

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

95-141

P17-95-141

Е.П.Шабалин

О НАКОПЛЕНИИ  
И ОСВОБОЖДЕНИИ СКРЫТОЙ ЭНЕРГИИ  
В ОБЛУЧАЕМОМ ТВЕРДОМ МЕТАНЕ.  
ПРИМЕНЕНИЕ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ  
ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

1995

## 1 Введение

Под действием радиации ( $\gamma$ ,  $\beta$  излучения, протонов отдачи при упругом замедлении нейтронов на водороде) в метане происходят радиационные повреждения. Основными реакциями, которые идут при этом, считаются следующие [1,2]:



Это - первичные реакции, происходящие при возбуждении молекулы метана протоном или быстрым электроном. Атомный водород тут же вступает в реакцию с ближайшей молекулой метана:



а радикалы  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  могут участвовать в реакциях:



Как в газообразном, так и в твердом метане преобладают реакции (1), (4), однако наблюдаемое соотношение разложившихся молекул метана к радиолитическому водороду не 2:1, как следует из реакций (1), (4), а ближе к 4:3, что свидетельствует о значительной вероятности реакций (5) и (6). Большая часть радикалов  $\dot{C}H_3$ ,  $\dot{C}H_2$ ,  $C_2\dot{H}_5$  рекомбинирует сразу же в треке протона, однако некоторая доля радикалов успевает уйти из горячей зоны трека. Эти радикалы, оказавшись в матрице  $CH_4$  при очень низкой температуре, могут "жить" достаточно долго. Как следует из экспериментов УРАМ, проведенных в ЛФ в 1993 году [3], время жизни радикалов составляет 30 часов при  $T=20$  К и 5,7 часа - при 26 К. При температуре выше 29 К  $\pm$  30 К они рекомбинируют быстро.

Таким образом, присутствие свободных радикалов в облучаемом твердом метане есть причина накопления скрытой энергии, подобной энергии Вигнера в графите, так как реакции рекомбинации радикалов (PPP) всегда экзотермичны.

Для  $\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6$  реакции,  $Q_R = 336$  кДж/моль  $C_2H_6$ , для  $\dot{C}H_3 + C_2\dot{H}_5 \rightarrow C_3H_8$ ,  $Q_R = 328$  кДж/моль [4].

Скрытая энергия, накопленная в облученном твердом метане, носителями которой являются радикалы, при определенных условиях, иногда даже спонтанно, выделяется достаточно быстро, в течение секунд, что было многократно зарегистрировано при использовании твердого метана как замедлителя нейтронов [2,3,5,6]. Наряду с выделением тепла и нагревом метана, при быстрой рекомбинации радикалов одновременно происходит выделение из метана накопленного радиолитического водорода, что позволило Д. Карпентеру, впервые наблюдавшему это явление, назвать его "отрыжкой" (по-английски - "a burp"). Пока наиболее полно это явление исследовано в упоминавшихся выше экспериментах УРАМ; для иллюстрации приведен временной график температуры метана в одном из быстрых процессов, рис 1.

Условия и характер накопления и освобождения скрытой энергии в метане оказались достаточно необычными и неоднозначными. Так, возникновение ("зажигание") PPP очень слабо связано с

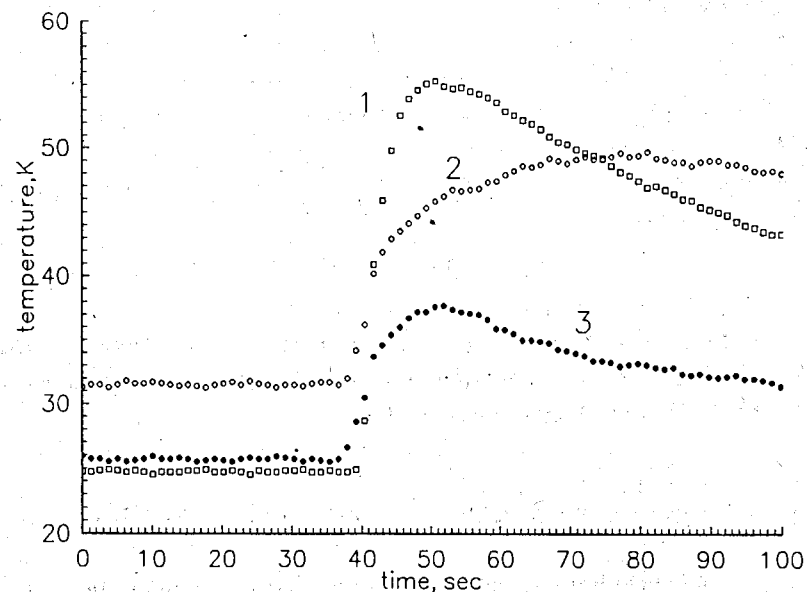


Рис.1. Типичный временной ход температуры метана во время быстрого процесса освобождения скрытой энергии для трех пространственно-разнесенных точек в блоке метана.

