

*В.С. Грановский<sup>1</sup>, С.В. Бешта<sup>1</sup>, Д.Б. Лопух<sup>2</sup>, А.А. Сулацкий<sup>1</sup>, А.П. Мартынов<sup>2</sup>, А.Ю. Печенков<sup>2</sup>, Е.В. Крушинов<sup>1</sup>, С.А. Витоль<sup>1</sup>, А.В. Лысенко<sup>1</sup>*

ФГУП НИТИ им. А.П.Александрова, г. Сосновый Бор Ленинградской обл., Россия (1)  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), Россия (2)

## ГЕНЕРАЦИЯ ВОДОРОДА ПРИ КИПЕНИИ ВОДЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ЦИРКОНИЙ

### АННОТАЦИЯ

В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты по генерации водорода при кипении воды на поверхности расплава нержавеющей стали, содержащего Zr. Выполнено сопоставление экспериментальных данных с расчётом по методике, учитывающей образование и эволюцию оксидной корки на поверхности расплава и плёночное кипение воды на поверхности корки.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач управления тяжелыми авариями АЭС с ВВЭР является предотвращение повреждения защитной оболочки контейнента вследствие горения водорода. Генерация водорода при тяжелой аварии происходит, главным образом, при пароциркониевой реакции на стадии разогрева и деградации активной зоны в результате взаимодействия водяного пара с оболочками твэл, изготовленными из сплава Zr + 1% Nb. На поздней стадии аварии не успевший окислиться Zr входит составной частью в расплав топлива и нержавеющей стали внутрикорпусных устройств ВВЭР. В формирующейся на днище корпуса ванне часть неокисленного Zr содержится в металлическом расплаве, который образует более легкий поверхностный слой над оксидным расплавом. Если в корпус реактора целенаправленно или самопроизвольно поступает вода, то на поверхности расплава происходит ее пленочное кипение, и в результате парометаллической реакции при непосредственном контакте водяного пара с расплавом генерация водорода возобновляется. При наличии водяного пара в корпусе парометаллические реакции лимитируются подводом пара к поверхности и характеризуются меньшими скоростями.

Выполненные до настоящего времени экспериментальные исследования процессов при парометаллических реакциях, направленные на определение закономерностей коррозии конструкционных материалов и взаимосвязанной с ней генерации водорода, проводились в изотермических условиях при температурах, не достигающих температуры плавления металла, что ограничивает область применения полученных результатов. Подробный обзор работ по коррозии оболочек твэл и нержавеющей стали представлен в [1]. Там же анализируются существующие модели, обобщающие экспериментальные данные по кинетике коррозии.

В настоящей работе приводятся результаты опыта по определению генерации водорода при кипении воды на поверхности расплава нержавеющей стали, содержащего Zr.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Опыт проведен на установке «ЭТУ-М2» СПб ГЭТУ (ЛЭТИ). Для плавки металла использовалась индукционная печь, схема которой показана на рис. 1.

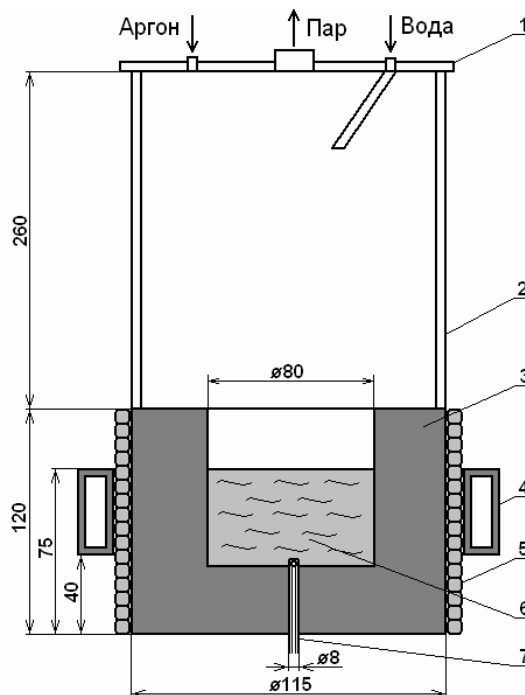


Рис. 1. Схема печи: 1 – металлическая крышка, 2 – кварцевая колба; 3 – тигель, 4 – индуктор, 5 – теплоизоляция, 6 – расплав, 7 – термопара

