

## КОНСТРУКТИВНЫЕ МЕРЫ ПО СНИЖЕНИЮ ОПАСНОСТИ ГАЗОВЫХ СРЕД, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ГЕРМООБЪЕМАХ УПАКОВОК С ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫМИ ГРУЗАМИ В УСЛОВИЯХ ПОЖАРОВ

*В. А. Афанасьев, А. А. Бадыгеев, Л. Ф. Беловодский, М. П. Кужель,  
Г. П. Кустова, Т. А. Морозова, Ю. Н. Румянцева, В. И. Сухаренко,  
Р. М. Тагиров, С. М. Царева*

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт  
экспериментальной физики, г. Саров, Россия

### Введение

Хранение и транспортирование потенциально опасных грузов, таких, как взрывчатые, токсичные и радиоактивные материалы и содержащие эти материалы конструкции, производится в специальных герметизированных упаковках – защитных контейнерах. Современные защитные контейнеры являются сложными многослойными конструкциями, содержащими разнородные материалы, в том числе, органические вещества естественного и искусственного происхождения. На рис. 1 представлена схема типовой упаковки опасного груза в защитном контейнере.

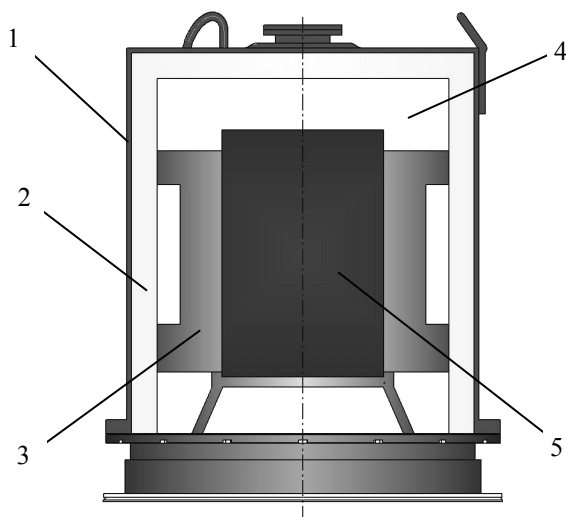


Рис. 1. Схема типовой конструкции защитного контейнера для потенциально опасных грузов: 1 – корпус контейнера; 2 – элементы защиты от внешних поражающих факторов; 3 – элементы упаковки; 4 – гермообъем контейнера; 5 – упакованный груз

Физико-химические процессы, протекающие в материалах потенциально опасного груза, упаковочных деталей (пластмассах, пенопластах, древесине и др.) и конструктивных элементов защитного контейнера в процессе длительного хранения при нормальных условиях, а также при аварийных ситуациях, могут привести к формированию потенциально опасной газовой среды в объеме контейнера. При длительном хранении опасность формирующейся газовой среды может быть обусловлена выделением водорода (включая его тяжелый изотоп – тритий) из материалов груза в гермообъем контейнера. В условиях наиболее распространенных аварийных ситуаций – пожаров – термическое разложение органических конструкционных материалов контейнера может привести к формированию в его объеме пожаровзрывоопасных и токсичных газовых сред. В число основных компонентов указанных газовых сред, как правило, входят такие газы, как водород, оксид углерода (II) и метан.

Из сказанного выше следует возможность реализации опасностей:

– наличие в гермообъеме защитного контейнера водорода может привести к образованию пожаровзрывоопасной газовой смеси с кислородом воздуха при вскрытии контейнера;

– содержание оксида углерода (II) в гермообъеме контейнера может соопобщить ей токсическую опасность;

– наличие в гермообъеме контейнера тяжелого изотопа водорода – трития – может придать газовой среде контейнера радиоактивную опасность.

С учетом вышесказанного разработка мер по снижению опасности газовых сред, образующихся в гермообъемах защитных контейнеров с потенциально опасными грузами при пожарах, должна быть направлена на решение таких задач, как:

– осуществление постоянного мониторинга состава газовой среды в гермообъеме защитных контейнеров;

– снижение концентрации пожаровзрывоопасных и токсичных веществ, прежде всего, водорода в газовых средах защитных контейнеров.

В настоящем докладе представлены результаты, полученные авторским коллективом при разработке системы рекомбинации пожаровзрывоопасных и токсичных компонентов газовой среды контейнера. Они включают в себя:

– разработанный способ снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных упаковок для хранения и транспортирования потенциально опасных грузов;

– проект конструктивного воплощения разработанного способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред в конструкцию защитных упаковок.