температурой, как должно было бы быть по теории теплового взрыва Семенова - Тодеса - Франка-Каменецкого [7-9]; даже наблюдались "burps" при температуре ниже той, при которой метан облучался. Скорость рекомбинации радикалов при облучении подчиняется иной температурной зависимости, нежели в процессе быстрой PPP.

Обоснованной и непротиворечивой теории этих процессов пока не создано. В первой части работы излагается подход к анализу "burps" с позиций классической теории гомогенных химических реакций второго порядка и "теплового взрыва", который до сих пор применялся. В последующих частях будет показана неправомочность такого подхода и приведена теория накопления и освобождения энергии в облучаемом метане, которая учитывает пространственную микроструктуру и динамику температуры и радикалов и позволяет объяснить многие странные особенности явления PPP, или "burp".

## 2. Исходные уравнения

Скорость рекомбинации радикалов зависит как от их концентрации, так и от температуры. Так как рекомбинация происходит при контакте двух радикалов, то скорость PPP должна квадратично зависеть от концентрации радикалов  $n_R$ , с коэффициентом  $K(T)$ , зависящим от температуры среды  $T$  по закону Аррениуса:

$$K(T) = K_0 e^{-T_a/T},$$

где  $T_a$  - так называемая "энергия активации", в данном случае выраженная в градусах Кельвина. Для концентрации радикалов можно записать следующее уравнение:

$$\frac{dn_R(\vec{r}, t)}{dt} = DV^2 n_R(\vec{r}, t) + R(\vec{r}, t) - 2K(T)n_R^2(\vec{r}, t),$$

где  $D$  - коэффициент диффузии свободных радикалов,  $R$  - скорость их генерации. В дальнейшем считаем радикалы малоподвижными (что подтверждается наблюдениями на УРАМ'е), и можем исключить член с лапласианом. Теперь уравнение для концентрации радикалов в любой точке замедлителя будет

$$\frac{dn_R(r, t)}{dt} = R(r, t) - 2K(T)n_R^2(r, t). \quad (1)$$

Из условия детального баланса тепла в любой точке объема замедлителя можно получить известное уравнение теплопроводности

$$\rho c(T) \frac{dT(r, t)}{dt} = \lambda V^2 T(r, t) + q(r, t) + Q_R K(T)n_R^2(r, t), \quad (2)$$

где  $\rho$ ,  $c$  и  $\lambda$  - плотность, теплоемкость и теплопроводность метана соответственно, а  $q(r, t)$  - удельное тепловыделение в метане от поглощения излучения.

Для однородной плоской пластины метана, охлаждаемой на границах газообразным гелием, граничные условия будут

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = 0; \quad \left. \lambda \frac{dT}{dt} \right|_{x=x_0} = \alpha(T_{x_0}(t) - T_0(t)),$$

где  $\alpha$  - коэффициент теплоотдачи, а  $T_0$  - температура гелия. Начальные условия:  $n(0)=0$ ;  $T(r, t) = T_0$ .

То обстоятельство, что последний член уравнения (2) быстро и нелинейно возрастает с ростом температуры ( $K(T) = K_0 e^{-T_a/T}$ ), определяет возможность, в определенных условиях неустойчивого поведения решения уравнений (1) и (2), т.е. развитие быстрой PPP.

Уравнения (1) и (2), совместно с начальными и граничными условиями, определяют температуру метана, находящегося в радиационном поле. Пусть радиационное поле не зависит от координат. Тогда уравнения будут выглядеть:

$$\begin{cases} \frac{dn_R(r, t)}{dt} = R(t) - 2K(T)n_R^2(r, t), & (1') \\ \rho c \frac{dT}{dt} = \lambda V^2 T(r, t) + q(t) + Q K(T)n_R^2(t). & (2') \end{cases}$$

Исследовать эту систему уравнений на устойчивость аналитически, даже в плоском случае, по-видимому, невозможно. Ниже дано несколько приближенных критериев устойчивости, как известных, так и предложенных применительно к задаче криогенного метанового замедлителя ИБР-2 - КЗ.

