

ВКЛАД РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ВОДОРОДНУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ ВОДООХЛАЖДАЕМЫХ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Т.Н. Агаев

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,

E-mail: agayevteymur@rambler.ru

Проведено обобщение экспериментальных результатов по исследованию накопления молекулярного водорода при радиационных и радиационно-термических гетерогенных процессах в контакте металлического циркония и нержавеющей стали с водой. При этом показано, что полученные результаты служат основой для пересмотра сценария нормальных и аварийных режимов работы водоохлаждаемых ядерных реакторов.

В настоящее время в атомной энергетике преобладают водоохлаждаемые ядерные реакторы. Для безопасности работы реакторов немаловажное значение приобретает выявление закономерностей накопления взрывоопасных продуктов, образующихся при воздействии излучения и температуры на теплоносители и содержащиеся в них примеси, в контакте с материалами ядерных реакторов в нормальных и аварийных режимах работы. Анализ литературы [1-4] показывает, что ранее были исследованы термические процессы взаимодействия паров воды с некоторыми материалами реакторов. Основными источниками образования молекулярного водорода в нормальном и аварийном режимах являются процессы радиолитической жидкой и парообразной воды в парометаллической реакции [3-5]. Изучение закономерностей радиационно-гетерогенных процессов в контакте различных веществ с оксидами и Me-оксидными соединениями при действии ионизирующего излучения представляет большой интерес при решении физико-химических аспектов проблем радиационного материаловедения и безопасности работы ядерных реакторов. Информация о вкладе радиационно-гетерогенных процессов в контакте воды с реакторными материалами в генерацию молекулярного водорода отсутствует.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В наших экспериментальных работах создавалась модель реакторных условий контакта конструкционных материалов с теплоносителем. Исследования проводились в статических условиях в специальных кварцевых ампулах объемом 1,0...1,1 см³. В качестве объекта исследования брали нержавеющую сталь марки X16H6MГЮ и реакторный цирконий чистотой 99,9% в виде тонкой ленты. Для исключения органических загрязнений поверхности в процессе образования молекулярного водорода образцы предварительно очищали органическими растворителями – этиловым спиртом, ацетоном, а затем промывали дистиллированной водой. Потом образцы сушили при температуре 300...320 К в среде инертного газа – Ar. Высушенные образцы подвергали термовакuumной обработке сначала при

T=373 К, затем при T=673 К, P≈10⁻³ мм рт.ст. Наполнение ампул водой и запаивание производились на вакуумно-адсорбционной установке. Исследование радиационных и радиационно-термических процессов проводилось на изотопном источнике γ -квантов ⁶⁰Co с поддержкой температуры с точностью до ±1 °C. Дозиметрия источника осуществлялась химическими дозиметрами – ферросульфатным, циклогексановым и метановым [6]. Газовые продукты процессов переводили в специальные градуированные объемы и анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе «Газохром 3101». При радиолитическом процессе при T=300 К в составе газовых продуктов кроме H₂ наблюдали также O₂, а при терморadiационном процессе – только H₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе полученных результатов радиационно-гетерогенные процессы, протекающие при воздействии ионизирующего излучения и температуры, можно разделить на следующие группы:

1. Радиационно-гетерогенные процессы, при которых скорость радиационных процессов преобладает над скоростью термических процессов. В этом случае вкладом термических процессов с участием активных промежуточных продуктов можно пренебречь.

2. Радиационно-термические гетерогенные процессы, при которых в первичных процессах разложения преобладают радиационные, а в процесс образования конечных продуктов большой вклад вносят термически стимулированные вторичные процессы.

3. Термические гетерогенные процессы, где скорость термических процессов разложения воды в контакте с конструкционными материалами преобладает над скоростью радиационно-гетерогенных процессов.

1. РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Радиационно-химический выход молекулярного водорода при радиолитическом процессе чистой воды в условиях

экспериментов составляет 0,44 молекул/100 эВ. При наличии образцов из пластинок металлического циркония ($m = 0,06 \text{ г}$, $S = 1,95 \text{ см}^2$) выход молекулярного водорода возрастает $G(\text{H}_2) = 0,55 \text{ молекул/100 эВ}$, а в системе нержавеющая сталь + H_2O - $G(\text{H}_2) = 3,4 \text{ молекул/100 эВ}$.

Наблюдаемые выходы молекулярного водорода превышают выход H_2 при γ -радиолизе чистой воды, что свидетельствует о вкладе радиационно-гетерогенных процессов в процесс радиолитического разложения воды. Наблюдаемый прирост выхода можно объяснить, с одной стороны, вкладом δ -электронов, эмитированных из металла под действием γ -квантов, а с другой стороны, - акцептированием ОН-групп поверхностью металлической фазы.

2. РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Скорость радиационно-термических процессов получения молекулярного водорода можно представить в виде

$$W_{PT}(\text{H}_2) = W_P^T(\text{H}_2) + W_T(\text{H}_2),$$

где $W_{PT}(\text{H}_2)$ - скорость радиационно-термических процессов; $W_P^T(\text{H}_2)$ - скорость радиационной составляющей радиационно-термических процессов при температуре эксперимента; $W_T(\text{H}_2)$ - скорость термических процессов. Скорости этих процессов определены на основе кинетических кривых накопления H_2 , полученных экспериментально в идентичных условиях.

Система нержавеющая сталь + H_2O

На рис. 1 показана зависимость скорости радиационно-термических процессов накопления молекулярного водорода от температуры в координатах $\lg W = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

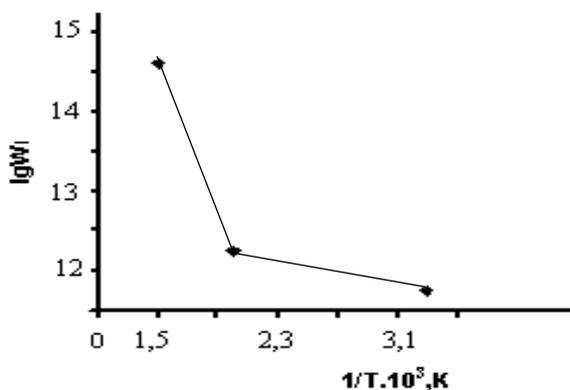
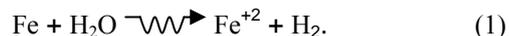


Рис. 1. Зависимость скорости накопления молекулярного водорода при радиационно-термическом процессе в системе нержавеющая сталь + H_2O от температуры

В температурных зависимостях скоростей радиационно-термических процессов наблюдаются две области: I - 300...473 К и II - 473...673 К. Значения энергий активации радиационно-термических процессов в пределах точности

определения одинаковы и равны 3,86 и 72,1 кДж/моль соответственно в I и II областях. Как видно из рисунка, вклад радиации в радиационно-термические процессы накопления H_2 проявляется в интервале $T = 300 \dots 673 \text{ К}$, и при дальнейшем увеличении температуры этот вклад находится в пределах точности определения.

Схематически суммарный процесс накопления молекулярного водорода при радиационно-термических процессах в контакте нержавеющей стали с водой можно представить следующим образом:



Максимальное количество молекулярного водорода, образовавшегося в исследуемом интервале температур 300...673 К, равно $N_{\text{H}_2}^\infty \approx (1,5 \dots 2,0) \cdot 10^{20}$ молекул/г, что соответствует степени превращения воды 70...75%.

Система Zr + H_2O

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода. Весовым методом определено образование оксидной фазы на поверхности Zr в результате радиационно-термических процессов в контакте с водой. На основе полученных результатов можно сделать заключение, что оксидная пленка и молекулярный водород образуются стехиометрически по уравнению:



Установлено, что вклад термических процессов в накоплении молекулярного водорода в контакте очищенной поверхности металлического циркония с водой становится ощутимым при $T = 473 \text{ К}$, а при $T \geq 1073 \text{ К}$ радиационная составляющая радиационно-термического процесса по сравнению с термическим становится незаметной $W_T(\text{H}_2) \ll W_P^T(\text{H}_2)$. В случае нержавеющей стали эффект радиации становится незаметным при $T \geq 873 \text{ К}$. В кинетических кривых накопления молекулярного водорода при радиационно-термических процессах (рис. 2) условно можно выделить две области [5].

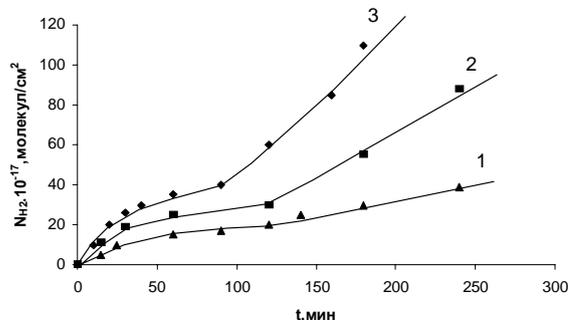


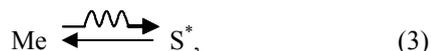
Рис. 2. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при гетерогенных процессах в контакте Zr с водой [5]:
1 - термический процесс при $T = 473 \text{ К}$;
2 - радиационно-термический - при $T = 473 \text{ К}$;
3 - радиационно-термический - при $T = 673 \text{ К}$

I. Область, соответствующая накоплению H_2 в результате гетерогенных процессов с образованием защитной оксидной фазы на поверхности нержавеющей стали.

