

Имя пользователя:
Баранюк Александр Владимирович

ID проверки:
1011544927

Дата проверки:
11.06.2022 10:18:50 EEST

Тип проверки:
Doc vs Internet + Library

Дата отчета:
11.06.2022 10:19:16 EEST

ID пользователя:
100007114

Название файла: TYa82-Saklakov-specialquestion-2022

Количество страниц: 46 Количество слов: 8819 Количество символов: 64921 Размер файла: 1.93 MB ID файла: 1011417125

15.2% Совпадения

Наибольшее совпадение: 6.36% с источником из Библиотеки (ID файла: 1000053811)

6.26% Источники из Интернета 209 Страница 48

11.9% Источники из Библиотеки 319 Страница 49

0% Цитат

Исключение цитат выключено

Исключение списка библиографических ссылок выключено

0% Исключений

Нет исключенных источников

Модификации

Обнаружены модификации текста. Подробная информация доступна в онлайн-отчете.

Замененные символы 29

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Теплоенергетичний факультет
Кафедра атомних електричних станцій і інженерної теплофізики

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

Валерій ТУЗ

“ ” 2022 р.

Спецпитання

за освітньо-професійною програмою *Атомні електричні станції*
спеціальності *143 Атомна енергетика*

на тему: Методи забезпечення водневої вибухобезпеки реакторних установок
ввер-1000 під час аварій червоного рівня тяжкості

Виконав (-ла): студент (-ка) 4 курсу, групи ТЯ-82

Саклаков Микита Олександрович

(прізвище ім'я, по батькові)

(підпис)

Керівник

к.т.н. доцент Коньшин Валерій Іванович

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант:

з питань охорони праці

(назва розділу)

к.т.н., доц. Сергій Каптанов

(посада, вчене звання та звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цьому дипломному проєкті немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань.

Студент (-ка)

(підпис)

Київ - 2022 року

РОЗДІЛ 3 МЕТОДИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВОДНЕВОЇ ВИБУХОБЕЗПЕКИ РЕАКТОРНИХ УСТАНОВОК ВВЕР-1000 ПІД ЧАС АВАРІЙ ЧЕРВОНОГО РІВНЯ ТЯЖКОСТІ

3.1 Введення в проблематику

Можливість горіння воднево-повітряних сумішей, що загрожують життям людей, цілісності захисної оболонки чи працездатності критичного для безпеки обладнання на атомних електростанціях (АЕС) з водоохолоджуваними реакторними установками (РУ), враховувалася з моменту зародження атомної енергетики в Радянському Союзі, США, Великобританії.

При нормальній експлуатації водень завжди присутній у теплоносії першого контуру РУ внаслідок радіолізу, термолізу та інших технологічних процесів. Тому проблема обґрунтування водневої вибухобезпеки є актуальною для умов нормальної експлуатації, що підтверджується порушеннями, відміченими на зарубіжних водоохолоджуваних енергоблоках, де були зафіксовані спалахи гримучої суміші в колекторах парогенераторів та «хлопків» (дефлаграційні вибухи невеликої інтенсивності) гримучої суміші під кришкою реактора та в колекторах парогенератора при знаходженні РУ у «холодному» стані.

Після запроектої аварії на АЕС «Три Майли Айленд» (ТМІ-2, США) у 1979 р. стало очевидним, що виключення водневого вибуху або пом'якшення його наслідків є однією з пріоритетних проблем безпеки АЕС для умов тяжкої аварії. Основними джерелами водню при таких аваріях є пароцирконієва реакція та взаємодія розплаву з бетоном, які можуть призводити до викиду великої кількості водню у захисну оболонку РУ. Вибух такої маси водню безпосередньо загрожує цілісності елементів та конструкції герметичної огорожі АЕС.

Детонаційна хвиля в газокрапельній суспензії представляє собою тривимірне явище зі складною просторовою структурою. При поширенні в каналі детонація утворює характерну просторово періодичну комірчасту структуру, що

проявляється у розподілі тиску на стінах каналу (рис 3.1). Просторовий період залежить від щільності дисперсної фази і різко зростає при наближенні до межі детонації (рис 3.2).



Рисунок 3.1 – Моделювання процесу стратифікації водневопароповітряної суміші під захисною оболонкою АЕС.

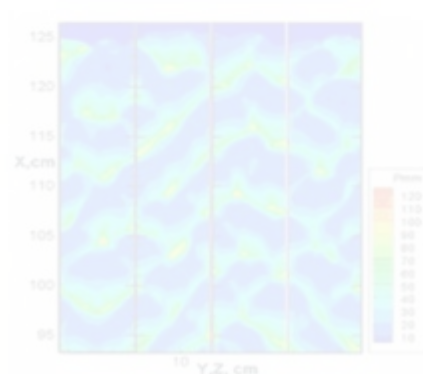


Рисунок 3.2 – Структура детонації під час поширення в каналі з крапельною суспензією.

Існує критична густина дисперсної фази, при перевищенні якої відбувається придушення детонації. Так, для типового для аварії на АЕС складу газової суміші

(12.5% O₂, 25% H₂, 47.5% N₂, 15% H₂O) розрахункове критичне значення густини дисперсної фази становить ~ 4 кг/см³.

Аналіз результатів моделювання показав, що технічно можливо здійснити придушення горіння та детонації водню при аварії за рахунок використання наявних на АЕС з РУ ВВЕР-1000 запасів води, що знаходяться в деаераторах при температурі 165 °С та тиску 0.65 МПа.

Це може бути здійснено шляхом подачі води з деаераторів до машинного залу до форсунок-розпилювачів, що розміщуються в зоні можливих витоків водню з турбогенераторів. Вода надходить до розпилювачів рідини під впливом початкового тиску в деаераторах і перепадом висот установки деаераторів щодо турбогенераторів.

При русі змішаного струменя пари та водню в атмосфері відбувається зміна газового складу за рахунок додаткового змішування з повітрям, що відображено на рисунку 3.3.

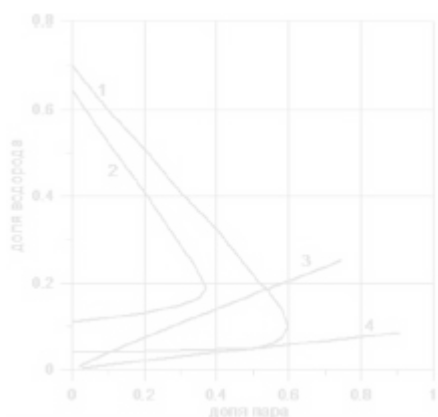
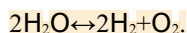


Рисунок 3.3 – Концентраційні межі поширення горіння в режимах дефлаграції/детонації та криві зміни компонентного складу воднево-парооповітряної суміші при витокі водню в турбогенераторі АЕС з РУ ВВЕР: 1 – межа горіння; 2 – межа детонації; 3 – розведення суміші повітрям при турбулентному перемішуванні (подача води від деаератора 30 кг/с); 4 – розведення суміші повітрям при турбулентному перемішуванні (подача води 165 кг/с).

Зміна складу суміші відображена на діаграмі мольна частка пари – мольна частка водню (криві 3 і 4). Криві 1 і 2 відображають межі горіння та детонації водневої повітряної суміші відповідно. Рух вліво та вниз вздовж ліній 3 та 4 відповідає розведенню суміші повітрям при турбулентному перемішуванні. Як видно з діаграми, при недостатньо інтенсивній подачі води від деаератора (30 кг/с, діаметр труби, що підводить, 100 мм, крива 3) склад суміші за певних умов відповідає попаданню в область горіння. При достатній подачі води (165 кг/с, діаметр труби, що підводить, 180 мм, крива 4) суміш є негорючою (крива 4 не перетинає області горіння і детонації).

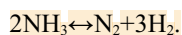
3.2 Технічні рішення

Система допалювання водню (TS10) за виконуваними функціями відноситься до системи нормальної експлуатації, важливої для безпеки (рис 3.4). Під впливом нейтронного та гамма-випромінювання у воді першого контуру відбуваються хімічні реакції, що накладають додаткові вимоги до роботи допоміжного обладнання. При впливі гама- та бета-випромінювання, уповільненні нейтронів у теплоносії відбувається радіоліз води (розрив зв'язків молекул води та утворення вільного водню), що протікає по реакції:



Реакція радіолізу води оборотна, тобто радикали, що утворюються, можуть рекомбінувати, але присутність у теплоносія першого контуру борної кислоти зсуває реакцію вправо у бік розкладання води на H_2 і O_2 . Оборотність реакції обмежує накопичення вільного O_2 у першому контурі, але без вживання спеціальних заходів кількість O_2 може перевищити допустиму концентрацію, а так O_2 є активним деполяризатором, що значно прискорює процеси корозії металу. Тому для зв'язування вільного O_2 і придушення радіолізу води дозується аміак

(NH₃). Радиоліз NH₃ у теплоносії першого контуру описується в наступному вигляді:



При радіолізі 1 мг NH₃ у теплоносії першого контуру утворюється 2 см³ H₂. Однак при виведенні теплоносія першого контуру на обробку зі зниженням тиску або деаерацією, відбуватиметься інтенсивне виділення розчиненого у воді H₂, накопичення якого в обладнанні РУ в концентраціях >3% є вибухонебезпечним. Для найпотужнішого джерела виділення, можливого накопичення та утворення вибухонебезпечної концентрації H₂ – деаератора – передбачена спецсистема збору та утилізації H₂. Система допалювання водню призначена для каталітичного окислення (спалювання) водню в газовій суміші, що надходить з деаератора підживлення, з метою запобігання вибухонебезпечній концентрації водню в системі спецгазоочищення (СГО).

Принцип роботи системи допалювання водню ґрунтується на широко відомій хімічній реакції отримання води з кисню та водню. Головна особливість процесу у тому, що спалювання відбувається на платиновому каталізаторі типу ОПК-2:



Для здійснення реакції горіння необхідно підтримувати температуру середовища на вході в каталізатор не менше ніж на 20 °С вище за температуру насичення парів води. Використання платинового каталізатора дозволяє допалювати водень при концентраціях, значно менших за межі вибухонебезпечності суміші, тим самим не допускаючи утворення вибухонебезпечної концентрації водню в газовій суміші, що надходить на СГО. Установка допалювання водню розрахована таким чином, щоб при каталітичному окисненні молекулярного водню з парогазової суміші концентрація водню в

7

газовому потоці, що спрямовується на СГО, при всіх режимах роботи системи не перевищувала 1 % об'ємного. Це досягається завдяки застосуванню ефективного каталізатора та створення відповідних температурних та аеродинамічних умов роботи обладнання.

