

**Л.П. Гальчинецкий<sup>1</sup>, Б.В. Гринёв<sup>1</sup>, А.Я. Дульфан<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, Харьков

<sup>2</sup> Национальный технический университет «ХПИ», Харьков

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ И КИСЛОРОДОМ**



*Проанализирована термодинамика процессов взаимодействия реакторных материалов (цирконий, железо, графит) с водяным паром. Показано (с учётом кинетических факторов), что участие кислорода в этих процессах приводит к экзотермическому характеру и резкому возрастанию интенсивности реакций, продуктом которых являются взрывоопасные газы, в первую очередь водород. Для уменьшения скорости протекания реакций с выделением водорода, уменьшения нагрева реактора и предотвращения опасности взрывов смеси водорода с кислородом предлагается обдувать газообразным азотом поверхность взаимодействия элементов реактора с водяным паром и кислородом воздуха.*

*Ключевые слова:* цирконий, железо, графит, реакции с водяным паром, водород, кислород, азот.

11 марта 2011 г. мир был потрясён аварией на АЭС Фукусима-1. Выход из строя различных инженерных систем защиты энергоблоков, ставший результатом землетрясения и цунами, повлёк за собой резкое повышение температуры внутри энергоблоков. Для охлаждения энергоблоков станции компанией ТЕПСО была использована пресная, а затем морская вода. Однако эта операция вызвала взаимодействие паров воды с материалами конструктивных узлов разогретых энергоблоков (в основном с цирконием, сталью, различными сплавами и другими материалами), что в свою очередь повлекло выделение больших количеств водорода — одного из продуктов этого взаимодействия. Реакция водорода с кислородом воздуха привела к многочисленным взрывам образовавшейся смеси, разрушившим как атомные реакторы, так и защитные оболочки (гермооболочки) энергоблоков. Этот процесс сопровождался дальнейшим по-

вышением температуры реакторов, что ещё более ухудшило аварийную ситуацию на АЭС. Материал активной зоны расплавился, причём более поздними исследованиями было установлено [1], что температура внутри реакторов достигала 2800 °С, а само расплавление произошло, по всей вероятности, уже в первые минуты аварии.

Все эти процессы сопровождалась катастрофическим ухудшением радиационной обстановки как на самой станции, так и вокруг неё. Лишь через месяц после начала аварии, 7 апреля 2011 г., компания ТЕПСО организовала подачу нейтрального азота в пространство вокруг активной зоны энергоблоков, чтобы вытеснить кислород из пространства, окружающего активную зону, и предотвратить новые взрывы. Взрывы постепенно прекратились, появилась возможность начать ремонтные работы. Однако и по прошествии года после аварии периодически продолжались спонтанные выбросы радиации [2], связанные с наличием локальных очагов не прекращающихся физико-химических и ядерно-физических процес-

сов, которые представляют большую опасность для окружающей среды, здоровья и жизни людей и их хозяйственной деятельности.

Сегодня не вызывает сомнений необходимость быстрого и корректного восстановления теплоотвода в случае аварии на АЭС. Цель настоящей работы — проанализировать термодинамику некоторых процессов взаимодействия реакторных материалов с парами воды и показать, какую роль в этих процессах может сыграть наличие кислорода, который является основной активной компонентой воздушной среды, окружающей реактор. В первую очередь будут рассмотрены реакции, одним из продуктов которых является водород.

Результаты такого анализа могут оказаться важными для решения некоторых проблем ядерной безопасности на АЭС, борьбы с последствиями аварий в области ядерной энергетики. Актуальность данных шагов по решению этих проблем возрастает ещё и потому, что аварии, аналогичные фукусимской, могут произойти ещё, как минимум, на двадцати трех АЭС, главным образом в Юго-Восточной Азии и на Дальнем Востоке (Китай, Тайвань, Южная Корея, Япония; см., например, выводы экспертов из университета Уэльвы, Испания [2]).

