -цирконію. Товщина α -підшару залежить від температури. При цьому, окрім утворення водню і виділення теплоти, пароцирконієва реакція, яка починається при температурі 1250 К, супроводжується окрихкуванням оболонок твелів і зменшенням її товщини.

Розрахунки показують, що кінетика реакції є такою, що за 10–12 хвилин відбувається окиснення оболонки із зменшенням товщини на 0,13 мм та розігрівом її до температури плавлення. На рис. 4 представлено зміну товщини оксидної плівки цирконію δ залежно від температури оболонки твела [3].

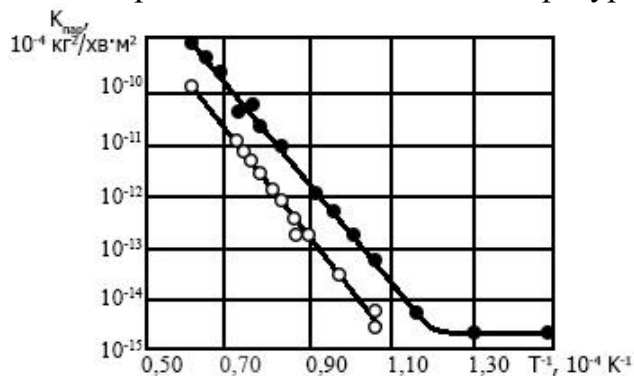


Рисунок 3 – Залежність константи швидкості реакції Zr з азотом від температури

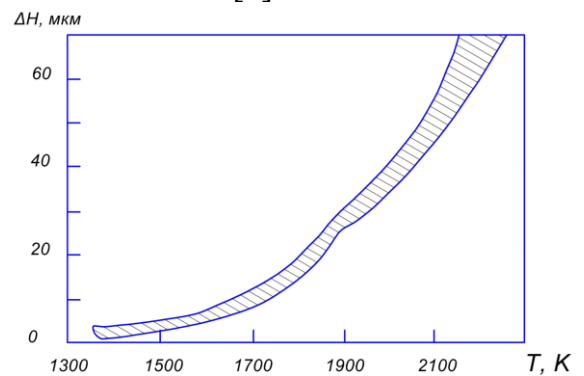


Рисунок 4 – Товщина оксидної плівки цирконію як функція температури оболонки твела

Кінетика пароцирконієвої реакції описується рівнянням Бейкера-Джаста:

$$dN/dt = 1,1 \cdot 10^{-5} [S(t) k_{Zr}]^{0,5} t^{-0,5}, \text{ моль } H_2/c,$$

7)

де N – число молів водню; $S(t)$ – площа цирконію, що контактує з

водяною парою (для реактора РВПК-1000 складає $1,2 \cdot 10^8 \text{ см}^2$); t – час у секундах.

Значення константи швидкості k_{Zr} приймається відповідно до робіт [3]:

$$k_{Zr} = 3,33 \cdot 10^7 \exp[-45500/RT_k],$$

8)

де R – універсальна газова постійна, Дж/(моль · К); T_k – температура технологічних каналів і твेलів, К.

При розрахунках приймалося, що температура при аварії змінювалася за законом:

$$T_k = T_{ko} + at,$$

9)

де t – час, с; a – коефіцієнт, що характеризує швидкість наростання температури, К/с; T_{ko} – номінальна температура технологічних каналів і твелів, рівна 573 К.

Кінетика пароцирконієвої реакції істотно прискорюється при температурах понад 1500–1700 К і супроводжується, в основному, наступними ефектами: 1) інтенсивне виділення тепла при високих температурах; 2) виділення водню; 3) зміна фізичних властивостей матеріалу оболонки твелів, зокрема, зниження механічної міцності через окрихкування; 4) підвищення температури плавлення від 2170 К (Zr) до 2900 К (ZrO₂).

Взаємодія цирконію з парою відбувалася протягом усього часу від t_0 до моменту вибуху пароводневої суміші. Кількість водню, що утворилося за час t , визначається інтегруванням рівняння (5) з коефіцієнтами, що задають рівнянням (8) і (9). На рис. 5 представлено результат кінетики утворення водню за рахунок пароцирконієвої реакції. Розрахунки проводилися для двох варіантів зміни температури технологічних каналів і твелів [3]: ріст температури від 573 до 1273 К за 3 секунди й далі – не змінюється (а) і ріст температури від 573 до 1273 К за 3 секунди і далі – більше повільний ріст зі швидкістю $a = 40$ К/с (б).

