

УДК 541.15+621.039.577

РАЗРАБОТКА И ВЕРИФИКАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РАДИОЛИЗА ВОДЯНОГО ПАРА

*Архинов О.П. (ОКБ «Гидропресс»), Верховская А.О., Кабакчи С.А. (РНЦ «Курчатовский ин-т»),
Ермаков А.Н. (Ин-т энергетических проблем хим. физики РАН)*

Для реакторных установок с кипящими водо-водяными реакторами в нашей стране нет аттестованных программных средств для расчета последствий термических и радиационно-химических процессов в теплоносителе первого контура, который в активной зоне представляет собой двухфазную систему жидкая вода—водяной пар, содержащий неконденсирующиеся газы. Отсутствие таких программных средств объясняется сложностью математической модели терморadioлиза двухфазной системы. По существу, такая модель представляет собой суперпозицию трех взаимодействующих между собой моделей — радиолиза жидкой воды, межфазного массопереноса и радиолиза пара с технологическими добавками. Если первые две модели в настоящее время достаточно хорошо разработаны, то удовлетворительной модели радиолиза водяного пара в условиях активной зоны энергетических реакторов нет.

Настоящая работа посвящена разработке модели радиолиза водяного пара и водяного пара с добавками молекулярных водорода и кислорода и ее верификации на базе известных в настоящее время экспериментальных данных в широком диапазоне температуры и мощности дозы ионизирующего излучения.

Работ, посвященных радиолизу водяного пара в различных условиях, известно много, однако механизм, пригодный для описания его кинетики, в частности, кинетики накопления стабильных продуктов — водорода и кислорода, подробно обсуждался только в работах [1, 2]. При разработке модели радиолиза пара именно он и был взят за основу и дополнен реакциями, обсуждавшимися в более поздних работах [3]. Используемый для разработки модели набор элементарных реакций и их параметры из работы [4] приведены в табл. 1. Начальный радиационно-химический выход активных частиц радиолиза пара и выход разложения воды, определенные после завершения физико-химической стадии радиолиза, когда в облученной системе начинают протекать чисто химические радикальные процессы, принимался равным $G_{H_2} =$

$= 0,5$, $G_H = 7,4$, $G_{OH} = 6,3$, $G_O = 1,1$, $G_{H_2O} = 7,4$ част./100 эВ. В соответствии с данными [3] принимали, что выход не зависит от условий облучения в широком интервале значений внешних параметров — температуры до 900 К, давления от 10^4 до 10^6 Па, мощности поглощенной дозы до 10^{12} Гр/с и вида излучения — от γ -до продуктов деления ядер урана.

Анализ показал, что не все известные экспериментальные результаты могут быть использованы для верификации механизма, описывающего кинетику радиолиза пара. К документации, сопровождающей используемые при верификации экспериментальные данные, предъявляются жесткие требования. В ней должно быть приведено описание не только условий эксперимента (температура, давление, мощность дозы и др.), но и экспериментальной установки и процедуры проведения эксперимента. К сожалению, работ, содержащих такие подробности, мало. В первую очередь, это относится к исследованиям, выполненным на действующих ЯЭУ и специализированных реакторных стендах. Анализ данных, полученных при исследовании водно-химических режимов действующих энергетических и исследовательских ядерных реакторов [5—8], показал, что использовать их для верификации программных средств оказывается затруднительным, а подчас и невозможным, так как в них не приведены такие важные данные, как мощность поглощенной в теплоносителе дозы n -, γ -излучения, распределение температуры по первому контуру и параметры тепло- и гидродинамического режима в момент проведения экспериментов или наблюдений. Поэтому для верификации оказались пригодными только данные лабораторных исследований [1, 9—11].

Для верификации на основе модуля терморadioлиза водного теплоносителя, входящего в программное средство МОРБА-Н2 [12], была разработана программа SteamRad, учитывающая особенности радиолиза газообразных систем, в частности, возможность протекания в системе тримолекулярных реакций, температурные зави-

