

Тема 6

Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород. Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-висмут. Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом.

Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород

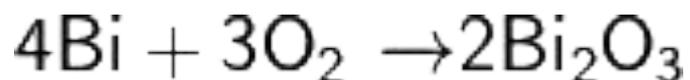
- Для энергетических ядерных реакторов и других целей являются перспективными такие высокотемпературные жидкометаллические теплоносители, как свинец, висмут и их эвтектический сплав (56,5 % Bi; 43,5 % Pb). Свинец, висмут и их сплавы относятся к тяжелым жидкометаллическим теплоносителям. В смысле коррозионно-эрозийного воздействия на конструкционные материалы они значительно агрессивнее, чем щелочные металлы (натрий, калий и др.). Но применение этих жидких металлов во многих случаях оправдывается тем, что они обладают, помимо общих для всех жидких металлов преимуществ, большой инертностью к воде и водным средам.
- Вторым важным преимуществом свинца и сплавов на его основе по сравнению с щелочными металлами является его пожарная безопасность.
- Свинец обладает хорошими ядерно-физическими свойствами, имеет малое сечение захвата нейтронов, что позволяет применять его в качестве теплоносителя в реакторах, работающих на промежуточных и быстрых нейтронах. Свинец слабо активизируется в реакторных условиях, взрывобезопасен. Давление паров его мало, температура кипения высока ($\sim 1750^{\circ}\text{C}$), что позволяет иметь низкое давление в I контуре реактора. Свинец сравнительно дешев и его можно производить в больших количествах.

Свинец

- Тяжёлый металл серебристо-серого цвета с синеватым оттенком
- Свинец образует два простых оксида — [оксид свинца\(II\)](#) PbO и [оксид свинца\(IV\)](#) PbO_2 — и один смешанный Pb_3O_4 (свинцовый сурик), фактически являющийся [плюмбатом\(IV\) свинца\(II\)](#) Pb_2PbO_4 .

Термодинамические свойства простого вещества	
Плотность (при н. у.)	11,3415 ^[2] г/см ³
Температура плавления	600,61 К (327,46 °C, 621,43 °F) ^[3]
Температура кипения	2022 К (1749 °C, 3180 °F) ^[3]
Уд. теплота плавления	4,77 кДж/моль
Уд. теплота испарения	177,8 кДж/моль
Молярная теплоёмкость	26,65 ^[2] Дж/(К·моль)
Молярный объём	18,3 см³/моль

Висмут



С металлами способен образовывать [интерметаллиды](#) — висмутиды

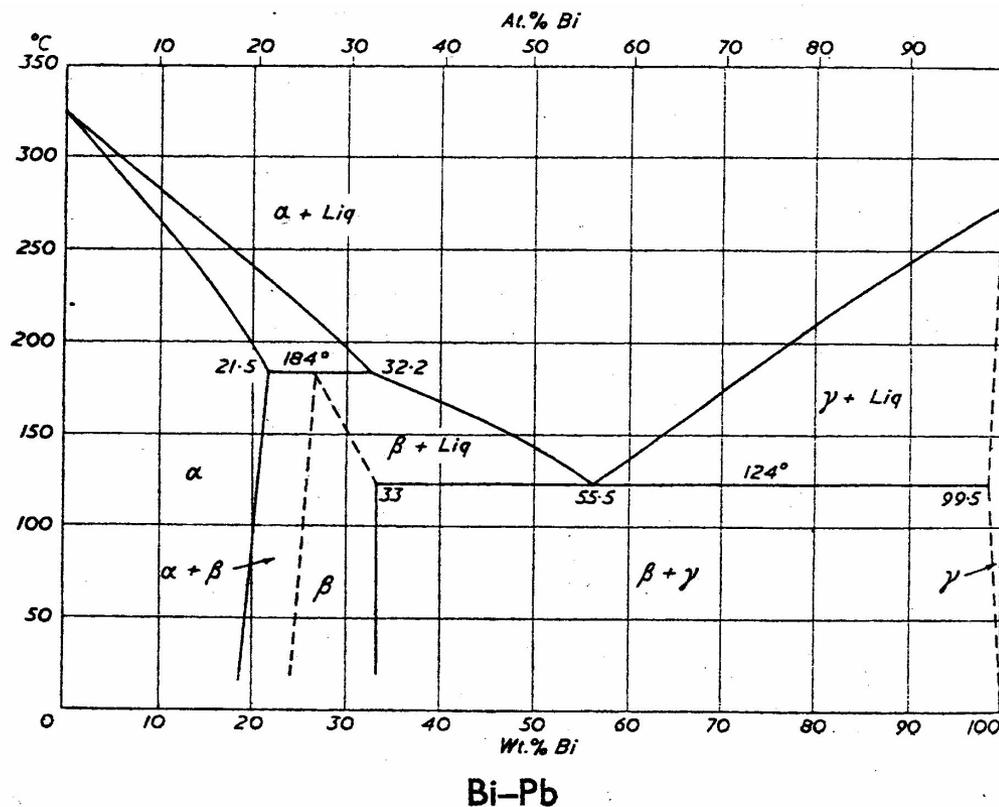
Термодинамические свойства простого вещества	
Плотность (при н. у.)	9,79 г/см ³
Температура плавления	271,44 °С, 544,5 К
Температура кипения	1564 К
Уд. теплота плавления	11,30 кДж/моль
Уд. теплота испарения	172,0 кДж/моль
Молярная теплоёмкость	26,0 ^[2] Дж/(К·моль)
Молярный объём	21,3 см³/моль