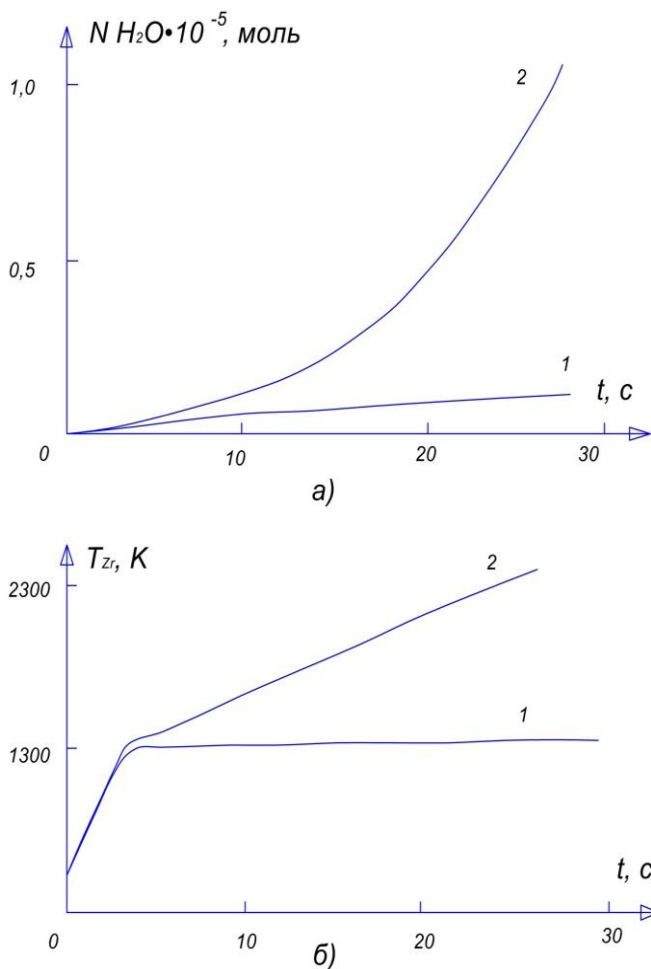


Рисунок 5 – Утворення водню за рахунок паро-цирконієвої реакції (а) при різних варіантах зміни температури (б)

2) при розрахунку передбачалося, що парцирконієва реакція йде однаково у всіх каналах.

Достатніми умовами дефлаграції і детонації водневмісної пароповітряної суміші є критичне співвідношення концентрацій пального-окиснювача-флегматизаторів при певному термодинамічному стані суміші.

При аналізі вибухонебезпечності традиційно, як критерій виникнення умов дефлаграції і детонації водню, використовується трикомпонентна діаграма Шапіро-Моффетте: пальне – водень; окиснювач – повітря; флегматизатор – пара. Приклад використання критеріїв Шапіро-Моффетте при аналізі вибухонебезпечності водневмісної пароповітряної суміші у процесі розвитку ранньої стадії аварії на 4-му блоці ЧАЕС наведений на рис. 6.

З даних, наведених на рис. 5(а) видно, що кількість водню, що утворюється, дуже велика: приблизно за 30 с утвориться більше 10^5 молей водню, тобто більше 2000 м^3 . Така кількість водню крім створення істотного надлишкового тиску у вільних об'ємах активної зони реактора, з повітрям утворить суміш, що неодмінно вибухне, оскільки в аварійному реакторі було досить багато джерел запалювання, таких як розпечені частки палива, нагріті металоконструкції тощо.

Слід зазначити, що проведений розрахунок (формули 5–9) дає верхню границю кількості водню, що виділився за час t , оскільки: 1) закон Бейкера-Джаста – ідеальний і, звичайно, експериментальні значення кількості водню трохи менше обчислених з цього рівняння;

Високотемпературне окиснення реакторного графіту та утворення $C+H_2$. Температура початку окиснення реакторного графіту приблизно 700 К. Практично вже при температурі біля 1600 К графітовий виріб, поверхня якого не захищена від окиснення під час випалювання, вигорає на 10–15 мм [4]. Пошкодження графіту відбувається по скоксованому з'єднуванні, який утворює містки між зернами наповнювача.