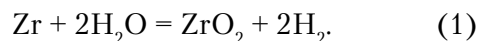
### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для различных материалов, используемых в атомных реакторах, существует целый ряд химических реакций с водой и водяным паром, которые приводят к выделению водорода. Рассмотрим некоторые из этих реакций для циркония (который используют, в частности, для изготовления оболочек твэлов), железа (сплавы на основе железа — основной конструкционный материал для разнообразных элементов и узлов энергоблоков), углерода (графитовые блоки являются одними из главных элементов уран-графитовых реакторов типа РБМК).

#### Пароциркониевая реакция

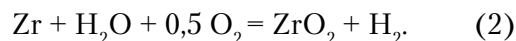
Эта реакция подробно описана в литературе (см., напр., [3]).

Уравнение баланса данной реакции (без учёта выделяющейся теплоты  $Q = 6530$  кДж/кг) выглядит следующим образом:

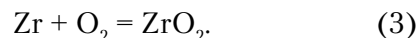


Реакция (1) активно протекает при  $T > 900$  °С, а при  $T \geq 1200$  °С становится самоподдерживающейся и развивается очень быстро.

Рассмотрим взаимодействие Zr с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . Если продукты взаимодействия в этой реакции такие же, как и в (1), то уравнение баланса реакции имеет вид:



При наличии кислорода (напр., в условиях контакта Zr с реальной воздушной средой) следует учесть также реакцию



Для оценки вклада каждой из реакций (1)–(3) в рассмотренные процессы взаимодействия Zr с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  были построены температурные зависимости логарифма константы равновесия —  $\lg K^\circ$  — в интервале температур реального существования фаз реагентов и продуктов их взаимодействия. Для вычисления  $\lg K^\circ$  были использованы первое приближение Улиха [4, 5]

$$\lg K^\circ = - \{ \Delta H_{298}^\circ / (4,576 \cdot T) \} + \Delta S_{298}^\circ / 4,576, \quad (3a)$$

а также второе приближение Улиха [4, 5]

$$\lg K^\circ = - \{ \Delta H_{298}^\circ / (4,576 \cdot T) \} + \Delta S_{298}^\circ / 4,576 + [2,3 \lg(T/298) - (T-298)/T] \cdot \Delta C_p / 4,576. \quad (3б)$$

Здесь  $\Delta H_{298}^\circ$  (ккал/моль),  $\Delta S_{298}^\circ$  (кал/моль · К),  $(\Delta C_p)_{298}$  (кал/моль · К) — изменение стандартных энтальпии и энтропии, а также теплоёмкости соответственно для определённой химической реакции. Термодинамические данные для расчётов  $\lg K^\circ$  взяты из [5, 6]. Результаты расчёта представлены в таблице, а также на рис. 1. Эти результаты приведены для первого приближения Улиха, так как для любой из рассмотренных реакций разница между результатами расчётов по первому и второму

приближению нигде не превышает нескольких процентов и для качественной интерпретации полученных результатов несущественна. Номер реакции в таблице соответствует номеру реакции в тексте статьи.

Из анализа данных, представленных в таблице и на рис. 1, следует, что реакция (1) в полном соответствии с литературными данными (см., напр., [3]) является экзотермической. Реакция (2), как вытекает из расчётов температурной зависимости  $\lg K^\circ$ , также является экзотермической, и при этом во всём проанализированном диапазоне температур вероятность её протекания в прямом направлении на много порядков превышает вероятность протекания реакции (1). Что касается реакции (3), то вероятность её протекания существенно выше как вероятности протекания реакции (1), так и вероятности протекания реакции (2).