26,40 долларов за килограмм

Сплав свинец-висмут

Растворимость Вi в Рb зависит от температуры. Максимальное значение -24 % (ат.) Вi при температуре перитектики 184 °С, -15 % при температуре 50 °С. Фаза ϵ образуется по перитектической реакции $\text{Ж} + \text{Рb} \leftrightarrow \epsilon$ при температуре 184 °С и эвтектоидно распадается на (Вi) + (Рb) при температуре -46 °С. Между ϵ -фазой и (Вi) кристаллизуется эвтектика при температуре 125 °С и содержании -56 % (ат.) Вi.

Диаграмма состояния системы висмут-свинец (Bi-Pb)



Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород

		LBE	LEAD	SODIUM	WATER	WATER	Units
	T	350	450	450	300	20	$^{\circ}\text{C}$
	T	623	723	723	573	293	K
	P	-	-	-	15	0,1	Mpa
<i>Atomic weight</i>	Z	208	207,21	22,997	18	18	O
<i>density</i>	ρ	10271	10503	842	729	995	kg/m^3
<i>dyn viscosity</i>	μ	1,66E-03	2,00E-03	2,59E-04	8,84E-05	1,00E-03	$\text{kg}/(\text{m s})$
<i>conductivity</i>	k	12,92	17,15	66,1	0,557	0,604	$\text{W}/(\text{m K})$
<i>specific heat</i>	cp	145	146	1272	5390	4211	$\text{J}/(\text{kg K})$
<i>kin viscosity</i>	ν	1,61E-07	1,90E-07	3,08E-07	1,21E-07	1,00E-06	m^2/s
<i>therm diffusivity</i>	α	8,67E-06	1,12E-05	6,16E-05	1,41E-07	1,43E-07	m^2/s
<i>vol spec heat</i>	ρcp	1,49E+06	1,53E+06	1,07E+06	3,93E+06	4,19E+06	$\text{J}/(\text{m}^3 \text{K})$
<i>Prandtl</i>	Pr	0,0186	0,017	0,005	0,86	7	-
<i>melting temp</i>	T_{melt}	123,5	327,4	97,8	-	0	$^{\circ}\text{C}$
<i>boiling temp</i>	T_{eb}	1670	1737	892	342	100	$^{\circ}\text{C}$
<i>therm exp</i>	β	1,29E-04	1,14E-04	2.5E-4	3,00E-03	2,08E-04	$1/\text{K}$
<i>sound velocity</i>	u_{sound}	1819	1744				m/s
<i>electr conduct</i>	σ	1,182E-06	1,012E-06	4,90E-08			Ωm

ПРИМЕСИ И РЕГЛАМЕНТ КОНТРОЛЯ (1/2)

