



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009124253/12, 24.06.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.06.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.06.2009

(45) Опубликовано: 20.01.2011 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2081892 C1, 20.06.1997. RU 2142171 C1, 27.11.1999. DE 3927958 A1, 22.03.1990. WO 2006067348 A1, 29.06.2006. JP 60202388 A, 12.10.1985. JP 60008785 A, 17.01.1985. JP 60228992 A, 14.11.1985.

Адрес для переписки:

456770, Челябинская обл., г. Снежинск, ул. Васильева, 13, ФГУП "РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина", отдел интеллектуальной собственности, Г.В. Бакалову, а/я 245

(72) Автор(ы):

Невзоров Владимир Александрович (RU),
Краев Василий Сергеевич (RU),
Щербина Александр Николаевич (RU),
Азатян Вилен Вагаршович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное предприятие "Российский Федеральный Ядерный Центр - Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.А. Забабахина" (ФГУП "РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина") (RU).
Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ВЗРЫВА ПРИ ТРАНСПОРТИРОВАНИИ И ХРАНЕНИИ МАТЕРИАЛОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХ ВОДОРОД ИЛИ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩУЮ ГАЗОВУЮ СМЕСЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам предотвращения воспламенения и взрыва при транспортировании и хранении материалов, выделяющих водород или водородосодержащую газовую смесь, преимущественно неосушенного коррозионно-поврежденного отработавшего ядерного топлива при его транспортировании и хранении в герметичном пенале. Согласно предлагаемому способу материалы помещают в основную герметичную емкость и вводят ингибитор в основную и в сообщающуюся с ней дополнительную герметичные емкости. Ингибитор в каждую емкость вводят в флегматизирующей концентрации, определяемой в зависимости от давления

газовой смеси в каждой емкости и соотношения ее компонентов. Осуществляют контроль химического состава, количественного соотношения и давления газовой смеси для оценки необходимости введения дополнительного количества ингибитора и, в зависимости от результатов контроля, вводят ингибитор. Технический результат заявляемого изобретения заключается в поддержании флегматизирующей концентрации ингибитора, химического состава, количественного соотношения и давления газовой смеси на уровне величин, обеспечивающих пожаровзрывобезопасное состояние газовой смеси. 10 з.п. ф-лы, 10 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
A62C 3/00 (2006.01)
G21C 9/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009124253/12, 24.06.2009**

(24) Effective date for property rights:
24.06.2009

Priority:

(22) Date of filing: **24.06.2009**

(45) Date of publication: **20.01.2011 Bull. 2**

Mail address:

**456770, Cheljabinskaja obl., g. Snezhinsk, ul.
Vasil'eva, 13, FGUP "RFJaTs-VNIITF im. akadem.
E.I. Zababakhina", otdel intellektual'noj
sobstvennosti, G.V. Bakalovu, a/ja 245**

(72) Inventor(s):

**Nevezorov Vladimir Aleksandrovich (RU),
Kraev Vasilij Sergeevich (RU),
Shcherbina Aleksandr Nikolaevich (RU),
Azatjan Vilen Vagarshovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatje "Rossijskij Federal'nyj Jadernyj
Tsentr - Vserossijskij nauchno-issledovatel'skij
institut tekhnicheskij fiziki imeni akademika
E.A. Zababakhina" (FGUP "RFJaTs-VNIITF im.
akadem. E.I. Zababakhina") (RU),
Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
strukturnoj makrokinetiki i problem
materialovedenija RAN (ISMAN) (RU)**

(54) METHOD FOR IGNITION AND EXPLOSION PREVENTION IN TRANSPORTATION AND STORAGE OF HYDROGEN OR HYDROGENOUS GAS MIX DISENGAGE MATERIALS

(57) Abstract:

FIELD: fire fighting equipment.

SUBSTANCE: invention refers to methods for ignition and explosion prevention in transportation and storage of hydrogen or hydrogenous gas mix disengage materials, mainly undrained corrosion damaged spent atomic fuel when transported and stored in a leak-proof case. According to a suggested method, the materials are placed in a primary leak-proof container, and an inhibitor is introduced in the primary and connected secondary leak-proof containers. The inhibitor is introduced in each

container in the retard concentration determined by gas mix pressure in each containers and the relation of its components. Chemical composition and quantitative relation and gas mix pressure are monitored to estimate the need of introducing an extra amount of the inhibitor, and the inhibitor is introduced by the monitoring results.

EFFECT: maintained retard concentration of the inhibitor, chemical composition, quantitative relation and gas mix pressure at the level to provide fire and explosion safety of the gas mix.

11 cl, 7 dwg, 3 tbl

Изобретение относится к способам предотвращения воспламенения и взрыва при транспортировании и хранении материалов, выделяющих водород или водородосодержащую газовую смесь, преимущественно неосушенного коррозионно-поврежденного отработавшего ядерного топлива, при его транспортировании и хранении в герметичном пенале.

В настоящее время отработавшие тепловыделяющие сборки (ОТВС) после извлечения из атомных реакторов упаковывают в пеналы из нержавеющей стали, герметизируют и погружают в воду бассейнов выдержки (БВ) атомных станций. При этом отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) не контактирует с водой БВ и не подвергается коррозии. По истечении определенного времени ОЯТ извлекают из бассейнов выдержки, загружают в специальные контейнеры, дополнительно осушают и отправляют на переработку или на «сухое» хранение.

Однако имеются случаи, когда ОЯТ по тем или иным причинам все же контактирует с водой БВ, и в результате взаимодействия с ней подвергается коррозии. Так, в начальный период развития ядерной энергетики ОТВС, в том числе разрушенные при эксплуатации, выгружали из реакторов, упаковывали в трубы кассет из углеродистой стали СтЗ, которые после этого загружали в воду приреакторных БВ. По причине отсутствия технологии переработки длительность хранения ОТВС в таких кассетах в настоящее время составляет более 25-40 лет (в зависимости от времени выгрузки из реактора). За время хранения в БВ все кассеты подверглись коррозии, в том числе язвенной, и, по консервативным оценкам, потеряли свою герметичность и заполнены водой БВ.

От взаимодействия с водой в процессе длительного хранения загруженное в них ОЯТ также подверглось коррозии. Коррозия сопровождалась разрушением оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ), топливной композиции и графитовых втулок, их фрагментацией, а также выносом растворимых радионуклидов в воду, осаждением их на поверхностях ОТВС и кассет, накоплением фрагментированных делящихся материалов в нижних частях кассет и в донных отложениях БВ.

Разрушенное ОЯТ представляет собой смесь продуктов коррозии магния, урана и продуктов деления урана в виде оксидов гидроокислов. Возможно наличие в продуктах коррозии и пирофорного гидрида урана UH_3 .

При длительном хранении в воде наиболее вероятна следующая картина разрушения ОТВС. Для аварийных (негерметичных) ТВЭЛОВ коррозионные процессы имеют место с момента потери герметичности чехловыми трубами кассет с ОЯТ. Для герметичных при установке в БВ ТВЭЛОВ необходим период времени, в течение которого формируется дефект, происходит коррозионное растрескивание оболочки вдоль осевой линии ТВЭЛА. Наиболее вероятно растрескивание ТВЭЛА в центральной части, по причине наибольшей деградации свойств. Коррозия компонентов топливной композиции (магния и урана для ~78% ОТВС) протекает в воде с образованием гидроокисей, имеющих удельный объем в 1,5-2 раза больше исходного материала, вследствие чего из-за образующихся растягивающих напряжений происходит разрыв наружной, более тонкой, оболочки ТВЭЛОВ. Вода с кислотностью $pH > 8$ является достаточно агрессивной с точки зрения коррозии магния, содержащегося в ТВЭЛАХ в качестве матрицы топливной композиции.