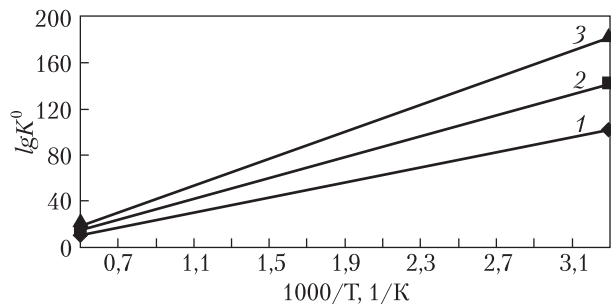


Рис. 1. Температурная зависимость  $\lg K^\circ$ . Номера линий (1–3) соответствуют номерам реакций в тексте и в таблице

Уже упоминалось, что в реальных неравновесных условиях, когда главную роль по мере повышения температуры начинают играть разнообразные кинетические факторы, «классическая» реакция (1) начинает бурно протекать при температурах выше 900 °С. Можно полагать, что кинетика протекания ре-

#### Реакции взаимодействия циркония, железа и графита с $H_2O$ и $O_2$

№ реакции	Температурная зависимость $\lg K^\circ$	300 K, $\lg K^\circ$	1000 K, $\lg K^\circ$	1500 K, $\lg K^\circ$	2000 K, $\lg K^\circ$
1	$-5,486 + 32222/T$	102	26,74	16	10,63
2	$-7,8 + 44852,3/T$	141,7	37,1	22,1	14,6
3	$-10,1 + 57482,5/T$	181,5	47,38	28,22	18,64
4	$-1,29 + 1202,8/T$	2,72	-0,09	-0,49	-0,69
5	$-7,68 + 7826/T$	18,4	0,15	-2,46	-3,77
6	$-7,39 + 5050,7/T$	9,45	-2,34	-4,02	-4,86
7	$-74,9 + 96918,7/T$	248,2	22,02	-10,3	
8	$23,12 - 5517,5/T$	4,73	17,6	19,44	
9	$-8,48 + 28868/T$	87,7	20,39	10,77	5,95
10	$-13,41 + 33087/T$	97,88	19,68	8,65	3,13
11	$-12,02 + 30311,2/T$	89,02	18,3	8,2	3,14
12	$-7,2 + 27666,1/T$	85,02	20,5	11,24	6,63
13	$-18,035 + 58347,9/T$	176,46	40,3	20,86	11,14
14	$-28,66 + 85882,9/T$	257,62	57,22	28,6	14,3
15	$6,98 - 6856,64/T$	-15,87	0,12	2,41	3,55
16	$4,78 - 4707,16/T$	-10,9	0,07	1,642	2,43
17	$-4,51 + 14779,7/T$	44,76	10,27	5,34	2,88
18	$9,18 - 9006,1/T$	-20,84	0,18	3,176	4,68
19	$-2,2 + 2150/T$	4,97	-0,05	-0,77	-1,12
20	$0,15 + 20553,3/T$	68,66	20,7	13,85	10,43
21	$4,66 + 5773,6/T$	23,90	10,49	8,51	7,55
22	$16,31 + 4690,6/T$	31,94	21	19,44	18,66
23	$2,47 + 7923/T$	28,88	10,39	7,75	6,43
24	$-11,22 + 31708,9/T$	94,48	20,49	9,92	4,63

акций (1) и (2) определяется одними и теми же факторами.

Относительно кинетики реакции (3) известно, что в реальных условиях Zr в процессе окисления покрывается тонкой плёнкой  $ZrO_2$ , которая тормозит дальнейший процесс окисления. Лишь в том случае, когда исходный Zr представляет собой высокодисперсный порошок, реакция (3) протекает бурно, с самовоспламенением (пирофорная реакция) [7]. Вообще же кинетика окисления Zr зависит от различия структур Zr и  $ZrO_2$ , размеров и плотности частиц плёнки, шероховатости, наличия примесей и от других факторов [8]. Поэтому реальный процесс взаимодействия Zr с  $H_2O$  и  $O_2$ , описываемый реакциями (1)–(3), определяется на самом деле совокупностью одновременно действующих термодинамических и кинетических факторов.

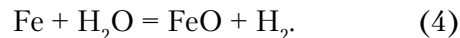
Данный анализ термодинамики протекания реакций носит сугубо оценочный характер. Но даже этого достаточно, чтобы увидеть, что реакция взаимодействия циркония с  $H_2O$  резко интенсифицируется, если в ней принимает участие кислород, например кислород воздуха. В этом случае протекает, в первую очередь, реакция (2). Однако следует учитывать и возможность протекания реакции (3).