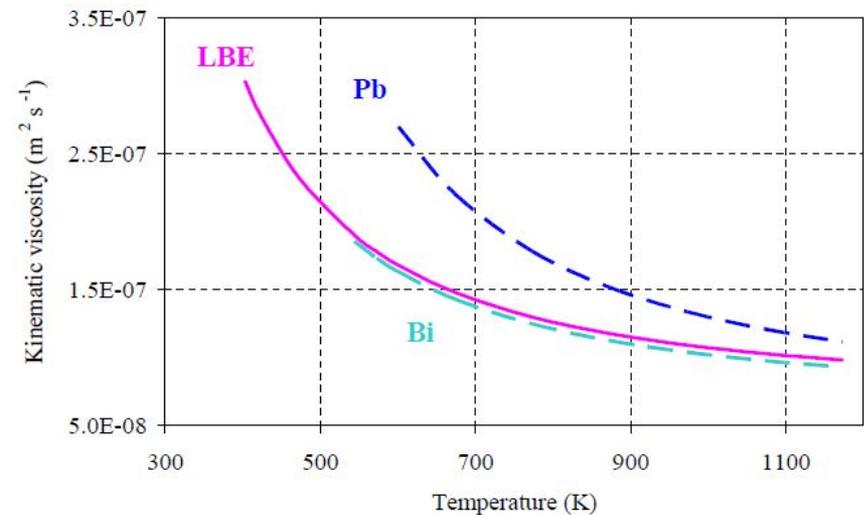
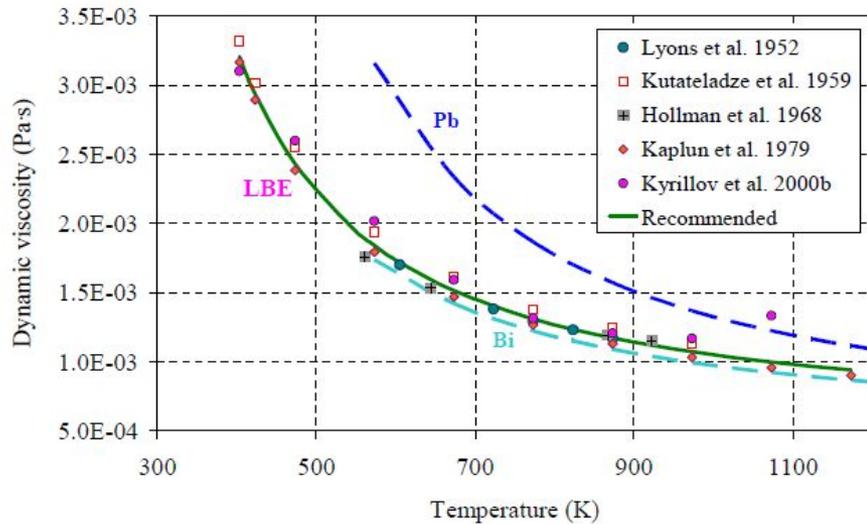
Контролируемые примеси при приемке металла, сплава на РУ : Ag, Cu, Zn, As, Sb, Sn, Mg, Fe, Tl, Hg, Al, In, Cd, Na, Ca, Ni, Cr, Mn, Te, Co, Au, Bi.

Источники примесей:

- Генетические из сырья : Ag, Cu, Zn, As, Sb, Sn, Bi, Fe, Tl, Ni, Mn, Co, Au;
- технологические из реагентов при производстве металла-сырца: Ca, Fe, C; Si;
- технологические при очистке металла-сырца: Na, B, F, Cl, Si.



Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород



$$\eta_{Pb} [\text{Pa s}] = 4.55 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{1069}{T}\right)$$

$$\eta_{LBE} [\text{Pa s}] = 4.94 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{754.1}{T}\right)$$

$$\eta_{Bi} [\text{Pa s}] = 4.458 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{775.8}{T}\right)$$