Заполнение водой БВ чехловых труб кассет ОТВС с разгерметизированными ТВЭЛАМИ БВ приводит к контакту с ней оголенной топливной композиции. Скорость разрушения ТВЭЛОВ увеличивается за счет наличия гальванического контакта между магниевой матрицей и нержавеющей оболочкой. Продукты коррозии ОЯТ находятся

в двух формах - в растворенной и в форме нерастворимых в воде образований. В растворенной форме находятся продукты коррозии Cs, Sr, Eu (CsOH , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, EuI_2); а также небольшая часть продуктов коррозии магниевой матрицы топливной композиции. Продукты коррозии представляют собой смесь воды (высококонцентрированной по растворимым продуктам коррозии) и твердых продуктов коррозии компонентов топливной композиции, а также фрагментов топливной композиции и графита.

Можно полагать, что в кассетах с нулевой степенью разрушения топлива состояние ОЯТ стабильное. Аналогично можно было бы сказать и о кассетах со 100% степенью разрушения, как стабильно разрушенное состояние ОЯТ. Выделение в этом случае водорода и кислорода будет обусловлено только радиолизом воды.

Топливо, имеющее среднюю степень разрушения (до 50%) потенциально готово к дальнейшему разрушению и наиболее опасно при выполнении с ним последующих операций (выгрузка из БВ, подготовка к транспортированию, промежуточное хранение во время и после погрузки на транспортное средство, транспортирование и длительное сухое хранение в специальном хранилище).

Известные, используемые в атомной энергетике, технологии не обеспечивают за приемлемое технологическое время гарантированную осушку кассет с негерметичным, коррозионно-поврежденным ОЯТ, контактирующим с водой, находящейся в трубах кассет, и не позволяют удалить водород из гидроокисей, образовавшихся в топливе.

Для транспортировки в специальное хранилище или на перерабатывающее предприятие кассеты с ОЯТ упаковываются в герметичные пеналы.

Пенал для упаковки кассеты снабжен герметизируемыми крышкой и клапаном, предназначенным для обеспечения доступа к газовой среде, образующейся в пенале, контроля ее состава и уровня радиационной активности, а также для стравливания избыточного давления газов из пенала перед вскрытием его крышки для выгрузки из пенала кассеты с ОЯТ.

В процессе протекания коррозионных процессов при химическом взаимодействии продуктов ОЯТ и материала кассеты с водой, а также за счет радиолиза воды от воздействия ионизирующих излучений ОЯТ, во внутреннем объеме пенала происходит газовыделение и накопление газов, в частности водорода и кислорода, с одновременным повышением давления газов.

Наличие в газовой среде герметичного пенала, загруженного неосушенным коррозионно-поврежденным ОЯТ, водорода и кислорода может привести к образованию пожаровзрывоопасных смесей.

Опасность образования пожаровзрывоопасных смесей водорода и кислорода, водорода и воздуха усугубляется реальной возможностью образования в результате взаимодействия урана с водородом соединения стехиометрического состава UH_2 , которое относится к группе гидридов переходных металлов. Гидрид урана пирофорен, пожароопасен, реагирует со многими газами. С кислородом и с воздухом он соединяется очень бурно с образованием воды и U_3O_8 . Гидрид урана - сильный восстановитель. При соединениях больших количеств этого соединения с водой происходит бурная экзотермическая реакция с образованием водорода и UO_2 . Кроме того, уран, присутствующий в составе ОЯТ, также является пирофорным материалом и воспламеняется в окислительных средах.

В распоряжении заявителей имеются результаты расчетно-экспериментальных оценок состава газов и давления в герметичных пеналах, в зависимости от группы

кассет по степени коррозионного разрушения ОЯТ, начальной газовой среды, температуры и времени. При проведении расчетов радиолиз воды не учитывался.

5 Согласно расчетным данным, полученным для кассеты, загруженной ОЯТ со степенью разрушения ОЯТ 30-40%, с начальной газовой средой - воздух с давлением 0,101 МПа, концентрация водорода достигает значения нижнего
10 концентрационного предела распространения пламени смесей водород - окислитель (воздух) позднее полного поглощения кислорода, т.е. согласно таким оценкам образования опасных с точки зрения горения, и детонации смесей водород - окислитель в гермообъеме пенала не ожидается. На этом этапе протекания
15 коррозионных химических процессов давление в пенале не растет и даже несколько снижается. Это обусловлено особенностями протекания в начальном периоде коррозионных процессов на уране, связанных с преимущественным поглощением кислорода именно из воздуха, а не из воды. В то же время в этот период происходит
20 наработка водорода за счет коррозии чехловых труб кассет и радиолиза воды. В расчетах, касающихся скорости поглощения кислорода, принималась практически максимальная площадь контакта продуктов ОЯТ с влажной коррозионной средой (на основе проведенных ранее расчетно-экспериментальных оценок скорости развития трещин оболочек твэлов), что соответствует максимальной скорости поглощения
25 кислорода, а также, как уже отмечено, не учитывалось разложение воды на водород и кислород за счет ее радиолиза. При другом, менее консервативном, сценарии протекания коррозии продуктов ОЯТ, период поглощения кислорода, в том числе добавляющегося за счет радиолиза воды, из газовой среды, при одновременной
30 наработке водорода, может быть продолжительнее. В этом случае, в присутствии кислорода, не исключается возможность достижения пожаровзрывоопасных концентраций водорода. Разница во времени между полным поглощением кислорода и достижением концентрации водорода значения нижнего концентрационного предела распространения пламени смесей водород - окислитель (воздух) для кассеты,
35 загруженной ОЯТ со степенью повреждения (30-40)%, может составлять 0,1-0,5 суток, что свидетельствует об опасной близости этих двух событий во времени.

По прошествии начального периода расчетами прогнозируется интенсивное накопление водорода за счет коррозии компонентов ОЯТ во влажной бескислородной
35 среде и повышение давления. Возникает необходимость стравливания избыточного давления из пенала при достижении им максимально допустимого значения. Избыточное давление необходимо также стравливать перед вскрытием крышки пенала для выгрузки кассеты с ОЯТ. При стравливании давления
40 водородосодержащей смеси, при ее контакте на выходе из пенала с воздухом окружающей среды, возможно образование опасных смесей водород-кислород.

Учитывая, что, как отмечалось выше, в кассетах с нулевой и со 100% степенью коррозионного повреждения ОЯТ его состояние стабильное, выделение в этом случае
45 водорода и кислорода в пенале, загруженном такими кассетами, будет обусловлено только радиолизом воды. Кинетика выделения этих газов в других кассетах со степенью разрушения топлива, отличающейся от принятой при проведении оценок для кассеты, загруженной ОЯТ со степенью разрушения ОЯТ 30-40%, с начальной газовой средой - воздух с давлением 0,101 МПа, будет иной.

50 В связи с этим необходим контроль фактического состояния газовой среды в пенале - химического состава, количественного соотношения и давления газов - для определения степени ее пожаровзрывоопасности, а также необходимости стравливания избыточного давления при достижении им максимально допустимого

значения или перед вскрытием крышки пенала.

Наличие в газовой среде пенала с ОЯТ пожаровзрывоопасных газовых смесей, веществ и материалов требует разработки и принятия специальных мер, обеспечивающих пожаровзрывобезопасность при обращении с пеналами, 5 загруженными кассетами с неосушенным, коррозионно-поврежденным ОЯТ. В связи с тем, что работы по обращению с пеналами, загруженными таким ОЯТ, до сих пор не проводились, не поднималась и проблема обеспечения их пожаровзрывобезопасности, и в настоящее время эта проблема не решена.