### Реакции железа с $H_2O$ и $O_2$

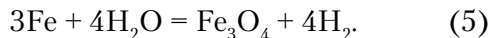
Эти реакции отличаются существенно большим разнообразием, чем реакции взаимодействия Zr с  $H_2O$  и  $O_2$ .

Продуктами реакций Fe с  $H_2O$  и  $O_2$  являются различные окислы, тип которых зависит от условий протекания реакций. Кроме того, следует учесть образование гидроокисей  $Fe(OH)_2$  и  $Fe(OH)_3$  — обычной ржавчины. Однако гидроокиси отличаются невысокой термоустойчивостью:  $Fe(OH)_2$  разлагается при нагревании до 150–200 °C [9];  $Fe(OH)_3$  полностью обезвоживается при нагревании до 500–700 °C [10]. Необходимо также учитывать реакции прямого окисления Fe, результатом которых, в зависимости от условий, являются  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  и FeO.

Рассмотрим более подробно термодинамику протекания некоторых из перечисленных выше реакций. Одним из промышленных методов получения водорода [9] является реакция, интенсивно идущая при  $T > 570$  °C:

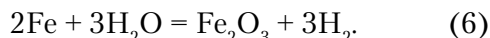


При  $T < 570$  °C идёт реакция с образованием магнетита  $Fe_3O_4$  [9]:

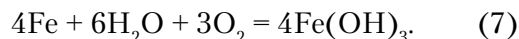


Реакция (5) является одной из основных причин коррозии реакторных сплавов на основе железа [11].

При пропускании паров  $H_2O$  над раскалённым железом идёт реакция с образованием гематита  $Fe_2O_3$  [9]:

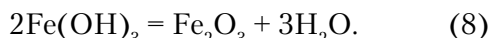


Если Fe взаимодействует не только с  $H_2O$ , но и с  $O_2$ , то известны реакции, в которых продуктами являются гидроокиси, так называемые реакции ржавления железа [9, 10]. Одна из них — это реакция

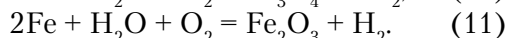
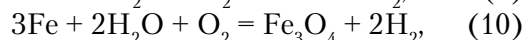
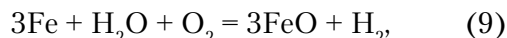


При этом в воде без кислорода, а также в сухом воздухе реакция (7) практически не идёт.

Гидроокись  $Fe(OH)_3$  в воде почти не растворима, при нагревании она постепенно разлагается и при 500–700 °C полностью обезвоживается по реакции [10]



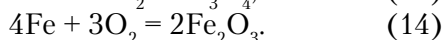
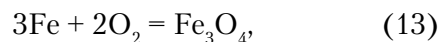
Если в процессах взаимодействия Fe с  $H_2O$  принимает участие также кислород (например, кислород воздуха), то возможны реакции:



Продукты реакции (9) и (4), (10) и (5), а также (11) и (6) совпадают соответственно.

В условиях контакта Fe с реальной воздушной средой следует также учесть реакции прямого окисления [9]:





Реакция (12) протекает при  $T > 570$  °С, реакция (13) — при  $T > 200$  °С, а реакция (14) — при  $T < 200$  °С.

Так же, как и в случае анализа пароциркуниевой реакции, для оценки вклада каждой из реакций (4)—(14) в рассмотренные процессы взаимодействия Fe с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  были построены температурные зависимости логарифма константы равновесия  $\lg K^\circ$  в интервале температур реального существования фаз реагентов, а также продуктов их взаимодействия. Для вычисления  $\lg K^\circ$  были использованы первое и второе приближение Улиха [4, 5]. Термодинамические данные для расчётов  $\lg K^\circ$  взяты из [5, 6, 12]. Результаты расчёта  $\lg K^\circ$  представлены в таблице и на рис. 2. По причине, указанной ранее, результаты приведены для первого приближения Улиха.