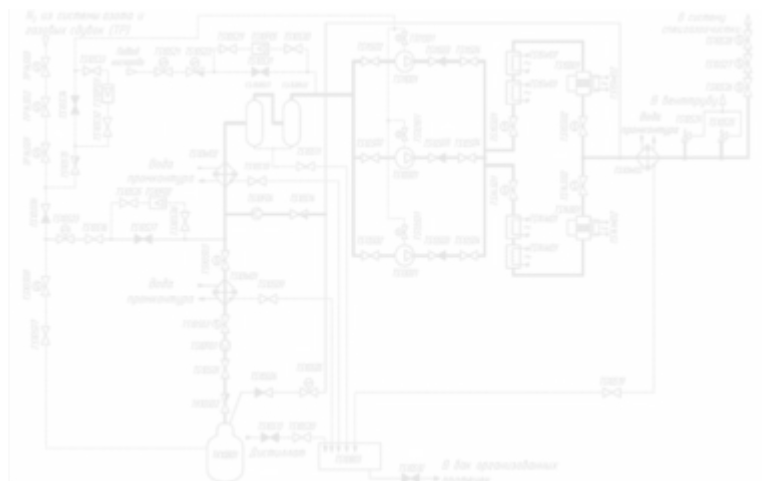


Рисунок 3.4 – Принципова схема системи допалювання водню TS10

3.3 Типи ПАР та їх принцип роботи

3.3.1 Загальні відомості про ПАР

3.3.1.1 Конструкція пасивних каталітичних рекомбінаторів водню

Різні варіанти ПКРВ розроблялися з метою запобігання накопиченню водню всередині герметичної огорожі АЕС при умовах аварії (проектної чи запроектої). У більшості комерційно доступних конструкцій ПКРВ каталітичні активні матеріали (зазвичай платина або паладій) нанесені на несучі елементи – металеві пластини або пористі керамічні елементи з розвинутою поверхнею контакту (кульки, циліндри тощо). Несучі елементи, як правило, розміщені в нижній

частині захисного кожуха, який, з одного боку, забезпечує конвекційний рух пароводневої повітряної газової суміші вздовж каталітичної поверхні (так званий «ефект димоходу» (chimney effect)) та тим самим, підвищує до певних меж загальну продуктивність рекомбінатора, а, з іншого боку, захищає поверхню каталізатора від прямого попадання крапель води внаслідок роботи спрінклерних систем (змочування поверхні каталізатора водою ускладнює роботу ПРКВ).

3.3.1.2 Принцип роботи пасивних каталітичних рекомбінаторів водню

Каталітична реакція окиснення водню є екзотермічним процесом, тобто внаслідок протікання реакції виділяється тепло. Протікання екзотермічної гетерогенної хімічної реакції на поверхні розділу «газ/каталізатор» призводить до нагрівання несучих елементів, газоподібних реагентів та продуктів реакції окиснення. Нагріта газова суміш реагентів та продуктів реакції внаслідок плавучості рухається вгору і призводить до формування природно-конвекційної течії вздовж каталітичної поверхні (ява «тяги»).

3.3.1.3 Переваги пасивних каталітичних рекомбінаторів водню

Протікання гетерогенного каталітичного окиснення водню має кілька переваг в порівнянні з об'ємними режимами горіння та заснованими на них технологіями контролю водню:

- квазистатичність (ізобарність) процесу – хімічна реакція відбувається за практично постійного тиску за рахунок того, що фронт окислення «прив'язаний» до каталітичної поверхні і не може поширюватися в просторі (як при дефлаграційному або детонаційному горінні) і, отже, не може виступати генератором хвиль тиску, здатних поширюватися за обсягом та механічно впливати на захисну оболонку АЕС;

- розширений діапазон роботи з концентрації водню – каталітичне окиснення може відбуватися в діапазоні концентрацій водню, при яких існування полум'я, що самопоширюється, неможливе, а саме: каталітичне допалювання водню можливе концентрацій водню в пароводнево-повітряній газовій суміші нижче нижньої концентраційної межі займання (<4 об. %) і вище (>75 об. %) верхньої межі існування дефлаграційного полум'я;

- можливість роботи в умовах високого паровмісту – паровміст у газовій фазі робить слабкий вплив на швидкість каталітичного окиснення водню, що дозволяє гарантовано видаляти водень навіть при роботі спрінклерів або в умовах високого вмісту пари у воднево-повітряній суміші;

- енергонезалежність – для ініціювання каталітичного окиснення не потрібне джерело енергії, ця унікальна особливість ПКРВ дозволяє використовувати їх навіть у сценаріях з повним знеструмленням АЕС;

- мимовільність ініціювання каталітичної реакції окиснення – гетерогенне каталітичне окиснення не вимагає зовнішніх джерел ініціювання реакції, саме дана особливість каталітичного окиснення дає підстави називати рекомбінатори пасивними технічними пристроями.

3.3.1.4 Недоліки пасивних каталітичних рекомбінаторів водню

Гетерогенний характер окислення водню в ПКРВ має такі недоліки технології каталітичного спалювання водню:

- невисока (порівняно з режимами горіння, що самопоширюються) питома (на одиницю площі каталізатора) швидкість окислення водню – при каталітичному окисненні водню швидкість видалення водню пропорційна площі поверхні розділу «каталізатор/паро-воднево-повітряна газова суміш» і суттєво нижче (у перерахунку на одиницю площі поверхні) швидкості видалення водню в полум'ї;

- утворення «гарячих плям» на поверхні каталізатора і, як наслідок, локальне ініціювання хвиль горіння («пламен»), що самостійно (без впливу

катализатора) поширюються по газовій суміші всередині корпусу ПКРВ і поза ним, – швидкість каталітичної реакції пропорційна концентрації водню в пароводно-повітряній газовій суміші. Внаслідок даної залежності при підвищенні концентрації водню питома швидкість тепловиділення зростає і при перевищенні критичного значення концентрації водню (так званої концентраційної межі займання каталітичною поверхнею) призводить до займання пароводно-повітряної газової суміші, у газовому обсязі поблизу поверхні катализатора та поширення полум'я всередині корпусу ПКРВ та поза ним для всіх відомих сьогодні конструкцій ПКРВ;

- спонтанний характер формування «гарячих плям» на поверхні катализатора – формування «гарячих плям» відбувається внаслідок просторової неоднорідності у розподілі атомарних центрів каталітичної активності на поверхні розділу, яку неможливо усунути технологічними засобами при виробництві та обробці макроскопічних каталітичних елементів;

- неможливість цілеспрямованого технічного управління процесом каталітичного запалювання у відомих сьогодні конструкціях ПКРВ – як тільки концентрація водню в пароводно-повітряній газовій суміші перевищить критичну межу, процес займання неможливо контролювати будь-якими технічними засобами або організаційними процедурами – він стає некерованим.

З одного боку, існуючі конструкції ПКРВ (Siemens/AREVA (Франція) – на основі пластинчастих каталітичних елементів; NIS Ingenieurgesellschaft mbH (Німеччина); AECL/CNL (Канада); ЗАТ ІНБК «РЕТ» (Росія) – на основі пористих каталітичних елементів) можуть забезпечити стабільну швидкість видалення водню у певному діапазоні концентрацій водню (від 0,1 до приблизно 10 об. %) та при цьому не використовують зовнішнє джерело енергії. З іншого боку, існує ризик ненавмисного запалювання паро-воднево-повітряної газової суміші «гарячою плямою» ПКРВ. Підпал можливий, якщо локальна концентрація водню перевищить величину концентраційної межі «каталітичного запалення» (catalytic ignition), що залежить від конструкції ПКРВ та хімічного складу пароводно-повітряної газової суміші. При цьому чим вища питома реакційна активність

катализатора та її питома поверхня, тим легше реалізуються умови для теплового самоприскорення на каталітичній поверхні та переходу до теплового запалення пароводнево-повітряної газової суміші, що контактує з каталітичною поверхнею.

3.3.2 Типи ПКРВ

3.3.2.1 Пасивний автокаталітичний рекомбінатор водню та кисню з ступінчастою каталітичною реакцією, що збільшується в напрямку потоку газу

Корпус пасивного автокаталітичного рекомбінатора в зонах розташування збірок каталітичних елементів у напрямку потоку газу має кроковий поперечний переріз, який зменшується від збірки до збірки. При цьому додатково передбачено, щоб каталітичні елементи кожної наступної збірки мали більшу висоту порівняно з висотою каталітичних елементів попередньої збірки. У певному випадку може бути дві – нижня та верхня збірка каталітичних елементів, і кожен каталітичний елемент має форму пластини з висотою 5-40 мм у нижній збірці та 90-200 мм у верхній збірці.

ПАР зазвичай виконується у вигляді вертикально розташованого порожнистого корпусу, вільно сполученого у верхніх та нижніх кінцях з навколишнім середовищем та з каталітичними елементами, встановленими в його нижній частині. Як каталітичний матеріал зазвичай використовуються платина, паладій та інші метали-платиноїди. Метал-катализатор у дисперсному вигляді наноситься на пористу основу-носії. Після контакту водню та кисню з катализатором починається автокаталітична реакція, тепло якої створює висхідний всередині корпусу конвективний потік, який постійно підтримує цей процес природним шляхом (пасивно) без необхідності активно захоплювати протік газу через рекомбінатор.

Коли водень з'являється у повітрі контрольованого приміщення, відбувається його контакт з катализатором, розміщеним у корпусі ПАР, внаслідок

чого автокаталітична реакція рекомбінації водню та кисню з утворенням водяної пари та вивільненням тепла, що провокує вертикальний рух газової суміші вздовж корпусу з безперервним залученням в його нижню частину нових порцій водневмісного повітря. Різниця у швидкості каталітичної реакції збірок каталітичних елементів (пластин) досягається як завдяки зуженню площі перерізу корпусу ПАР ($A_2 < A_1$), так і розмірами (розміри $H_2 > H_1$) цих пластин. Під час роботи ПАР лінійна швидкість V_2 потоку газу у рекомбінаторі визначається в області верхньої збірки з областю поперечного перерізу S_2 , в той час як у зоні нижньої збірки з більшою площею поперечного перерізу S_1 корпусу, швидкість потоку V_1 знижується в S_2/S_1 разів. При цьому завдяки можливості організації оптимальних швидкостей потоку газу в зонах різних збірок каталітичних елементів, забезпечується високий ступінь тепловідводу з каталізатора у всіх указаних точках, що забезпечує відповідне збільшення критичної концентрації водню $C_{\text{крит}}$. У той же час однаково висока щільність каталітичного покриття у всіх каталітичних елементах дозволяє забезпечити підвищення продуктивності ПАР з однаковою загальною площею зазначеного покриття, порівняно з найближчим аналогом, або при тій самій продуктивності зменшити розміри ПАР.