Известны методы, обеспечивающие пожаровзрывобезопасность газовых смесей путем их ингибирования, - введения химически активных в пламени соединений, называемых ингибиторами горения. Механизм их действия заключается в обрыве 10 реакционных цепей процесса окисления горючего. Ингибиторы более активно взаимодействуют с активными центрами цепной реакции, чем горючие компоненты смеси, переводя их в устойчивые соединения и прекращая таким образом развитие реакционных цепей (Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справ. изд. 15 А.Н.Баратов, Е.Н.Иванов, А.Я.Корольченко и др. - М.: Химия, 1987, с.17-18). В результате не происходит воспламенения и взрыва газовых смесей.

Однако данные методы не предусматривают возможность контроля 20 количественного содержания ингибитора в смеси и, таким образом, не исключают вероятность воспламенения и взрыва газовой смеси в случае снижения концентрации ингибитора.

Известен метод регулирования окисления водородо-воздушных смесей, 25 предлагаемый в патенте США №6099294, С06В 23/00, С06В 43/00, С01В 3/00, С10L 3/00, 2000, предусматривающий использование ингибиторов, в качестве которых используют насыщенные или ненасыщенные углеводороды нормального, изоструктурного или циклического строения, содержащие в молекуле 1-8 атомов 30 углерода, в определенной концентрации с целью регулирования интенсивности горения или взрыва, либо их предотвращения.

Данный метод не предусматривает возможность контроля количественного 35 содержания ингибитора в смеси в процессе транспортирования и хранения и не исключает вероятность воспламенения и взрыва газовой смеси в случае снижения концентрации ингибитора.

Известен способ предотвращения воспламенения и взрыва водородо-воздушных 40 смесей, включающий введение ингибитора в водородо-воздушные газовые смеси до образования этих смесей (патент РФ №2081892, С09К 15/04, 1997), где в качестве ингибитора используют углеводород нормальной, или циклической, или изоструктуры, содержащий в молекуле 1-8 атомов углерода, или смеси этих углеводородов. Этот способ выбран в качестве прототипа.

Данный способ обладает рядом недостатков, затрудняющих его применение при 45 транспортировании и хранении водородо-воздушных смесей в замкнутом объеме.

Указанный способ не предусматривает возможность контроля количественного 50 содержания ингибитора в смеси и, таким образом, не исключает вероятность воспламенения и взрыва газовой смеси в случае снижения концентрации ингибитора, например, за счет повышения количества водорода и соответствующего роста давления в замкнутом объеме или за счет разложения ингибитора от воздействия ионизирующих излучений (радиолиза). Также он не предполагает последующего принятия мер по поддержанию флегматизирующей концентрации ингибитора в газовой смеси в зависимости от изменения ее параметров (химического состава,

количественного соотношения и давления). Кроме того, данный способ не предусматривает возможность контроля давления газовой смеси в замкнутом объеме. Информация о величине давления необходима как для принятия мер по поддержанию в этом объеме флегматизирующей концентрации ингибитора, достаточной для предотвращения воспламенения и взрыва, так и для принятия мер по стравливанию газовой смеси при достижении ее давления максимально допустимого значения или при возникновении необходимости плановой разгерметизации замкнутого объема. Таким образом, указанный способ не исключает вероятность воспламенения и водородо-воздушной газовой смеси при транспортировании и хранении в замкнутом объеме.

Задача, на решение которой направлено заявляемое изобретение, заключается в обеспечении предотвращения воспламенения и взрыва при транспортировании и хранении материалов, выделяющих водород или водородосодержащую газовую смесь, преимущественно неосушенного коррозионно-поврежденного отработавшего ядерного топлива при его транспортировании и хранении в герметичном пенале.

Технический результат заявляемого изобретения заключается в поддержании флегматизирующей концентрации ингибитора, химического состава, количественного соотношения и давления водорода или водородосодержащей газовой смеси на уровне величин, обеспечивающих пожаровзрывобезопасное состояние водорода или водородосодержащей газовой смеси.

Для достижения указанного технического результата в способе предотвращения воспламенения и взрыва при транспортировании и хранении материалов, выделяющих водород или водородосодержащую газовую смесь, включающем введение ингибитора, согласно изобретению материалы помещают в основную герметичную емкость, ингибитор вводят в основную и в сообщающуюся с ней дополнительную герметичные емкости, ингибитор в каждую емкость вводят в флегматизирующей концентрации, причем флегматизирующую концентрацию ингибитора, вводимого в каждую емкость, определяют в зависимости от давления газовой смеси в каждой емкости и соотношения ее компонентов.

Технический результат достигается благодаря наличию дополнительной герметичной емкости, сообщающейся с основной герметичной емкостью для хранения материалов, выделяющих водород или водородосодержащую газовую смесь, а также осуществлению контроля химического состава, количественного соотношения и давления водорода или водородосодержащей газовой смеси в основной емкости и приведению данных параметров этой газовой смеси к величинам, обеспечивающим пожаровзрывобезопасное состояние газовой смеси.

Согласно предлагаемому изобретению способ предотвращения воспламенения и взрыва при транспортировании и хранении материалов, выделяющих водород или водородосодержащую газовую смесь, включает введение ингибитора, при этом отличается рядом особенностей. Материалы, выделяющие водород или водородосодержащую газовую смесь, помещают в основную герметичную емкость. Ингибитор вводят в основную и в сообщающуюся с ней дополнительную герметичные емкости. Дополнительная герметичная емкость является резервуаром, содержащим дополнительный источник ингибитора, и служит для флегматизации водорода или водородосодержащей газовой смеси, стравливаемых в нее из основной емкости при сбросе избыточного давления в случае его повышения до максимально допустимого значения или при возникновении необходимости плановой разгерметизации основной емкости, и, таким образом, способствует снижению

давления в основной емкости и предотвращению воспламенения и взрыва образовавшихся в основной емкости водорода или водородосодержащей газовой смеси при их стравливании.

5 Таким образом, наличие дополнительной герметичной емкости способствует поддержанию необходимой флегматизирующей концентрации ингибитора в водороде или водородосодержащей газовой смеси, стравливаемых в герметичную емкость из основной емкости, и, следовательно, предотвращению воспламенения и взрыва водорода или водородосодержащей газовой смеси, содержащихся в основной емкости.

10 Ингибитор в каждую емкость вводят в флегматизирующей концентрации, что позволяет создать среду, не поддерживающую горение при любом соотношении горючих компонентов газовой смеси. Флегматизирующую концентрацию ингибитора, вводимого в каждую емкость, определяют в зависимости от давления водорода или водородосодержащей газовой смеси в каждой емкости и соотношения ее компонентов,

15 что позволяет обеспечить эффективность флегматизации. Флегматизирующую концентрацию определяют расчетным путем.

20 В качестве ингибитора используют вещество, в молекулах которого имеется л-связь, например углеводородного состава. Это одна из связей в двойной связи между атомами углерода, благодаря наличию которой молекула легко присоединяет атомарный водород, обрывая реакцию цепь процесса окисления горючего и прекращая тем самым развитие реакционных цепей. В результате не происходит воспламенения и взрыва водорода или водородосодержащей газовой смеси.

25 Ингибитор используют в газообразном или в парообразном состоянии, что является оптимальным с точки зрения удобства применения для газовой смеси и позволяет обеспечить равномерное распределение частиц ингибитора среди компонентов флегматизируемых водорода или водородосодержащей газовой смеси.

30 В основную емкость ингибитор вводят в флегматизирующей концентрации, необходимой для флегматизации водорода или водородосодержащей газовой смеси при давлении водорода или водородосодержащей газовой смеси, равном атмосферному. Это обусловлено отсутствием роста давления на начальном этапе после герметизации основной емкости за счет поглощения кислорода воздуха в частности, в процессе коррозии продуктов ОЯТ, а также упрощает расчет

35 флегматизирующей концентрации. Дополнительную герметичную емкость выполняют с возможностью отсоединения от основной герметичной емкости, что упрощает транспортирование основной емкости и обращение с ней в процессе проведения погрузочно-разгрузочных работ.