При анализе характера протекания реакций (4)—(14) (см. табл.) обращает на себя внимание следующее: во всех случаях участие кислорода в реакциях приводит к тому, что в рассмотренном интервале температур протекание реакций в прямом направлении становится термодинамически выгодным. Это демонстрирует, в частности, пример сравнения реакций (4) и (9). Кроме того, во всех рассмотренных реакциях в случае участия кислорода сохраняется или даже усиливается экзотермический характер их протекания.

В связи с тем, что протекание реакций в реальных неравновесных условиях определяется не только термодинамикой, но и кинетикой процесса, в общем балансе реакций (9)—(14) основную роль играют реакции (9)—(11), так как продукты этих реакций имеют рыхлую структуру, облегчающую прохождение реакций, а окислы, образующиеся по реакциям (12)—(14), на начальном этапе окисления представляют собой довольно плотные плёнки, замедляющие дальнейший процесс окисления. Если учесть кинетику реакций и факторы, влияющие на кинетику, можно утверждать, что участие кис-

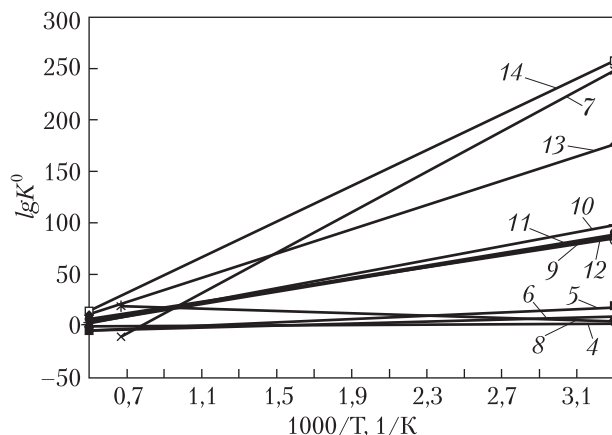


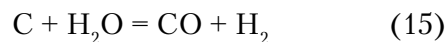
Рис. 2. Температурная зависимость  $\lg K^\circ$ . Номера линий (4—14) соответствуют номерам реакций в тексте и в таблице

лорода, в частности кислорода воздуха, в проанализированных реакциях приводит к резкой интенсификации процессов, приводящих к выделению водорода во всём рассмотренном интервале температур.

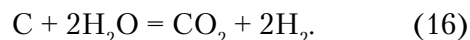
### Реакции углерода (графита) с $\text{H}_2\text{O}$ и $\text{O}_2$

Многообразие этих реакций широко освещено в литературе (см., напр., [3, 7, 13—17]).

Приведём некоторые из реакций:



(согласно [3] реакция (15) активно идёт при температурах более 700 °С);

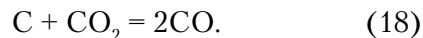


Реакции (15) и (16) используются, в частности, для промышленного получения водорода [15].

Если взаимодействие проходит в воздушной среде, следует учитывать также реакцию



Реакция (17) представляет собой взрывоопасную реакцию горения [3], которая начинается при  $T \geq 700$  °С. Поэтому имеет смысл учесть ещё один источник взрывоопасной окиси углерода — реакцию



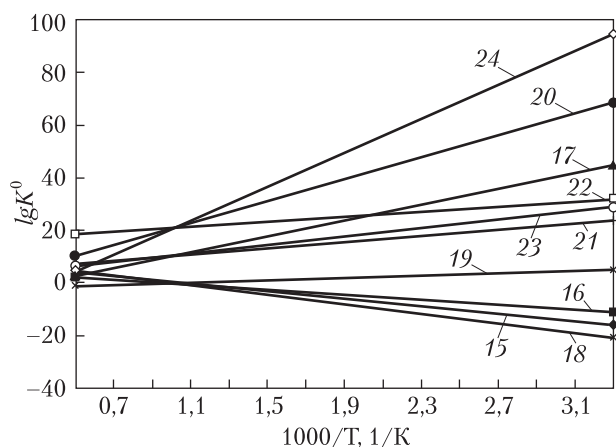
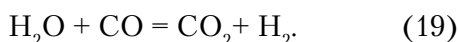
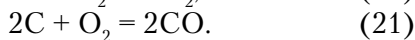
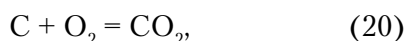