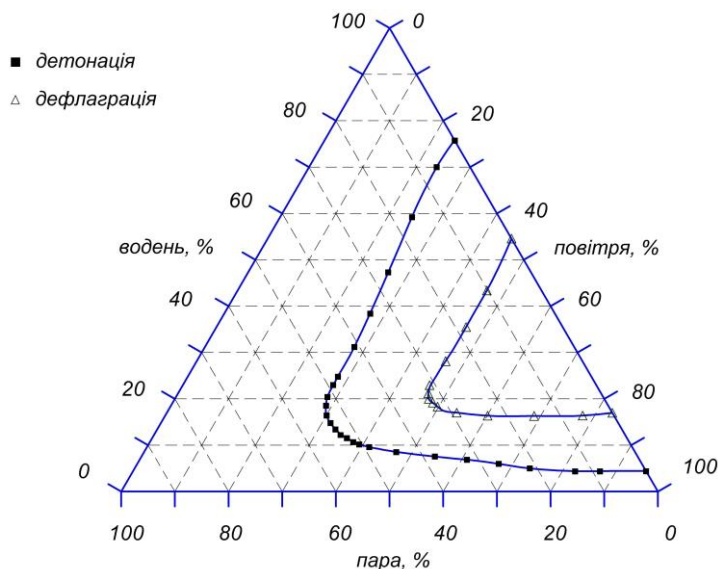


Рисунок 6 – Діаграма Шапіро-Моффетте

З киснем в основному взаємодіє кокс з'єднувача. При зміні тріщини порушуються коксові містки при окисненні графіту, що призводить до суттєвої втрати їх міцності ще при незначній втраті міцності маси графітового матеріалу у цілому.

Хімічна взаємодія реакторного графіту з газовим потоком при високих температурах складається з декількох процесів [4]: 1) переносу хімічно активних молекул з газового потоку до поверхні; 2) адсорбції молекул активно газу, що ударяються об поверхню; 3) хімічної реакції між адсорбованими молекулами реагенту і молекулами матеріалу поверхні; 4) десорбції продуктів реакції з поверхні графітового матеріалу; 5) відводу продуктів реакції від поверхні. Найбільш інтенсивно окиснення графітового матеріалу протікає в інтервалі 700–1000 К, де залежність швидкості окиснення вуглецю від температури і парціального тиску описується рівнянням [4]:

$$W = A e^{-E/RT P_{O_2}}, \quad (10)$$

де W – швидкість окиснення; A – передекспонентний множник; E – енергія активації; P_{O_2} – парціальний тиск кисню; R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура.

При низьких температурах (900–1000 К) окиснення графітового матеріалу відбувається не тільки на зовнішній геометричній поверхні пор графітового виробу, а і в його об'ємі. Процес окиснення супроводжується збільшенням об'єму пор, зростанням газопроникності вуглецевого матеріалу, зниженням його механічної міцності. Збільшення втрати маси графіту при окисненні з 4 до 20 % супроводжується зростанням відкритої пористості. Вже на самих ранніх стадіях окиснення спостерігається втрата міцності, коли пористість і газопроникність практично не змінюються. При більш високих температурах (1430–2200) К спостерігається спочатку гальмування процесу окиснення, потім швидкість окиснення графіту знову збільшується. В області 1430 К реакції окиснення сповільнюються, що пояснюється зменшенням реакційної площі взаємодії у результаті змикання сусідніх пор після газифікації визначеної кількості графіту.

Оксиди вуглецю менш активно, ніж кисень, взаємодіє з реакторним

графітом. Випробування взаємодії вуглецю з діоксидом вуглецю в інтервалі температур (1500–3230) К показало, що при атмосферному тиску в області (1730–2200) К, швидкість реакції спочатку знижується, а потім зростає:

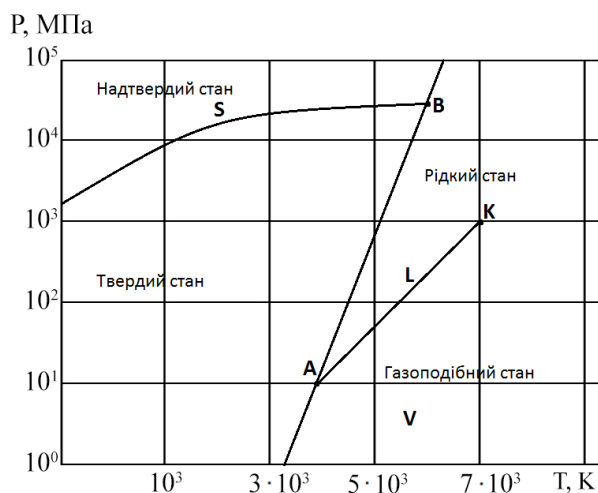
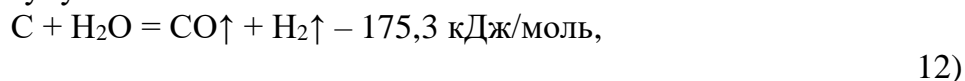


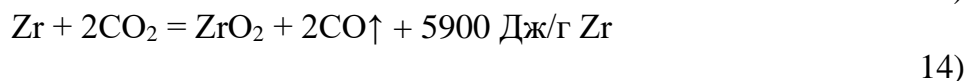
Рисунок 7 – Фазова діаграма графіту: (L–S) – рідина-тверда фаза – крива плавлення або кристалізації; (L–V) – рідина-пар – крива пароутворення чи конденсації; (V–S) – пар-кристал – сублімація (возгонка)

Температура початку реакції окиснення тим вище, чим досконаліше кристалічна структура графіту.

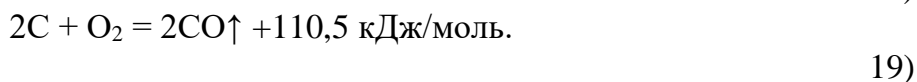
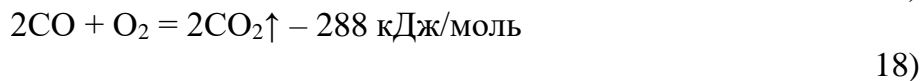
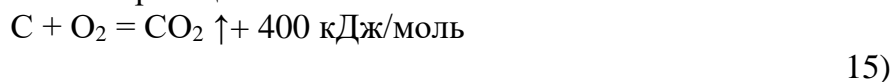
На рис. 7 приведена фазова діаграма графіту у залежності від температури і тиску [4]. Різноманітні реакції реакторного графіту з водяною парою і киснем широко освітлено у літературі. Приведемо деякі з хімічних реакцій у пароводяному середовищі без доступу кисню:



яка активно проходить при температурах більш 980 К

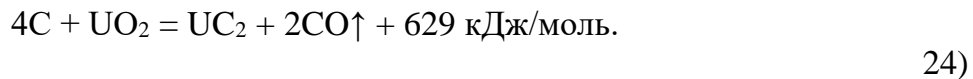
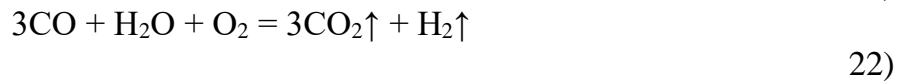
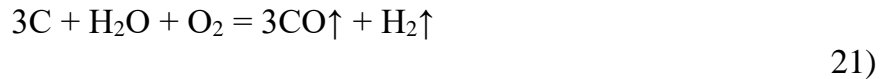


Якщо взаємодія проходить у повітряному середовищі (у присутності кисню), потрібно врахувати такі хімічні реакції:



Хімічні реакції (15–19) представляють собою вибухонебезпечні реакції, які

починаються при $T \geq 1300$ К. Розглянемо також реакції при $T \geq 1600$ К:



Для оцінки внеску кожної з хімічних реакцій (12–24) у розглянутому процесі взаємодії реакторного графіту с H_2O і O_2 були розглянуті температурні залежності логарифму константи рівноваги lgS^0 в інтервалі температур реального існування фаз реагентів і продуктів їх взаємодії. Для обчислення lgS^0 була використана спрощена залежність [4]:

$$lgS^0 = -\left[\frac{\Delta H_{300}^0}{\beta T}\right] + \left(\frac{\Delta P_{300}^0}{\beta}\right), \quad 25)$$

де ΔH_{300}^0 – зміна стандартної ентальпії, [ккал/(моль · К)]; ΔP_{300}^0 – зміна текучої ентальпії, [кал/(моль · К)]; β – коефіцієнт, що дорівнює 4,576; T – температура, К.