40 Особенностью способа также является осуществление контроля химического состава, количественного соотношения и давления водорода или водородосодержащей газовой смеси в основной емкости. По результатам оценки, в случае снижения количества ингибитора ниже флегматизирующей концентрации, принимается решение о необходимости введения дополнительного количества

45 ингибитора и определение его флегматизирующей концентрации. В зависимости от результатов контроля в основную и в дополнительную емкость вводят дополнительное количество ингибитора.

50 В случае повышения давления в основной емкости до максимально допустимого значения осуществляют стравливание водорода или водородосодержащей газовой смеси в дополнительную емкость.

Осуществление контроля химического состава, количественного соотношения и давления водорода или водородосодержащей газовой смеси в основной емкости

позволяет оценивать необходимость введения дополнительного количества ингибитора и его необходимую концентрацию и, как следствие, своевременно принимать меры по восстановлению концентрации ингибитора в основной емкости, а также своевременно стравливать избыточное давление, в случае достижения им
5 максимально допустимого значения, из основной емкости в дополнительную емкость, в которую предварительно в необходимой флегматизирующей концентрации введен ингибитор. Поддержание количества ингибитора в необходимой флегматизирующей концентрации способствует предотвращению воспламенения водорода или
10 водородосодержащей газовой смеси, содержащейся в основной емкости, а снижение давления в основной емкости позволяет предотвратить разрушение основной емкости и возможный при этом взрыв водорода или водородосодержащей газовой смеси.

Данный способ может быть реализован при транспортировании и хранении неосушенного коррозионно-поврежденного отработавшего ядерного топлива в герметичном пенале.
15

В этом случае материалом, выделяющим водород или водородосодержащую газовую смесь, является неосушенное коррозионно-поврежденное отработавшее ядерное топливо. Основной емкостью в данном случае является пенал для хранения
20 ОЯТ.

В качестве дополнительной емкости также может быть использован пенал для хранения ОЯТ, что позволит сократить номенклатуру применяемого оборудования.

Изобретение иллюстрируется чертежами:

на фиг.1 схематично приведено устройство, реализующее заявленный способ при
25 транспортировании и хранении неосушенного коррозионно-поврежденного отработавшего ядерного топлива в герметичном пенале;

на фиг.2 приведена схема для проведения испытаний с целью подтверждения возможности реализации предлагаемого способа;

на фиг.3 - схема испытательно-демонстрационного стенда со стальным замкнутым реактором с рабочим объемом 3,2 л;

на фиг.4 - схема испытательно-демонстрационного стенда с ударной детонационной трубой длиной 15 м, внутренним диаметром 101 мм и рабочим объемом 0,12 м³;

на фиг.5 - схема испытательно-демонстрационного стенда с вакуумируемой камерой высокого давления для изучения воспламенения и взрывов с рабочим
35 объемом 4,0 м³;

на фиг.6 - таблица со значениями параметров газовой смеси до и после подачи зажигающего импульса, с применением и без применения ингибитора, на стенде с
40 вакуумируемым стальным замкнутым реактором с рабочим объемом 3,2 л;

на фиг.7 - таблица со значениями параметров газовой смеси до и после подачи зажигающего импульса, с применением и без применения ингибитора, на испытательно-демонстрационном стенде с рабочим объемом ударной детонационной
45 трубы 0,12 м³;

на фиг.8 - таблица со значениями параметров газовой смеси до и после подачи зажигающего импульса, с применением и без применения ингибитора, на стенде с вакуумируемой камерой высокого давления для изучения воспламенения и взрывов с
рабочим объемом 4,0 м³;

на фиг.9 - зависимость во времени давления ударной волны и свечения пламени без ингибитора при проведении эксперимента на испытательно-демонстрационном стенде с ударной детонационной трубой;

на фиг.10 - зависимость во времени давления ударной волны и свечения пламени с

ингибитором при проведении эксперимента на испытательно-демонстрационном стенде с ударной детонационной трубой.

Ниже приведена реализация заявляемого способа предотвращения воспламенения и взрыва на примере неосушенного коррозионно-поврежденного отработавшего ядерного топлива при его транспортировании и хранении в герметичном пенале. В данном случае основной емкостью является пенал для хранения ОЯТ.

Для транспортировки в специальное хранилище или на перерабатывающее предприятие, а также их хранения, кассеты 1 с ОЯТ упаковываются в герметичные пеналы 2 (см. фиг.1). Пенал 2 для упаковки кассеты 1 снабжен герметизируемыми крышкой 3 и клапаном 4, предназначенными для обеспечения доступа к газовой смеси 5, образующейся в пенале 2, контроля ее состава и уровня радиационной активности, а также для стравливания избыточного давления газов из пенала 2 перед вскрытием его крышки 3 для выгрузки из пенала 2 кассеты 1 с ОЯТ.

Во внутреннюю полость пенала 2 после герметизации крышки 3 через клапан 4 закачивают ингибитор 6 из баллона 7 во флегматизирующей концентрации, необходимой для флегматизации водородосодержащей газовой смеси при давлении газовой смеси, равном атмосферному, после чего клапан 4 герметизируют.

В процессе хранения или транспортировки, а также перед выгрузкой кассеты 1 с ОЯТ осуществляют контроль химического состава, количественного соотношения, давления газовой смеси для оценки необходимости введения дополнительного количества ингибитора и определения его необходимой концентрации. Контроль химического состава осуществляют с помощью системы измерительных средств 8, состоящей из датчиков давления, устройств отбора проб, газовых анализаторов и регистрирующих приборов, или путем отбора пробы газовой смеси через клапан 4 в вакуумированный баллон 9, который передают в лабораторию для проведения спектрального анализа пробы. Контроль давления осуществляют с помощью системы измерительных средств 8. По результатам контроля принимают решение о необходимости введения дополнительного количества ингибитора в дополнительную емкость и определение его флегматизирующей концентрации. Флегматизирующую концентрацию определяют расчетным путем. В случае превышения давления в пенале 2 осуществляют стравливание газовой смеси в дополнительную герметичную емкость 10.

Стравливание избыточного давления из пенала 2 производят через клапан 4 в дополнительную герметичную емкость 10, в которую предварительно закачивают ингибитор 6 в количестве, необходимом для флегматизации водородосодержащей газовой смеси 5, величина давления которой зависит от давления, свободного объема в пенале 2, а также от свободного объема в герметичной емкости 10. Баллоны 7, 9 и дополнительная емкость 10 запираются вентилями 11. После флегматизации в дополнительной емкости 10 газовую смесь из нее стравливают в вентиляционную систему 12. Перед вскрытием крышки 3 в пенал 2 снова вводят ингибитор 6 в количестве, необходимом для восстановления его концентрации, понизившейся в ходе стравливания избыточного давления, а после вскрытия крышки 3 пенала 2, перед выгрузкой кассеты 1 с отработанным ядерным топливом, проводят естественное проветривание внутренней полости пенала 2 для выхода оставшейся в ней газовой смеси.

Перед стравливанием газов из пенала 2 осуществляют контроль химического состава, количественного соотношения и давления газовой смеси 5 для оценки необходимости введения дополнительного количества ингибитора 6 и определения его

необходимой концентрации.