Рис. 3. Температурная зависимость  $\lg K^0$ . Номера линий (15–24) соответствуют номерам реакций в тексте и в таблице

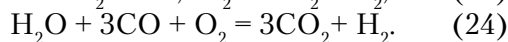
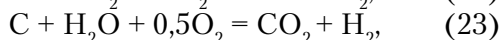
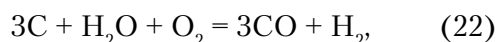
Рассмотрим также реакцию



При наличии кислорода, т. е. в условиях контакта с реальной воздушной средой следует учесть прямые реакции окисления углерода:



В случае, если в реакциях углерода с водой принимает участие кислород (напр., содержащийся в воздухе), могут проходить следующие реакции:



Продукты реакций (22) и (15), (23) и (16), а также (24) и (19) совпадают соответственно.

Как и в случае анализа взаимодействия циркония и железа с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ , для оценки вклада каждой из реакций (15)–(24) в рассмотренные процессы взаимодействия углерода с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  были построены температурные зависимости логарифма константы равновесия  $\lg K^0$  в интервале температур реального существования фаз реагентов, а также продуктов их взаимодействия. Результаты расчёта  $\lg K^0$  по первому приближению Улиха представлены в таблице и на рис. 3.

Сравнительный анализ реакций (15)–(24) показывает (см. табл.), что участие кислорода в процессах взаимодействия углерода с водяным паром термодинамически выгодно во всём рассмотренном диапазоне температур, при этом вероятность их протекания возрастает на много порядков, и все реакции приобретают экзотермический характер.

Как и в предыдущих случаях, в реальных условиях совокупность термодинамических и кинетических факторов должна приводить к резкому увеличению вклада реакций с участием кислорода в повышение содержания водорода в реакционном объёме, а также в повышение концентрации взрывоопасной  $\text{CO}$ . Повышение температуры, которое является следствием экзотермичности всех реакций с участием кислорода, также увеличивает вероятность взрывов.

Подчеркнем, что реакции (15)–(24) следует принимать во внимание в первую очередь при анализе процессов, происходящих при авариях энергоблоков с уран-графитовыми реакторами типа РБМК (Чернобыльская АЭС). При авариях на энергоблоках с водо-водяными реакторами типа ВВЭР (АЭС Фукусима-1) или при потенциальной аварийной ситуации с реакторами типа ВВЭР (Запорожская АЭС, Южно-Украинская АЭС) процессы, описываемые этими реакциями, играют второстепенную роль.

#### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Как уже отмечалось, инженеры компании ТЕРПСО боролись с разогревом повреждённых реакторов АЭС Фукусима-1, охлаждая энергоблоки большим количеством воды, вначале пресной, а затем морской.

Однако из результатов термодинамических расчётов, полученных выше, следует, что взаимодействие различных конструктивных узлов с водяным паром приводит к разнообразным реакциям, одним из продуктов которых является водород (реакции 1, 4–6, 15, 16, 19). Если же это взаимодействие имеет место на воздухе (как это происходило при аварийно-спасательных работах на АЭС Фукусима-1),

