

ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Н. П. Старовойтов, В. А. Дудкин, В. А. Казаков, С. В. Коренев, П. В. Козлов

*Федеральное государственное унитарное предприятие
«Производственное объединение «Маяк», г. Озёрск, Россия*

В данной работе рассмотрены вопросы обеспечения взрывобезопасности процесса утилизации, связанные с факторами, приводящими к избыточному газовыделению. В ходе проведения экспериментов определено газовыделение при растворении лития. Показано влияние концентраций ионов Li^+ , OH^- , температуры лития на скорость взаимодействия металлического лития с водой при нормальных условиях. Получены экспериментальные динамические данные изменения удельного объема и скорости газовыделения при растворении лития в растворе щелочи с концентрациями 30 г/дм^3 , 15 г/дм^3 и в дистиллированной воде в зависимости от времени процесса.

Ключевые слова: гидрид лития; водород; воспламенение; газовыделение; горючий газ; взрывопожаробезопасность; избыточное давление; удельное тепловыделение; растворение; щелочь.

1. Введение

На ФГУП «ПО «Маяк» проводится большая работа по решению вопросов обеспечения безаварийной работы пожаро- и взрывоопасных производств, а также радиационной безопасности. Проблемы промышленной безопасности в настоящее время являются ключевыми.

Известно, что при отклонениях от нормального хода технологического процесса, связанных как с отказом технологического оборудования, так и с невыполнением регламентированных действий оператора, возможно возникновение потенциально взрывопожароопасной ситуации.

К наиболее характерным взрывоопасным ситуациям при проведении технологического процесса утилизации отходов, содержащих литий, можно отнести:

- создание избыточного давления в аппаратуре и трубопроводах;
- воспламенение гидрида лития;
- воспламенение расплава металлического лития;
- образование взрывоопасных парогазовых смесей, содержащих изотопы водорода, в аппаратуре и трубопроводах.

Обеспечение безаварийной работы пожаро- и взрывоопасных производств, вопросы обеспечения взрывопожаробезопасности (далее – ВПБ) и радиационной безопасности (далее – РБ) на ФГУП «ПО «Маяк» остаются весьма актуальными в связи с устареванием технологического оборудования и контрольно-измерительных приборов и внедрением новых технологий, в которых не всегда однозначно проработаны рассматриваемые вопросы.

Проблема обеспечения взрывопожаробезопасности технологических процессов является комплексной и зависит от многих физико-химических параметров используемых материалов.

Цель работы – обеспечить ВПБ и РБ процесса утилизации литийсодержащих отходов по одному из опасных факторов – создание избыточного давления в аппаратуре и трубопроводах в процессе выделения изотопов водорода при нагреве. Определить влияние концентраций ионов Li^+ , OH^- , температуры лития на скорость взаимодействия металлического лития с водой при нормальных условиях.

Определить количество тепла, выделяемого с единицы массы окисленного на воздухе лития при его растворении.

Объектом исследования в данной работе послужили отходы лития, содержащие изотопы водорода, для которых необходимо было получить данные по возможному их газовыделению в аппаратуре и трубопроводах в процессе проведения технологического процесса зачистки и растворения растворами щелочи разной концентрации, а также провести оценку вероятности возникновения взрывоопасных ситуаций.

2. Материалы и методы

Основой технологического процесса утилизации отходов литийсодержащих изотопы водорода является термическое разложение исходного продукта



Данный технологический процесс характеризуется рядом опасных факторов. В соответствии с [1] ВПБ технологических процессов на химическом производстве должна соответствовать требованиям государственных стандартов. Согласно [2] вероятность аварийной ситуации на каждом взрывоопасном участке не должна превышать значения $1 \cdot 10^{-6}$ в год.

При отклонениях от нормального хода технологического процесса, связанных как с отказом технологического оборудования, так и с невыполнением регламентированных действий оператора, возможно возникновение потенциально взрывопожароопасной ситуации. В данной работе рассмотрена ситуация, связанная с созданием избыточного давления в аппаратуре и трубопроводах при проведении работ по отмывке оборудования.

Следующие вещества, используемые и получаемые при утилизации отходов, содержащих литий, являются пожаровзрывоопасными [3–5]:

- металлический литий;
- гидрид лития;
- водород и его изотопы.