Для подтверждения возможности реализации способа была разработана схема, приведенная на фиг.2, позволяющая осуществлять проведение работ по закачке ингибитора в пенал 2 и в дополнительную емкость 10 для ингибирования и стравливания газов из пенала 2, а также стравливание ингибированных газов в вентиляционную систему 12. Схема позволяет также осуществлять контроль давления в пенале 2, отбор проб газов из пенала 2 для определения их химического состава, а также проведение очистки путем вакуумирования внутренних полостей составных частей схемы. Конструктивно схема выполнена в виде стенда 13 с возможностью стыковки к нему трубопроводов 14, соединяющих его с клапаном 4 пенала 2, баллонами 7, 9, фильтрами 15, вакуумным насосом 16, дополнительной емкостью 10 для стравливаемой из пенала 2 газовой смеси 5, а также трубопровода 17 для стравливания газовой смеси 5 из пенала 2 и дополнительной емкости 10. Для обеспечения удобства демонтажа (например, для утилизации как радиоактивных отходов или замены) отдельных составных частей стенда, таких, например, как вентили, клапаны, манометры, трубопроводы, и прочее, их крепление и соединения предусмотрены разъемными.

Предохранительный клапан 18 в схеме предусмотрен для аварийного сброса избыточного давления газовой смеси 5 из пенала 2 в случае его достижения величины максимального рабочего давления при отсутствии обслуживающего персонала. Запорный клапан 19 предусмотрен для предотвращения прорыва избыточного давления из схемы в баллон 7 с ингибитором 6 при стравливании газовой смеси 5 из пенала 2 и при проверках герметичности в случае ошибочных действий персонала. Фильтры 15 предназначены для очистки стравливаемых и отбираемых в качестве пробы газов от радиоактивно загрязненных аэрозолей. Система измерительных средств 8 предназначена для приборного контроля параметров газовой среды 5 в пенале 2, загруженном кассетой 1 с ОЯТ. Манометры 20, 21 и вакуумметр 22 предназначены для контроля давления в пенале 2, схеме и дополнительной емкости 10 при выполнении технологических операций. Вентили 11 предназначены для управления работой пневматической схемы. Вакуумный насос 16 предназначен для создания разрежения в пневматической схеме при отборе проб газов, а также для очистки пневматической схемы.

С целью проверки эффективности действия ингибиторов для предотвращения воспламенения и детонации водородо-воздушных газовых смесей были проведены следующие модельные испытания.

Эксперимент №1. Демонстрация эффективности ингибиторов на стенде с вакуумируемым стальным замкнутым реактором 23 с рабочим объемом 3,2 л. Абсолютное начальное давление водородо-воздушной смеси 0,1 МПа. Схема испытательно-демонстрационного стенда приведена на фиг.3.

Эксперимент №2. Проверка эффективности ингибиторов на испытательно-демонстрационном стенде с ударной детонационной трубой 24 рабочим объемом 0,12 м³ (см. фиг.4). Абсолютное начальное давление водородо-воздушной смеси около 0,7 МПа.

Эксперимент №3. Проверка эффективности ингибиторов на стенде с вакуумируемой камерой высокого давления 25 с рабочим объемом 4,0 м³ (см. фиг.5). Абсолютное начальное давление водородо-воздушной смеси 0,025 МПа без ингибитора и 0,1 МПа при испытании с ингибитором.

Состав водородо-воздушной газовой смеси готовили стехиометрическим - наиболее

опасным с точки зрения воспламенения и возникновения детонации. Содержание водорода в смеси - (28...30) % (об.). Ожидаемая концентрация водорода в водородо-воздушной смеси в пенале предполагается ниже стехиометрического. В качестве ингибитора использовали газообразное углеводородное соединение, в молекулах которого имеется π -связь (технический пропилен).

Ингредиенты закачивали в рабочий объем реактора 23, ударной детонационной трубы 24 и камеры высокого давления 25 в следующей последовательности: ингибитор 6 - водород 26 - кислород 27, азот 28.

Демонстрацию и проверку эффективности ингибитора в экспериментах №1 и №3 проводили путем подачи электроискрового зажигающего импульса в рабочий объем испытательного оборудования, заполненного водородо-воздушной газовой смесью, сначала без ингибитора 6, потом с ингибитором. Демонстрацию и проверку эффективности ингибитора в эксперименте №2 проводили путем подачи в рабочий объем испытательного оборудования зажигающего импульса в виде детонационной волны, предварительно созданной электроискровым воспламенением иницирующей газовой смеси в камере 29. Зажигающий импульс в эксперименте №2 также подавали сначала без ингибитора 6, потом с ингибитором.

Контроль параметров газовой смеси в экспериментах №1 и №3 проводили системой измерительных средств 8, прохождение детонационной волны по ударной детонационной трубе 24 контролировали системой датчиков давления 30 и оптических датчиков 31.

Результаты приборного контроля параметров газовой среды в рабочем объеме испытательного оборудования приведены в таблицах (фиг.6, 7, 8) и на осциллограммах (фиг.9, 10).

Таблицы демонстрируют эффективность применения ингибитора для обеспечения пожаровзрывобезопасности водородо-воздушных смесей как в различных рабочих объемах, и небольших, и близких к реально существующим в пеналах (эксперимент №3), так и при различных давлениях. В эксперименте №2 подтверждена эффективность применения ингибитора при давлении, равном максимальному нормальному рабочему для упаковки с ОЯТ, определенному Правилами безопасности при транспортировании радиоактивных материалов НП-053-04. Из таблиц видно, что при наличии ингибитора горение и взрыв водородо-воздушных смесей не происходит.

Осциллограммы, полученные в ходе эксперимента №2, демонстрируют эффективность применения ингибитора. Осциллограммы, приведенные на фиг.9, показывают одновременное прохождение ударной волны и фронта пламени (наличие детонации). Осциллограммы, приведенные на фиг.10 показывают, что при наличии ингибитора детонация отсутствует.

Модельные испытания показали, что применение ингибитора в соответствии с предлагаемым способом способствует эффективному предотвращению воспламенения и детонации водородо-воздушной смеси, даже при интенсивном иницировании стехиометрического, наиболее опасного с этой точки зрения, состава, консервативно выбранного для модельных испытаний ингибитора.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что в присутствии в водородо-воздушной смеси ингибитора в флегматизирующей концентрации воспламенения и взрыва водородо-воздушной смеси не происходит.

Проведенные эксперименты подтверждают возможность применения ингибитора для предотвращения воспламенения и взрыва при транспортировании и хранении материалов, выделяющих водород или водородосодержащую газовую смесь.

Исследовано также влияние ингибиторов в условиях утечки водородо-воздушной смеси в открытую окружающую среду (например, стравливание из пенала 2 или дополнительной емкости 10 избыточного давления, вскрытие крышки 3 пенала 2 перед выгрузкой кассеты 1 с ОЯТ). При выходе в атмосферу зафлегматизированная водородо-воздушная смесь разбавится, концентрация водорода и ингибитора снизится. При этом концентрация ингибитора может оказаться ниже той, при которой предотвращается воспламенение. При этом воспламенение непрерывно разбавляющейся газовой смеси может произойти только в случае, если на смесь в этот весьма короткий промежуток времени (когда она еще пожаровзрывоопасна) воздействует зажигающий импульс, что маловероятно, и, кроме того, если время нахождения смеси в концентрационной области воспламенения окажется больше, чем период задержки воспламенения (ингибиторы не только сужают область воспламенения, но и увеличивают период задержки воспламенения, способствуя тому, чтобы смесь вышла из этой области в ходе разбавления, не успев воспламениться).

Таким образом, флегматизация водородо-воздушной смеси ингибитором перед стравливанием из пенала или дополнительной емкости препятствует ее воспламенению или взрыву.

При флегматизации водородосодержащих смесей концентрация ингибитора не превышает его нижний концентрационный предел воспламенения в смеси водорода с воздухом, поэтому ингибитор не воспламеняется.