Таблица 1. Кинетические параметры элементарных реакций

Реакция	Кинетические параметры [4]				$\Delta T, 10^3 \text{ K}$
	K_0	x	$E_a, \text{ K}$	$\Delta \lg k_0$	
$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$1 \cdot 10^{13}$	-1	0	0,7	0,3—5,0
$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \cdot 10^{17}$	-2	0	0,5	0,3—3,0
$\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,44 \cdot 10^{12}$	0	0	0,4	0,3—0,4
	$6 \cdot 10^{16}$	-2	0	Оптимизированное значение	
$\text{O} + \text{OH} = \text{O}_2 + \text{H}$	$8,91 \cdot 10^9$	0	$2,5 \cdot 10^2$	0,3	0,16—2,5
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1,56 \cdot 10^{12}$	-0,8	0	0,5	0,3—2,0
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2,39 \cdot 10^{10}$	0,09	$7,1 \cdot 10^2$	0,2	0,25—2,0
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{OH}$	$1,69 \cdot 10^{11}$	0	$4,4 \cdot 10^2$	0,4	0,3—4,1
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$2,55 \cdot 10^{10}$	0	$7 \cdot 10^2$	0,9	0,25—1,0
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,8 \cdot 10^9$	0	0	0,5	0,3—2,5
$\text{H} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$4,71 \cdot 10^{12}$	-1	0	0,7	0,3—2,5
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,02 \cdot 10^{10}$	0	$1,8 \cdot 10^3$	0,3	0,3—1,0
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$4,46 \cdot 10^9$	0	$4,77 \cdot 10^2$	0,5	0,3—1,45
$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2,53 \cdot 10^5$	0,48	$1,7 \cdot 10^3$	0,5	0,2—4,1
$\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1,5 \cdot 10^6$	1,14	$5 \cdot 10^1$	0,2	0,25—4,1
$\text{O} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,89 \cdot 10^7$	0	$9 \cdot 10^2$	0,1	0,3—2,5
$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	51	2,67	$3,16 \cdot 10^3$	0,5—2	0,3—4,1
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$2,51 \cdot 10^{15}$	0	$2,41 \cdot 10^4$	—	0,5—0,95
$\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{OH}$	$1,87 \cdot 10^{11}$	0	$1,04 \cdot 10^4$	0,3	0,5—2,5
	$1 \cdot 10^7$	0	$5 \cdot 10^3$	Оптимизированное значение	

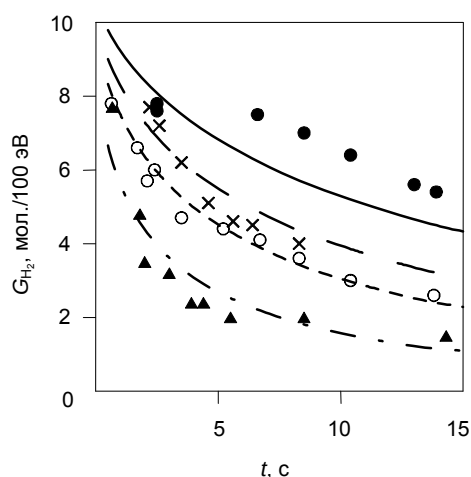
симости плотности пара, мощности поглощенной паром дозы, концентрации воды и др.

Предварительно была определена чувствительность расчетного выхода водорода $G(\text{H}_2)$ к изменению кинетических параметров элементарных реакций (см. табл. 1). Было найдено, что максимальное влияние на этот выход оказывают реакции $\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{OH}$, причем первая из них существенно влияет на зависимость от мощности дозы, вторая — от температуры. Поэтому при сопоставлении расчетного выхода водорода с экспериментальным для кинетических параметров всех реакций, приведенных в табл. 1, кроме $\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{OH}$, использовали рекомендованные значения [4]. Константы $k_{\text{OH}+\text{OH}}$ и $k_{\text{H}+\text{H}_2\text{O}}$ рассматривали как подгоночные параметры модели и варьировали. В табл. 1 температурная зависимость констант скорости элементарных реакций записана в виде $k = k_0 T^x \exp(-E_a/T)$, размерности бимолекулярных реакций — $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, три-молекулярных — $\text{дм}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. Кроме констант скорости реакций, в ней приведен также интер-

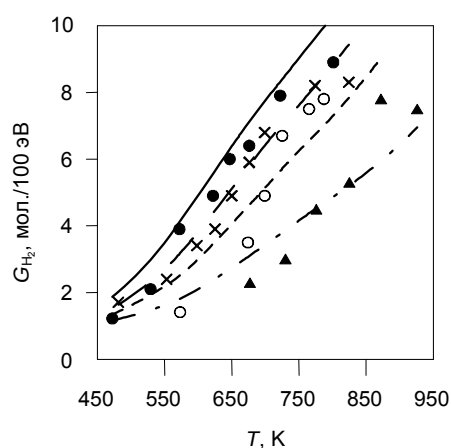
вал температуры ΔT , при котором проводилось их экспериментальное определение, и разброс $\Delta \lg k_0$.