Литий – горючий серебристо-белый мягкий металл, температура плавления – 179 °С. При нагревании на воздухе воспламеняется. Температура горения – около 1 300 °С, температура самовоспламенения на воздухе – от 180 до 200 °С. Горит в диоксиде углерода [4].

Взаимодействие металлического лития с водой или влагой воздуха идет энергично с образованием гидроксида лития и газообразного водорода по реакции:



Работа с литием в твердом и расплавленном состояниях представляет опасность для персонала из-за токсического воздействия лития и его соединений на организм: горящий литий оказывает воздействие на кожные покровы и глаза человека, аэрозоли продуктов сгорания лития – на органы дыхания.

Расплавленный литий вызывает разрушение сварных швов, интенсивно, с разбрызгиванием реагирует со строительными материалами (асбестом, бетоном и др.).

Следует иметь в виду, что некоторые состояния лития пирофорны (например, конденсатные пленки). Самовозгораться могут поверхности лития, загрязненные его соединениями с компонентами воздуха, даже при небольшом разогреве [3].

Литий загорается сначала в отдельной точке, а затем воспламеняется вся его поверхность. Удаление очага воспламенения предотвращает возгорание металла.

Гидрид лития – горючее кристаллическое вещество, температура плавления –

861 °С при нормальных условиях, плавится с частичным разложением на жидкий литий и водород. Температура самовоспламенения на воздухе – около 200 °С. С водой реагирует бурно – с воспламенением выделяющегося водорода. Вследствие поглощения влаги из воздуха гидрид лития при хранении постепенно превращается в гидроксид лития. Нижний концентрационный предел распространения пламени аэрозвеси 28 г/м³ при дисперсности от 50 до 100 мкм. Минимальное взрывоопасное содержание кислорода (далее – МВСК) при разбавлении инертным газом (аргоном) – 2,5 %, когда происходит тушение гидроксида лития. Максимальное давление взрыва – 620 кПа [4].

Водород – горючий газ. Температура самовоспламенения – 510 °С. Нижний концентрационный предел распространения пламени (далее – НКПР) в смеси с воздухом – от 4,12 %, в смеси с кислородом – от 4,1 %. МВСК при разбавлении инертным газом – 5 %. Максимальное давление взрыва – 730 кПа. Зависимость концентрационных пределов распространения пламени водорода от содержания разбавителя при горении в кислороде описана в [4].

Анализ требований безопасности на производстве, где проводят утилизацию отходов литейного производства, показал, что пожаровзрывобезопасность достигается:

- организацией работы с опасными веществами в герметичном технологическом оборудовании и в вытяжных шкафах;
- герметичностью системы технологической линии установки утилизации с постоянным контролем давления;
- хранением и транспортированием опасных веществ в специальных герметичных контейнерах, заполненных инертным газом (аргон);
- наличием исправной приточно-вытяжной вентиляции во взрывозащищенном исполнении;
- наличием автономной резервной системы водяного охлаждения фланцев с резиновыми уплотнениями;
- использованием оснастки и спецодежды;
- строгим соблюдением инструкций и правил по пожарной и взрывобезопасности.

3. Результаты

С целью анализа безопасности существующего технологического процесса по выполнению требований взрывопожаробезопасности и обеспечения радиационной безопасности была проведена экспериментальная и расчетная работа.

Определение газовыделения водорода при растворении

Для определения объема, скорости и динамики выделения газа при растворении металлического лития была собрана установка, схема которой представлена на рис. 1.

Условия проведения эксперимента:

- масса образца № 1 составила 0,141 г;
- масса образца № 2 составила 0,064 г;
- масса образца № 3 составила 0,142 г;
- предварительно емкость продували в течение 5 мин аргоном;
- объем подаваемого раствора для растворения 50 см³;
- концентрация раствора щелочи по металлу 30 г/дм³, 15 г/дм³ и дистиллированная вода;
- температура растворения 23 °С.