В качестве источника питания применен высокочастотный генератор мощностью 60 кВт. Плавка проводилась в тигле, изготовленном из магнетитового огнеупора. Тигель располагался внутри одновиткового индуктора внутренним диаметром 125 мм, высотой 34 мм. В качестве шихты использовались нержавеющая сталь 12X18H10T и сплав Zr + 1% Nb. Начальная концентрация Zr составляла 5 масс.%, конечная (после опыта) – 3.5%. Глубина ванны расплава – 40 мм, что соответствует ~ 1400 г металла. Температура расплава измерялась W/Re термопарой в керамическом чехле, вве-

денной через дно тигля. Ее горячий спай располагался на расстоянии 10 мм от дна ванны. До подачи воды температура поверхности расплава измерялась пирометром спектрального отношения «Спектропир». После подачи воды на поверхность расплава пирометрические измерения прекращались, т.к. спектральная характеристика данного прибора не позволяет осуществлять их через слой воды и пара.

Для измерения генерации водорода использовалась система газоотбора, схема которой показана на рис. 2. Система представляет собой магистраль 1, введенную в колошниковую зону печи и соединенную через стеклянные сосуды с притертыми кранами 4 с вакуумным насосом 9. Необходимый расход парогазовой смеси устанавливался с помощью регулятора 8, расход, давление и температура измерялись соответственно ротаметром 5, манометром 6 и термопарой 7. Водяной пар до поступления в сосуды 4 конденсировался в конденсаторе 3, и конденсат скапливался в циклоне 2.

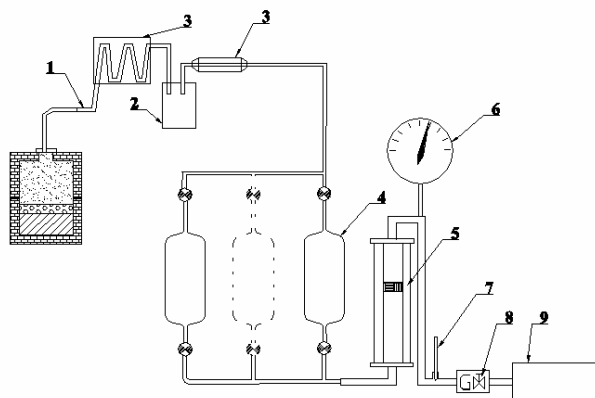


Рис. 2. Схема газоотбора

После стартового нагрева и формирования ванны металлического расплава в среде аргона регулированием мощности генератора была установлена заданная температура расплава. При подаче 1-й порции воды в процессе ее кипения и испарения выполнялись необходимые измерения. По завершении испарения поверхность расплава была очищена от шлака, форсированием мощности генератора температура расплава была повышена и на поверхность расплава была подана 2-я порция воды. После ее испарения опыт был завершен.

Процесс кипения воды регистрировался видеокамерой, при этом фиксировались моменты начала и завершения испарения. В течение испарения порции воды периодически производились кратковременные отборы проб в сосуды 4. Концентрация водорода в этих пробах определялась последующим хроматографическим анализом. Генерация водорода рассчитывалась по его концентрации в пробе и измеренным параметрам газового потока.

### 3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА

Поскольку температура на поверхности расплава металла при кипении воды не измерялась, ее значение определялось численным решением об-

ратной задачи нестационарной теплопроводности в расплаве в следующей постановке:

- одномерное (по глубине расплава) приближение;
- граничное условие 2-го рода (теплоизоляция на дне ванны);
- введение эффективного коэффициента теплопроводности [2] для учета интенсификации теплообмена при развитии свободной конвекции в расплаве вследствие его неустойчивой температурной стратификации;
- определение температуры поверхности расплава из условия минимального рассогласования расчетной и измеряемой температуры в донной части ванны.

Теплофизические свойства расплава принимались по данным [3].

На рис. 3 приведено сопоставление экспериментальных и расчётных результатов. Видно, что температура поверхности расплава меньше измеряемой термопарой не более чем на 60 К. За время отбора проб при кипении 1-й порции воды она составила  $1830 (\pm 20)$  К, а 2-й порции –  $2130 (\pm 60)$  К.