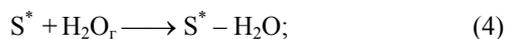
II. Область образования H_2 в результате разрушительного окисления материалов.

Установлено что, при радиационно-термических процессах разложения воды на поверхности циркония после определенного времени водород вступает с ним во взаимодействие, образуя гидрид ZrH_x .

Схематически радиационно-термический процесс разложения воды в контакте с металлическими поверхностями можно представить следующим образом:



где S^* – активное состояние на поверхности металлов (ионы, координационно-ненасыщенные атомы, локализованные заряды и т.д.);



С учетом вышеуказанных процессов выражение для скорости накопления H_2 можно представить, таким образом, по уравнению Лэнгмюра:

$$W_i^S(H_2) = \frac{kb\rho_{H_2O}}{1+b\rho_{H_2O}}, \quad (7)$$

где $W_i^S(H_2)$ – скорость образования H_2 , молекул·см⁻²·с⁻¹; b – константа адсорбционного равновесия на поверхности; ρ_{H_2O} – плотность паров воды, мг/см³. При этом доказано, что экспериментально наблюдаемые зависимости $W(H_2) = f(\rho_{H_2O})$ описываются полученным уравнением (7).

Влияние мощности излучения изучено при фиксированных значениях параметров $T=673$ К, $\rho_{H_2O}=5$ мг/см³. При каждом значении мощности излучения изучена кинетика накопления водорода и на основе кинетических кривых определены значения скоростей процессов. На рис. 3 приведена зависимость $W(H_2) = f(D)$. Как видно, при

$\dot{D}=126\dots252$ Гр/с (\dot{D} – мощность поглощенной дозы, Гр/с; W_i – скорость образования водорода) наблюдается стационарная область, которая может быть объяснена наступлением равновесия между процессами генерации и рекомбинационной гибели активных центров на поверхности металлов.

Значение радиационно-химического выхода водорода в системе $Zr+H_2O$, рассчитанного на энергию, поглощенную водой в интервале температур 473...773 К, изменяется от 0,55 до $4,2 \cdot 10^2$ молекул/100 эВ. Последнее значение – кажущийся радиационно-химический выход,

который включает радиационно-термические процессы взаимодействия в системе $Zr+H_2O$. На основе полученных нами результатов и значений мощности дозы β - и γ -радиаций, соответствующих условиям водных реакторов, можно рассчитать возможное количество молекулярного водорода, образовавшегося в результате радиационно-термических процессов в контакте циркониевых твэлов с парами воды при различных температурах. Мощности дозы β - и γ -радиаций в водных реакторах обычно составляют 125 Вт·кг⁻¹ [7-9].

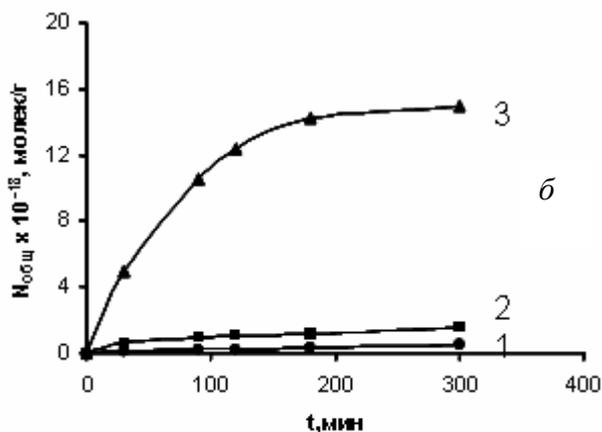
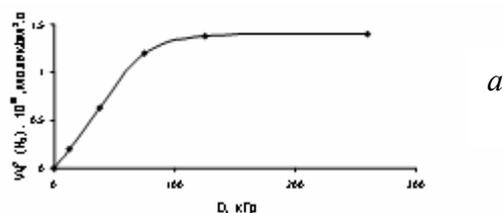


Рис. 3. Влияние мощности дозы облучения на процессы накопления молекулярного водорода H_2 при радиационно-термических процессах разложения воды в контакте нержавеющей стали + H_2O при $T=673$ К, $\rho_{H_2O}=5$ мг/см³:

a – зависимость $W(H_2) = f(D)$;

b – кинетические кривые накопления молекулярного водорода H_2 : 1 – термический процесс;

2 – радиационно-термический процесс при

$D = 12,6$ кГр; 3 – радиационно-термический процесс при $D = 252$ кГр

В таблице приведены рассчитанные количества образовавшегося молекулярного водорода в 1 кг теплоносителя в результате радиационно-термических процессов в контакте с металлическим цирконием под действием β - и γ -радиаций в течение 1 ч.