Путем сравнения расчетных зависимостей наблюдаемого выхода молекулярного водорода от дозы и температуры с экспериментальными данными, приведенными в работах [1, 9—11], были определены оптимизированные константы $k_{\text{OH}+\text{OH}}$ и $k_{\text{H}+\text{H}_2\text{O}}$. Под оптимизированными понимаются такие константы, при использовании которых отклонение расчетных значений G_{H_2} от экспериментальных для всего верификационного материала было минимальным. Результаты сопоставления представлены на рис. 1, 2, в табл. 2, 3.

Константа скорости $k_{\text{OH}+\text{OH}} = 1,44 \cdot 10^{12} \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ [4] в интервале 300—400 К от температуры не зависит. Наши расчеты показали, что для более широкого диапазона температуры описать экспериментальные температурные зависимости G_{H_2} возможно только в том случае, если по аналогии с реакцией $\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ принять, что константа



Р и с. 1. Зависимость выхода водорода от времени облучения паров воды при 773 К пучком ускоренных электронов ускорителя У-12 при мощности дозы 1070 (●), 2140 (×), 3570 (○), 10 700 Гр/с (▲) [10]: — — расчет



Р и с. 2. Зависимость выхода водорода от температуры при облучении в течение 1,5 с паров воды пучком ускоренных электронов ускорителя У-12 при мощности дозы 590 (●), 1640 (×), 3900 (○), 13 680 Гр/с (▲) [11]: — — расчет

скорости реакции $\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ от температуры зависит как T^{-2} . Оптимизированное значение для диапазона 500—900 К составляет $k_{\text{OH}+\text{OH}} = 6 \cdot 10^{16} T^{-2} \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. В этом случае при 300 и 400 К $k_{\text{OH}+\text{OH}} = 6,67 \cdot 10^{11}$, $k_{\text{OH}+\text{OH}} = 3,75 \cdot 10^{11} \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ соответственно, что находится внутри $\Delta \lg k_0$ — разброса для этой константы (см. табл. 1).

Константа скорости реакции $\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{OH}$ в диапазоне 500—2500 К подчиняется закону Аррениуса: $k_{\text{H}+\text{H}_2\text{O}} = 1,87 \cdot 10^{11} \exp(-10 433/T) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ [4]. Найденное нами оптимизированное значение в диапазоне 500—900 К $k_{\text{H}+\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^7 \exp(-5000/T) \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$, т.е. температурная зависимость этой константы более пологая. Однако при 500—600 К — в области, наи-

Таблица 2. Температурная зависимость выхода водорода при радиоллизе паров воды плотностью 0,5—1 мг/см³ под действием импульсов электронного ускорителя Febetron 705 (США) длительностью 0,5 нс с мощностью дозы $3,2 \cdot 10^{11}$ Гр/с [1]

T, К	Число импульсов	G_{H_2} , мол./100 эВ		Максимальная погрешность, %
		Эксперимент	Расчет	
437	1	1,64	1,55—1,64	6
437	2	1,69	1,55—1,63	9
437	3	1,44	1,55—1,63	12
463	1	1,66	1,56—1,66	6
558	1	1,79	1,63—1,78	10
568	1	1,81	1,63—1,80	11
608	1	2,77	1,67—1,88	66
673	1	3,12	1,77—2,08	77

Таблица 3. Влияние содержания кислорода в паре на выход водорода при облучении паров воды пучком ускоренных электронов ускорителя У-12 [9] (давление 0,1 МПа, температура 773 К, концентрация воды 280 мг/дм³), мол./100 эВ

Концентрация O_2 , % по объему	Интервал изменения выхода при увеличении мощности дозы от 570 до 5700 Гр/с	
	Эксперимент	Расчет
0	7—8	5,5—9,3
0,001	6—7	5,2—8,4
0,003	3—6	4,7—7,1
0,01	1—2	3,5—4,8
0,03	1—2	2,3—2,9
0,1	~1	1,4—1,5

более интересной для реакторной техники, значение $k_{\text{H}+\text{H}_2\text{O}}$ находится внутри разброса $\Delta \lg k_0$, приведенного для этой реакции в табл. 1.