3.3.2.2 Пасивний автокаталітичний рекомбінатор водню та кисню з рівномірним навантаженням на область каталітичного елемента

ПВРК, що містить вертикально розташований порожнистий, трубчастий корпус із поперечним перерізом круглого або іншого профілю, вільно сполучений у своїх верхніх та нижніх кінцях з навколишнім середовищем і розміщену в його нижній частині хочаб одну збірку каталітичних елементів які мають вигляд горизонтального ряду вертикально розташованих пластин, що знаходяться між неактивними для рекомбінації пластинами, з виведеною верхньою частиною за простір каналу. ПАР характеризується тим, що:

- всі пластини кожної наступної збірки встановлені над плитами попередньої збірки зі зміною орієнтації на 45-90 °;
- ширина просвіту між каналом та каталітичними пластинами з кожної сторони останнього становить 10-30 мм;
- пластина каналу виготовляється за допомогою плоского або гофрованого, або сітки з термічного та корозійного матеріалу;
- каналні пластини орієнтовані під кутом 5-70 ° до вертикалі;
- каталітичні пластини мають висоту 50-150 мм, канал – 30-130 мм, відстань між нижніми кінцями каналу та каталітичними елементами становить 10 – 50 мм і між їх верхні кінці – 10-100 мм;

Робота ПАР

З появою водню в навколишньому повітрі на поверхнях каталітичних пластин починається екзотермічна реакція рекомбінації водню та кисню, що призводить до саморозігріву цих пластин та появи висхідного потоку газу. В наслідок теплопередачі конвективним шляхом та через теплове випромінювання, саморозігрів каталітичних пластин призводить до нагрівання сусідніх каналів. Між останніми також виникає висхідний потік, який переносить частину суміші, що поступає знизу, до верхніх частин пластини. Таким чином, теплове навантаження на нижні частини каталітичних пластин зменшується та одночасно починають працювати верхні частини пластин.

3.3.2.3 Пасивний автокаталітичний рекомбінатор водню та кисню із засобами організації додаткового потоку навколишнього повітряного середовища до складання каталітичних елементів у напрямку поперечному до основного

ПАР, що містить вертикально розташований порожнистий корпус прямокутного або круглого поперечного перерізу з вільно відкритими в навколишнє повітряне середовище нижнім і верхнім торцями і поміщену в нижній частині зазначеного корпусу за його висотою щонайменше одну збірку

каталітичних елементів, розташованих по поперечному перерізу корпусу відповідно до його форми паралельними або концентричними горизонтальними рядами, додатково містить засоби організації додаткового потоку навколишнього повітряного середовища щонайменше через частину щонайменше нижньої каталітичної збірки в поперечному напрямку по відношенню до осі корпусу, а кожен наступний від периферії до центру ряд каталітичних елементів зазначеної збірки розташований нижче попереднього.

Величина зниження кожного наступного горизонтального ряду каталітичних елементів від периферії до центру корпусу переважно становить:

$$\Delta h = k \cdot \frac{h}{n}$$

де k – чисельний коефіцієнт,

h – висота каталітичного елемента,

n – число горизонтальних рядів збирання від периферії до центра корпусу.

Величина k переважно лежить в межах $0,1 \dots 1,0$, відстань між суміжними рядами каталітичних елементів у збірці переважно становить $\delta = (0,1 \dots 0,4)h$, величина h переважно лежить у межах $(10 \dots 150)$ мм, а відстань між суміжними каталітичними елементами одного горизонтального ряду збірки переважно становить $s = (0 \dots 150)$ мм.

Для організації поперечного потоку навколишнього повітряного середовища через виділену частину збірки в стінках зазначеного корпусу в місцях, що обмежують зони підведення поперечного потоку, можуть бути передбачені рівномірно розподілені по частині стінок корпусу наскрізні отвори або стінки корпусу в місцях, що обмежують зони підведення потоку, можуть бути виконані у вигляді металевої сітки, також може бути виведена зовні за межі нижнього торця корпусу.

ПАР працює наступним чином.

З появою у навколишньому повітряному середовищі водню на поверхнях каталізатора каталітичних елементів КЕ 41, 42 починається екзотермічна реакція рекомбінації водню та кисню. Автокаталітичний режим цієї реакції обумовлений так званим стефанівським потоком, спрямованим до поверхні каталізатора, який являє собою потік маси по напрямку нормалі до поверхні розділу фаз, обумовлений різницею тисків в газовій суміші з неоднорідним розподілом концентрацій її компонентів. Крім того, на розвиток каталітичного процесу впливає виникнення висхідного конвективного газового потоку внаслідок появи градієнтів температури і тиску по висоті корпусу ПАР. При цьому, якщо стефанівський потік до поверхні каталізатора здійснюється тільки за рахунок висхідного газового потоку всередині обмеженого простору, то всередині корпусу з несплошними стінками або поза тим самим корпусом для перенесення газових реагентів стефанівським потоком, цього обмеження немає. В результаті розташована всередині корпусу з несплошними стінками або поза тим самим корпусом відповідна частина каталізатора збірки використовує підвищений газообмін з навколишнім водневмісним повітряним середовищем і, отже, здатна рекомбінувати водень з більшою швидкістю.

3.3.2.4 Пасивний автокаталітичний рекомбінатор водороду і киснеру з бічним забором водень-повітряної газової суміші

Пасивний автокаталітичний рекомбінатор водню та кисню містить центральний вертикальний стовбуровий короб з приєднаними до нього бічними рукавами, у кожному з яких вміщено щонайменше одна збірка каталітичних елементів. Кожен бічний рукав виконаний з відкритими торцями та паралельними поздовжніми стінками, замкнутими по всьому периметру поперечного перерізу рукава. При цьому кожна збірка каталітичних елементів розташована в боковому рукаві симетрично по відношенню до його верхньої та нижньої поздовжніх стінок відповідно. Бічні рукави розташовані похило під кутом $\alpha=(20-80)^\circ$ до

стовбурового короба. Технічним результатом є збільшення питомої продуктивності рекомбінатора.

Як активну частину каталітичного елемента (КЕ) використовують метали платинової групи, найчастіше саму платину, дисперсно розподілені в пористому носії КЕ, що виконується з кераміки, оксидів металів, наприклад, γ -Al₂O₃, пористої нержавіючої сталі та інших термо- та корозійно-стійких матеріалів.

Були створені та випробувані дослідно-промислові зразки рекомбінатора згідно моделі РБК (рекомбінатор з каталізатором у бічних рукавах), зокрема, РБК-6, РБК-10, РБК-80, де цифри праворуч позначають загальну кількість рукавів, що примикають до стовбурового короба. На фіг.1 каталітична активність рекомбінатора моделі РБК демонструється залежністю питомої продуктивності РБК від концентрації водню в навколишньому повітряному середовищі (крива 1). Випробування проводилися в камері об'ємом 550 л при безперервній подачі газової суміші. Температура камери підтримувалася при 25°C. Для порівняння на тому ж графіку представлена аналогічна залежність для рекомбінатора з вертикальним рухом газового потоку щодо КЕ (крива 2). Слід зазначити, що оцінка питомої продуктивності на одиницю площі стовбурового короба виправдана як для рекомбінатора шахтного типу, але й РБК, габарити якого (включаючи розміри рукавів) трохи більше, ніж площа перерізу його стовбурового короба. Зі збільшенням висоти РБК та числа рукавів пропорційно зростає продуктивність РБК при збереженні загальних габаритів рекомбінатора в плані та за його шириною.

Для збільшення висоти РБК принципівих перешкод практично немає, якщо не виникають проблеми, пов'язані з технологією виготовлення або простором стін приміщення. Перетин площі стовбурового короба для моделі РБК-80 (по 40 рукавів з кожної сторони стовбурового короба) становить 100×200 мм, висота – 1040 мм, а загальні габарити (з рукавами) у плані становлять 200×300 мм.

3.4 Розрахунок продуктивності ПАР

3.4.1 Методи приготування каталізатора для ПАР

З метою запобігання вибуху в приміщеннях АЕС, де можливе накопичення водню, встановлюють каталітичні рекомбінатори водню – пристрої, що дозволяють окислювати водень на поверхні спеціального каталізатора. Каталізатори – це речовини, що змінюють швидкість реакцій за допомогою багаторазової проміжної хімічної взаємодії з реагентами та не входять до складу продуктів реакції. В результаті каталітичної реакції окиснення водню киснем повітря утворюється водяна пара, а концентрація водню в приміщенні знижується до безпечного рівня.

Відомий каталізатор для рекомбінації водню у пристрої (спалювачі) пасивного типу: каталізатор виконаний у вигляді стрижнів, виготовлених з матеріалу каталізатора, такого як платина, паладій, осмій, іридій, рутеній, родій.

Недоліком цього каталізатора і подібних до нього у складі рекомбінатора є значна ймовірність виникнення полум'яного горіння і вибуху водневоповітряної суміші в процесі роботи через значний саморозігрів масивного робочого елемента каталізатора.

Відомий каталізатор у складі пристрою для рекомбінації водню та кисню, що містить вертикальний корпус з відкритими отворами для впуску та випуску газу, розміщений у початковій ділянці корпусу на шляху проходження газу; каталізатор виконаний у вигляді масивних тіл, що утворюють безліч паралельних каналів протікання газу

Недоліком відомого каталізатора є те, що він працює у досить вузькому діапазоні концентрації водню.

Відомий також каталізатор у складі пасивного рекомбінатора водню та кисню, що має корпус з вхідним та вихідним ділянками та теплопровідним

каналом між ними; каталізатор розміщений у корпусі рекомбінатора на шляху проходження газової суміші вздовж теплопровідного каналу.

Недоліком відомого пристрою є те, що каталізатор характеризується низькими каталітичною активністю та стійкістю до дії каталітичних отрут.