## **Разработка способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных упаковок с потенциально опасными грузами**

### *Постановка задачи*

При разработке способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных контейнеров в качестве первоочередной задачи авторы ставили перед собой снижение в них концентрации водорода. Такой подход к решению

проблемы, во-первых, был обоснован тем, что по сравнению с другими горючими газами, присутствующими в газовых средах продуктов термического разложения органических полимерных материалов (оксид углерода (II) и метан), водород имеет гораздо более выраженную склонность к инициированию процессов горения и взрыва. Подтверждением тому служат справочные данные [1], [2], представленные в табл. 1.

Таблица 1

Показатели пожаровзрывоопасности водорода, оксида углерода (II) и метана

Горючий газ	Показатели пожаровзрывоопасности			
	минимальная энергия зажигания, мДж	концентрационные пределы распространения пламени в воздухе, % (объемные доли)		температура самовоспламенения, °С
		нижний предел	верхний предел	
Водород	0,017–0,019	4,0	75,0	510
Оксид углерода (II)	8	12,5	74,0	610
Метан	0,28–0,33	5,0	15,0	537

Во-вторых, сокращение концентрации водорода в гермообъеме защитного контейнера наряду со снижением пожаровзрывоопасности газовой среды, при наличии трития, может снизить ее радиоактивную опасность.

### *Сущность разработанного способа*

Разработанный способ снижения пожаровзрывоопасности газовых сред состоит:

- в размещении в объеме защитного контейнера химического реагента;
- в химическом взаимодействии реагента с водородом, содержащимся в гермообъеме защитного контейнера, в результате чего он «переходит» в водяные пары;
- во флегматизации газовой среды защитного контейнера оксидом углерода (IV), который образуется за счет химического взаимодействия углеродсодержащих газообразных продуктов термического разложения (оксида углерода (II) и углеводородов) органических полимерных материалов системы теплозащиты с реагентом.

В качестве химических реагентов для снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных контейнеров с потенциально опасными грузами на основании анализа литературных данных и материалов патентно-технического поиска к применению были предложены оксид меди (II) и оксид молибдена (VI). Принцип действия разработанного способа проиллюстрирован на рис. 2.

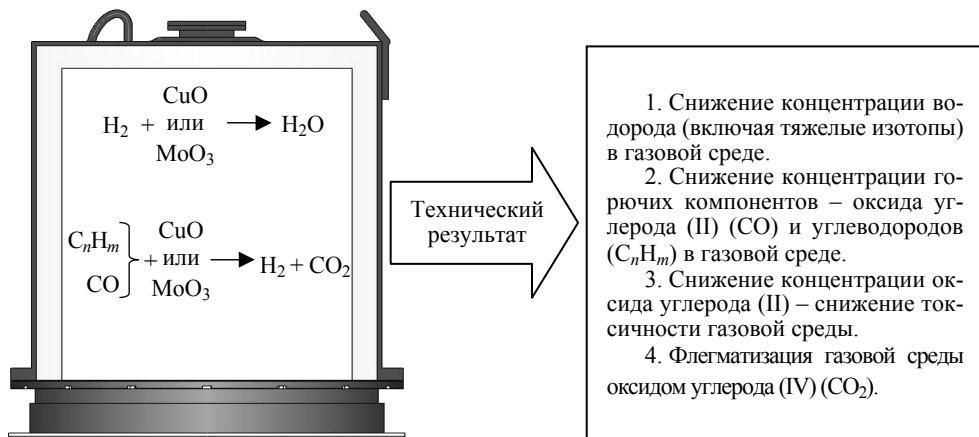


Рис. 2. Принцип действия способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных контейнеров для хранения и транспортирования потенциально опасных грузов  $\text{C}_n\text{H}_m$  – углеводороды (преимущественно метан)

Представленный способ [3] внесен в Государственный реестр изобретений Российской Федерации. В сочетании с применением цеолитов данный способ также может позволить снизить давление газовой среды в контейнере в процессе его остывания после эвакуации из очага пожара за счет сорбции паров воды.

### *Экспериментальная оценка возможности практической реализации способа*

#### *Объект исследования*

В качестве объекта исследования для экспериментальной оценки возможности практической реализации разработанного способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред авторы использовали газовую среду, образующуюся в результате термического разложения органических полимерных материалов системы теплозащиты одной из конструкций защитных контейнеров для хранения и транспортирования потенциально опасных грузов. Теплозащитными материалами данной конструкции являются древесина, химически обработанная (пропитанная) антипиреном, и пенопласт ЭТ-1.