то участие кислорода в таких реакциях приводит к тому, что логарифм константы равновесия таких реакций возрастает на десятки или даже на сотни порядков (реакции 2, 9–11, 22, 23). Причём все реакции с участием кислорода воздуха имеют ярко выраженный экзотермический характер и приводят к дополнительному тепловыделению, ещё больше повышая температуру. Следует также иметь в виду, что охлаждение металлических элементов на основе железа водой на воздухе приводит к экзотермическим реакциям ржавления, а при использовании морской воды интенсивность таких реакций в результате протекающей электрохимической коррозии возрастает ещё в несколько раз [18]. Кроме того, в реальных условиях прохождения всех перечисленных выше процессов по мере повышения температуры начинают играть всё возрастающую роль различные кинетические факторы (напр., разрыхление структуры образующихся окислов приводит к резкому увеличению скорости протекающих реакций и дальнейшему возрастанию температуры). Происходящее при этом резкое увеличение концентрации взрывоопасных водорода и окиси углерода, образующейся по реакции (17), в смеси с кислородом воздуха неизбежно вызывает взрывы.

Кроме процессов взаимодействия реакторных материалов с водяным паром и кислородом могут быть и другие источники образования взрывоопасных газов, в первую очередь водорода (напр., термическая, электролитическая, радиолитическая диссоциация воды [3]). Однако расчёты показывают [3], что вклад всех видов диссоциации и других источников мал по сравнению с вкладом процессов взаимодействия материалов с водяным паром и кислородом.

Известно, что проблему скопления водорода в какой-то степени решают различные средства (напр., пассивные каталитические рекомбинаторы водорода (см. [19])). Однако в экстремальных ситуациях, связанных с очень быстрым повышением температуры и разрушением реактора, эти средства, как показал опыт

аварии на АЭС Фукусима-1, оказываются явно недостаточными.

Главный вывод, который вытекает из полученных нами результатов, заключается в следующем: если нет возможности обойтись без использования воды для охлаждения повреждённого реактора, то ни в коем случае нельзя это делать в обычной воздушной среде, которая более чем на 20 % состоит из кислорода. Необходимо обычный воздух заменить нейтральным газообразным азотом. Как уже упоминалось, спустя месяц после аварии инженеры АЭС Фукусима-1 начали заполнять газообразным азотом гигантское пространство внутри гермооболочки, чтобы убрать кислород из воздуха во всём объёме и предотвратить образование взрывоопасной смеси водорода и кислорода. Однако эта процедура требует большого количества азота, недостаточно оперативна и на начальном этапе её применения не исключены взрывы.

Из полученных нами результатов вытекает следующая конкретная рекомендация: в случае аварии необходимо в первую очередь удалить кислород из реакционного объёма вблизи поверхности взаимодействия различных материалов с водяным паром и воздухом. Это можно сделать, немедленно обеспечив интенсивный обдув нейтральным азотом непосредственно поверхности взаимодействия, параллельно с этим постепенно заполняя азотом и остальное пространство, окружающее реактор. Данная процедура позволит резко замедлить химические реакции, приводящие к выделению взрывоопасных газов, в первую очередь водорода, существенно замедлит разогрев реактора и позволит выиграть время для проведения комплекса аварийно-спасательных работ по восстановлению теплоотвода и в результате свести к минимуму последствия аварии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Авария* на АЭС Фукусима — [ru.wikipedia.org/wiki/Авария\\_на\\_АЭС\\_Фукусима-1](http://ru.wikipedia.org/wiki/Авария_на_АЭС_Фукусима-1).
2. *События* на АЭС Фукусима-1. [fukusima-1.ru/](http://fukusima-1.ru/).