Відомі спосіб отримання та каталізатор у складі пасивного каталітичного рекомбінатора водню з вхідним і вихідним ділянками; каталізатори розміщені в нижній частині корпусу, при цьому каталізатор отриманий гідротермальним синтезом шляхом осадження гідроксиду алюмінію в суспензії наночастинок діоксида цирконія, а каталізатор складається з нанодисперсного діоксиду цирконія та нанокompозита, що складається з аморфного оксиду алюмінію та нанодисперсного діоксиду цирконія кількістю 10-50 мас. %.

При розгляді цього способу слід враховувати очевидну спрощеність наведеної інформації, а саме, в ньому описані отримання та випробування каталізатора з композиту $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, гідротермально синтезованого, у вигляді таблеток, компактованих сухим пресуванням. Зразок порівняння складу $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ також був підготовлений до випробувань у вигляді таблеток сухим пресуванням. Формування каталізатора у вигляді таблеток виконано для порівняння його характеристик при окисненні водню та є очевидним спрощенням, яке обмежує оцінку ефективності його використання як частини пасивного рекомбінатора.

Тим часом для ефективного використання каталізатора в ПКРВ він повинен мати вигляд пластин, блоків сотової структури тощо або бути нанесеним у вигляді покриття на носії зазначеної форми, оскільки при пасивній рекомбінації (при природній конвекції) реакційна зона з каталізатором має характеризуватися мінімальним аеродинамічним опором.

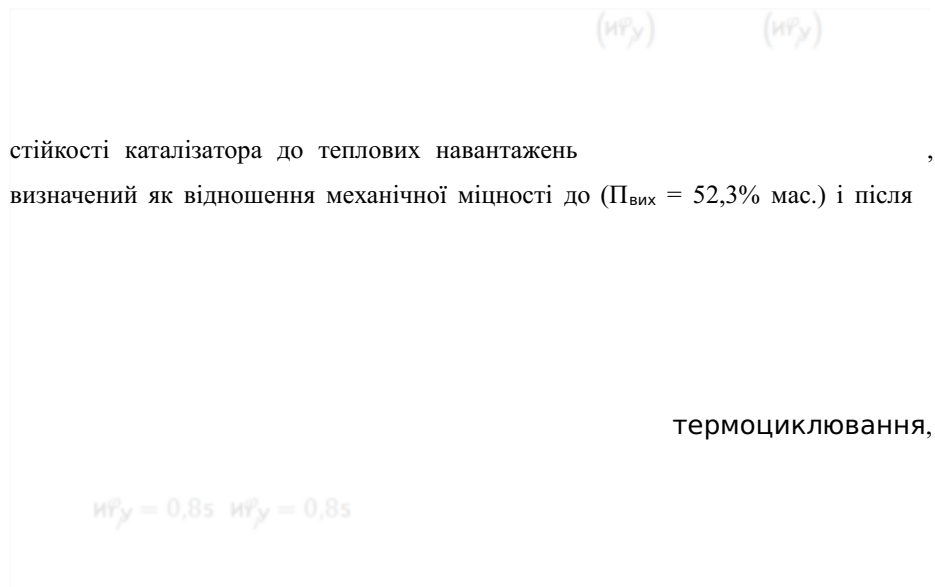
Щоб забезпечити цю вимогу, доцільно сформувавши каталізатор у вигляді покриття на первинному металевому носії заданої форми (пластини, блоки з поздовжніми каналами тощо). У цьому випадку надзвичайно важливим для забезпечення стабільності роботи каталізатора є можливість його формування на поверхні первинного середовища у вигляді тонкого покриття з високою

механічною міцністю. Показники міцності, водостійкості та термостійкості каталізатора є надзвичайно важливими, оскільки умови експлуатації рекомбінаторів характеризуються різким нагріванням каталізатора від 20 до 500 °С, підвищеним вмістом водяної пари, а також здатністю потрапляння на каталізатори розчинів спринклерів, що при недостатньо високій міцності закріпленні каталізатора на носії призводить до його тріщин, відшарування та виносу із реакційної зони. Останнє, у свою чергу, може призвести до зменшення ступеня рекомбінації водню.

Для оцінки міцності каталітичного покриття з композиту гідротермального синтезу було підготовлено високодисперсну суспензію, з якої було сформовано $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -шар (14 мас. % від маси носія – алюмінієвої фольги 0,05 мм) методом багаторазового повторення операції «занурення пластини в суспензію – зняття надлишків суспензії за допомогою центрифугування – термообробка при 650 °С». Механічна міцність зразка у вигляді каталітичного покриття, визначена як масова частка вцілілого покриття (П, % мас.) після впливу механічних навантажень (ударні навантаження за допомогою механічної качалки 100 ударів на хвилину 30 хвилин у присутності кварцовий пісок, який вільно переміщується), склала лише $P = 52,3\%$.

Водостійкість (В) зразка каталітичного покриття, визначена як масова частка вцілілого покриття після впливу занурення на 1 годину у воду та подальшої дегідратації протягом 1 год при $(200 \pm 10)^\circ\text{C}$, була лише $V = 66\%$ мас.

Для оцінки стійкості каталізатора до теплових навантажень в умовах підвищеної вологості (термостійкості), зразок каталізатора у вигляді покриття був підданий термоциклюванню: 10-разовий вплив «витримка 1 год при 20 °С та відносній вологості $\phi = 0,99$ » – «витримка 1 год при 500 °С» – з подальшим визначенням механічної міцності відповідно до вищезазначеної методики. Індекс



стійкості каталізатора до теплових навантажень ,
визначений як відношення механічної міцності до ($\Pi_{\text{вих}} = 52,3\%$ мас.) і після

термоциклювання,

склав , тобто значно менше 1. Іншим показником термостабільності каталітичного покриття є порівняння значень питомої поверхні зразка до та після термоциклювання.

З метою підвищення міцності та термостабільності каталітичного покриття метод його підготовки включає: попередню обробку інертного носія, який є блоком Al-вмісної фольги, через прожарювання (12-15) годин при (850-920) °C у повітряному або кисневому потоці для міграції Al та утворення на поверхні фольги Al_2O_3 – адсорбційних центрів, що значно збільшують адгезію подальшого проміжного оксидного покриття; нанесення на поверхню блоку проміжного покриття з модифікованого оксиду алюмінію методом суспензії, при співвідношенні компонентів суспензії, % маса: гідроксид алюмінію – (22-32), азотний алюміній – (2-4), азотнокислий церій –(2-5), ортофосфорна кислота – (1-2), цирконіла дигідрофосфат – (1-3), вода – до 100; термообробку блока проміжним покриттям проводять при (620-650) °C з витримкою (1,8-2) години. Каталізатор включає блочний металевий носій, проміжне покриття з модифікованого оксиду алюмінія та нанесену а пористу поверхню проміжного покриття активну фазу з благородних металів платинової групи; каталізатор, що

містить (7-14) % мас. модифікованого оксиду алюмінію, який має питому поверхню (120-130) м²/г, характеризується тим, що модифікований оксид алюмінію додатково містить алюмінія фосфат та цирконіла дигідрофосфат, а компоненти покриття знаходяться у наступному співвідношенні маси (%): оксид алюмінію (89,7- 71,4), оксид церія (3,5-9,7), алюмінія фосфат (3,6-8,1), цирконіла дигідрофосфат (3,2-10,9). Нанесення на проміжне оксидне покриття одного або декількох каталітично активних металів платинової групи (Pt-Rh, Pt-Pd, Pt-Rh) проводять з водних розчинів їх солей з подальшою сушкою блока при (100-120) °С та відновленням водню при ступінчатому піднятті температури до (350-400) °С і витримці протягом 6 годин.

До недоліків вищезазначеного методу та отриманого каталізатора, прийнятих як прототипи, варто включити:

По-перше, низька водостійкість проміжного покриття внаслідок його усадки при дегідратації нанесеної на металевий носій суспензії та утворення напруженої структури, схильної до розтріскування в умовах підвищеної вологості та термоударів, що виникають при експлуатації ПКРВ.

По-друге, знижена термостійкість проміжного покриття (в умовах підвищеної вологості та різкого підвищення температури) через його усадку під час дегідратації нанесеної на металевий носій суспензії, та утворення напруженої структури, схильної до розтріскування в умовах підвищеної вологості та термоударів, які виникають під час роботи ПКРВ.

По-третє, підвищена (66 °С) температура «запалювання» підготовленого каталізатора прототипа (0,3% маси Pd) порівняно з вимогами до низькотемпературних каталізаторів для пасивної рекомбінації водню (що не повинна перевищувати 50 °С), визначена в реакції окиснення Н₂ на лабораторній проточній установці в зазначених умовах (початкова концентрація водню (0,98 ± 0,02) об.%; об'ємне споживання газової суміші в каталітичному реакторі V = 1,8 с⁻¹); визначення каталітичної активності зразка прототипу – початкового (свіжоприготованого) та після термоциклювання показало підвищення

температури досягнення 90%-ого ступеня рекомбінації H_2 ($X = 90\%$): 142 °C у початковому стані та 162 °C – після термоцитрики.

Для усунення цих недоліків був створений каталізатор на основі композита $Al_2O_3-La_2O_3-ZrO_2-ZrO(H_2PO_4)_2-CaSiO_3$ у вигляді тонкошарового проміжного середовища з нанодисперсно розподіленим паладієм на його поверхні.

Завдання вирішується завдяки методу підготовки каталізатора, включаючи попередню обробку інертного носія з Al-вмісної фольги за допомогою прожарювання при температурі (850-920)°C в потоці повітря протягом (12-15) годин, а потім нанесення при кімнатній температурі на його поверхню проміжного покриття – модифікованого оксиду алюмінію з суспензії, що включає гідроксид алюмінію, азотнокислий алюміній, цирконілу дигідрофосфат і воду, термообробку блоку з проміжним покриттям в потоці повітря та подальше нанесення одного або декількох каталітично активних металів платинової групи; проміжне покриття наносять із суспензії, що містить додатково азотнокислий лантан, оксид цирконію з переважним розміром частинок (1-3) мкм і мікроголчастий волластоніт – природний силікат кальцію $CaSiO_3$ з характеристичним відношенням $l:d=(12-20):1$ при довжині мікроголок $l < 20$ мкм, при наступному співвідношенні компонентів суспензії, % мас.: гідроксид алюмінію (псевдобеміт) – (10,1-16,3), азотнокислий алюміній – (5,2-8,9), оксид цирконію – (8,3-18,7), дигідрофосфат цирконілу (0,3-0,8), азотнокислий лантан – (0,5-1,0) та мікроголчастий волластоніт – природний силікат кальцію $CaSiO_3$ з характеристичним відношенням $l:d=(12-20):1$ при довжині мікрогол $l < 20$ мкм – (1,1-2,9), вода – до 100; термообробку блоку з проміжним покриттям здійснюють при температурі (620-650)°C з витримкою (1,8-2,0) год.