Газовую среду для проведения исследований получали нагреванием навески теплозащитных материалов контейнера при остаточном давлении воздуха не более 20 мм рт. ст. Масса материалов в навеске соответствовала их соотношению в конструкции контейнера: для древесины, обработанной антипиреном, – 1 г, для пенопласта – 0,5 г.

Тепловое воздействие на органические материалы осуществляли нагреванием в шахтной печи. Условия нагревания соответствовали требованиям МАГАТЭ для испытания упаковок, предназначенных для хранения и транспортирования радиоактивных материалов (максимальная температура теплового воздействия 800 °С, продолжительность воздействия – 30 мин) [4].

Экспериментальную проверку возможности химического взаимодействия оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) с газовой средой продуктов термического разложения органических полимерных материалов системы теплозащиты контейнера проводили аналогичным образом. В этом случае навеску оксида меди (II)/оксида молибдена (VI) вместе с навеской теплозащитных материалов подвергали нагреванию в разреженной атмосфере воздуха.

### *Методы и результаты экспериментальной оценки*

Для оценки возможности практической реализации разработанного способа снижения пожаровзрывоопасности газовых сред был проведен комплекс исследований, включающий в себя: термический анализ (ТА); электронографический анализ (ЭГА); газохроматографический анализ (ГХА); сравнительную оценку пожаровзрывоопасности (СОП).

Метод ТА был использован для оценки стойкости предложенных реагентов – оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) – к нагреванию до температуры 800 °С, реализованной при пожарных испытаниях защитного контейнера. Анализ осуществляли на термоанализаторе «SDT Q600». По результатам анализа было установлено, что:

- оксид меди (II) не претерпевает каких-либо физико-химических превращений при нагревании до температуры 800 °С;
- оксид молибдена (VI) сохраняет стойкость к нагреванию до температуры 700 °С, что обусловлено его частичной сублимацией.

Полученные результаты позволяют говорить о высокой термической стойкости предложенных к применению химических реагентов.

Метод ЭГА служил для оценки возможности химического взаимодействия предложенных реагентов с газовой средой продуктов термического разложения органических теплозащитных материалов. Анализ выполняли на электронном микроскопе «УЭМВ-100К» просвечивающего типа. В ходе анализа было установлено, что после взаимодействия с газовыми средами продуктов термического разложения оксид меди (II) восстанавливается до оксида меди (I). В качестве основного твердофазного продукта, образующегося в результате взаимодействия оксида молибдена (VI) с газовой средой продуктов термического разложения, был зарегистрирован оксид молибдена (III). Таким образом, результаты ЭГА указывают на протекание химического взаимодействия между газовой средой продуктов термического разложения органических материалов системы теплозащиты контейнера и предложенными химическими реагентами.

Назначение ГХА в комплексе использованных методов исследования заключалось:

- в оценке перспективности применения предложенных химических реагентов для снижения концентрации водорода в газовой среде защитного контейнера;
- в выявлении эффекта флегматизации водородсодержащей газовой среды контейнера оксидом углерода (IV), образующимся в результате химического взаимодействия реагентов с углеродсодержащими газообразными продуктами разложения теплозащитных материалов.

Анализ проводили на хроматографах «Цвет-560» и «ЛХМ» с детектора-ми по теплопроводности (катарометрами). Результаты ГХА исследуемой газовой среды до и после применения химических реагентов приведены на рис. 3.