## 3. Критерии устойчивости для постоянной по объему тела температуры облучения

### 3.1. Нестационарный подход

Известны два подхода к анализу уравнений (1') и (2') на устойчивость в приближении однородной температуры (и, соответственно, концентрации радикалов). Первый - это так называемый "нестационарный" подход, когда отделяют пространственную и временную переменные и исследуют нестационарные уравнения методами теории устойчивости. Это было использовано Тодесом и Семеновым [7, 8] с применением асимптотического разложения сложной нелинейности  $\exp(-T_a/T)$  при общем анализе тепловых взрывов. Д. Карпентер, специально занимавшийся твердым метаном, применил метод Ляпунова - линеаризацию уравнений [10]. Общим в их подходах является замена лапласиана в (2') утечкой тепла через внешнюю

поверхность S:

$$\int_V \lambda \Delta T \approx -\alpha(T - T_0),$$

где  $\alpha$  - коэффициент теплопередачи, равный  $\alpha' \cdot \frac{S}{V}$  ( $\alpha'$  - коэффициент поверхностной теплоотдачи, "пленочный" коэффициент), а T - температура метана. Эта замена приводит уравнения к виду:

$$\begin{cases} \dot{n}_R = R(t) - 2K(T)n_R^2, & (1'') \\ \rho C \frac{dT}{dt} = -\alpha(T - T_0) + q + Q K(T)n_R^2. & (2'') \end{cases}$$

Используя известный метод линеаризации, Д. Карпентер исследовал систему (1'') и (2'') на устойчивость, и получил, что линейная система стабильна, если соблюдается условие

$$\frac{Q_R \cdot T_a \cdot K(T)n_R^2}{\alpha T^2} \leq 1. \quad (3)$$

Критерий, полученный для начала горения Тодесом и Н.Н. Семеновым (тот же нестационарный подход, но анализ на основе асимптотического разложения нелинейности) дает несколько иной результат:

$$\frac{Q_R T_a K(T)n_R^2}{\alpha T^2} \leq e^{-1}, \quad (4)$$

т.е. критичность в  $e$  раз меньше. Различие в постоянной справа объясняется тем, что при линеаризации исчезает существенная экспоненциальная особенность нелинейности, и область стабильности линейной системы оказывается более широкой. \*) для КЗ ИБР-2 отличие в критерии стабильности в  $e$

\*) Здесь проявляется отличие понятий "устойчивость в большом" и "устойчивость в малом".

раз соответствует температурному интервалу примерно 3 градуса. Предполагается, что быстрая рекомбинация накопленных радикалов происходит при невыполнении критериев стабильности; при этом радикалы рекомбинируют почти полностью. Сценарий появления "burps" зависит от того, является ли система устойчивой при равновесной концентрации радикалов, т.е. при значении  $n_R = n_\infty$ , соответствующем насыщению. Если да, то самопроизвольная РРР невозможна, и может быть вызвана только изменением характера охлаждения (быстрым повышением температуры теплоносителя). Если нет, то РРР будет повторяться периодически, каждый раз, когда спустя некоторое время после очередного импульса тепловыделения концентрация радикалов вновь достигнет уровня критического, определяемого условием (3). Можно вывести условие, при котором система будет устойчива без внешнего воздействия, т.е. не будет периодических всплесков температуры. Для этого в соотношении (3) надо подставить концентрацию радикалов, соответствующую насыщению, т.е. асимптотическому решению уравнения (1''):

$$n_\infty^2 = \frac{R}{2K(T)}$$

Тогда вместо (3) имеем

$$\frac{Q_R \cdot T_a \cdot R}{2 \alpha T^2} \leq 1. \quad (3')$$

Критическое условие (3') можно записать в более наглядном виде

$$\frac{(T - T_0) T_a \epsilon}{T^2} \leq 1, \quad (5)$$

где  $\epsilon$  - доля поглощенной энергии, запасаемая в виде энергии рекомбинации (2X),  $T_0$  - температура охлаждаемой поверхности. Дополнительным нагревом среды (теплоносителя) можно вызвать "burp" и в системе, для которой (3') выполняется, т.е. в стабильной первоначально системе, выводя ее дополнительным

нагревом из области стабильности. Минимальный необходимый нагрев  $\Delta T$  (для состояния насыщения) подчиняется следующему соотношению, которое получено из (3) подстановкой равновесных значений температуры и концентрации:

$$\frac{Q_R \cdot T_a \cdot R}{2 \alpha \cdot (T + \Delta T)^2} \exp \frac{T_a \cdot \Delta T}{T(T + \Delta T)} = 1 \quad (6)$$

(здесь  $T$  - равновесная (установившаяся) температура метана).

