

*Альмяшев В.И., Бешта С.В., Витоль С.А., Грановский В.С., Гусаров В.В., Котова С.Ю.,
Крушинов Е.В., Лысенко А.В., Сулацкий А.А.*

**Взаимодействие расплава металла с оксидным жертвенным материалом
в устройстве локализации кориума при тяжелой аварии АЭС с ВВЭР-1000**

Новые достижения в химии и технологии материалов.
Сборник материалов конференции. СПб. 2002. С.33-37

**Взаимодействие расплава металла с оксидным
жертвенным материалом в устройстве локализации кориума
при тяжелой аварии АЭС с ВВЭР-1000**

Альмяшев В.И., Бешта С.В., Витоль С.А., Грановский В.С.,

Гусаров В.В., Котова С.Ю., Крушинов Е.В.,

Лысенко А.В., Сулацкий А.А.

Развитие принципа глубоко эшелонированной защиты привело к разработке систем и устройств локализации расплава (УЛР), которые при тяжелой аварии АЭС являются дополнительным барьером безопасности на внекорпусной стадии аварии. Указанные системы и устройства предназначены для локализации и охлаждения (вплоть до полной кристаллизации) расплава активной зоны и снижения нагрузок на герметичную оболочку контейнента от расплава и продуктов его взаимодействия с конструкционными материалами и теплоносителем.

Одной из главных особенностей УЛР тигельного типа Тяньваньской АЭС с ВВЭР-1000 (Китай) [1] является наличие жертвенного материала (ЖМ), функцией которого, в частности, является «разбавление» расплава кориума с целью уменьшения удельной тепловой нагрузки на водоохлаждаемые стенки тигля и обеспечения инверсии оксидного и металлического компонентов расплава. В [2, 3] выполнен анализ альтернативных типов ЖМ, в результате которого в качестве ЖМ для УЛР Тяньваньской АЭС была выбрана керамика на основе гематита и оксида алюминия [4].

Наряду с взаимодействием расплава оксидного кориума с ЖМ, являющимся предметом отдельного исследования, одним из процессов, определяющих работоспособность УЛР, является взаимодействие с ЖМ поступающего в УЛР расплава стали. Особенности указанного взаимодействия обусловлены, с одной стороны, наличием в составе ЖМ большого (около 70% масс) количества гематита, а с другой стороны, содержанием в расплаве стали, наряду с Fe и небольшим количеством других компонентов, Zr и Sr. Выделяющееся при химической реакции гематита с Zr и Sr тепло необходимо учитывать при проектировании УЛР и обосновании эффективности локализации расплава. Решение этой задачи требует разработки модели процесса взаимодействия и ее экспериментальной проверки.

Экспериментальные исследования выполнены на установке «Расплав-3» [5] с использованием для приготовления расплава стали метода индукционной плавки в холодном тигле. Плавка осуществлялась в инертной среде

(аргон). Опыты проводились как параметрическое исследование влияния состава металлического расплава и его температуры на глубину абляции (плавления) ЖМ, определяемую при различной экспозиции образцов ЖМ, которые погружались в поверхностную часть ванны расплава.

В опытах измеряли температуру расплава: на поверхности – с помощью пирометра спектрального отношения RAYTEK, в глубине ванны – вольфрам-рениевой термопарой в чехле из диоксида циркония. Наблюдение и видеорегистрацию поверхности ванны расплава проводили через центральное и боковое окна в крышке печи с помощью двух видеокамер. Длительность экспозиции образцов определяли по видеозаписи, глубину плавления – пост-тест измерениями.

Были выполнены три серии опытов: STS-1, 2 и 3. В серии опытов STS-1 образцы представляли собой призмы высотой 30мм, сечением 13x13мм, в сериях STS- 2, 3 – сферы диаметром 25мм. По завершении опытов STS-2 в ванну расплава была введена значительная масса ЖМ для последующего количественного анализа продуктов взаимодействия.

В опытах массовая концентрация Cr в расплаве металла не изменялась и составляла приблизительно 20%; концентрация Zr изменялась в пределах 2,2...6,2%; серия STS-3(1) проведена при отсутствии Zr в расплаве металла. Температура расплава металла изменялась в диапазоне 1600...1950°C.