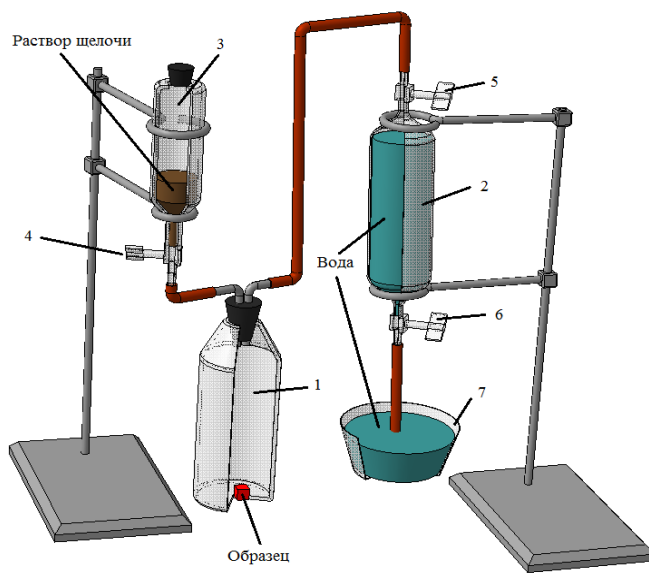


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Образец помещали в специальную герметичную емкость (1), подключенную к газовой пипетке (2), предварительно заполненную водой. Проверяли герметичность системы. Для этого при закрытом кране (4) открывали верхний кран (5) и нижний (6), носик которого помещен под воду в стакане (7), создавая гидрозатвор.

Затем подготовленный раствор щелочи, залитый заранее в герметичную от атмосферы емкость (3), приводили в соприкосновение с материалом образца, расположенного в емкости (1), открывая кран (4) путем слива. После слива закрывали кран (4). Наблюдали химическую реакцию растворения и выделения взрывоопасного газа.

Количество выделившегося газа фиксировали по вытесненной воде на проградуированной пипетке (2) (измеряли объем выделившегося газа в пипетке в зависимости от времени). Полученные результаты приводили к единице массы и обрабатывали в Microsoft Excel.

Результаты проведенного эксперимента отражены в табл. 1 и на рис. 2–4.

Таблица 1. Экспериментальные результаты определения объема, скорости газовыделения с 1 г литийсодержащих отходов при его растворении

Параметр (максимальное значение)	Концентрация щелочи по металлу		Дистиллированная вода
	30 г/дм ³	15 г/дм ³	
Удельный объем газовой фазы, см ³ /г	1 867	1 563	2 058
Удельная скорость газовыделения, см ³ /(мин·г)	381	657	3 423
Скорость растворения лития при однократном контакте (2 сек) с раствором щелочи, г/(мин·м ²)	27,15	–	–