Порівняльний аналіз хімічних реакцій (6, 12–24) показує (табл. 2), що участь кисню у процесі взаємодії реакторного графіту з водяною парою термодинамічно вигідно у всьому розглянутому діапазоні температур. При цьому ймовірність протікання цих реакцій зростає на багато порядків і всі реакції набувають екзотермічний характер.

Таблиця 2 – Реакція взаємодії реакторного графіту с водяною парою і киснем

Хімічна реакція	Рівняння залежності lgS^0 від температури	lgS^0		
		Температура, К		
		1000	2000	3000
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$	$6,9 - 6860/T$	0,12	3,54	5,12
$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\uparrow$	$4,8 - 4700/T$	0,08	2,43	3,76
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2\uparrow$	$-4,5 + 14800/T$	10,31	2,87	-2,84
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}\uparrow$	$9,2 - 9000/T$	0,19	4,69	6,89
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow$	$-2,2 + 2200/T$	-0,11	-1,12	-2,13
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2\uparrow$	$0,15 + 20550/T$	20,64	10,43	1,32
$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}\uparrow$	$4,7 + 5770/T$	10,52	7,61	4,22
$3\text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 3\text{CO}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$	$16,3 + 4700/T$	20,44	18,72	17,85
$3\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 3\text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow$	$-11,2 + 3200/T$	20,53	4,67	-12,63

У реальних умовах сукупність термодинамічних і кінетичних факторів повинна приводити до різкого збільшення внеску реакцій за участю кисню у збільшенні концентрації вибухонебезпечної суміші CO і H_2 при аварії в активній зоні реактора РВПК-1000. Підвищення температури, що є наслідком екзотермічності реакцій за участю кисню, також збільшує ймовірність аварійних

вибухів.

Розглянемо більш докладно рівняння (1) при температурах, що перевершують 700 К, коли водяна пара починає взаємодіяти з реакторним графітом і утворює вибухонебезпечні суміш $\text{CO} + \text{H}_2$. При окисненні порошку графіту у потоці суміші парів води кінетика хімічної реакції буде описуватися рівнянням Ленгмюра-Хіншельвуда:

$$W = \frac{k_1 C_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_2 C_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (26)$$

$$k_1 = 5,0 \cdot 10^{12} \exp[-68000/RT_2], [\text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})]; \quad (27)$$

$$k_2 = 6,7 \cdot 10^5 \exp[+14500/RT_2], [\text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})], \quad (28)$$

де T_2 – температура графіту, К; R – універсальна газова константа.

При тиску парів води, що відповідає відповідному тиску насиченого пару при 1 атм, тобто при умовах, в яких протікає взаємодія пару з графітом при аварії, реакція протікає у відповідності з рівнянням першого порядку відносно води і швидкість утворення суміші чадного газу і водню буде дорівнювати:

$$W = 2k_1 C_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (29)$$

Питома швидкість реакції (на 1 м графіту, що окиснюється):

$$dN(\text{CO} + \text{H}_2)/dt = 10^{13} \exp[-68000/RT_2] C_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с}), \quad (30)$$

де $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрація парів води, моль/см³.

При розрахунках припускалось, що концентрація води, що проходить над нагрітою поверхнею графіту, постійна і відповідає густині насиченої пари при 573 К, рівна 36,5 кг/м³, тобто: $C_{\text{H}_2\text{O}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/см³.

Приймалось, що температура графіту за час $t > t_0 \approx 3$ с змінюється згідно закону:

$$T_2 = T_{20} + b t, \quad (31)$$

де T_{20} – номінальна температура графіту (773 К); b – коефіцієнт, що характеризує швидкість наростання температури графіту, К/с; t – час, с.

Швидкість утворення чадного газу і водню у всій кладці графіту дорівнює:

$$dN(\text{CO} + \text{H}_2)/dt = M C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{13} \exp[-68000/RT_2], \quad (32)$$

де M – маса реагуючого графіту, кг.

В розрахунках приймалось, що вона дорівнює 0,01 % від загальної маси реакторного графіту, тобто $m = 200$ кг. Взаємодія графіту з паром можлива тільки при $t > t_0 \approx 3$ с, тобто після теплового вибуху, коли пар прийшов у зіткнення з графітовими блоками.