По результатам опытов и пост-тест анализа образцов было установлено, что до превышения температуры расплава пороговой величины $T^* \approx 1800^\circ\text{C}$ не происходит заметной абляции образцов, и результатом взаимодействия является только изменение структуры и состава поверхностного слоя ЖМ. После превышения T^* происходит абляция ЖМ, скорость которой растет с ростом температуры расплава и изменяется в пределах 0,2...0,6 мм/с. При отсутствии Zr в расплаве стали скорость абляции почти на порядок уменьшается.

На основании результатов выполненного исследования может быть предложена следующая качественная модель взаимодействия ЖМ с расплавом стали.

При контакте перегретого металлического расплава с холодным ЖМ в короткой начальной фазе процесса реализуется чисто тепловое взаимодействие, которое из-за малой теплопроводности оксидной керамики ($\lambda=1,3...3,0$ Вт/(м·К) при $T=800...50^\circ\text{C}$) приводит к быстрому прогреву поверхностного слоя ЖМ, в то время как глубинные слои прогреваются медленно. После прогрева контактирующего с металлом слоя ЖМ до температуры начала термической диссоциации Fe_2O_3 выделяющийся кислород реагирует с цирконием (и/или хромом) с образованием на поверхности ЖМ

плотной тугоплавкой защитной корки, которая блокирует развитие процесса взаимодействия, если температура металла не превышает некоторого порогового значения T^* .

Можно утверждать, что при длительной экспозиции ЖМ в расплаве металла с температурой ниже, чем T^* , в процессе медленного прогрева глубинных слоев ЖМ выделяющийся кислород приведет лишь к утолщению и упрочнению огнеупорной корки на поверхности ЖМ. При этом также будут происходить процессы спекания, порообразования, формоизменения и усадки ЖМ, активирующиеся при 1300°C . Отметим также, что в этом режиме взаимодействия тепло, выделяющееся при реакции окисления Zr (Cr), мало и практически не влияет на тепловое состояние реакционного слоя ЖМ и на кинетику взаимодействия.

Устойчивость (целостность) защитной корки нарушается при достижении температуры расплава (и контактного слоя) значения T^* . В фазе активного взаимодействия основной реакцией является реакция окисления циркония. Большая часть продуктов реакции (оксидов циркония и хрома), а также оксид алюминия из ЖМ, который химически не реагирует с расплавом, выводятся из зоны реакции на поверхность ванны и образуют, при температуре расплава стали менее 2000°C , твердую шлаковую корку. Небольшая часть продуктов реакции и оксида алюминия находилась на поверхности образцов после их извлечения из расплава в виде корки толщиной примерно 0,2 мм.

Модель взаимодействия расплава стали, температура которой превышает пороговую величину T^* , основывается на следующих предположениях и допущениях.

1. При взаимодействии расплава стали с ЖМ происходит жидкофазная химическая реакция между Fe_2O_3 и Zr (Cr).
2. Тепло химической реакции выделяется в слое расплава ЖМ (в реакционном слое), отделяющем твердую поверхность ЖМ от расплава стали.
3. Тепло химической реакции отводится к ЖМ, затрачиваясь на его разогрев и плавление, к расплаву стали, а также затрачивается на разогрев взаимодействующих компонентов до температуры реакционного слоя.
4. Теплоотвод от реакционного слоя происходит по механизму свободноконвективного теплообмена под действием тепловыделения в слое расплава ЖМ.
5. Теплоотвод к расплаву стали происходит по механизму свободноконвективного теплообмена под действием разности температур границы реакционного слоя и расплава стали.

6. Продукты химической реакции удаляются из реакционного слоя в расплав стали в результате свободноконвективного движения расплава и не оказывают влияния на процессы теплообмена.
7. При неизменной температуре расплава стали скорость абляции ЖМ постоянна.
8. Разогревом ЖМ за пределами плавящегося слоя пренебрегается.