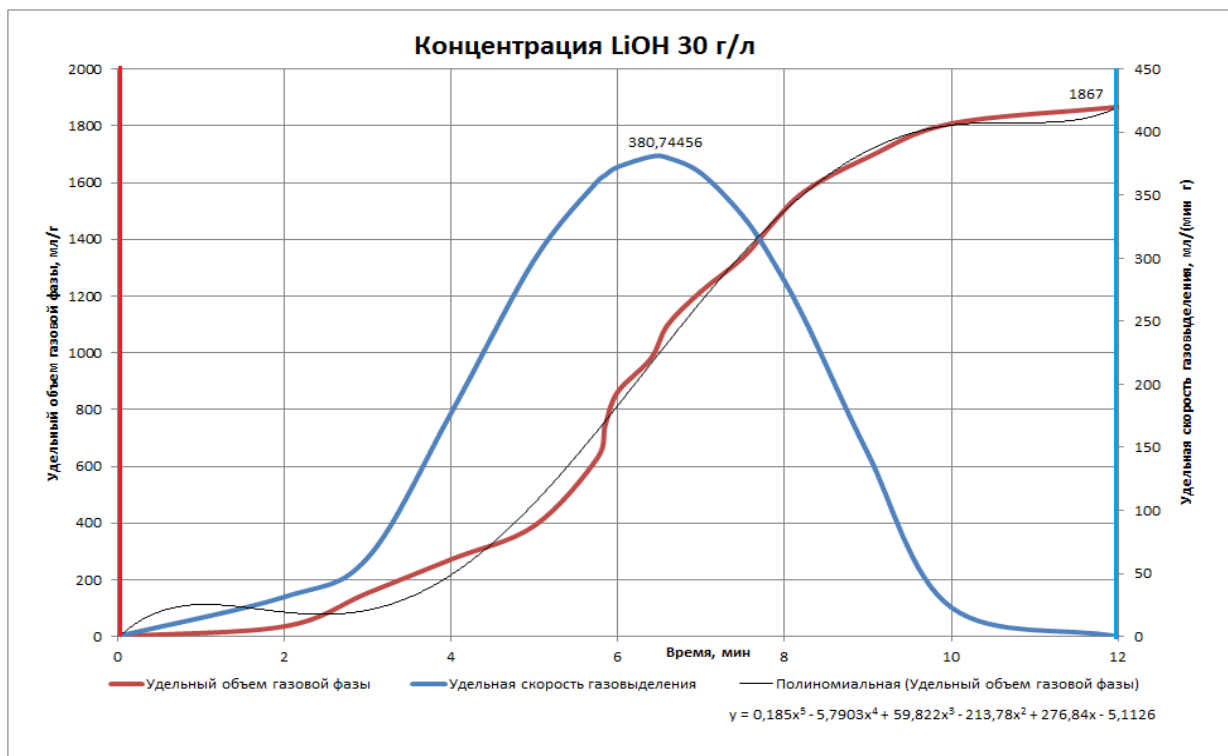


Рис. 2. Экспериментальные данные по изменению удельного объема газовой фазы (водорода) и удельной скорости с течением времени при растворении в растворе гидроксида лития с концентрацией по металлу 30 г/дм³