Поставлене завдання вирішується також за рахунок каталізатора з підвищеною міцністю, водостійкістю та термостабільністю. Каталізатор включає блочний металевий носій, проміжне покриття з модифікованого оксиду алюмінію та нанесену на пористу поверхню проміжного покриття активну фазу з благородних металів платинової групи; каталізатор, що містить (9-20) мас.% модифікованого Al_2O_3 , що має питому поверхню (120-140) m^2/g , відрізняється тим,

що модифікований оксид алюмінію додатково містить оксид лантану, оксид цирконію і мікрогольчастий волластоніт, а компоненти покриття знаходяться в наступному масовому співвідношенні (%): оксид алюмінію – (38,4-61,0), оксид цирконію – (30,0-55,7), оксид лантану – (0,8-1,2), цирконілу дигідрофосфат – (1,2-2,2), силікат кальцію – (3,1-7,4).

Істотною відмінністю є використання при приготуванні каталізатора для нанесення проміжного покриття – покривної суспензії, що є водним розчином, в якому дисперговано від 10,1 до 16,3% мас. гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$, від 0,3 до 0,8% мас. дигідрофосфату цирконілу і додатково від 8,3 до 18,7% оксиду цирконію ZrO_2 з переважним розміром частинок (1-3) мкм та від 1,1 до 2,9% мас. мікрогольчастого волластоніту – природного силікату кальцію $CaSiO_3$ з характеристичним відношенням $l:d=(12-20):1$ при довжині мікрогол $l < 20$ мкм, і розчинено від 5,2 до 8,9% мас. азотнокислого алюмінію $Al(NO_3)_3$ та додатково від 0,5 до 1,0% мас. азотнокислого лантану $La(NO_3)_3$ (вода – до 100% мас.); суспензія, на відміну від прототипу, не містить азотнокислий церій $Ce(NO_3)_3$. У відомому рівні техніки аналогічної сукупності інгредієнтів покривної суспензії із зазначеним масовим співвідношенням (%) не виявлено і отримання каталізатора з підвищеними показниками міцності, водостійкості та термостабільності обумовлено наступним:

Використання суспензії пропонованого сукупного інгредієнтного складу забезпечує при нанесенні на блок один раз від 9 до 20% мас. проміжного покриття (у перерахунку на дегідратований модифікований оксид алюмінію), зниження усадки його при сушінні-прожарюванні та формування ненапруженої структури, не схильної до розтріскування при термоударах та підвищених навантаженнях та вологості, тобто підвищення міцності, водостійкості та термостабільності, в тому числі за умов підвищеної вологості.

Додаткове введення в суспензію покриву від 8,3 до 18,7% мас. оксиду цирконію ZrO_2 з переважним розміром частинок (1-3) мкм забезпечує в сукупності інгредієнтного складу зміцнення, водостійкість і термостабілізацію структури покриття за рахунок розподілу частинок діоксиду цирконію в структурованій

суспензії в якості гетерофазної добавки, що регулює взаємну упаковку частинок її дисперсної фази та створює «жорсткий каркас» покриття, що сприяє при сушінні-прожарюванні зниження усадки покриття, тобто створенню менш напруженого і, отже, міцнішого, більш водо- і термостійкого каталізатора.

Додаткове введення в суспензію покриву від 1,1 до 2,9% мас. мікроголкового волластоніту забезпечує в сукупності інгредієнтного складу зміцнення, водостійкість і термостабілізацію структури покриття за рахунок його армування мікроголковими частинками і створенням при сушінні-прожарюванні міцних і термостійких кристалізаційно-конденсаційних контактів з продуктами взаємодії поверхні частинок дисперсної фази суспензії – гідроксиду алюмінію та силікату кальцію – з розчином азотнокислого алюмінію та азотнокислого лантану.

Додаткове запровадження до складу суспензії від 0,5 до 1,0% мас. азотнокислого лантану – надає, спільно з азотнокислим алюмінієм, пептизуючий (диспергувальний) вплив на компоненти дисперсної фази суспензії, утворюючи при гідролізі та взаємодії з гідроксидом алюмінію $Al(OH)_3$ (високореакційно-здатний псевдобеміт) оксинитрати, що мають пластифікуючі та в'язучими властивостями, тим самим забезпечуючи утворення струкурованої в'язкопластичної суспензії, що не розшаровується, а при сушінні-прожарюванні після нанесення суспензії на металевий носій – міцних і термостійких кристалізаційно-конденсаційних контактів між частинками дисперсної фази суспензії і оксидованою поверхнею металевого носія.

Як інертний носій використовують згорнуті в блок гофровану і гладку стрічку зі сталеві фольги X15Ю5, що містить близько 5% алюмінію. Цю фольгу термообробляють при температурі (850-920) °C потоку повітря протягом (12-15) годин. При цьому відбувається міграція атомів Al до поверхні стрічки та окиснення їх до Al_2O_3 . Оксид алюмінію, що утворюється на поверхні стрічки, забезпечує адгезію проміжного покриття до поверхні сталеві фольги.

На оброблений таким чином первинний носій наносять суспензійним методом проміжне покриття. Надлишки суспензії віддмухують стисненим повітрям у ємність із суспензією або центрифугують. Температура суспензії –

кімнатна. Після цього блок пров'ялюють на повітрі протягом кількох годин. Потім сушать при температурі 100-120°C і прожарюють. Прожарювання проводять при температурі (620-650 °C з витримкою 1,8-2,0 години.

Суспензія – це водний розчин, в якому дисперговано від 10,1 до 16,3% мас. гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$, від 8,3 до 18,7% мас. оксиду цирконію ZrO_2 від 0,3 до 0,8% мас. цирконілу дигідрофосфату $ZrO(H_2PO_4)_2$, від 1,1 до 2,9% мас. мікрогільчастого волластоніту; розчинено від 52 до 89% мас. азотнокислого алюмінію $Al(NO_3)_3$ та додатково від 0,5 до 1,0% мас. азотнокислого лантану $La(NO_3)_3$, вода – до 100%. Суспензія, на відміну від прототипу, не містить азотнокислого церію та ортофосфорної кислоти.

Використання пропонованої суспензії дозволяє за один раз нанести на блоковий носій від 9 до 20% мас. проміжного покриття (у перерахунку на дегідратований модифікований оксид алюмінію).

Після нанесення проміжного покриття його пропитують водним розчином, що містить H_2PtCl_6 і $RhCl_3$ або $PdCl_2$ і $RhCl_3$ або H_2PtCl_6 , $PdCl_2$ і $RhCl_3$.

Після пропитки каталізатор сушать і відновлюють в потоці водню при ступінчастому підйомі температури і витримці при 350-400°C протягом (6-5) ГОДИН.

3.4.2 Вплив отруєння на продуктивність пасивного каталітичного рекомбінатору водню

3.4.2.1 Каталітичні отрути в атмосфері ГО

Найбільшу небезпеку становлять важкі аварії, що призводять до плавлення активної зони. Дані аварії супроводжуються генерацією великих обсягів водню за рахунок інтенсивної пароцирконієвої та Паростальні реакції. Аварії з малою течією характеризуються тривалим виходом теплоносія на протікання при невеликій інтенсивності викиду та найбільшими інтегральними виходами водню.

Аварії з великою течією теплоносія відрізняються більшою інтенсивністю викиду на окремих тимчасових інтервалах та меншими інтегральними виходами водню.

При втраті води в активній зоні починається розігрів твेलів, деградація їх оболонок, руйнування твелів, формування розплаву з палива та внутрішньореакторних конструкцій, торкання розплавом корпусу, проплавлення з виходом розплаву в шахту реактора, попадання розплаву в пастку, фіксація розплаву в пастці з наступним охолодженням. Деградація оболонки твела йде зовні за рахунок пароцирконієвої реакції та зсередини за рахунок взаємодії таблеток палива та цирконію [7].

За нормальних умов таблетка утримує у своїй структурі до 98% продуктів розподілу. Втрата щільності оболонки твела і висока температура таблеток призводить до виходу накопичених продуктів поділу та компонент палива. Частина речовин вивільняються з внутрішньокорпусних матеріалів елементів. Вихід залежить від початкової концентрації та коефіцієнта переходу, який у свою чергу визначається параметрами аварійної активної зони, температурою зони та швидкістю потоку газу [8].

Початкова концентрація продуктів розподілу визначається рівнем вигорання палива та відомим розподілом вмісту осколків поділу для реактора з тепловим спектром нейтронів [9] («двогорба крива»). З наявних уламків розподілу небезпека як каталітичні отрути для платини та паладію представляють донори пари електронів Se, Te, As, Sn, Sb, Cd, Ba, Sr [10]. З списку виключені аналогічні за властивостями елементи легші за 75 і важчі за 160 атомних одиниць, оскільки їхня частка серед уламків мала. Пропорція змісту елементів наведено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Склад елементів у складі осколків ділення

Елемент	Se	Te	As	Sn	Sb	Ba	Cd	Sr
Вміст	0,08	2	0,0004	0,01	0,01	6	0,02	3
Маса, кг	1,84	46	0,009	0,23	0,23	138	0,46	69

При плавленні палива уламки частково виходять в атмосферу, частково залишаються у таблетках. Відомі експериментальні роботи з кількісного Дослідження ефекту [8]. При температурі 2300 °С за 30 хв виходять практично повністю (0,98) всі елементи наведені у табл. 1, крім барію з виходом 0,55. Аналогічні результати наведені в [11] Те, Ва і Sb. В роботі [12] на аерозольних фільтрах виявили 44% Те, 30% Sb, 35% Ва, 1,4% Sr, 68% Sn від наявної кількості речовин у розплаві. Розрахунки [13] за сценарієм з плавленням дають 30% вихід Sb. Трудність точних оцінок пов'язана із сильною залежністю обсягу виходу від температури в діапазоні 1900–2300 °С, особливостями експериментів та від тривалості режиму 15-30 хв [8].