Тепловой баланс, отнесенный к единичной площади поверхности взаимодействия, можно представить в следующем виде.

$$q_{\text{хим}} = q_{\text{жм}} + q_{\text{ст}} + q_{\text{Zr}} + q_{\text{п}}, \quad (1)$$

где $q_{\text{хим}} = r_{\text{хим}} \rho_{\text{жм}} W,$ (2)

$$q_{\text{жм}} = [c_{\text{жм}} (T_{\text{пл}} - T_0) + r_{\text{жм}}] \rho_{\text{жм}} W, \quad (3)$$

$$q_{\text{п}} = c_{\text{жм}}^{\text{ж}} (T_{\text{эф}} - T_{\text{пл}}) \rho_{\text{жм}} W, \quad (4)$$

$$q_{\text{Zr}} = c_{\text{р}} (T_{\text{эф}} - T_{\text{р}}) \rho_{\text{жм}} W \cdot \gamma_{\text{Zr}}, \quad (5)$$

$$q_{\text{ст}} = \kappa (T_{\text{эф}} - T_{\text{р}}). \quad (6)$$

Рассмотрим перечисленные составляющие уравнения теплового баланса.

По результатам анализа продуктов взаимодействия в опыте STS-2 было установлено, что, с точностью до дебаланса, весь Zr, содержащийся изначально в расплаве стали, прореагировал с ЖМ, в то время как Cr прореагировал незначительно: убыль его массы составила менее 10%, хотя его начальная концентрация в расплаве стали более чем в два раза превышала концентрацию Zr. На основании указанных результатов при обработке опытных данных в модели учитывается только реакция взаимодействия гематита с цирконием



Тепловыделение реакции (7) при температуре в реакционном слое $T_{\text{эф}}=1900\dots 2400^\circ\text{C}$ составляет $r'_{\text{хим}} \approx 5,7 \cdot 10^6$ Дж/кг Fe_2O_3 . Учитывая массовую долю Fe_2O_3 в ЖМ $n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=0,67$, в пересчете на 1 кг ЖМ тепло химической реакции (7) составляет $r_{\text{хим}}=r'_{\text{хим}} \cdot n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=3,82 \cdot 10^6$ Дж/кг ЖМ.

В выражениях (2)÷(5): $\rho_{\text{жм}}=3600$ кг/м² – плотность ЖМ; W – скорость плавления ЖМ, м/с. В (3): $c_{\text{жм}}=940$ Дж/(кг·К) – теплоемкость ЖМ; $r_{\text{жм}}=0,7 \cdot 10^6$ Дж/кг – теплота плавления ЖМ; $T_{\text{пл}}$ – температура ликвидус системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, которая по данным [6] для принятой в ЖМ концентрации компонентов составляет 1700°C ; T_0 – начальная температура образцов ЖМ. В (4): $T_{\text{эф}}$ – температура в реакционном слое; $c_{\text{жм}}^{\text{ж}}$ – теплоемкость расплава ЖМ, Дж/(кг·К). В (5): $c_{\text{р}}$ – теплоемкость расплавленного

Zr , Дж/(кг·К); T_p – температура расплава металла; γ_{Zr} – массовое отношение Zr и ЖМ, определяемое мольным отношением Zr и Fe_2O_3 в реакции (7) и долей Fe_2O_3 в ЖМ. В (6) k – коэффициент теплопередачи между реакционным слоем и расплавом металла, Вт/(м²·К).

Теплопередача между реакционным слоем и расплавом металла определяется двумя термическими сопротивлениями: собственно реакционного слоя, характеризуемого коэффициентом теплообмена между его ядром и границей раздела с расплавом металла, и термического сопротивления тепловому потоку, передаваемому от границы раздела к расплаву металла.

Теплообмен реакционного слоя с ограничивающими его поверхностями развивается под действием тепловыделения химической реакции, и выражение для коэффициента теплообмена имеет вид

$$\alpha_{эф} = \frac{Nu_{эф} \lambda_{жм}^ж}{\delta}, \quad (8)$$

где $Nu_{эф}$ – критерий Нуссельта;

$\lambda_{жм}^ж$ - теплопроводность расплава ЖМ;

δ - толщина слоя расплава ЖМ.