Формула изобретения

1. Способ предотвращения воспламенения и взрыва при транспортировании и хранении материалов, выделяющих водород или водородосодержащую газовую смесь, включающий введение ингибитора, отличающийся тем, что материалы помещают в основную герметичную емкость, ингибитор вводят в основную и в сообщающуюся с ней дополнительную герметичные емкости, ингибитор в каждую емкость вводят во флегматизирующей концентрации, причем флегматизирующую концентрацию ингибитора, вводимого в каждую емкость, определяют в зависимости от давления водорода или водородосодержащей газовой смеси в каждой емкости и от соотношения ее компонентов.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что флегматизирующую концентрацию определяют расчетным путем.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве ингибитора используют вещество, в молекулах которого имеется π -связь, например, углеводородного состава.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что ингибитор используют в газообразном или в парообразном состоянии.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в основную емкость ингибитор вводят в флегматизирующей концентрации, необходимой для флегматизации водорода или водородосодержащей газовой смеси при давлении газовой смеси, равном атмосферному.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что дополнительную герметичную емкость выполняют с возможностью отсоединения от основной герметичной емкости.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что осуществляют контроль химического состава, количественного соотношения и давления водорода или водородосодержащей газовой смеси в основной емкости для оценки необходимости введения дополнительного количества ингибитора и определения флегматизирующей концентрации.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что в зависимости от результатов контроля вводят дополнительное количество ингибитора.

5 9. Способ по п.7, отличающийся тем, что при достижении давления водорода или водородосодержащей газовой смеси в основной емкости максимально допустимого значения осуществляют стравливание водорода или водородосодержащей газовой смеси в дополнительную емкость.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве основной емкости используют пенал для хранения ОЯТ.

10 11. Способ по п.10, отличающийся тем, что в качестве дополнительной емкости используют пенал для хранения ОЯТ.