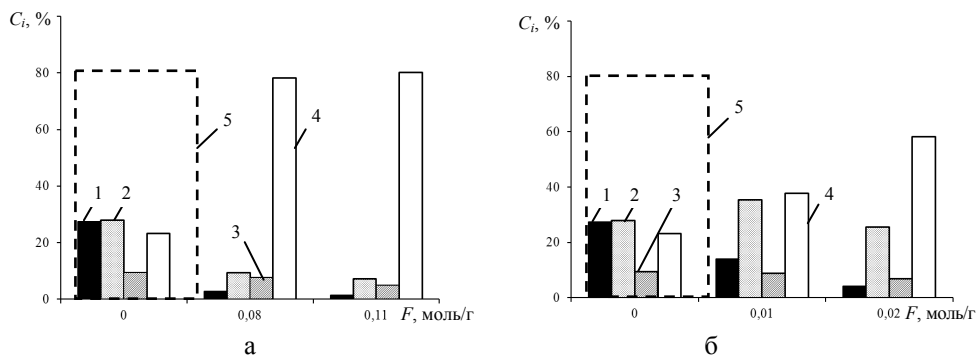


Рис. 3. Результаты газохроматографического анализа газовой среды до и после применения химических реагентов: а) применение в качестве химического реагента оксида меди (II); б) применение в качестве химического реагента оксида молибдена (VI):  $C_i$  – концентрация компонента в газовой среде;  $F$  – отношение количества химического реагента к снижению массы навески теплозащитных материалов в результате термического разложения; 1 – водород; 2 – оксид углерода (II); 3 – метан; 4 – оксид углерода (IV); 5 – газовая среда продуктов термического разложения до использования химических реагентов

Результаты ГХА (рис. 3) указывают на то, что предложенные к применению химические реагенты значительным образом сокращают в исследуемой газовой среде концентрацию водорода и способствуют ее флегматизации оксидом углерода (IV).

Кроме того, используемые реагенты позволяют снизить токсичность газовой среды. Сделанное заключение обосновано тем, что образующийся в результате химического взаимодействия оксид углерода (IV), по сравнению с оксидом углерода (II), обладает менее выраженным токсическим действием. Так, если предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны для оксида углерода (II) равна  $20 \text{ мг/м}^3$ , то для оксида углерода (IV) рассматриваемая величина равна  $3 \cdot 10^4 \text{ мг/м}^3$  [5].

Для оценки перспективности разработанного способа в отношении снижения пожаровзрывоопасности газовой среды применялся метод СОП. При этом в качестве показателей пожаровзрывоопасности, по которым проводилось сравнение, рассматривали нижний концентрационный предел распространения пламени и температуру самовоспламенения. СОП выполняли в соответствии с методами испытаний, предписанными ГОСТ [6]. Результаты СОП газовой среды до и после применения химических реагентов представлены на рис. 4 и 5.

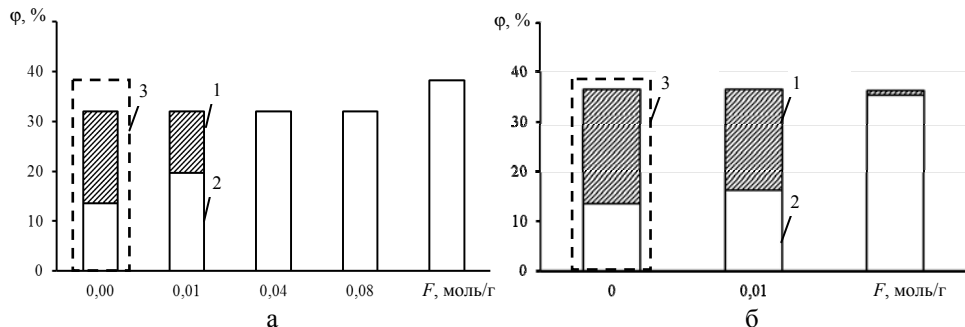


Рис. 4. Результаты сравнительной оценки пожаровзрывоопасности газовой среды по нижнему концентрационному пределу распространения пламени до и после применения химических реагентов: а) применение в качестве химического реагента оксида меди (II); б) применение в качестве химического реагента оксида молибдена (VI):  $\phi$  – концентрация объемной доли газообразных продуктов термического разложения в воздухе;  $F$  – отношение количества химического реагента к снижению массы навески теплозащитных материалов в результате термического разложения; 1 – наличие воспламенения; 2 – отсутствие воспламенения; 3 – пожаровзрывоопасность газовой среды продуктов термического разложения до использования химических реагентов