В свою очередь, выражение для критерия $Nu_{эф}$:

$$Nu_{эф} = c_{эф} (Gr Pr)^n, \quad (9)$$

$$\text{где } Gr Pr = \frac{c_{жм}^ж \rho_{жм}^ж q_v \beta_{жм}^ж \delta^5}{\mu_{жм} \lambda_{жм}^ж}, \quad q_v = \frac{q_{хим}^*}{\delta}, \quad q_{хим}^* = r_{хим}^* \rho_{жм} W. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (9) и (8), получим

$$\alpha_{эф} = c_{эф} \left[\frac{g (\rho_{жм}^ж \lambda_{жм}^ж)^2 \beta_{жм}^ж r_{хим}^* \rho_{жм} c_{жм}^ж \delta^4}{\mu_{жм} \delta^{1/n}} \right]^n W^n, \quad (11)$$

$$\text{где } r_{хим}^* = r_{хим} - c_{жм}^ж (T_{эф} - T_{пл}) - c_p (T_{эф} - T_p) \gamma_{Zr};$$

$\rho_{жм}^ж, \lambda_{жм}^ж, \beta_{жм}^ж, c_{жм}^ж, \mu_{жм}$ - соответственно, плотность, теплопроводность, коэффициент объемного расширения, теплоемкость и вязкость расплава ЖМ.

Введение $r_{хим}^*$ вместо $r_{хим}$ при вычислении q_v обусловлено уменьшением суммарного тепловыделения при химической реакции вследствие его частичной затраты на догрев расплава ЖМ и Zr до $T_{эф}$.

Неопределенное значение толщины слоя δ исключается при величине показателя степени $n=1/4$.

Зная выражение для $\alpha_{эф}$ (11), можно записать второе (дополнительно к (2)) выражение для тепла, затрачиваемого на разогрев и плавление ЖМ

$$q_{жм} = \alpha_{эф} (T_{эф} - T_{пл}) \quad (12)$$

Приравнивая правые части (2) и (12), получим

$$r_{хим} \rho_{жм} W = \alpha_{эф} (T_{эф} - T_{пл}) \quad (13)$$

Термическое сопротивление между границей реакционного слоя и расплавом металла определяется свободноконвективным теплообменом в расплаве стали под действием соответствующей разности температур. Выражение для коэффициента теплообмена имеет вид

$$\alpha_{ск} = c_1 (T_{гр} - T_p)^n, \quad (14)$$

где c_1 – известный коэффициент, зависящий от формы и ориентации поверхности и комплекса теплофизических свойств расплава стали;

$T_{гр}$ – температура на границе реакционного слоя и расплава металла.

Для ламинарной свободной конвекции $n=1/4$, для турбулентной – $1/3$.

Таким образом, выражение для k в (6) имеет вид

$$k = (1/\alpha_{эф} + 1/\alpha_{ск})^{-1}. \quad (15)$$

Связь между $T_{гр}$ и остальными параметрами устанавливается выражением теплового потока, передаваемого от реакционного слоя к расплаву стали, двумя различными способами

$$\alpha_{эф} (T_{эф} - T_{гр}) = \alpha_{ск} (T_{гр} - T_p). \quad (16)$$

Учитывая, что для каждого проведенного опыта была определена скорость плавления ЖМ W при измеренном значении температуры расплава стали T_p , из системы уравнений (1), (13), (16) находится $\alpha_{эф}$ (а также $T_{эф}$ и $T_{гр}$). Совокупность полученных значений $\alpha_{эф}$ позволяет, путем их осреднения, определить окончательное значение этого коэффициента.

Особо оговорим опыты серии STS-3(1).