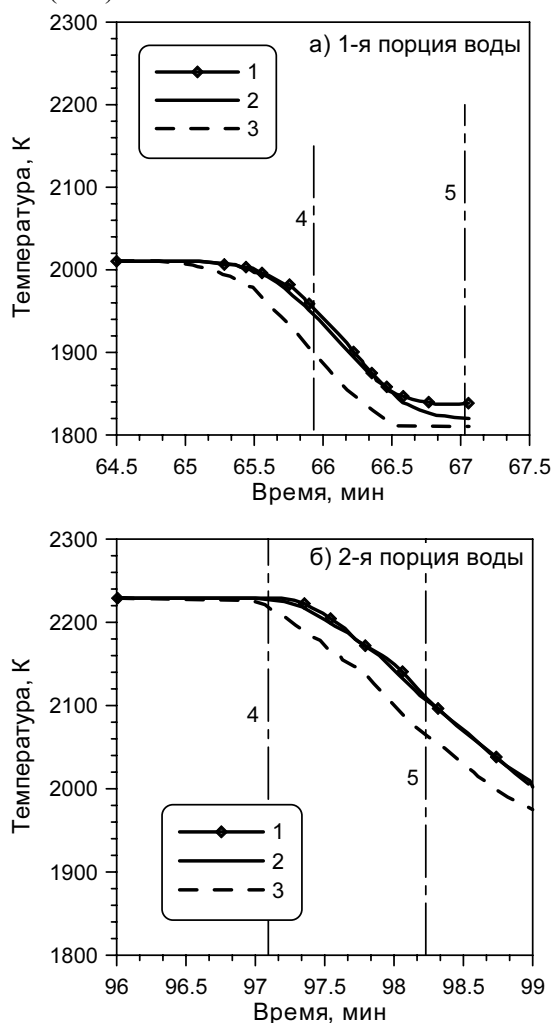


Рис. 3. Изменение температуры расплава при кипении воды: 1, 2 – температура расплава; 1 – эксперимент; 2 – расчёт; 3 – температура поверхности расплава; 4 – подача воды на расплав; 5 – осушение поверхности расплава

#### 4. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ТЕОРЕТИЧЕСКИМИ МОДЕЛЯМИ

На рис. 4 полученные опытные данные по генерации водорода представлены в сравнении с расчетами по зависимости, отвечающей параболическому закону окисления:

$$V_{H_2} = \frac{1}{16} \left[ \frac{C}{t} \exp\left(-\frac{B}{RT}\right) \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $T$  – температура поверхности расплава, а величины предэкспоненциального множителя  $C$  и энергии активации  $B$  приняты равными  $3294 \text{ кг}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$  и  $138000 \text{ Дж/моль}$  соответственно (по данным [4], полученным на основе опытов с окислением в паровой среде твердых образцов Zr); время  $t$  отсчитывается от момента подачи воды на расплав. Из рисунка видно, что применение зависимости, полученной на основе низкотемпературных опытов с окислением Zr, для условий настоящего опыта может привести к завышенной (на порядок и более) оценке генерации водорода. Кроме того, можно отметить, что темп уменьшения во времени генерации водорода по результатам опыта выше, чем при параболическом законе окисления. Этот эффект может быть обусловлен существенной неизотермичностью поверхности расплава и оксидной корки при ее формировании в условиях пленочного кипения воды, поскольку являющаяся основным температурным и диффузионным барьером оксидная корка имеет в этих условиях меньшую температуру, чем расплав металла.

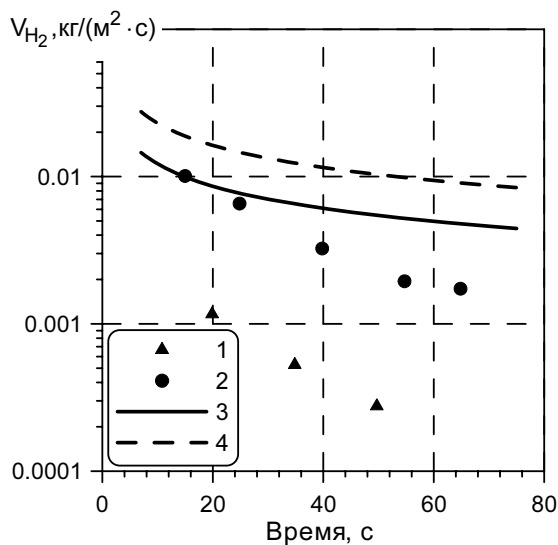


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных данных и расчётных результатов: 1, 2 – экспериментальные данные; 3, 4 – расчёт по (1); температура поверхности расплава: 1, 3 – 1830 К; 2, 4 – 2130