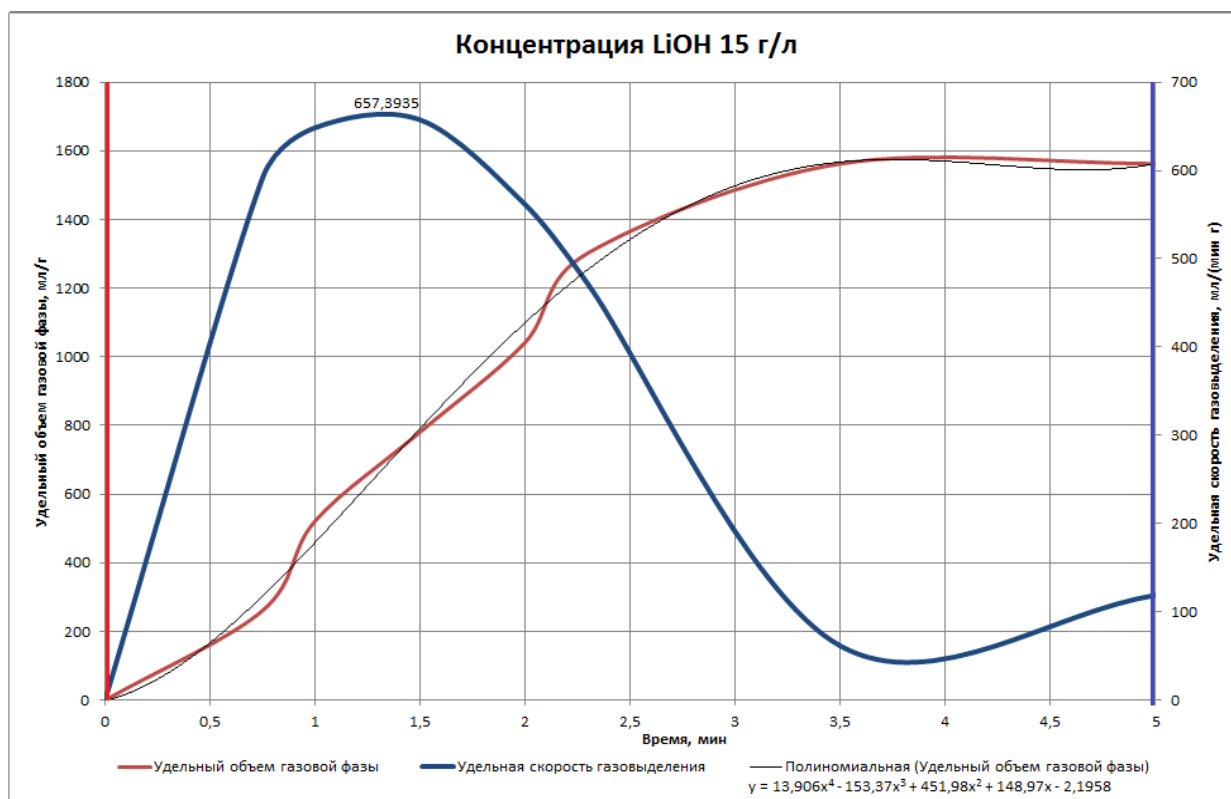


Рис. 3. Экспериментальные данные по изменению удельного объема газовой фазы (водорода) и удельной скорости с течением времени при растворении в растворе гидроксида лития с концентрацией по металлу 15 г/дм³

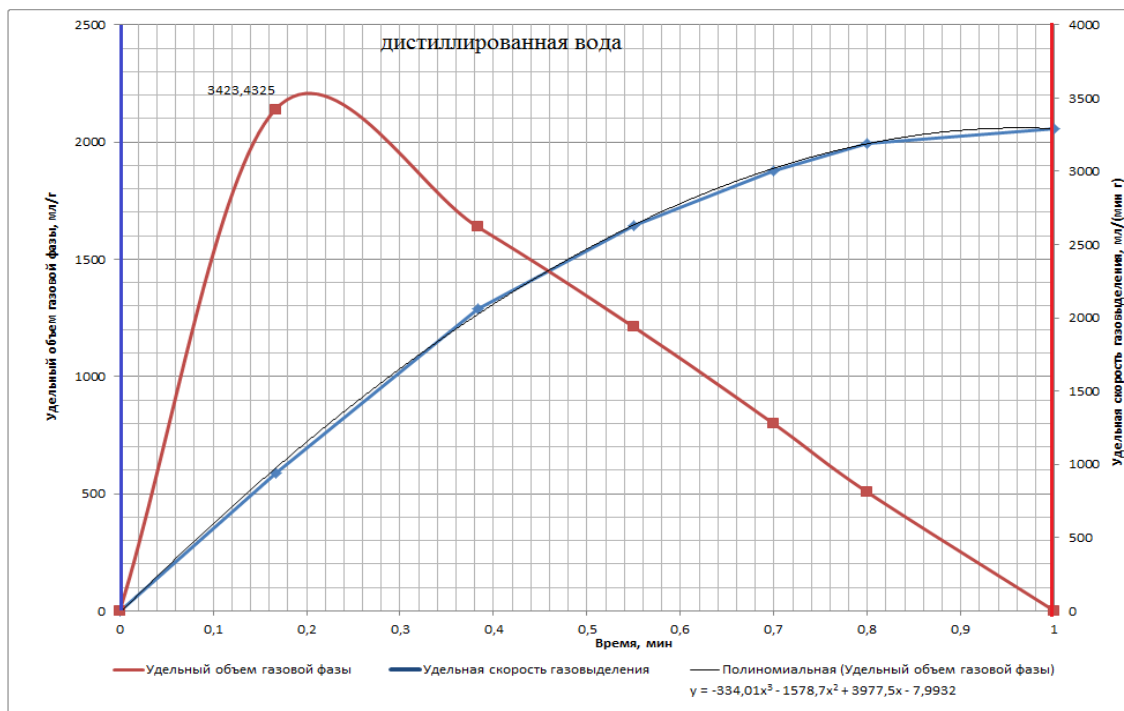


Рис. 4. Экспериментальные данные по изменению удельного объема газовой фазы (водорода) и удельной скорости с течением времени при растворении в дистиллированной воде

Проведенная экспериментальная работа позволила оценить максимальные удельные значения объема и скорости газовой выработки при растворении лития в растворе щелочи и в дистиллированной воде в динамике, которые приведены в табл. 1.

Определили скорость растворения таблетки лития (массой 0,1867 г и площадью $2,041 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$) при однократном контакте (2 сек) с раствором щелочи 30 г/л. Потеря массы составила 0,0388 г. Химическая реакция (и потеря массы) прекращалась через 420 сек. Скорость растворения составила $27 \text{ г}/(\text{мин} \cdot \text{м}^2)$ [6].