3. С.А. Кабакчи, Г.П. Булгакова. Радиационная химия в ядерном топливном цикле. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997, гл. 9, <http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kabakchi/welcome.html>.
4. *Физическая химия*. Теоретическое и практическое руководство. Под ред. Б.П. Никольского. — М.: Химия, 1987. — Изд. 2-е. — 374 с.
5. *Каранетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. — М.: Химия, 1975. — Изд. 3-е. — 584 с.
6. *Базы данных*. Термические константы веществ. МГУ им. М. В. Ломоносова. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>.
7. *Краткая химическая энциклопедия*. Под ред. И.Л. Кнунянц и др. — М.: Сов. энцикл., 1967. — Т. 5. — 1184 стб.
8. *Б.А. Калин и др.* Влияние структурно-фазового состояния оксидных плёнок на коррозионную стойкость сплавов циркония. / Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 8–13 сентября 2008 г., Алушта, Крым. — С. 131–132.
9. *Краткая химическая энциклопедия*. Под ред. И.Л. Кнунянц и др. — М.: Сов. энцикл., 1963. — Т. 3. — 1112 стб.
10. *Корякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях. — М.: Химия, 1974. — Изд. 4-е. — 408 с.
11. *Шиляев Б.А., Воеводин В.Н.* Источники поступления гелия и водорода в материалы внутрикорпусных конструкций реакторов с водой под давлением / Труды XVII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 4–9 сентября 2006 г., Алушта, Крым. — С. 185–186.
12. *База знаний и набор вычислительных алгоритмов WolframAlpha*. <http://www.wolframalpha.com/>.
13. *Гальчинецкий Л.П. и др.* Взаимодействие в системе ZnSe–ZnTe–Se–H<sub>2</sub>–С. — М.: Неорган. материалы, 2005. — Т. 41, № 9. — С. 1065–1069.
14. *Gal'chinetskii L.P. et al.* Effect of Hydrogen on the Stability of Isovalently Doped ZnSe crystals. *Inorganic Materials*, Vol. 44, # 10, 2008, P. 1052-1056.
15. *Краткая химическая энциклопедия*. Ред. И. Л. Кнунянц и др. — М.: Сов. энцикл., 1961. — Т. 1. — 1262 стб.
16. *Галкин С.Н. и др.* Изучение взаимодействия компонентов в системе ZnSe–ZnTe–Se–H<sub>2</sub>. — М.: Ж. неорган. химии. — 1993. — Т. 38, № 4. — С. 711–713.
17. *Зборицки А.М.* Теория металлургических процессов Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. — 101 с. <http://steeltimes.ru/books/theory/theorymetalproc/theorymetalproc.php>.
18. *Краткая химическая энциклопедия*. Ред. И.Л. Кнунянц и др. — М.: Сов. энцикл., 1963. — Т. 2. — 1088 стб.
19. *Пассивный каталитический рекомбинатор водорода*. Патент РФ № 2360734.

*Л.П. Гальчинецкий, Б.В. Гриньов, Г.Я. Дульфан*

#### ВЗАЄМОДІЯ РЕАКТОРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВОДЯНОЮ ПАРОЮ І КИСНЕМ

Проаналізовано термодинаміку процесів взаємодії реакторних матеріалів (цирконій, залізо, графіт) з водяною парою. Показано (з урахуванням кінетичних факторів), що участь кисню в цих процесах призводить до екзотермічного характеру і різкого зростання інтенсивності реакцій, продуктом яких є вибухонебезпечні гази, в першу чергу водень. Для зменшення швидкості протікання реакцій з виділенням водню, зменшення нагрівання реактора і запобігання небезпеки вибухів суміші водню з киснем пропонується обдувати газоподібним азотом поверхню взаємодії елементів реактора з водяною парою і киснем повітря.

*Ключові слова:* цирконій, залізо, графіт, реакції з водяною парою, водень, кисень, азот.

*L.P. Gal'chinetskii, B.V. Grinyov, A.Y. Dulfan*

#### INTERACTION OF REACTOR MATERIALS WITH WATER VAPOR AND OXYGEN

Thermodynamics of the interaction of reactor materials (zirconium, iron, graphite) with water vapor has been analyzed. Taking into account kinetic factors it was shown that participation of oxygen in these processes leads to exothermic nature and sharp increase in the intensity of reactions, the products of which are explosive gases, firstly hydrogen. To reduce the rate of reactions with hydrogen release, reactor heating, and prevent the danger of explosive mixtures of hydrogen and oxygen, it is offered to blow the surface of reactor interaction elements containing water vapor and oxygen by nitrogen gas.

*Key words:* zirconium, iron, graphite, the reaction with water vapor, hydrogen, oxygen, nitrogen.

Стаття надійшла до редакції 21.11.12