$$\rho_{LBE} [\text{kg m}^{-3}] = 11096 - 13236 \cdot T$$

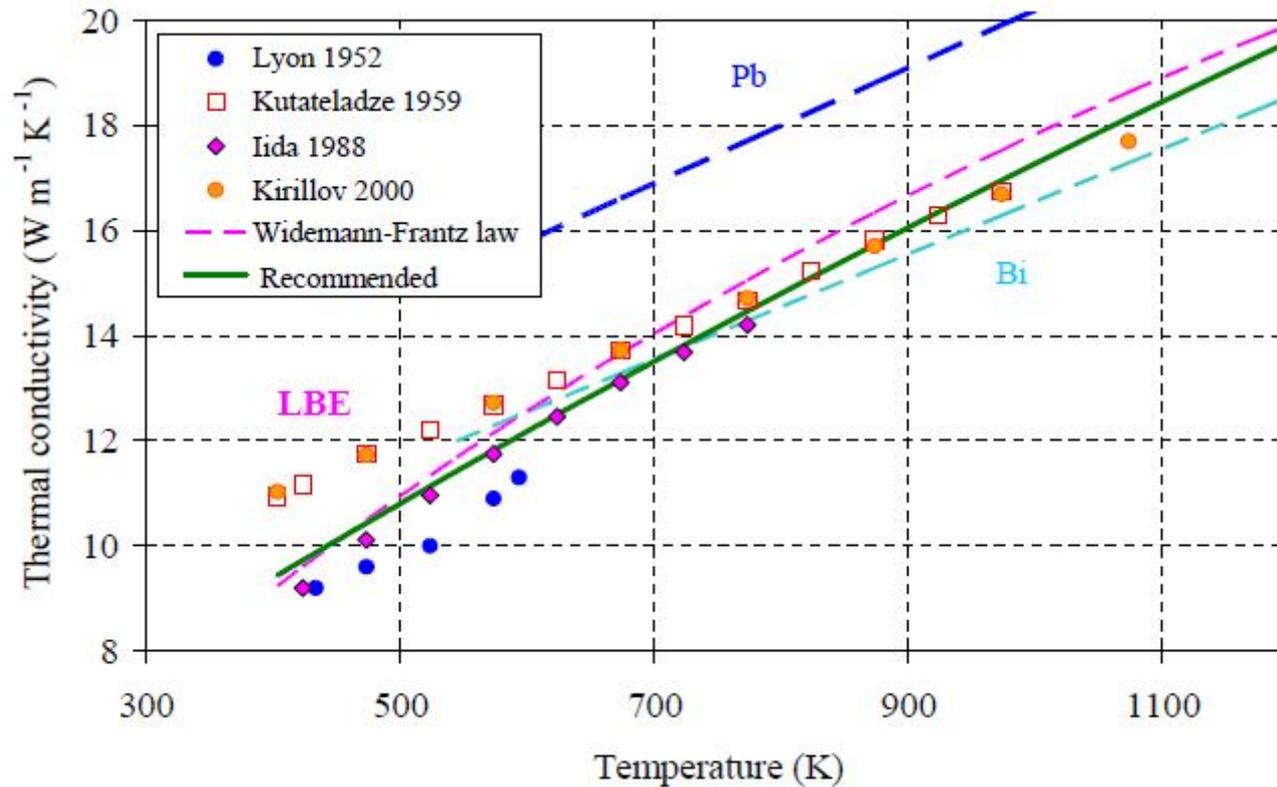
$$\rho_{Pb} [\text{kg m}^{-3}] = 11367 - 11944 \cdot T$$

$$\rho_{Bi} [\text{kg m}^{-3}] = 10726 - 12208 \cdot T$$

$$c_{pBi} [J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}] = 118.2 + 5.934 \cdot 10^{-3} \cdot T + 71.83 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

$$c_{pPb} [J \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}] = 175.1 - 4.961 \times 10^{-2} \cdot T + 1.985 \times 10^{-5} \cdot T^2 - 2.099 \times 10^{-9} \cdot T^3 - 1.524 \times 10^6 \cdot T^{-2}$$

Физико-химические процессы в системе СВИНЕЦ-СТАЛЬ-КИСЛОРОД



$$\lambda_{\text{Pb}} [\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}] = 9.2 + 0.011 \cdot T$$

$$\lambda_{\text{Bi}} [\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}] = 12 + 1 \cdot 10^{-2} \cdot (T - T_{\text{meit}}) = 6.55 + 1 \cdot 10^{-2} \cdot T$$