Виберемо як приклад типовий рівень вигорання палива ВВЕР 30 МВт·сут/кг. Маса уламків розподілу на тонну палива складе $163 \text{ ТВС} \times 534 \text{ кг палива/ТВС} \times 0,88$ (частка важких атомів у паливі) $\times 0,03$ (вигорання) = 2300 кг. Оцінні маси елементів також наведено у табл. 1. Вихід елементів здійснюється лінійно з 11000 до 18000 з ходу аварії, основний водень виділяється з 10000 до 12000 [13].

Компонентами палива є уран та трансуранові елементи. Внутрішньокорпусні конструкції та кінцеві деталі ТВС включають складові аустенітної сталі (залізо, нікель, хром) Цирконій міститься у сплавах оболонки твелів та силових утворюючих ТВС. При складі ванни розплаву U/Zr/Fe відповідно 43,7/14,3/19,1 над розплавом атмосферний аерозоль характеризується пропорцією 80/0,1/2, на вході до контейнменту – 75/0/0,4. Розмір часток аерозолу 0,1-10 мкм, переважно близько 1 мкм. Залізо представлено оксидом FeO . Такий вихід заліза приблизно в 12 разів менший, ніж спостерігається для розплаву заліза в сталеливарній технології в порівнянні умовах. Деяко більшого в порівнянні з залізом виходу слід очікувати для нікелю та хрому. У складі основного внутрішньокорпусного аустеніту 08X18H10T пропорція Fe/Cr/Ni – 70/18/10 [8].

Залізо, хром, нікель як донори пари електронів можуть виступати як каталітичні отрути платини та паладію. Уран двовалентного ступеня окиснення не виявляє, тим щонайменше, його кількість у атмосфері велике, а атом має складну електронну конфігурацію і маловивчений з точки зору участі в каталітичних

процесах на платині як домішка до робочих потоків. Можливий вплив урану на роботу каталізатора вимагає додаткових досліджень. Час виходу заліза ще пізніше до водню, ніж продуктів розподілу. На стадії закінчення і фіксації розплаву в пастці, вихід заліза повинен посилитися і, мабуть, співпаде з другим піком виходу водню (при подачі води для охолодження).

Аерозолі заліза та уламків розподілу будуть знаходитися в атмосфері при практично незмінній концентрації, оскільки як броунівські частки вони не осідають гравітаційним чином, а дифузійне виведення утруднене великими розмірами системи та малими коефіцієнтами дифузії. Циркуюючи з воднем через рекомбінатори, домішки отруюватимуть каталізатор і знижувати продуктивність пристроїв. Частина отрут вдруге за фіксується всередині реакторної установки та ГО, частина зазнає хімічних перетворень. При працюючій спринклерній системі основна маса отрут виявиться виведеної із складу атмосфери.

3.4.2.2 Конструкція рекомбінатора водню

Як функціональний елемент системи видалення водню з ГО виберемо пасивний автокаталітичний рекомбінатор фірми AREVA FR90/1-1500. Габарити та зовнішній вигляд пристрою наведено на рисунку 3.5.



Рисунок 3.5 – Рекомбінатор FR90/1-1500

Рекомбінатор складається з металевого корпусу та касети (рис. 3.6). В касеті встановлено низку паралельних автокаталітичних пластин. Пластини виконані із нержавіючої сталі. На поверхню пластин нанесено каталітичне покриття. Товщина покриття має субмікронний порядок. Касета розміщується у нижній частині корпусу. Для зручності обслуговування касету можна витягти з корпусу. Періодично активність каталізатора можна перевіряти та відновлювати шляхом відпалу.

Робота рекомбінатора починається при контакті водню, що міститься в атмосфері з каталітичним покриттям на поверхні пластин у касеті. Відбувається хімічна реакція сполуки водню та кисню, що супроводжується виділенням тепла. Пластини розігріваються, починається теплообмін між поверхнею пластин та навколишньою атмосферою. Внаслідок розігріву атмосфери щільність газової суміші між пластинами касеті зменшується. Виникає термогравітаційний конвективний потік, забезпечує безперервне надходження газової суміші до пластин з каталізатором і відведення суміші та пари, що утворилася від пластин. Вихід середовища здійснюється через перфорацію, виконану у верхній частині корпусу. За рахунок висоти корпусу рекомбінатора, що значно перевищує довжину пластин, розвивається додаткова тяга та інтенсифікація підведення та перетворення атмосферної суміші у пристрої.



Рисунок 3.6 – Пристрій рекомбінатора водню: 1 – корпус; 2 – касета; 3 – вхідний отвір; 4 – вихідний отвір; 5 – пластини; А – вид збоку, касета висунута обслуговування пластин; В – вид знизу, касета робочому положенні

Вхід атмосфери в щілинний проміжок між пластинами здійснюється за рахунок розрядження всередині корпусу рекомбінатора. Такий вхід відрізняється високим рівнем рівномірності потоку. Вихід атмосфери із щілинного проміжок між пластинами здійснюється у простір усередині корпусу довжиною близько 1 м.

Усередині корпусу формується рівномірно нагрітій щодо зовнішньої Об'єм суміші атмосфери. Суміш впливає в атмосферу через перфорацію в верхній частині корпусу в три бічні сторони (довгу фронтальну та дві короткі торцеві, мал. 1). Сторона звернена до опори пристрою, глуха.

3.4.2.3 Розрахунок елементарного осередку рекомбінатора водню

У складі рекомбінатора можна виділити елементарний осередок у складі щілинного каналу та стінок з каталітичним покриттям, (рис. 3.7). Відстань між

пластинами $\delta = 10$ мм, довжина пластин $L = 140$ мм. Температура стінки пластини місцева – T_w , середня – $\langle T_w \rangle$; на вході температура середовища T_0 , на виход – T_L ; V – швидкість середовища, прискорення вільного падіння $g = 9,8$ м/с².



Рисунок 3.7 – Елементарна чарунка

Течія носить ламінарний характер, пограничні слої з'єднуються на половині довжини чарунки. Еквівалентний діаметр щелини $D=2\delta$. Число Релея

$Ra = \frac{g\beta\Delta T L^3}{\nu\alpha}$; β – коефіцієнт об'ємного розширення; α – температуропровідність; ν – кінематична в'язкість середовища; $\Delta T = T_w - T_0$. При $Ra/X > 1,5 \cdot 10^4$, $X = L/D$ коефіцієнт теплоотдачі α складе:

$$\frac{\alpha}{\alpha(Ra=0)} = 0,17 \left(\frac{Ra}{X}\right)^{0,16}$$

де $Nu(Ra=0)=8,24$;

$$\alpha(Ra=0) = \lambda Nu(Ra=0)/D,$$

λ – теплопровідність середовища.

Параметри атмосфери обираються за температури $T_{cp} =$ (

)/2.

Джерелом підтримання температури пластин є каталітичне перетворення водню на водяну пару. Водень надходить на стінку за рахунок дифузії із потоку середовища. Далі слідує адсорбція, поверхнева дифузія, реакція та десорбція, дифузія продуктів реакції у потік. Оскільки до появи водню пластина знаходиться в контакті з повітрям, платинові структури виявляються попередньо насиченими киснем.

Платина добре адсорбує водень. Енергія адсорбції двох атомів водню на платині близька до енергії зв'язку водень-водень, тому реакція $H_2 \leftrightarrow 2H$ протікає відносно легко. Адсорбовані на платині атоми потім окислюються з великою ШВИДКІСТЮ.

В атмосфері герметичної оболонки найімовірніший склад газів це бідна воднево-киснева суміш з великою кількістю розріджувачів, переважно азоту та водяної пари. У таких умовах реакція перетворення водню у воду має перший порядок за воднем і мало залежить від присутності інших речовин. Швидкість реакції r_{H_2}/r_{H_2O} може бути описана виразом:

$$r_{H_2} = 14 \exp \left[-14,9 \cdot \frac{10^3}{RT_w} \right] C_{H_2}$$

де $R = 8,3$ Дж/(моль·К) – універсальна газова стала;

C_{H_2}, C_{H_2O} – концентрація водню, кг/м³.

Розмір $K_s = \frac{14 \exp\left[-14,9 \cdot \frac{10^3}{RT_w}\right]}{14 \exp\left[-14,9 \cdot \frac{10^3}{RT_w}\right]}$ – константа поверхневої реакції, її розмірність – м/с. Як концентрацію водню вибирається місцева середня за перерізом щілини величина.

Нехай робоче середовище осередку рекомбінатора водню – суміш водню з повітрям. Коефіцієнт дифузії водню в повітрі D визначається формулою

,

де $v_1 = 7,4 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ $v_1 = 7,4 \cdot 10^3$ /с при $T = 300 \text{ К}$; $p = 0,1$
 МПа; p – тиск середовища.

Через подібність процесів тепло- і масовіддачі в осередку можна прийняти $Nu = Sh(Ks = \infty)$, Sh – число Шервуда, $Sh = \alpha_M \alpha_M D/D$, $\alpha_M \alpha_M$ – коефіцієнт масовіддачі пластини. Для реакції першого порядку:

$$Sh = \frac{1}{[1/ks + 1/(Ks = \infty)]}$$

де ks – безрозмірна швидкість реакції, $ks = KsD/D$.

Ефект реакції зводиться до додаткового опору дифузійного перенесення маси.

Потік маси водню на пластину $q_M q_M$ задає тепловий потік від пластини до газу щілини $q_T q_T$, пов'язаний з місцевою температурою стінки $T_w T_w$:

$$h q_M = h \left(\frac{D Sh}{D} \right) C_{H_2} = q_T = \alpha (T_w - \tau)$$

де h – теплота горіння водню, $h = 121$ МДж/кг;

T – місцева середня по перерізу температура газу в щілині.

Концентрація водню масова $C_{H_2} C_{H_2}$, кг/м³, пов'язана з об'ємною концентрацією водню ε об.% формулою:

$$C_{H_2} = \frac{2\varepsilon\rho}{29(1-\varepsilon)}$$

де ρ – щільність повітря; коефіцієнт об'ємного розширення;

Коефіцієнт масовіддачі пластини:

$$\alpha_M = \frac{D \left(\frac{1}{Nu} + \frac{1}{ks} \right)}{D}$$

$$T_w = T_0 + h C_{H_2} / \alpha$$

Обирається крок по довжині пластини $dx \ll L$, обчислюються збільшення на

кроці $dC_{H_2} = -\left(\frac{\alpha_R C_{H_2}}{V}\right)\left(\frac{dx}{D}\right); dC_{H_2} = -\left(\frac{\alpha_R C_{H_2}}{V}\right)\left(\frac{dx}{D}\right); dT = -\left(\frac{h}{c_p \rho}\right) dC_{H_2}$

$dT = -\left(\frac{h}{c_p \rho}\right) dC_{H_2}$, за приростами dC_{H_2} та dT визначається спад концентрації водню і підвищення температури по ходу перебігу середовища. Далі замість другого застосовується вираз

$$K_s = 5,56 \cdot 10^{-3} (G_w)^{\frac{1}{2}}; K_s = 5,56 \cdot 10^{-3} (G_w)^{\frac{1}{2}},$$

$$r_{H_2} = K_s C_{H_2}; r_{H_2} = K_s C_{H_2},$$

де r_{H_2} – швидкість реакції на поверхні, $kg/m^2 \cdot s$.