Таким образом, в рамках разработанной нами модели можно с использованием рекомендованных констант скоростей элементарных реакций [4] рассчитывать накопление водорода при радиоллизе водяного пара различными видами ионизирующего излучения в интервале 450—900 К, мощности дозы $5 \cdot 10^2$ — $3 \cdot 10^{11}$ Гр/с и плотности пара 0,25—1 г/дм³ с приемлемой для инженерных расчетов погрешностью не хуже $\pm 50\%$, за исключением облучения пара при температуре выше 570 К импульсами ускоренных электронов с мощностью дозы $3 \cdot 10^{11}$ Гр/с, когда погрешность достигает 80%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 05-02-16178.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Boyd A., Willis C., Miller O.** The radiolysis of water vapor at very high dose rate. I. Hydrogen yields from H_2O , H_2O-HCl and H_2O-HBr mixtures. — Canadian J. Chem., 1973, v. 51, № 24, p. 4048—4055.
2. **Пикаев А.К.** Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985.
3. **Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е.** Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. М., Энергоатомиздат, 1988.
4. **Ibragimova L.B., Smekhov G.D., Shatalov O.P.** Recommended Rate Constants of Chemical Reactions in an H_2-O_2 Gas Mixtures with Electronically Excited Species $O_2(1\Delta)$, $O(1D)$, $OH(2\Sigma)$ Involved. Institute of Mechanics of Lomonosov Moscow State University. Moscow, 2003. 31 p.
5. **Кот А.А., Левич А.А., Щапов Г.А. и др.** Водный режим и подавление радиолиза воды и пара на Белоярской АЭС. — Электр. станции, 1968, № 1, с. 39—41.
6. **Герасимов В.В., Громова А.Н., Баранов В.Н., Макаренков Ю.В.** К вопросу о целесообразности дозирования кислорода в КПП АЭС с РБМК-1000. — Атомная энергия, 1985, т. 59, вып. 6, с. 409—413.
7. **Герасимов В.В.** Количественная оценка содержания кислорода в паровой фазе кипящих реакторов. — Там же, 1985, т. 58, вып. 5, с. 382.
8. **Юрманов В.А., Богданов Н.И.** О влиянии деаэрации питательной воды на стационарную концентрацию кислорода в реакторной воде РБМК-1000. — Теплоэнергетика, 1986, № 6, с. 65—66.
9. **Дзантиев Б.Г., Ермаков А.Н., Житомирский В.М., Попов В.Н.** Исследование кинетики образования водорода при термордиолизе водяного пара. — Химия высоких энергий, 1982, т. 16, № 4, с. 373—374.
10. **Дзантиев Б.Г., Ермаков А.Н., Житомирский В.М., Попов В.Н.** Терморadiационные процессы получения энергоносителей. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология, 1983, вып. 2(15), с. 16—12.
11. **Dzantiev B.G., Ermakov A.N., Zhitomirsky V.M. et al.** Kinetics and mechanism of termoradiation decomposition of water vapour and its mixtures with acceptors. — Radiat. Phys. Chem., 1985, v. 26, № 5, p. 559—560.
12. **Архипов О.П., Бугаенко В.Л., Кабакчи С.А.** МОРАВА-Н2. Программа для ПЭВМ. Расчет выхода и распределения водорода и других газов в оборудовании 1 контура реакторных установок типа ВВЭР в проектных режимах, включая аварийные. Паспорт аттестации ПС, рег. № 132 от 02.11.2001.

Поступила в Редакцию 18.07.07

УДК 621.039.546:620.193.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ЗАЩИТНЫХ ОБОЛОЧЕК МИКРОТВЭЛОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ ТЯЖЕЛЫХ АВАРИЙ ЛЕГКОВОДНЫХ РЕАКТОРОВ

Филиппов Г.А., Гришанин Е.И., Кондитеров М.В., Мастюкин В.П., Трубочев В.М., Фальковский Л.Н., Фонарев Б.И. (ВНИИАМ), Момот Г.В. (РНИЦ «Курчатовский ин-т»)

В настоящее время проявляется большой интерес к возможности радикального повышения экономичности, безопасности и надежности работы АЭС за счет использования легководных реакторов АЭС с активной зоной на основе микротвэлов. В работах ВНИИАМ и РНИЦ «Курчатовский институт» на основании конструкторских и экспериментальных исследований показаны преимущества применения микротвэлов для реакторов самого широкого назначения, а именно реакторов с водой под давлением, кипящим, с перегревом пара одно- и двухконтурным [1—4].

В статье [5] приводится экспериментальное обоснование высокой работоспособности защитных наружных покрытий из карбида крем-

ния (SiC) и пироуглерода (PyC) не подвергавшихся облучению микротвэлов при длительной выдержке в воде и водяном паре. Там же показано, что указанные покрытия имеют малые коррозионные потери и сохраняют целостность при омывании водой температурой 350 °С и водяным паром температурой 550 °С в течение более 10 тыс. ч. Покрытие из SiC сохраняет целостность при кратковременном (до 6 ч) повышении температуры пара до 950 °С.

Следует отметить, что эффективность применения микротвэлов в легководных реакторах во многом зависит от способности защитных покрытий сохранять целостность и препятствовать выходу в теплоноситель радиоактивных продуктов деления в условиях возникновения