Как видно из таблицы, при нормальных температурных режимах работы ядерных реакторов ($T \leq 573$ К) в 1 кг теплоносителя в результате радиационно-термических процессов в контакте циркониевых материалов с водой образуется молекулярный водород в количестве $m_{H_2} \geq 0,4$ г/ч. В аварийных режимах при $T \geq 773$ К количество

водорода, образовавшегося в результате радиационно-термических процессов в контакте циркония с водой в 1 кг теплоносителя, превышает $m_{H_2} \geq 40$ г/ч.

Количество образовавшегося H_2 в 1 кг теплоносителя в результате гетерогенных радиационно-химических процессов в контакте циркония с водой

T, K	ρ_{H_2O} , мг/см ³	\dot{D} , Вт·кг ⁻¹	W(H ₂), г·кг ⁻¹ ·ч ⁻¹
300	5	125	0,05
473	5	125	0,05
573	5	125	0,39
773	5	125	39,21
923	5	125	54,13

Таким образом, наблюдаемые эффекты радиации в процессах окисления и накопления водорода в контакте циркониевых материалов и нержавеющей сталей с водой необходимо учесть при разработке сценария нормального и аварийного режимов работы ядерных реакторов с водяным охлаждением.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Седов, А.Ф. Нечаев, Н.Г. Петрик, Т.Б. Сергеева. *Радиационная химия теплоносителей ядерных энергетических установок. Межфазные процессы*. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1987, с. 58.

2. С.Т. Конобееновский. *Действия облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение*. М.: «Атомиздат», 1967, 401с.

3. А.Ф. Нечаев, Н.Г. Петрик, В.М. Седов, Т.Б. Сергеева. *Радиационная коррозия конструкционных материалов энергетических установок*. М.: ЦНИИАтоминформ, 1988, с.54.

4. В.М. Пинчук. Диссоциация молекул H_2 и H_2O на поверхности металлов алюминия и меди // *ЖФХ*. 1986, т. X, № 7, с.1786-1788.

5. А.А. Гарибов, В.Ф. Красноштанов, Т.Н. Агаев, Г.З. Велибекова. Эффект радиации в гетерогенных процессах в контакте циркония и сплава Zr + 1% Nb с водой // *Химия высоких энергий*. 1992, т. 26, №3, с. 125-129.

6. А.К. Пикаев. *Дозиметрия в радиационной химии*. М.: «Наука», 1975, с.11.

7. С.А. Кабакчи, М.А. Будаев, О.М. Ковалович. Образование водорода в терморadiационных процессах при гипотетических авариях с потерей теплоносителя на АЭС с реакторами ВВЭР // *Химия высоких энергий*. 1988, т. 22, №4, с.295-300.

8. L. Allen Camp., John G.Gummings, P.S. Martin, F.K. Chester, J.H. Robert, S.G. Jeffery, R.S. John, H.S. Jones. Light water reactor Hydrogen Manua /NUREG/ GR-2726, SAND 82-1137 R.3, 1983.

9. S. Leitikow and G. Schanz. The oxidation behavior of zircaloy-4 in steam between 600 and 1600 °C// *Werkstoffe und korrosion*.1985, v. 36, R-3, p.105-116.

Статья поступила в редакцию 04.04.2008 г.

ВНЕСОК РАДІАЦІЙНО-ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ У ВОДНЕВУ БЕЗПЕКУ ВОДООХОЛОДЖУВАНИХ ЯДЕРНИХ РЕАКТОРІВ

Т.Н. Агаєв

Проведено узагальнення експериментальних результатів по дослідженню нагромадження молекулярного водню при радіаційних і радіаційно-термічних гетерогенних процесах у контакті металевого цирконію й нержавіючої сталі з водою. При цьому показано, що отримані результати є основою для перегляду сценарію нормальних і аварійних режимів роботи водоохолоджуваних ядерних реакторів.

THE CONTRIBUTION OF RADIATION-HETEROGENEOUS PROCESSES TO HYDROGEN SAFETY OF WATER COOLED NUCLEAR REACTORS

T.N. Agayev

In the represented work the experimental results on the study of the accumulation of molecular hydrogen in radiation and radiation-thermal heterogeneous processes in connection of metallic zirconium and stainless steel with water were summarized. Besides this, it was shown that the results obtained serve as a base for checking the scenarios of normal and emergency conditions of nuclear reactors refrigerated by water.