Определение количества тепла, выделяемого с единицы массы окисленного на воздухе лития при его растворении

Для определения количества тепла, выделяемого единицей массы лития при растворении, была собрана установка, схема которой представлена на рис. 5.

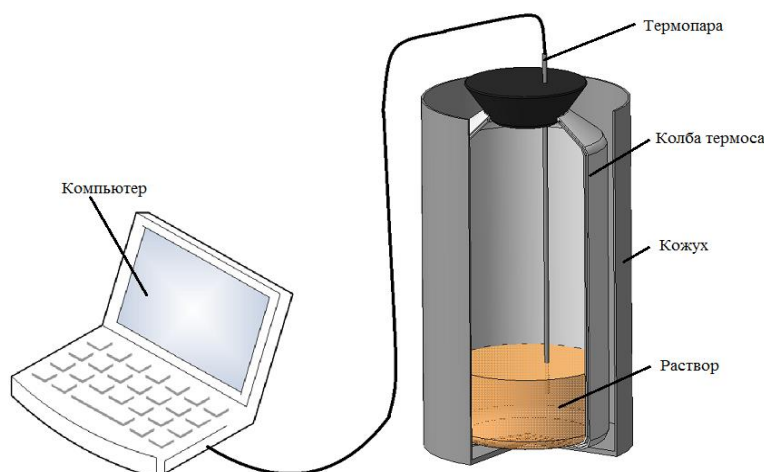


Рис. 5. Схема установки для измерения теплового эффекта реакции

Условия проведения эксперимента:

- масса образца (4) (таблетка) составила – 0,193 г;
- геометрия таблетки лития: высота – 5 мм, диаметр – 10 мм;
- объем раствора для растворения – 50 см³;
- объем термоса – 1 дм³;
- концентрация раствора щелочи по металлу – 30 г/дм³, дистиллированная вода;
- температура растворения – 23 °С.

Объем измеренной таблетки лития, окисленной на воздухе, по расчетам составил $3,925 \cdot 10^{-7}$ м³. Общая площадь таблетки – $1,57 \cdot 10^{-4}$ м². Плотность таблетки при измеренной массе образца (4) ($0,193 \cdot 10^{-3}$ кг) и расчетном значении объема составила 492 кг/м³.

Концентрированный раствор щелочи (30 г/дм³ по металлу) заливали в термос. Предварительно в него помещали закрепленную у дна термопару и подключали ее к прибору, который фиксировал изменение температуры при растворении. В момент, когда в термос бросали образец (4) (в виде таблетки), ее горловину закрывали сразу пробкой и начинали записывать показания. В результате проведенного эксперимента при растворении в растворе щелочи зафиксировали изменение температуры от 23 до 44 °С (изменение температуры – 21 °С). Растворение образца (таблетки) в дистиллированной воде показало, что изменение температуры составило от 23 до 48 °С (изменение температуры – 25 °С). Растворение в воде проходило значительно быстрее.

Обработка экспериментальных данных позволила рассчитать удельное тепловыделение при растворении в растворе щелочи с концентрацией по металлу 30 г/л, равное $2,297 \cdot 10^7$ Дж/кг:

$$q_m = \frac{(44-23) \cdot (0,193 \cdot 10^{-3} \cdot 3390 + (5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3) \cdot 4200)}{0,193 \cdot 10^{-3}} = 2,292 \cdot 10^7 \text{ Дж/кг.} \quad (3)$$

Используя эти данные, рассчитали максимальный температурный перепад, который составил $\Delta t = 104$ °С:

$$\Delta t = \frac{q_m \cdot 0,463}{(0,463 \cdot 3390) + (24,3 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3) \cdot 4136,1} = 104 \text{ °С.} \quad (4)$$

Сделали вывод: раствор щелочи в месте контакта с литием при его растворении в аппарате технологического оборудования закипит при длительном контакте. При кратковременном контакте разогрев не превысит $\Delta t = 10$ °С [6].