Вышеприведенные критерии фактически пригодны только для среды с хорошей теплопроводностью, когда перепад температур определяется целиком эффективностью теплосъема. Для интересующего нас твердого метана это не так - из-за его малой теплопроводности и, напротив, хорошей теплоотдачи к гелию, который его охлаждает, температура определяется именно теплопроводностью. Однако результаты Карпентера и Семенова-Тодеса можно применять и на случай конечной теплопроводности среды, если в качестве коэффициента теплопередачи использовать  $\alpha'$ , учитывающий тепловое сопротивление метана и равный  $\frac{q}{T_m - T_0}$ , где  $T_m$  - некая средняя установившаяся температура метана во время облучения мощностью дозы  $q$  (можно брать и максимальную температуру). Например, для пластины с полутолщиной  $a$ :

$$\alpha' \approx \frac{1}{\frac{a}{\alpha} + 2\lambda}$$

(в предыдущем анализе теплопроводность среды считалась высокой, т.е.  $\alpha' = \alpha \cdot \frac{S}{V}$ , и для пластины  $\alpha' = \frac{\alpha}{a}$ ).

Если тепловое сопротивление метана значительно превышает сопротивление пограничного слоя (т.е.  $\frac{a}{\lambda} \gg \frac{1}{\alpha}$ ), что практически и происходит для реальных метановых замедлителей, то вместо (3) или (4) имеем критерии:

$$\frac{Q_R \cdot T_a \cdot K(T) n_R^2 \cdot a^2}{\lambda T^2} = \text{const},$$

$$\text{или } \delta_R = \text{Const}, \quad (7)$$

где константа справа равна 2 в линейном приближении и  $2/e$  - в решении Семенова-Тодеса; обозначение безразмерного комплекса

$$\frac{Q_R \cdot T_a \cdot K(T) n_R^2 \cdot a^2}{\lambda T^2} = \delta_R$$

введено классиком теории быстрых химических реакций Франком-Каменецким.

### 3.2. Стационарное (точное) решение задачи теплового "взрыва" метана при однородной температуре облучения

Д.А. Франком-Каменецким был разработан другой подход, так называемый "стационарный", к анализу термической стабильности среды с радикалами, при равномерной концентрации их и без дополнительных источников тепла, кроме энергии рекомбинации радикалов [ 9 ]. Он получил точные критерии самовоспламенения для пластины, цилиндра и сферы. Для плоской пластины с заданной температурой на границах условие, при котором уравнение (2') (при  $q=0$ ) не имеет стационарного решения, есть

$$\frac{Q_R \cdot T_a \cdot a^2 K(T) n_R^2}{\lambda T^2} \geq 0.88, \quad (8)$$

$$\text{или } \delta_R \geq 0.88, \quad (8)$$

где  $a$  - полутолщина пластины.

Это и есть условие термической нестабильности среды с радикалами (или условие "теплового взрыва", как принято у физико-химиков. Однако, в случае твердого метана этот термин не отражает реальности, так как РРР в метане происходит за время порядка нескольких секунд, и не может быть назван "взрывом". Поэтому мы будем придерживаться термина РРР или "burst").

Условия (8) и (7), как видно, идентичны, кроме численных коэффициентов справа. Результат Франка-Каменецкого также применим лишь для случая плохой теплопроводности (или хорошей

теплоотдачи), т.к. при выводе использовалось условие постоянства температуры на поверхности среды. Иначе говоря, когда  $\alpha \approx 2\lambda/a^2$ . Это условие выполняется для твердого метана уже для пластины толщиной 1 см (и, естественно, более). Для цилиндра бесконечной длины критерий стабильности радикалов [6]:

$$\delta_R = 2.00,$$

а для сферы -

$$\delta_R = 3.32,$$

где  $a$ , характерный геометрический размер в комплексе  $\delta_R$ , равен радиусу цилиндра или сферы.