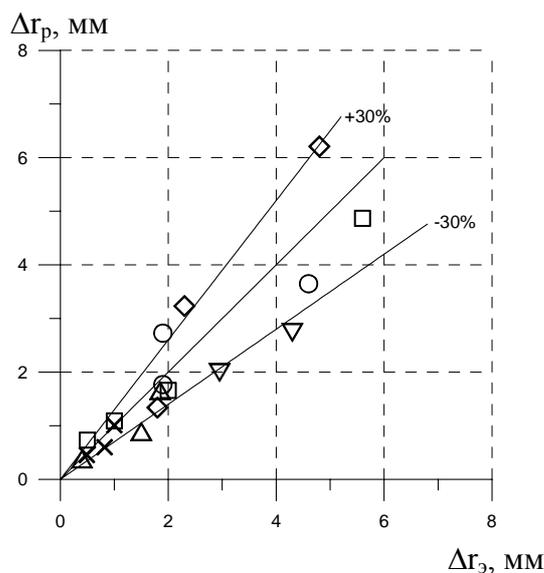
При отсутствии Zr в нержавеющей стали в химическую реакцию с гематитом вступает Cr:



Основным отличием, с точки зрения тепловых процессов, является практически в два раза меньший тепловой эффект реакции (17) по сравнению с (7). Если для (7) (в пересчете на состав ЖМ) $r_{хим}=3,82 \cdot 10^6$ Дж/кг, то для (17) $r_{хим}=1,89 \cdot 10^6$

Дж/кг. При этом затраты тепла на разогрев и плавление ЖМ становятся больше, чем указанное тепловыделение.

В этих условиях рассмотренная выше модель взаимодействия, не меняясь по форме, тем не менее, существенно трансформируется. Если ранее тепло химической реакции распределялось между ЖМ и расплавом стали, то теперь источником тепла является сам расплав стали благодаря его перегреву над $T_{пл}$, и теплопередача происходит через слой расплава ЖМ с внутренним тепловыделением.



Концентрации Zr в расплаве стали (масс %):
 x – 0; O – 2,2; □ – 3,4; ▽ – 4,1; ◇ – 5,1; △ – 6,2

Рис. 1 – Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по глубине абляции образцов ЖМ

На рис. 1 показано сопоставление экспериментальных и расчетных значений глубины абляции. Удовлетворительное согласование результатов свидетельствует о приемлемости предложенной модели.

Таким образом, в результате экспериментального исследования взаимодействия расплава стали, содержащей Zr и Cr, с керамическим ЖМ на основе гематита и оксида алюминия и проведенного анализа установлено следующее.

1. Существует предельная температура расплава стали, приблизительно на 100°C превышающая температуру ликвидус ЖМ, ниже которой процесс взаимодействия лимитируется теплопроводностью ЖМ и характеризуется образованием поверхностного слоя оксидов Zr и Cr, спеканием, усадкой и формоизменением ЖМ.

2. Превышение предельной температуры расплава стали приводит к интенсификации взаимодействия с ЖМ, скорость абляции определяется составом, температурой и интенсивностью свободной конвекции расплава.
3. Разработанная модель взаимодействия удовлетворительно обобщает полученные экспериментальные данные и может использоваться в расчетах формирования ванны расплава в УЛР тигельного типа.

Литература

1. Кухтевич И.В. и др. Концепция локализации расплава кориума на внекорпусной стадии запроектной аварии АЭС с ВВЭР-1000 // Теплоэнергетика. 2001. №9. С. 2-7.
2. Гусаров В.В. и др. Жертвенные материалы системы безопасности атомных электростанций – новый класс функциональных материалов // Теплоэнергетика. 2001. №9. С. 22-24.
3. Асмолов В.Г. и др. Выбор буферного материала ловушки для удержания расплава активной зоны ВВЭР-1000 // Атомная энергия. 2002. Т. 92. Вып. 1. С.7-18.
4. Патент РФ № 2178924, МПК 7 G21C09/16, G21C13/10, «Шихта для получения материала, обеспечивающего локализацию расплава активной зоны ядерных реакторов» по заявке №2001108841. Приоритет от 02.04.2001. Опубликовано 27.01.2002. Авторы: Гусаров В.В., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Саенко И.В., Безлепкин В.В., Кухтевич И.В., Можжерин В.А., Мигаль В.П., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А.
5. Bechta S.V. et al. Experimental studies of oxidic molten corium – vessel steel interaction // Nuclear Engineering and Design 210, 2001, pp. 193-224.
6. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. / Под ред. Н.А. Торопова. Л., Наука, 1965. С.192-195.