Результати розрахунків для суміші повітря та водню при $T_0, T_s = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$ та $V = 0,8 \text{ м/с}$ представлені на рисунках 3.8 та 3.9.

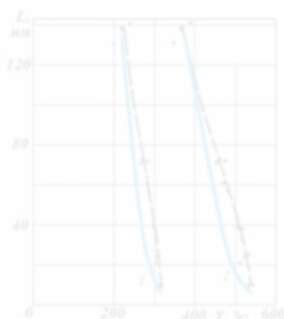


Рисунок 3.8 – Зміна температури каталізатора за довжиною каналу

Геометрія каналу рисунка 4.3 ідентична використаної в концентрація водню: 1 – 2%об., 2 – 4%об; суцільна лінія розрахунок, пунктирна – експеримент [25].

Розрахунки кількох робочих режимів для лабораторного каналу представлені у таблиці 3.2, де $\varepsilon_L/\varepsilon_0$ – відносна концентрація водню на виході («недожег»), Nu/k_s – відношення опорів дифузійного до додатковому, пов'язаному з кінцівкою швидкості реакції на каталізаторі.

Таблиця 3.2 – Розрахунки лабораторного каналу

p_0 , МПа	T_0 , °C	$\langle T_w \rangle$, °C	T_w^{\max} , °C	ε_0 , % об.	$\varepsilon_L/\varepsilon_0$	Nu/k_s
0,1	25	430	526	4	0,17	1,31-1,45
0,1	125	464	480	2	0,11	1,77-1,80
0,15	25	589	838	4	0,22	0,94-1,17
0,3	25	920	1320	4	0,35	0,59-0,77
0,3	125	876	1270	4	0,25	0,61-0,79
0,3	125	658	978	2	0,27	0,52-0,68

На відміну від експериментів, де швидкість газу є заданою, рекомбінатор водню швидкість встановлюється балансом підйомної сили тягової ділянки (–) gH

та опору пристрою ξ $/2$, H – висота тягової ділянки; ξ – коефіцієнт гідравлічного опору.

З опису рекомбінатора FR90/1-1500 [3] відомо, що його продуктивність при концентрації водню повітря 4%об. та тиск 0,15 МПа становить 5,36 кг/год. Припустивши, що початкова температура при визначенні продуктивності становила 25 °C, з використанням розрахованих температур та швидкостей, обчислимо $\xi = 2,88$ (надалі приймається $\xi = 3$). Висота тягової ділянки визначена величиною 0,6 м як відстань від верху пластин з каталізатором до низу фронтального вихлопного вікна. Швидкість на вході до рекомбінатора за розрахунком становить 1 м/с, температура каталізатора середня – 606 °C, максимальна – 811 °C, вміст водню у вихлопному струмені 1,22%об.

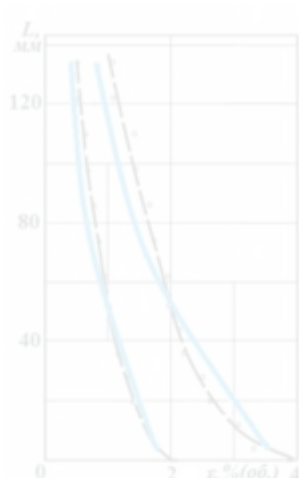


Рисунок 3.9 – Зміна концентрації водню за довжиною каналу: суцільна лінія розрахунок, пунктирна – експеримент [25]

Температури та тиск [3] не характерні для аварій із течіями та плавленням зони, більш ймовірні робочі режими рекомбінатора розраховані та наведені в табл. 3, G – продуктивність нейтралізації водню.

Відповідно до табл. 3.3 продуктивність пристрою не менше заявленої в [3]. Температури каталізатора, навіть середні, вище 500 °C, у вихлопному струмені значно утримується водень, температура струменя Тexit більше 150 °C.

Таблиця 3.3 – Розрахунки можливих робочих режимів рекомбінатора

$p_0 = 0,3$ МПа, $T_0 = 125$ °C	$\epsilon_0 = 2$ % об.	$\epsilon_0 = 4$ % об.
V, м/с	0,83	0,95
ϵ_1/ϵ_0	0,28	0,31
$\langle T_w \rangle$, °C	662	890

Кінець таблиці 3.3

$p_0 = 0,3$ МПа, $T_0 = 125$ °C	$\epsilon_0 = 2$ % об.	$\epsilon_0 = 4$ % об.
T_w^{\max} , °C	971	1224
T_{exit} , °C	241	350
G, кг/год	3,51	7,68

Nu/k _s	0,53-0,68	0,61-0,79
-------------------	-----------	-----------

Відносне зменшення швидкості реакції ω через отруту:

$$\omega_{\kappa} = - \left(\frac{d\kappa}{du} \right)$$

де $d\kappa$ – зміна константи швидкості реакції,

κ – константа швидкості реакції,

du – кількість отрути в грамах на грам платини.

Середні величини ω складають 18 для Se і 23 для As.

Проведемо кількісні оцінки. Нехай усі отрути є аерозолями з розміром частинок $d = 1$ мкм. Маса отрут 256 кг в перерахунку на 1 м^3 об'єму ГО при рівномірному розподілі густина дорівнюватиме $C_A = 3,7 \text{ г/м}^3$. Для водню концентрацією 4 % об. масова частка складе $C_{H_2} = 3,5 \text{ г/м}^3$. Нехай сумарна продуктивність всіх рекомбінаторів $G_{H_2} = 188 \text{ кг/год}$, загальна поверхня каталізатора $S = 400 \text{ м}^2$. Коефіцієнт дифузії аерозолю за формулою Ейнштейна:

де R – універсальна газова стала,

T_c – абсолютна температура середовища, взята 420 K;

N_A – число Авогадро,

μ – динамічна в'язкість середовища, $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Коефіцієнт дифузії водню $D_{H_2} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Якщо позначити коефіцієнти масообміну α , то можна записати вирази:

$$G_{H_2} = \alpha_{H_2} C_{H_2} S.$$

$$G_A = \alpha_A C_A S,$$

$$\frac{G_A}{G_{H_2}} = \frac{\alpha_A C_A}{\alpha_{H_2} C_{H_2}} = \frac{D_A C_A}{D_{H_2} C_{H_2}},$$

Прийемо $\omega = 20$ та масу шару платини на пластині 5 г/м^2 . Тоді маса платини у всіх рекомбінаторах 2 кг . Потік аерозолію на поверхню каталізатора за наведеними виразами становитиме $0,036 \text{ г/год}$, а зменшення швидкості реакції за формулою Ейнштейна $- 2 \cdot 10^{-5}$. Це мізерна величина, так що отруєнням аерозолями можна знехтувати. Виняток становить вхідна ділянка пластини довжиною близько одного діаметра щілини між пластинами в рекомбінаторі, де можливе формування вхідної відривної зони та турбулентних пульсацій, там D_A визначатиметься турбулентністю і складе за порядком величини $0,1 \text{ м}^2/\text{с}$. Оцінка турбулентної дифузії при $U = 1 \text{ м/с}$, $\delta = 0,01 \text{ м}$, $\bar{v}_t = 0,135 \text{ м}^2/\text{с}$:

$$(D_A)_t \sim v_t \sim 0,09 k_t / \epsilon_t,$$

$$k_t = \frac{3U^3}{2},$$

$$\epsilon = 15\nu (U/\delta)^3$$

де k_t – кінетична енергія турбулентності,
 ϵ_t – швидкість дисипації кінетичної енергії.

За такого коефіцієнта дифузії отруєння каталізатора на вхідній ділянці згідно з наведеними формулами відбудеться практично миттєво. Слід зазначити, що в самому каналі $Re = 690$, течія ламінарна. Ефективна довжина пластини каталізатора 140 мм зменшиться на 10 мм , а продуктивність рекомбінатора відповідно знизиться на $1/14$ або 7% .

Частина отрут виявиться не в аерозольній, а молекулярній формі. Обмежимося Те, що відрізняється високою щільністю насиченої пари, близько 50

Па за умов аварійної атмосфери. Якщо в молекулярній формі виявляться всі наявні 46 кг речовини, то щільність парів становитиме $0,66 \text{ г/м}^3$ (щільність насичення $1,77 \text{ г/м}^3$). Потік телуру на пластини становитиме $4,5 \text{ кг/год}$. При $\omega = 20$ зниження швидкості реакції вдвічі відбудеться за час менше 1 хв. Не зовсім ясно, яка частка отрут мати молекулярну форму, адже експерименти показують, що продукти поділу з палива виділяються переважно у вигляді аерозолів. Визначимо межу впливу ефекту: якщо треба допалити 600 кг водню (велика теча, плавлення активної зони та утримання розплаву в корпусі), то як мінімум потрібно 3 години роботи рекомбінаторів для нейтралізації основної маси цього газу. Через годину-півтори після появи водню почнуть надходити отрути. Наприкінці третьої години дії рекомбінаторів швидкість реакції знизиться на 80% при врахуванні лише молекулярного телуру в кількості 1,8–2,5 % від його загальної маси.

Розрахункова залежність зниження продуктивності рекомбінатора внаслідок отруєння каталізатора за умов $p_0 = 0,3 \text{ МПа}$; $T_0 = 125 \text{ }^\circ\text{C}$ і $\varepsilon_0 = 4 \text{ \% об.}$ наведено на рисунку 4.10.

Зниженню швидкості реакції на 80% відповідає $\delta A = 5$ та зменшення продуктивності в 1,6 рази

В ході узагальнення експериментальних даних щодо отруєння каталізаторів (платинових або паладієвих) з'ясовано, що осадження молекулярних форм на поверхню каталізатора йде значно інтенсивніше, ніж аерозольних; заміна інертного компонента атмосфери експериментальної установки (азот) водяною парою (при щільності істотно меншій щільності насиченої пари) не знижує інтенсивності рекомбінації, рекомбінацією управляє дефіцитний реагент з пари кисень та водень.