При окислении расплава в неизотермических условиях, характерных для натурной ванны корриума и реализованных в опыте, перепад температур в поверхностном слое (корке) оксидов определяется значением теплового потока, передаваемого теплопроводностью через оксидную корку и отводимого с поверхности ванны:

$$\Delta T(^{\circ}T - T_{\text{пов}}) = \frac{qh}{\lambda}, \quad (2)$$

где  $\lambda \approx 1.1 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$  – теплопроводность оксидной корки,  $T_{\text{пов}}$  – температура поверхности оксидной корки. Данный тепловой поток отводится с помощью плёночного кипения воды и излучения с поверхности расплава:

$$q = q_{\text{пк}} + q_{\text{ти}}, \quad (3)$$

$$\text{где } q_{\text{ти}} = \sigma_0 \varepsilon_{\text{пр}} \cdot (T_{\text{пов}}^4 - T_s^4) \approx \sigma_0 \varepsilon_{\text{пов}} T_{\text{пов}}^4 \quad (4)$$

Приведённая степень черноты системы “оксидная корка/вода”  $\varepsilon_{\text{пр}}$  приблизительно равна степени черноты оксидной корки  $\varepsilon_{\text{пов}} \approx 0.8$ . Температура насыщения воды  $T_s$  много меньше температуры поверхности оксидной корки  $T_{\text{пов}}$ .

Тепловой поток, отводимый за счёт плёночного кипения, равен:

$$q_{\text{пк}} = \alpha (T_{\text{пов}} - T_s) \quad (5)$$

Коэффициент теплообмена при плёночном кипении на обращённой вверх твёрдой поверхности  $\alpha$  вычисляется с помощью методики [5]:

$$\alpha = 0.031 \cdot \lambda_{\text{п}} \cdot j^{2/3} \cdot \lg^{3.5}(A)/\Lambda; \quad (6)$$

$$\varphi = q_{\text{пк}}/q; \quad (7)$$

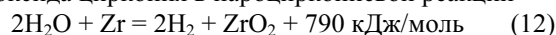
$$A = A_{\text{г*}} \left/ \left[ (K'/Pr_{\text{п}})^2 + (K'/Pr_{\text{п}}) \right] \right.; \quad (8)$$

$$K' = c_{\text{р,п}} \cdot (T_{\text{пов}} - T_s)/r_{\text{г*}}; \quad (9)$$

$$r_{\text{г*}} = r + 0.5 \cdot c_{\text{р,п}} \cdot (T_{\text{пов}} - T_s); \quad (10)$$

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\sigma}{(\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{п}}) \cdot g}}. \quad (11)$$

С учетом соотношения мольных масс водорода и оксида циркония в парациркониевой реакции



дифференциальное уравнение для толщины оксидной корки примет вид:

$$\frac{dh}{dt} = V_{\text{H}_2}(t) \cdot \frac{M_{\text{ZrO}_2}}{2M_{\text{H}_2}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{ZrO}_2}}. \quad (13)$$

Подставляя в (13) выражение для скорости генерации водорода (1) (в которой вместо температуры поверхности расплава  $T$  используется эффективная температура оксидной корки  $T_{\text{к}}$ ) после интегрирования получаем выражение для толщины оксидной корки (без учета окисления других компонентов) в каждый момент времени:

$$h = \frac{1}{16} \left[ C \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{B}{RT_{\text{к}}}\right) \right]^{1/2} \cdot \frac{M_{\text{ZrO}_2}}{M_{\text{H}_2}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{ZrO}_2}}. \quad (14)$$

Приближенная расчетная оценка распределения температуры в оксидной корке была выполнена для кипения 2-й порции воды (при температуре поверхности расплава  $\sim 2130 \text{ К}$ ). Результаты расчётов приведены на рис. 5. Расчёты проводились для двух значений температуры  $T_{\text{к}}$ : средняя температура корки  $\langle T \rangle = T - 0.5 \cdot \Delta T$  и температура поверхности корки  $T_{\text{пов}}$ . Как и ожидалось, разница между температурами на поверхности расплава металла и на поверхности корки со временем нарастает и к моменту отбора последней пробы

(65 с) достигает ~ 700 К для первого варианта расчёта и ~ 550 К для второго.

Из рис. 5 видно, что в начальной фазе процесса, когда толщина оксидной корки мала, расчёт по методике (1)-(14) с использованием в параболическом законе окисления (1) средней температуры корки  $\langle T \rangle$  удовлетворительно описывает экспериментальные данные (кривая 3). На конечной стадии процесса лучшее согласование с экспериментом даёт использование в (1) поверхностной температуры корки  $T_{\text{пов}}$  (кривая 4).

Следует отметить, что в расчётах не учитывалось полученное пост-тест анализом наличие в корке наряду с диоксидом циркония оксидов хрома, железа и никеля. Окислительно-восстановительные реакции между паром и этими элементами идут с существенно меньшей скоростью, чем пароциркониевая реакция.