15

20

25

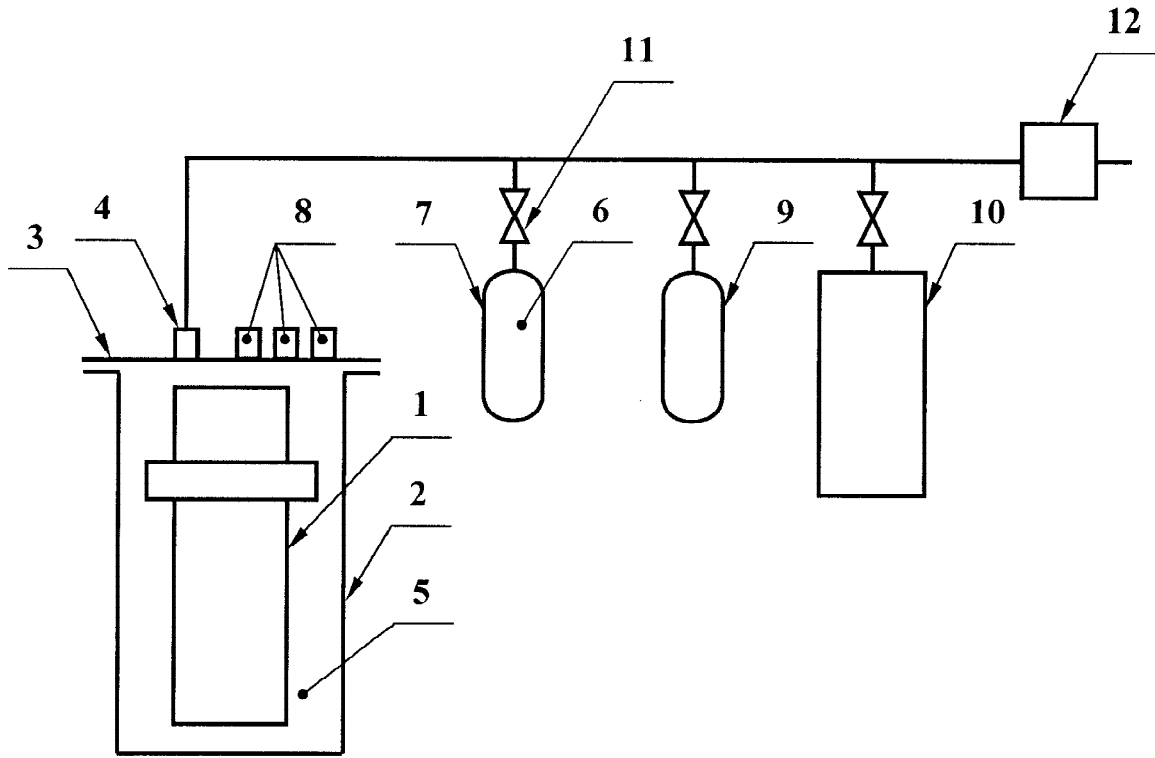
30

35

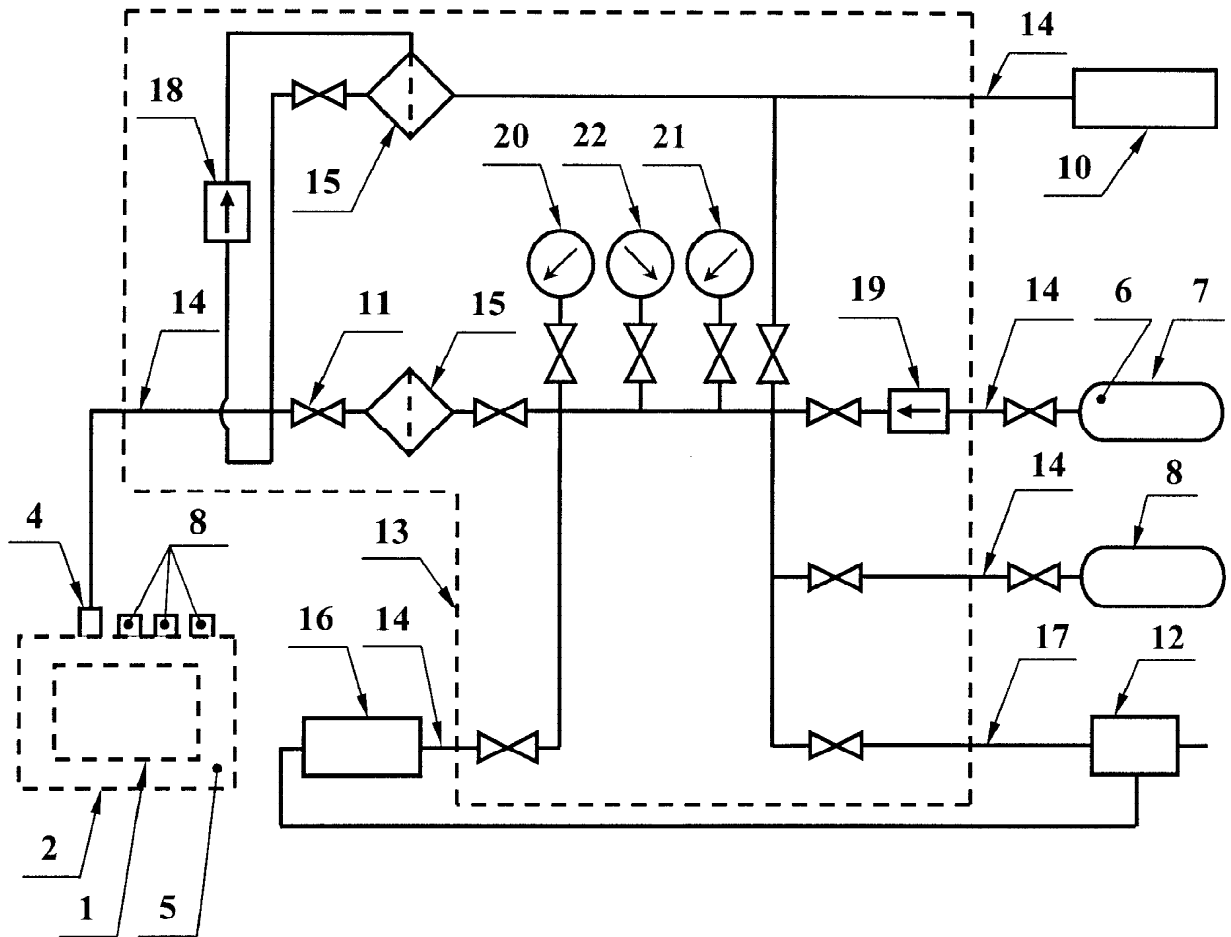
40

45

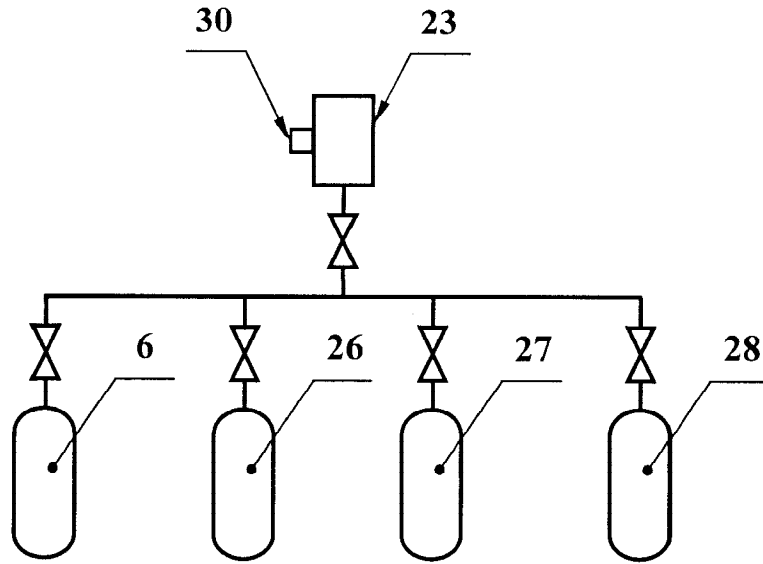
50



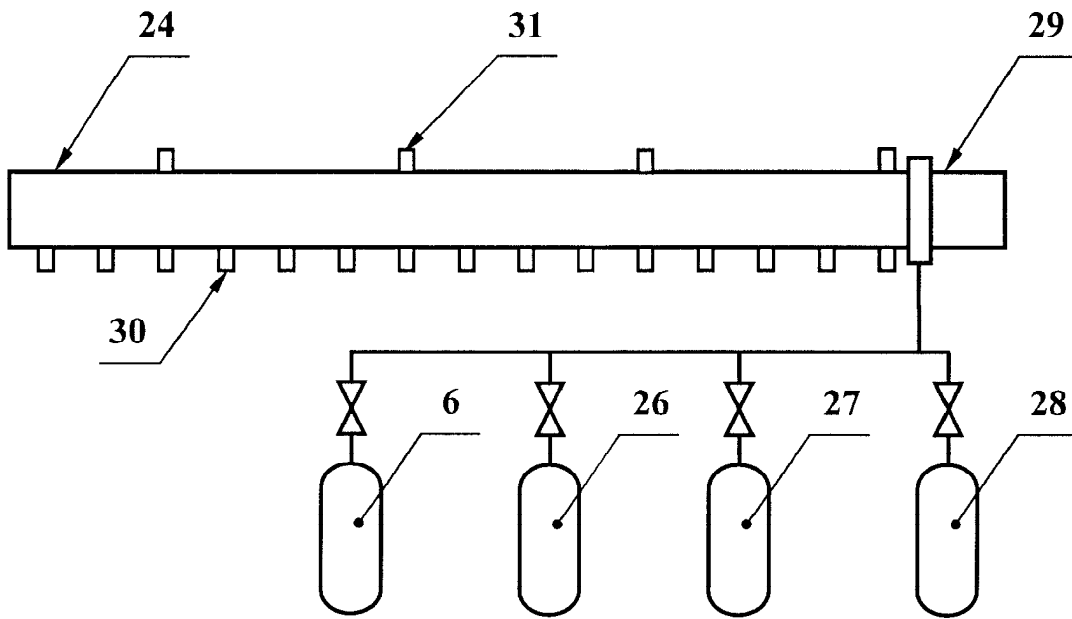
Фиг. 1



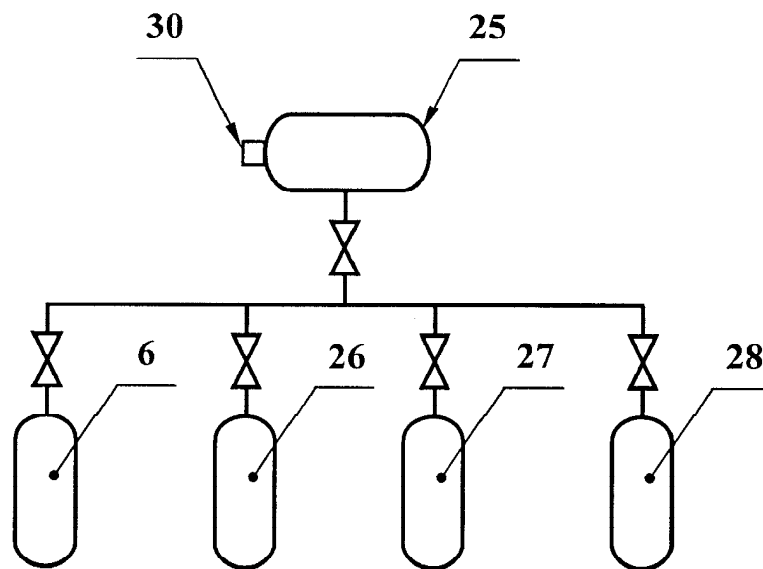
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

Наименование параметра	Значение параметров до подачи зажигающего импульса		Значение параметров в результате подачи зажигающего импульса	
	Без ингибитора	С ингибитором	Без ингибитора	С ингибитором
Концентрация водорода, %(об.)	30	28,95	0	28,95
Концентрация воздуха (кислорода), %(об.)	70 (14,7)	67,55 (20,3)	56 (азот)+вода	67,55 (20,3)
Концентрация ингибитора, %(об.)	0	3,5	0	3,5
Температура газовой смеси, °С	25	25	1800* на фронте детонационной волны	25
Энергия зажигающего импульса, Дж	—	—	3,6 (электрическая искра)	3,6 (электрическая искра)
Давление газовой смеси, МПа (кгс/см ²)	0,1 (1,0)	0,1 (1,0)	0,8(8,0) на фронте ударной волны	0,1 (1,0)
Наличие хемиллюминесценции	—	—	+	—
Наличие детонации	—	—	+	—
Наличие слышимого звукового эффекта (хлопка)	—	—	—	—

* - расчетное значение.