Рівняння (31) можна використати для оцінки розрахунків тільки в інтервалі температури 700–1400 К за умови, що реагує 0,01 % від загальної маси графіту, дає нижню межу кількості вибухонебезпечної суміші водню і чадного газу. Кількість суміші водню і чадного газу утворюються у результаті співвідношення (26) розраховується шляхом інтегрування рівняння (31) при зміні температури у відповідності з рівнянням (30). При температурі вище 1400 К слід враховувати, що реагуючий графіт повністю переходить у суміш водню і чадного газу при наявності

достатньої кількості води, що потрапляє на графіт. Реакція відбувається у дифузійному режимі, а її швидкість визначається швидкістю підведення пари води до поверхні графіту.

На рис. 8 зображено результати розрахунку кінетики утворення суміші водню і чадного газу за рахунок реакції водяної пари з графітом.

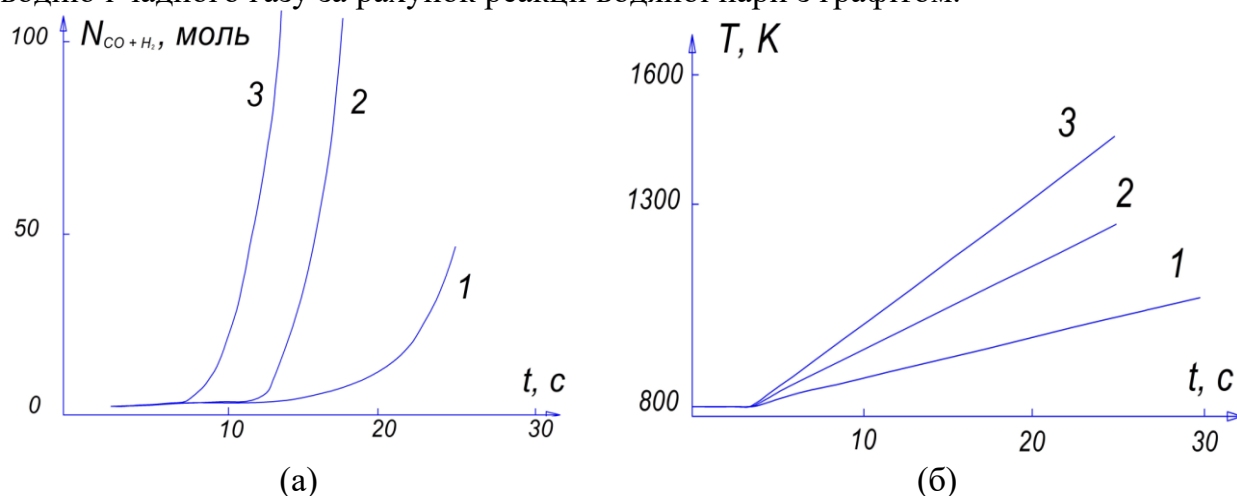


Рисунок 8 – Утворення суміші $\text{CO}+\text{H}_2$ за рахунок реакції парів води з реакторним графітом (а) при різних варіантах тимчасової залежності температури графіту (б)

Розраховувалися варіанти, при яких температура графіту після розриву збільшується зі швидкістю 10(1), 20(2), 30(3) К/с. При розрахунках приймалось, що реагує 1,0 % загальної кількості графіту у кладці реактора РВПК-1000 [1].

З даних, наведених на рис. 8а видно, що кількість суміші, що утворюється приблизно за 10 с становить 10^2 – 10^3 молей, тобто більше 800 м^3 . Кінетичну модель горіння і вибуху суміші чадного газу розраховують за допомогою коефіцієнту швидкості реакції [5]:

$$N = BT^n \exp(-E/RT^*), \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}), \quad (33)$$

де B – передекспоненційний множник, який характеризує частоту зіштовхувань молекул, що дорівнює $3,5 \cdot 10^4$; E – енергія активації, що дорівнює 45460 кал/моль; $T^* = T/1000$ – температура, К; R – універсальна газова константа, що дорівнює 1,982 Дж/(моль · К).

На рис. 9 представлена діаграма меж взаємодії газової суміші ($\text{CO}+\text{O}_2+\text{CO}_2$).