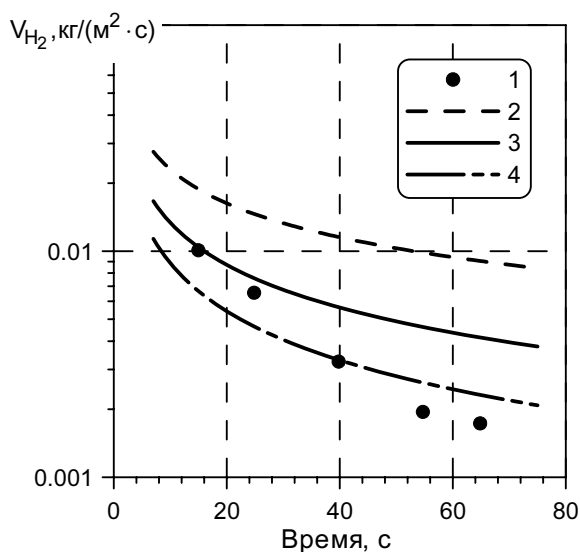


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных данных и расчётных результатов для температуры поверхности расплава 2130 К (2-я порция воды): 1 – экспериментальные данные; 2 – расчёт по (1) с использованием температуры поверхности расплава  $T$ ; 3, 4 – расчёт по методике (1)-(14); 3 –  $T_k = \langle T \rangle$ ; 4 –  $T_k = T_{\text{пов}}$

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного опыта расширили базу экспериментальных данных, а также выявили заметное влияние неизотермичности поверхностного слоя на кинетику генерации водорода при кипении воды на высокотемпературном расплаве металлов и соответственно на связанное с пароциркониевой реакцией тепловыделение.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$$Ar_* = \frac{\rho''(\rho_v - \rho_p) \cdot g \cdot \Lambda^3}{\mu_p^2} - \text{модифицированное число Ар-химеда;}$$

$c_{p,p}$  – удельная теплоёмкость пара, Дж/(кг·К);  
 $g$  – ускорение свободного падения, 9.81 м/с<sup>2</sup>;  
 $h$  – толщина оксидной корки, м;  
 $M$  – молекулярная масса, кг/моль;  
 $Pr$  – число Прандтля;  
 $q$  – плотность теплового потока, Вт/м<sup>2</sup>;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль·К);  
 $r$  – скрытое тепло парообразования, Дж/кг;  
 $T$  – температура, К;  
 $\Delta T$  – перепад температуры на оксидной корке, К;  
 $t$  – время, с;  
 $V_{H_2}$  – скорость генерации водорода, кг/(м<sup>2</sup>·с);  
 $\alpha$  – коэффициент теплообмена, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  
 $\varepsilon$  – степень черноты;  
 $\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м·К);  
 $\mu$  – динамическая вязкость, Па·с;  
 $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  
 $\sigma$  – поверхностное натяжение воды, Па·м;  
 $\sigma_0$  – постоянная Стефана-Больцмана, 5.67·10<sup>-8</sup> Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>).

Индексы:

$H_2$  – водород;  
 $s$  – насыщение;  
 $ZrO_2$  – диоксид циркония;  
 $v$  – вода;  
 $k$  – корка;  
 $p$  – пар;  
 $pk$  – плёночное кипение;  
 $пов$  – поверхность;  
 $пр$  – приведённый;  
 $ти$  – тепловое излучение;  
 $"$  – насыщенный пар;  
 $\langle \dots \rangle$  – среднее.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Киселев А.Е.** Моделирование внутрикорпусной стадии запроектной аварии и создание программного комплекса для анализа безопасности водородных энергетических реакторов: Дис....канд. техн. наук. М, 2004.
2. **Кутателадзе С.С.** Теплопередача и гидродинамическое сопротивление: Справочное пособие. М.: Энергоатомиздат, 1990. 368с.
3. **SCDAP/RELAP/MOD2.** Code Manual. Vol. 4: MATPRO-A Library of Materials Properties for Light-Water-Reactor Accident Analysis / Ed. by J.K. Hohnst. NUREG/CR-5273, EGG-2555, 1990.
4. **V.F. Urbanic, R.T. Heidrick.** High-Temperature Oxidation of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 in Steam // Journal of Nuclear Materials. 1978. V.75, P.251-261.
5. **Теоретическое и экспериментальное исследование плёночного кипения на горизонтальной поверхности / В.С. Грановский, А.А. Сулацкий, В.Б. Хабенский и др. // ТВТ. 1995. Т.33. №5. С. 765-772.**