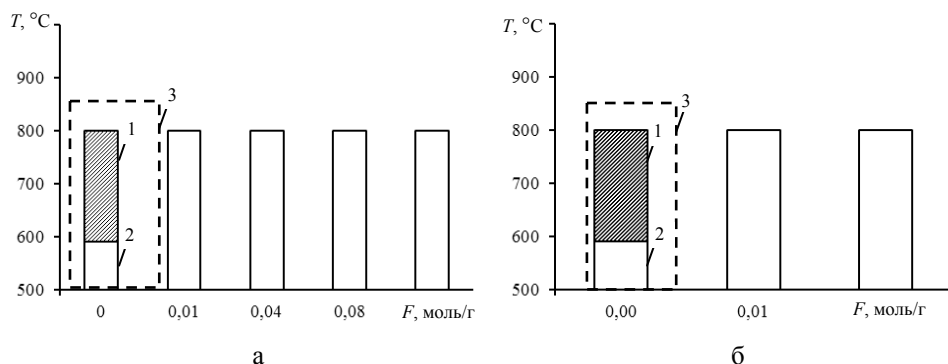


Рис. 5. Результаты сравнительной оценки пожаровзрывоопасности газовой среды по температуре самовоспламенения до и после применения химических реагентов: а) применение в качестве химического реагента оксида меди (II); б) применение в качестве химического реагента оксида молибдена (VI):  $T$  – температура испытания;  $F$  – отношение количества химического реагента к снижению массы навески теплозащитных материалов в результате термического разложения; 1 – наличие самовоспламенения; 2 – отсутствие самовоспламенения; 3 – пожаровзрывоопасность газовой среды продуктов термического разложения до использования химических реагентов

Как показывают результаты СОП, после взаимодействия с химическими реагентами пожаровзрывоопасность исследуемой газовой среды существенно снижается, что выражается в повышении ее нижнего концентрационного предела распространения пламени и отсутствии самовоспламенения даже при температуре 800 °С.

## Конструктивное исполнение упаковок с потенциально опасными грузами в защитных контейнерах

### Основные составные элементы системы обеспечения безопасности упаковок

Обеспечение безопасности хранения и транспортирования упаковок потенциально опасных грузов в защитных контейнерах является сложной комплексной проблемой. Для решения поставленной задачи контейнеры для перевозки потенциально опасных грузов должны быть оснащены:

- системой рекомбинации и поглощения опасных газообразных компонентов, содержащихся в гермообъеме контейнера;
- системой разгерметизации и рециркуляции (принудительной замены газовой среды) внутреннего объема контейнера;
- системой аппаратного мониторинга состояния упакованного груза и газовой среды;

Конструктивно объем для размещения упаковываемого изделия (груза) в контейнере предполагает наличие достаточного пространства для размещения, как самого упаковываемого груза с элементами упаковки, так и средств контроля и снижения опасности газовых сред.

На рис. 6 представлена одна из возможных схем упаковки и контроля потенциально опасного груза с элементами, обеспечивающими снижение потенциальной опасности газовых сред, образующихся во внутреннем объеме контейнера.

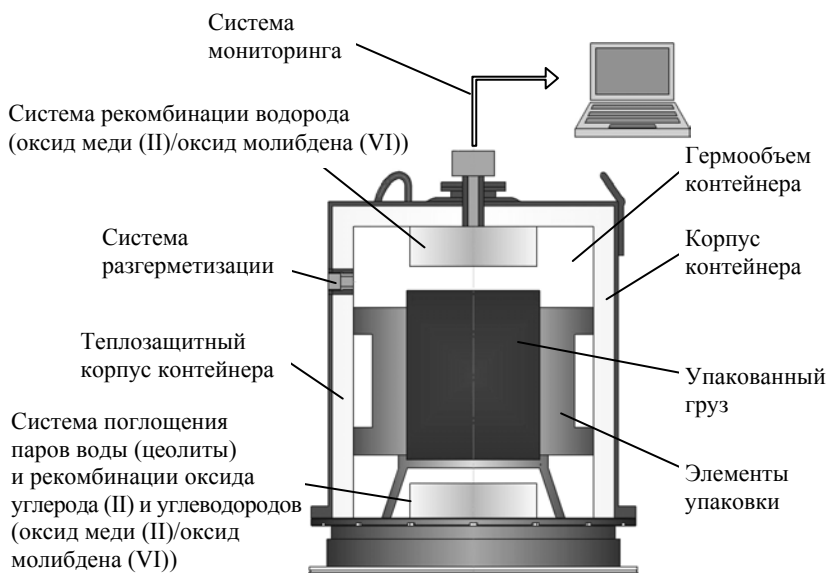


Рис. 6. Общий вид конструкции защитного контейнера для потенциально опасных грузов, оснащенного системами рекомбинации, поглощения опасных компонентов газовой среды гермообъема и мониторинга состояния газовой среды и упакованного груза



*Основные требования, предъявляемые к конструкции защитных упаковок с системой рекомбинации и поглощения*

При разработке конструкции системы рекомбинации и поглощения опасных компонентов газовой среды в привязке к реальной конструкции защитного контейнера должны соблюдаться следующие требования:

1. Система должна иметь минимальный объем;
2. Размещение системы должно обеспечивать эффективное удаление потенциально опасных газов из газовой среды во всем объеме упаковки, с учетом плотности газов. Так, для более легких газов (водород и его изотопы) элементы системы должны размещаться в верхней части свободного объема упаковки, а для более тяжелых газов (оксид углерода (II), углеводороды) – в нижней части;
3. Конструкция системы должна обеспечивать возможность демонтажа для регенерации;
4. Материалы, используемые в системе, по возможности, должны обеспечить интегрирование своих защитных, демпфирующих и теплоизоляционных характеристик в защитные характеристики конструкции контейнера.