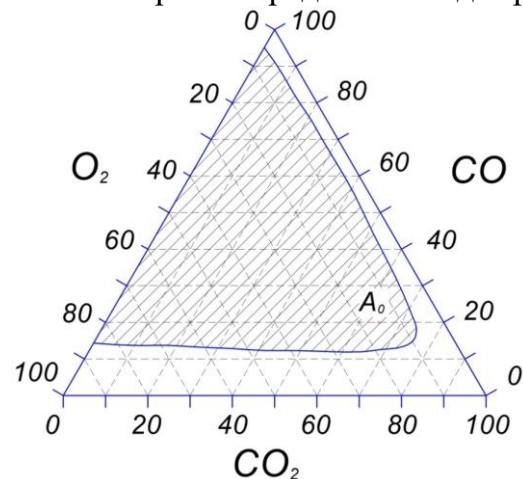


Рисунок 9 – Діаграма меж взаємодії газової суміші

Висновки. Таким чином, виникнення і розвиток дефлаграційно-детонаційних процесів, що мають термохімічну природу, будуть залежати в основному від концентрації і теплофізичних властивостей компонентів середовища, початкового термодинамічного стану та зовнішніх умов, що визначають розвиток механізмів горіння і детонації.

Розрахунковим шляхом було встановлено, що при згорянні водню виділиться енергія, рівна у середньому близько 260 кДж/моль реагенту, а при вибуху $\sim 10^5$ моль водню, що утворився,

(CO+O₂+CO₂), заштрихована область виділиться енергії більше $3 \cdot 10^7$ кДж, – це зона вибуху, A_0 – робоча точка причому ця енергія буде розсіяна у виді запалення суміші імпульсу тривалістю частки секунди.

Процеси дефлаграції і детонації будуть відрізнятися за максимальним значенням і тривалістю імпульсу збурювання тиску, напрямку фронту збурювання тиску і відбитої хвилі збурювання, а також за іншими визначальними параметрами.

Список використаних джерел

1. Чернобыльская катастрофа / Гл. ред., В.Г. Барьяхтар – К., Наукова думка, 1995. – 558 с.
2. 25 років Чорнобильської катастрофи. Минуле, сьогодні, майбутнє... / Збірник доповідей ІДУУЗ УЦЗ України та ІЯД НАН України. – К., 2001. – 93 с.
3. Азаров С.І. Оцінка вибухонебезпечності водню на ранній стадії розвитку Чорнобильської аварії / С.І. Азаров, О.В. Тарановський, В.Л. Сидоренко // Проблеми надзвичайних ситуацій. – 2014. – Вип. 20. – С. 3-10.
4. Азаров С.І. Аналіз взаємодії реакторного графіту з водяною парою при аварії на ЧАЕС / С.І. Азаров, О.В. Тарановський, В.Л. Сидоренко // Пожежна безпека: теорія практика. – 2014. – № 18. – С. 8-13.
5. Математическая теория горения и взрыва. Под ред. Зельдовича. – М. Наука, 1980. – 480 с.

УДК 614.842

*Білошицький М.В., к.х.н., с.н.с., доцент,
Кавецький В.В., Копильний М.І.*

ПРОБЛЕМИ З ЯКІСТЮ ВОГНЕГАСНИХ ПОРОШКІВ В УКРАЇНІ

У науковій статті показано, що зменшення вмісту у порошках фосфату амонію і сульфату амонію і заміна їх на дисперсні добавки призводить до зменшення вогнегасної здатності під час гасіння пожеж класів А і В. Повна заміна фосфату амонію виключає можливість гасіння пожеж класу А. Наявність у рецептурі вогнегасних порошоків класу АВС суміші фосфату амонію і карбонатів приводить до хімічної реакції з виділенням діоксиду вуглецю.

Ключові слова: вогнегасний порошок, вогнегасна здатність, дисперсні добавки, хімічний склад, надійність гасіння.

Постановка проблеми. Якість вогнегасних порошоків регламентується відповідними нормативними документами – технічними умовами (ТУ) і стандартами, в яких наведені вимоги щодо показників хімічного складу (масової частки компонентів), технологічних показників (дисперсність, питома поверхня) і показників призначення (вогнегасної здатності при гасінні пожеж класів А і В, гарантованого терміну зберігання у заводській упаковці, стійкості до вологопоглинання і комкування, текучості, електроізоляції, термостійкості, вібростійкості, насипної густини).

Від хімічного складу і технологічних показників вогнегасних порошоків залежать показники призначення. Однак в останні роки у ТУ наводяться обмежені, або і зовсім не наводяться, дані щодо хімічного складу.

Аналіз останніх досліджень. У міжнародних і європейських стандартах