4. Обсуждение

В ходе проведенного анализа технологического процесса утилизации литиевых отходов исследовали один из опасных факторов – создание избыточного давления в аппаратуре и трубопроводах за счет неконтролируемого выхода изотопов водорода за пределы технологического оборудования, и как результат – нарушение по радиационной безопасности. Рассмотрели вопросы обеспечения взрывобезопасности процесса утилизации, связанные с факторами, приводящими к повышенному газовыделению.

Проведена экспериментальная работа по определению газовыделения при растворении лития. Показано влияние концентраций ионов Li⁺, OH⁻, температуры лития на скорость взаимодействия металлического лития с водой при нормальных условиях. Получены экспериментальные данные максимального удельного значения объема и скорости газовыделения при растворении лития в растворе щелочи 30 г/дм³, 15 г/дм³ и в дистиллированной воде в динамике при нормальных условиях. Определено количество тепла, выделяемого единицей массы лития при растворении [6].

Проведена оценка надежности обеспечения взрывопожаробезопасности технологического процесса утилизации литийсодержащих отходов с использованием ПК автоматизированного структурно-логического моделирования и расчета надежности и безопасности систем «АРБИТР» [7], [8].

Рассмотрели три взрывопожароопасных аварийных сценария:

- 1) разгерметизация технологического оборудования,
- 2) воспламенение литийсодержащих отходов на воздухе,
- 3) взрыв горючей парогазовой среды, содержащей водород, за счет его образования в аппаратуре и инициирование взрыва внутренними источниками воспламенения в аппаратуре и трубопроводах.

Установили при анализе, что надежность системы контрольно-измерительной аппаратуры приемлемая. Основной вклад в развитие аварийного сценария вносит вероятность нарушения герметичности системы или грубая ошибка оператора при управлении технологическим процессом. Вероятность создания взрывопожароопасной ситуации с учетом всех возможных сценариев составила $1,67 \cdot 10^{-5}$ год⁻¹, что не удовлетворяет требованиям ГОСТ [2]. Показали, что технологический процесс является взрывопожароопасным.

По результатам работы оптимизированы и обоснованы меры взрывопожаробезопасности, применяемые на ФГУП «ПО «Маяк», процессы по утилизации литиевых отходов, а также установлены дополнительные меры, повышающие надежность [6].

6. Список литературы

1. СТО Ц 054-2017. Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность производственных процессов радиохимического, реакторного, химико-металлургического, химического и изотопного производств. Общие требования. Введ. 2017-06-01. – Озерск : ФГУП «ПО «Маяк», 2017.
2. ГОСТ 12.1.004-91. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования. Введ. 1992-07-01. – М. : Стандартинформ, 1991.
3. Субботин, В. И. Литий / В. И. Субботин, М. Н. Арнольд, М. Н. Ивановский. – М. : ИздАТ, 1999. – 263 с.
4. Корольченко, А. Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник : В 2 ч. / А. Я. Корольченко, Д. А. Корольченко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Асс. «Пожнаука», 2004.
5. Зачиняев, Г. М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств : монография / Г. М. Зачиняев, Е. Р. Назин. – М. : НТЦ ЯРБ, 2009.
6. Оценка безопасности процесса утилизации литий содержащих отходов // Н. П. Старовойтов, С. В. Коренев, В. А. Дудкин, В. А. Казаков. Тез. докл. Молодежная научно-практическая конф. «Материалы и технологии в атомной энергетике». 22–23 июня 2022. – М. : АО «ВНИИНМ».
7. Программный комплекс автоматизированного структурно-логического моделирования расчета надежности и безопасности систем (ПК «АРБИТР», версия 1.1) : Инструкция пользователя. – Спб., 2012.
8. Анализ безопасности установок и технологий: Методическое пособие по проблемам регулирования риска. Ч. 3 / под общ. ред. С. В. Петрина. – Саров : ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2006.

Сведения об авторах:

Старовойтов Николай Петрович, Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк», г. Озёрск, Россия, ученой степени не имею, начальник группы взрывопожаробезопасности ЦЗЛ, старший преподаватель ОТИ НИЯУ МИФИ. Эл. почта: starov-nik@yandex.ru, [e-mail: cpl@po-mayak.ru](mailto:cpl@po-mayak.ru).