Фиг. 6

Наименование параметра	Значение параметров до подачи зажигающего импульса		Значение параметров в результате подачи зажигающего импульса	
	Без ингибитора	С ингибитором	Без ингибитора	С ингибитором
Концентрация водорода, % (об.)	30	29,5	0	29,5
Концентрация воздуха (кислорода), % (об.)	70 (14,7)	67,55 (20,3)	56 (азот)+ вода	67,55 (20,3)
Концентрация ингибитора, % (об.)	0	3,5	0	3,5
Температура газовой смеси, °С	25	25	6000 ** на фронте детонационной волны	25
Скорость распространения ударной волны, м/с	—	—	1950	Монотонно падает до 490
Энергия зажигающего импульса, Дж	—	—	4500 (за счет детонации инициирующей смеси)	4500 (за счет детонации инициирующей смеси)
Давление газовой смеси, МПа (кгс/см ²)	0,7 (7,0)	0,7 (7,0)	9,8 (98,0)** на фронте ударной волны	0,7 (7,0)
Наличие Хемилюминесценции	—	—	+	—
Наличие детонации	—	—	+	—
Наличие слышимого звукового эффекта (хлопка)	—	—	+	—

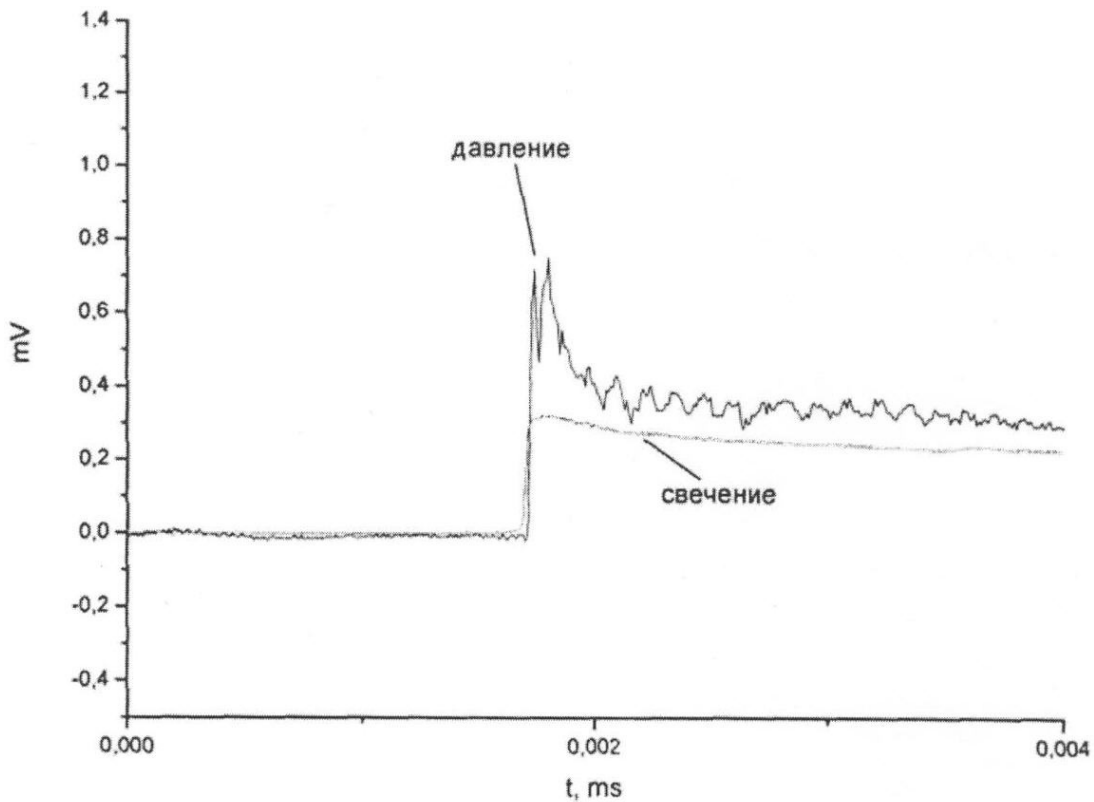
** - оценочные значения

Фиг. 7

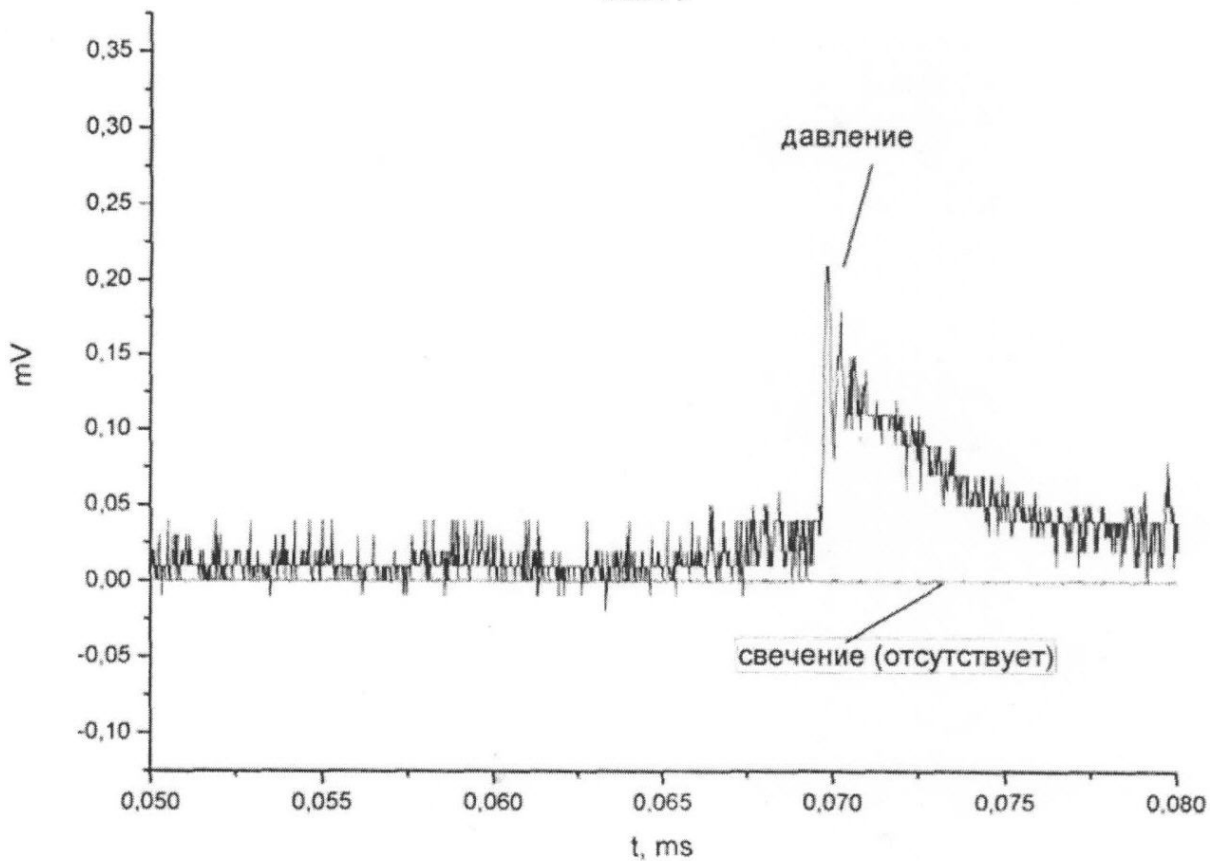
Наименование параметра	Значение параметров до подачи зажигающего импульса		Значение параметров в результате подачи зажигающего импульса	
	Без ингибитора	С ингибитором	Без ингибитора	С ингибитором
Концентрация водорода, %(об.)	30	29,5	0	29,5
Концентрация воздуха (кислорода), %(об.)	70 (14,7)	67,55 (20,3)	56 (азот)+ вода	67,55 (20,3)
Концентрация ингибитора, %(об.)	0	3,5	0	3,5
Температура газовой смеси, °С	20	20	3000 ** на фронте детонационной волны	20
Энергия зажигающего импульса, Дж	—	—	3,6 (электрическая искра)	3,6 (электрическая искра)
Давление газовой смеси, МПа (кгс/см ²)	0,025 (0,25)	0,1 (1,0)		0,025 (0,25)
Наличие Хемилюминесценции	—	—	+	—
Наличие детонации	—	—	+	—
Наличие слышимого звукового эффекта (хлопка)	—	—	+	—

** - оценочное значение

Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10