### 3.3 Критерии стабильности для тел сложной формы.

Как указывает Франк-Каменецкий, стационарный подход и использованный им прием "разложения экспонента" (закон Аррениуса заменяется обычной экспонентой) дает точные критические значения комплекса параметров  $\delta_R$ , подтверждаемые экспериментально. Однако, решение возможно лишь для простейших, приведенных выше случаев.

Для тел более сложных можно применить опять же нестационарный подход, используя линеаризацию уравнения (2) по функциям температуры.

Обозначая  $\theta = T - T_{eq}$ , где  $T_{eq}$  - установившаяся равновесная температура перед началом РРР, и считая  $\theta \ll T$  и  $T_a \theta / T^2 \ll 1$ , получим вместо (2')

$$\rho c \frac{d\theta}{dt} = \lambda \nabla^2 \theta(r, t) + Q K(T_{eq}) n_R^2 T_a \theta / T^2, \quad (9)$$

(уравнение (1) не рассматриваем, т.к. динамика радикалов при изучении устойчивости не играет роли). Стационарное решение уравнения (9) устойчиво, если все собственные числа  $\lambda_n$  правой части уравнения (9)

$$\nabla^2 \theta(r) + (\delta_R / a^2) \theta = \lambda_n \theta, \quad (10)$$

отрицательны (здесь  $a$  - характерный геометрический размер - введен для сохранения традиционного комплекса  $\delta_R$ ); другими словами, условие устойчивости в малом есть

$$\delta_R / a^2 \leq \kappa_1^2, \quad (11)$$

где  $\kappa_1^2$  - наименьшее собственное число оператора Лапласа в заданных граничных условиях.

Для пластины с полутолщиной  $a$   $\kappa_1^2 = \pi^2 / (4a^2)$ , и критическое условие получается

$$\delta_R = \pi^2 / 4 = 2.467,$$

с множителем справа больше, чем в (8). Разделив правую часть на  $e$ , получим критерий, близкий к точному критерию Франка-Каменецкого:

$$\delta_R = 0.907. \quad (12)$$

Мы снова, как и ранее, приходим к выводу, что линейное приближение годится для оценки устойчивости уравнения, если полученный критерий уменьшить в  $e$  раз.

Окончательно: для тела произвольной формы критерий термостабильности можно записать в виде:

$$\delta_R / a^2 \leq \kappa_1^2 / e, \quad (13)$$

где  $\kappa_1^2$  определено выше, а комплекс слева есть

$$\delta_R / a^2 = \frac{Q_R \cdot T_a \cdot K(T) n_R^2}{\lambda T^2}.$$

Например, для конечного полого осесимметричного цилиндра

$$\kappa_1^2 = \kappa_{1r}^2 + \kappa_2^2,$$

где  $\kappa_{1r}$  - наименьший корень уравнения

$$J_1(\kappa r_2) Y_0(\kappa r_1) - J_0(\kappa r_1) Y_1(\kappa r_2) = 0,$$

в котором  $r_2$  - внешний радиус цилиндра,  $r_1$  - радиус полости, а  $\kappa_2 = \pi / L$ , где  $L$  - высота цилиндра.

#### 4. О КРИТЕРИИ СТАБИЛЬНОСТИ С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОГО НАЧАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТАНА.

К сожалению, критерии стабильности из раздела 3. плохо применимы к случаю, когда тепловыделение значительно, и перепад температур внутри метана большой (как в КЗ ИБР-2). Тогда есть два пути оценки стабильности - либо непосредственное численное решение совместно нестационарных уравнений для реакций рекомбинации радикалов и уравнения теплового баланса, либо использование приближенных критериев, полученных аналитически или через численное решение более простых уравнений.

В основу анализа можно положить тот же нестационарный подход. Покажем это на примере пластины с постоянной температурой на границах.