*Результаты оценки количества химических реагентов для снижения пожаровзрывоопасности газовых сред защитных контейнеров*

Применительно к задаче реализации разработанного способа на практике проведена расчетная оценка количеств оксида меди (II) и оксида молибдена (VI), необходимых для снижения пожаровзрывоопасности газовой среды защитного контейнера в условиях пожара.

В качестве исходных данных для проведения расчетной оценки были использованы:

- конструкторская документация на защитный контейнер;
- результаты дефектации материалов системы теплозащиты контейнера после пожарных испытаний;
- результаты электронографического анализа твердофазных продуктов химического взаимодействия оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) с горючими компонентами газовой среды;
- результаты анализа состава газовой среды, полученной при термическом разложении органических полимерных материалов системы теплозащиты контейнера.

Результаты расчета представлены в табл. 2.

По отношению к объему органических материалов теплозащиты контейнера, подвергшихся термическому разложению в условиях пожарных испытаний, (0,13 м<sup>3</sup>) приведенные в табл. 2 количества оксида меди (II) и оксида молибдена (VI) составляют соответственно 6,9 и 6,2 %.

Таблица 2

Количества оксида меди (II) и оксида молибдена (VI), необходимые для снижения пожаровзрывоопасности газовой среды защитного контейнера

Количество химического реагента (оксида)	Оксид меди (II)	Оксид молибдена (VI)
Масса, кг	59,6	35,6
Объем, м <sup>3</sup>	0,009 (при плотности $6,5 \cdot 10^3$ кг/м <sup>3</sup> )	0,008 (при плотности $4,5 \cdot 10^3$ кг/м <sup>3</sup> )

Примечание. \* Величины, приведенные в таблице, рассчитаны с двукратным запасом.

### Заключение

Итог проведенной научно-исследовательской работы заключается в разработанном способе снижения концентрации водорода и других пожаровзрывоопасных компонентов в газовых средах, формирующихся в гермообъемах защитных контейнеров с потенциально опасными грузами в условиях пожара. Данный способ признан изобретением; он состоит:

- в размещении в объеме защитного контейнера химического реагента (оксида меди (II) или оксида молибдена (VI));
- в химическом взаимодействии реагента с водородом и другими горючими газами, вследствие чего они «переходят» в пары воды и оксид углерода (IV);
- в флегматизации газовой среды защитного контейнера оксидом углерода (IV), образующимся за счет химического взаимодействия присутствующих в ней углеродсодержащих газов (преимущественно оксида углерода (II) и метана) с реагентом.

Экспериментальная оценка возможности реализации разработанного способа на практике показала, что он является весьма перспективным для решения таких научно-технических задач, как:

- снижение концентрации водорода в газовых средах защитных контейнеров;
- снижение пожаровзрывоопасности и токсичности газовых сред защитных контейнеров.

Полученные в работе экспериментальные результаты могут быть использованы при проектировании и обработке конструктивных средств защиты упаковок для хранения и транспортирования потенциально опасных грузов, включая системы мониторинга, рекомбинации и флегматизации газовой среды, а также принудительной разгерметизации и рециркуляции внутреннего объема упаковки.

### Список литературы

1. Рябов И. В. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности. Справочник. М.: Химия, 1970.
2. Розловский А. И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.
3. Сухаренко В. И., Морозова Т. А., Афанасьев В. А. и др. Способ снижения пожаровзрывоопасности газовой среды контейнеров с экологически опасными химически активными материалами / Патент РФ № 2415484. Опубликовано 27.03.2011. Бюл. № 9.
4. Нормы безопасности МАГАТЭ для защиты людей и окружающей среды. Правила безопасной перевозки радиоактивных материалов. Вена: Международное агентство по атомной энергии, 2005.
5. Беспамятнов Г. П., Богушевская К. К., Беспамятнова А. В. и др. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе. Ленинград: Химия, 1975.
6. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М.: Издательство стандартов, 1990.