Рисунок 4.10 – Зниження продуктивності внаслідок отруєння: δA – зменшення константи швидкості реакції, рази, $k_s = \chi/\delta A$.

Певних результатів з отруєння каталізатора не отримано. На роль отрут вибиралися СО та йод (I_2 , йодметил). Але навіть якби йод і міг виступити отрутою, це не могло бути помічено: у дослідах при концентрації йоду менше 10 ppm та експозиціях порядку години каталізатор просто не встигне помітно отруїтися. У результаті висловлено думку про можливу незначну роль отрут, а також зазначається, що дослідження не заперечує роль рекомбінаторів як засобів зменшення водневих ризиків на АЕС з PWR.

ВИСНОВКИ

З проведеного дослідження видно що:

1. Пасивні автокаталітичні рекомбінатори водню на даний момент є найбезпечнішим механізмом видалення водню з атмосфери ГО.

2. ПАР є економічно вигідним, оскільки його продуктивність залежить безпосередньо від його розмірів, які обмежуються лише розмірами приміщень де встановлені рекомбінатори.

3. Результатом реакції рекомбінації є водяна пара з цього випливає те що, є можливість її використання отже - зменшення витрат теплоносія.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Водородная безопасность АЭС [Электронный ресурс] / ИБРАЭ РАН // Институт проблем безопасного развития атомной энергетики российской академии наук – 2020 – режим доступа до ресурса: <http://www.ibrae.ac.ru/contents/60/>

2. Лыс С.С. Анализ надёжности системы дожигания водорода в пределах реакторного отделения АЭС / С.С. Лыс, О.Г.Юрасова, Е.П. Шыкало – Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2019

3. Кириллов И.А. Обеспечение водородной безопасности на атомных электростанциях с водоохлаждаемыми реакторными установками. Современное состояние проблемы / И.А. Кириллов, Н.Л. Харитонова, Р.Б. Шарафутдинов, Н.Н. Хренников – Ядерная и радиационная безопасность №2 (84) – 2017

4. Liang Z., Gardner L., Clouthier T., Thomas B. Experimental study of effect of ambient flow condition on the performance of as passive autocatalytic recombiner // Nuclear Engineering and Design. – 2016

5. Kirillov I. A. About the kinetic nature of the fundamental concentration limits of hydrogen-air mixtures combustion // Report to the Vth scientific seminar «Modelling of nuclear fuel cycle technologies», Snezhinsk, January 25 – 29, 2016 – Snezhinsk, 2016

6. Gupta S., Kanzleiter T., Poss G. Passive autocatalytic recombiners (PAR) and the resulting hydrogen deflagration behavior in LWR containment // The 16th International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal Hydraulics (NURETH16), At Hyatt Regency Chicago. – Chicago, IL, USA, 2015.

7. Bentaib A., Meynet N., Bleyer A., Overview on hydrogen risk research and development activities: methodology and open issues // Nuclear Engineering and Technology. – 2015

8. Agrawal N., Prabhakar A., Das S. K., Hydrogen distribution in nuclear reactor containment during accidents and associated heat and mass transfer issues: a review // Heat Transfer Engineering. – 2015
9. Рабенков Е.С. Выделение водорода из теплоносителя первого контура РУ ВВЭР-1000 / Е.С. Рабенков – 2014
10. Simon B., Reinecke E. A., Kubelt C., Allein H. J. Start-up behavior of a passive auto-catalytic recombiner under counter flow conditions: results of a first orienting experimental study // Nuclear Engineering and Design. – 2014.
11. Sathiah P., et al. The role of CFD combustion modeling in hydrogen safety management – Part I: Validation based on small scale experiments // Nuclear Engineering and Design. – 2012
12. Paladino D., Andreani M., Zboray R., Dreier J. Toward a CFD-grade database addressing LWR containment phenomena // Nuclear Engineering and Design. – 2012
13. Communication from the Commission to the Council and the European Parliament on the Comprehensive Risk and Safety Assessments («Stress Tests») of Nuclear Power Plants in the European Union and Related Activities // European Commission, Brussels, October 2012. – Brussels, 2012.
14. Шепелин В.А. Пассивный автокаталитический рекомбинатор водорода и кислорода со ступенчато увеличивающейся в направлении газового потока скоростью каталитической реакции / В.А. Шепелин, Д.Е. Кошманов – 2012
15. Кошманов Д.Е. Пассивный автокаталитический рекомбинатор водорода и кислорода для работы в среде с высоким содержанием водорода / Д.Е. Кошманов, В.А. Шепелин, А.Г. Шарапов – 2008
16. Kudriakov S., Dabbene F., Studer E., Beccantini A., Magnaud J. P., Paillère H., Bentaib A., Bleyer A., Malet J., Porcheron E., Caroli C. The TONUS CFD code for hydrogen risk analysis: physical models, numerical schemes and validation matrix // Nuclear Engineering and Design. – 2008.
17. Мищенко К.П. Краткий справочник физико-химических величин. Седьмое издание. / Под редакцией К.П.Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974

18. Gupta S., et al. THAI test facility for experimental research on hydrogen and fission product behavior in light water reactor containments // Nuclear Engineering and Design. – 2015. – vol. 294. 12. Davies W. The rate of heating of wires by surface combustion // The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1934

Совпадения

Источники из Интернета

209

2	https://blog.secnrs.ru/wp-content/uploads/2017/07/hydrogen_safety.pdf		4.42%
9	https://ela.kpi.ua/handle/123456789/28814	30 источников	0.5%
10	https://core.ac.uk/download/pdf/323530792.pdf	4 источника	0.5%
11	https://gendocs.ru/v60828/poyasnyuvalena-zapiska-do-diplomnogo-proektu-osvitneo-kvalifik		0.49%
12	https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00362596/document	3 источника	0.43%
13	https://docplayer.net/71541877-Nacionalniy-tehnichnyy-universitet-ukrayini-kiyivskiy-politehnichnyy-institut-fakultet	2 источника	0.36%
15	https://patents.google.com/patent/RU2461900C1/ru	4 источника	0.34%
16	https://www.semanticscholar.org/paper/Start-up-behaviour-of-a-passive-auto-catalytic-flow-Simon-Reinecke/c27b17	3 источника	0.33%
17	https://core.ac.uk/download/pdf/323532052.pdf		0.31%
18	https://patenton.ru/patent/RU2486957C1		0.22%
21	http://www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/hiop/metod/47_fizchim.pdf	3 источника	0.2%
22	http://www.ief-usfeu.ru/images/Documents/Metod/onch_posobie.pdf	45 источников	0.2%
24	https://lektsii.org/10-51253.html	25 источников	0.19%
26	https://nashaucheba.ru/v74711/teplotgidravlichnij-rozrahunok-reaktora-tipu-rbmk-1000	2 источника	0.18%
27	http://www.chemistry.in.ua/grade-9/thermal-effect-of-chemical-reactions	2 источника	0.18%
28	https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03120405	4 источника	0.17%
30	https://docplayer.com/383745-Kratkiy-spravochnik-fiziko-himicheskikh-velichin.html	2 источника	0.14%
33	https://ua-referat.com/uploaded/informacijna-sistema-avtomatizaciyi-planuvannya-navchalenogo-n/index1.html	28 источников	0.14%
37	http://samzan.net/230811		0.1%
38	https://docplayer.com/206797233-Nacionalniy-tehnichnyy-universitet-ukrayini-kiyivskiy-politehnichnyy-institut-ime	20 источников	0.09%
39	https://pt.scribd.com/document/98420874/20080817192246-172-kimia-kesehatan-1-2	27 источников	0.09%

Источники из Библиотеки

319

1	TYA52-Rizhko-diploma-2019	ID файла: 1000053811	Учебное заведение: National Technical University of Ukraine ...	6.36%
3	Студенческая работа	ID файла: 1000765639	Учебное заведение: Lviv Polytechnic National University 68 Источник	4.15%
4	TYa-Matkovsky-diploma-2019	ID файла: 1000032436	Учебное заведение: National Technical University 50 Источник	0.9%
5	TK51-LohvyniukMO-diploma-2019	ID файла: 1000050964	Учебное заведение: National Technical University 79 Источник	0.9%
6	Петровец С.О. ТС-51	ID файла: 1000042559	Учебное заведение: National Technical University of Ukraine 10 Источник	0.81%
7	TF51-Sviderskii-diploma-2019	ID файла: 1000071894	Учебное заведение: National Technical University 26 Источник	0.79%
8	TF51-ShulgaMV-diploma-2019	ID файла: 1000074819	Учебное заведение: National Technical University of Ukraine...	0.71%
14	ДИПЛОМ луцик	ID файла: 1000007660	Учебное заведение: National Technical University of Ukraine "Kyiv Poly...	0.35%
19	TYa91mp-PapezhukDP-thesis-2020	ID файла: 1005661838	Учебное заведение: National Technical University 2 Источник	0.2%
20	KarizaddaKA_XH-g62-1_bakalavr_2020	ID файла: 1003941845	Учебное заведение: National Technical University o...	0.2%
23	TYA01mn-PetrychukIO-diploma-2022	ID файла: 1011350665	Учебное заведение: National Technical University of ...	0.19%
25	pivovarov_2109	ID файла: 1000801961	Учебное заведение: National Technical University of Ukraine "Kyiv 2 Источник	0.18%
29	Студенческая работа	ID файла: 1000787103	Учебное заведение: Cherkasy State Technological University 10 Источник	0.14%
31	Студенческая работа	ID файла: 1008384002	Учебное заведение: Zhytomyr National Agroecological 3 Источник	0.14%
32	Студенческая работа	ID файла: 2016424	Учебное заведение: National University Ostroh Academy	0.14%
34	Студенческая работа	ID файла: 1000065564	Учебное заведение: Lviv Polytechnic National University 23 Источник	0.11%
35	Студенческая работа	ID файла: 1001198628	Учебное заведение: National Aviation University 9 Источник	0.11%
36	MD_GulinIL_BS-81mp+	ID файла: 1000800202	Учебное заведение: National Technical University of Ukraine 28 Источник	0.1%
40	ДИПЛОМ_норм рамка2019_Могілевець	ID файла: 1000062094	Учебное заведение: National Technical University 2 Источник	0.09%
41	Студенческая работа	ID файла: 1009658645	Учебное заведение: National Aviation University	0.09%