Дудкин Владимир Алексеевич, Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк», г. Озёрск, Россия, ученой степени не имею, инженер-технолог 2 категории группы взрывопожаробезопасности ЦЗЛ.

Казаков Виталий Анатольевич, Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк», г. Озёрск, Россия, ученой степени не имею, инженер-технолог 2 категории группы взрывопожаробезопасности ЦЗЛ.

Корнев Станислав Вениаминович, Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк», г. Озёрск, Россия, ученой степени не имею, инженер-физик 2 категории группы взрывопожаробезопасности ЦЗЛ.

Козлов Павел Васильевич, Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк», г. Озёрск, Россия, к. т. н., начальник исследовательской лаборатории ЦЗЛ по обращению и кондиционированию радиоактивных отходов, доцент ОТИ НИЯУ МИФИ.

SAFETY EVALUATION OF THE PROCESS OF DISPOSAL OF LITHIUM-CONTAINING WASTE

N.P. Starovoitov, V.A. Dudkin, V.A. Kazakov, S.V. Korenev, P. V. Kozlov

Russia, Federal State Unitary Enterprise
«Production Association «Mayak»

This paper discusses the issues of ensuring the explosion safety of the recycling process associated with factors leading to excessive gas release. In the course of the experiments, gas evolution was determined during the dissolution of lithium. The influence of concentrations of Li⁺, OH⁻ ions, lithium temperature on the rate of interaction of metallic lithium with water under normal conditions is shown. Experimental dynamic data on changes in the specific volume and rate of gas release during the dissolution of lithium in an alkali solution with concentrations of 30 g/dm³, 15 g/dm³ and distilled water as a function of the process time have been obtained.

Key words: lithium hydride, hydrogen, ignition, gas generation, combustible gas, explosion and fire protection, overpressure, specific heat, solution, alkali

References

1. STO C 054-2017. Sistema standartov bezopasnosti truda. Vzryvobezopasnost' proizvodstvennykh processov radiohimicheskogo, reaktornogo, himiko-metallurgicheskogo, himicheskogo i izotopnogo proizvodstv. Obshchie trebovaniya [Tekst]. Vved. 2017-06-01. – Ozersk: FGUP «PO «Mayak», 2017 (in Russian).
2. GOST 12.1.004-91. Sistema standartov bezopasnosti truda. Pozharnaya bezopasnost'. Obshchie trebovaniya [Tekst]. Vved. 1992-07-01. – M.: Standartinform, 1991. (in Russian).
3. Subbotin V. I. Litij [Tekst] / V.I. Subbotin, M.N. Arnol'dov, M.N. Ivanovskij. – M.: IzdAT, 1999. – 263 p. (in Russian)
4. Korol'chenko A. YA., Korol'chenko D.A. Pozharovzryvoopasnost' veshchestv i materialov i sredstva ih tusheniya. Spravochnik: v 2-h ch. – 2-e izd., pererab. i dop. – M.: Ass. «Pozhnauka», 2004. (in Russian)
5. Pozharovzryvobezopasnost' tekhnologicheskikh processov radiohimicheskikh proizvodstv [Tekst]: monografiya; ispoln.: Zachinyaev G. M., Nazin E. R., M.: NTC YARB, 2009. (in Russian)
6. Starovoitov N. P., Korenev S. V., Dudkin V. A., Kazakov V. A. Ocenka bezopasnosti processa utilizacii litij sodержashchih othodov / Tez. dokl. Molodezhnaya nauchno-prakticheskaya konf. «Materialy i tekhnologii v atomnoj energetike». – M. – 22-23 iyunya 2022. – AO «VNIINM». (in Russian)
7. Programmnyj kompleks avtomatizirovannogo strukturno-logicheskogo modelirovaniya rascheta nadezhnosti i bezopasnosti sistem (PK ARBITR, versiya 1.1) [Tekst]: instrukciya pol'zovatelya. – Sankt-Peterburg, 2012. (in Russian)
8. Analiz bezopasnosti ustanovok i tekhnologij: Metodicheskoe posobie po problemam regulirovaniya riska. CHast' 3 / Pod obshch. red. S.V. Petrina. – Sarov: FGUP RFYAC-VNIIEF, 2006. (in Russian)