Уравнение (2) для плоской пластины толщиной  $2a$ , охлаждаемой с двух сторон, после момента времени  $t_0$ , когда температура в пластине увеличивается на величину  $\Delta T$  (до этого момента в пластине сохраняется стационарное распределение температур:  $T_0(x) = T_M - x^2 q_v / 2\lambda$ ), будет таким:

$$\rho C \frac{dT}{dt} = \lambda \nabla^2 T(x, t) + q_v + Q K(T(x, t) n^2(x, T_0)) \quad (14).$$

Для исследования на устойчивость введем функцию  $\theta(x, t) = T(x, t) - T(x, t_0)$ ; считая  $\theta/T \ll 1$ , и  $T_a \theta/T^2 \ll 1$ , и линеаризуя уравнение (14), получим

$$\nabla^2 \theta(x, t) + K(x) \theta = d\theta/dt, \quad (15)$$

$$\text{где } K(x) = \frac{Q_R \cdot T_a \cdot R n_{rel}^2}{\lambda (T_0 + \Delta T)^2} \exp\left(\frac{T_a \cdot \Delta T}{T_0 (T_0 + \Delta T)}\right), \quad (16)$$

а  $n_{rel} = \text{th}(t \sqrt{R} K_0 \exp(-T_a/T_0))$  - решение уравнения (1) до начала быстрой PPP,  $t \leq t_{obl}$ .

Теперь задача сводится к нахождению условий устойчивости стационарных решений уравнения (15), отличных от нулевого. Согласно известному критерию [см., например, 11], уравнение (15) устойчиво, если вещественные части собственных чисел оператора левой части неположительны.

Процедура вычисления собственных чисел затруднительна даже для пластины при равновесном значении концентрации радикалов, т.е. для большого времени облучения  $t_{obl}$ , когда  $n_{rel} = 1$  и

$$K(x) = \frac{Q_R \cdot T_a \cdot R}{2\lambda (T_0 + \Delta T)^2} \exp\left(\frac{T_a \cdot \Delta T}{T_0 (T_0 + \Delta T)}\right), \quad (16')$$

а также при анализе на спонтанную PPP, когда  $\Delta T = 0$  и

$$K(x) = \frac{Q_R \cdot T_a \cdot R}{2\lambda T_0^2(x)}, \quad T_0(x) = T_M - (q_v/2\lambda)x^2, \quad (16'')$$

Простой случай  $K(x) = \text{const}$  рассмотрен выше в разделе 3.

Однако задача нахождения стационарных и устойчивых решений уравнения (15) по сути идентична задаче о критичности ядерного реактора, перенос нейтронов в котором описывается диффузионным приближением, а диффузионные константы плавно зависят от координат. Поэтому можно воспользоваться реакторными диффузионными программами для нахождения критерия стабильности среды с радикалами. Следует только не забывать, что критическое значение "коэффициента размножения" в этом случае равно не 1, а  $\approx 1/e$ .



## Литература

1. С. Я. Пшежецкий "Механизм и кинетика радиационно-химических реакций." Изд-во "Химия", Москва 1968.
2. J. Carpenter Cold moderator for pulsed neutron sources. In: Proc. of Intern. Workshop on Cold Neutron Sources. LANCE, Los-Alamos, US, 1990, LA-12146-C. p 131-153.
3. A. A. Beljakov, V. G. Ermilov, V. L. Lomidze et al. In: Proc. of ICANS--XII, RAL Report 94--025, v. II, p. 144--155
4. В. Н. Кондратьев "Структура атомов и молекул." Госиздат. физ-мат литературы. М., 1959.
5. J. Carpenter Thermally activated release of stored chemical energy in cryogenic media. Nature, 1987, № 330, № 6146, p 358-360.
6. S Ikeda, N. Watanabe, S. Satoh et al, In :Proc. of International Collaboration on Advanced Neutron Sources (ICANS-IX). PSI, Willigen, 1986, v. II, p. 18--22.
7. Н. Н. Семенов . Цепные реакции. Л. ОНТИ, 1934.
8. О. М. Тодес. Журнал физической химии, 4, 71 (1933), 13, 868, 1594 (1939); 14, 1026, 1447 (1940).
9. Д. А. Франк-Каменецкий "Диффузия и теплопередача в химической кинетике". Изд-во "Наука", М., 1969 г.
10. W. C. Pimn, J. M. Carpenter Mathematical Approaches to the Problem of "Burping" in the Solid Methane Moderator. IPNS Note 64, 1990. Argonne, ANL, USA.
11. А. В. Крянев, С. Б. Шихов. "Вопросы математической теории реакторов. Нелинейный анализ". М., Энергоатомиздат, 1983.

Рукопись поступила в издательский отдел  
28 марта 1995 года.