$$a_p = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$$

$$a_{p\text{LBE}} [\text{m s}^{-2}] = (1.408 + 0.0112 \cdot T) \cdot 10^{-6}$$

Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород

$$\log S (\text{wt.}\%) = A - B/T T(K)$$

Для кислорода

$$\text{In lead: } \log S (\text{wt.}\%) = 3.2 - 5000/T(K)$$

$$\text{In LBE: } \log S (\text{wt.}\%) = 1.2 - 3400/T(K)$$

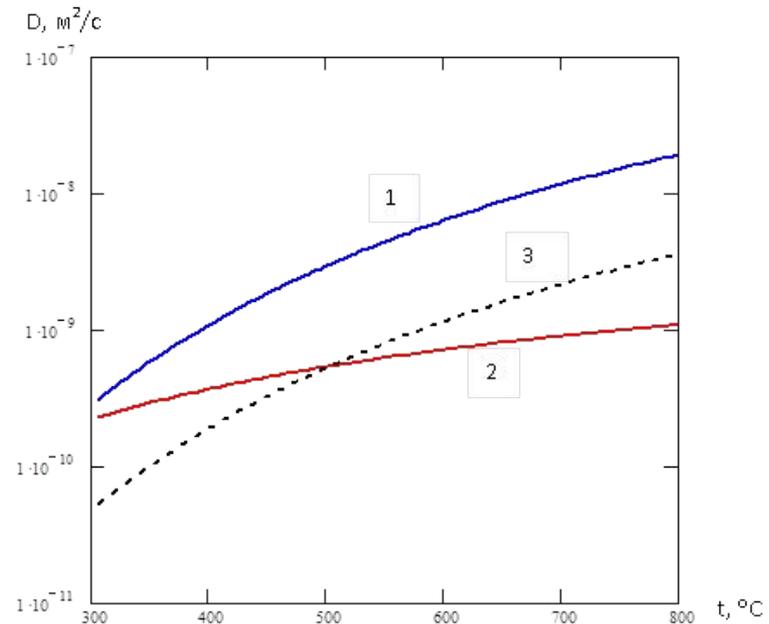
Element	Ref.	Pb			LBE			
		T (°C)	A	B	Ref.	T (°C)	A	B
Ni	[Tecdoc, 2002]	330-1300	2.78	1000	[Tecdoc, 2002], [Rosenblatt, 1969]	450-550	1.7	1000
Ni	[Alden, 1958]	340-800	1.3	1383	[Martinov, 1998]	400-900	1.53	843
Mn	[Tecdoc, 2002]	327-1200	2.02	1825				
Mn	[Pelzel, 1956]	474-1000	3.0445	3272				
Mn	[Elliot, 1965]	350-800	6.32	2690				
Co	[Tecdoc, 2002]	350-1650	2.60	4400	[Rosenblatt, 1969]	400-550	1.3	2834
Cu	[Tecdoc, 2002]	327-1000	2.72	2360	[Rosenblatt, 1969]	400-550	2.41	1920
Fe	[Tecdoc, 2002]	330-910	0.34	3450	[Tecdoc, 2002], [Martinov, 1998]	550-780	2.01	4380
Fe	[Weeks, 1969]	400-600 600-750 400-850	0.34 1.824	3450 4860	[Weeks, 1969]	500	Log (S) = -3.55	
Fe	[Stevenson, 1961]	750-1300	2.53	5314	[Weeks, 1969]	525-840	1.96	4246
α Fe	[Ali-Khan, 1982]	1000-1650	3.67	2450				
α Fe	[Stevenson, 1961]		2.96	6100				
γ Fe	[Ali-Khan, 1982]	1000-1650	7.66	7100				
γ Fe	[Stevenson, 1961]		1.83	4800				
Cr	[Venkatraman, 1988]	808-1210	3.70	6720	[Courouau, 2004]	370-540	1.07	3022
Cr	[Tecdoc, 2002] [Alden, 1958]	908-1210	3.74	6750	[Tecdoc, 2002], [Rosenblatt, 1969]	400-500	-0.02	2280
Cr	[Venkatraman, 1988]		3.7	6720				
Mo	[Tecdoc, 2002]	1000	<10 ⁻³ wt.%					
Mo	[May, 1982]	600-700°C	<10 ⁻⁵ wt.%					
Mo	Shunk (1969)	800-1200	1.6	6000				
Mo	Brewer (1980)		2.92	10553.5				
W	Shunk (1969)	1200-1740	6.55	7150				
Si	[Tecdoc, 2002]	1050-1250	3.886	7180				
Zr	[Tecdoc, 2002]	500	~1.2 10 ⁻⁹ wt.%		[Tecdoc, 2002], [Weeks, 1969]	227-725	0.15	3172
Nb	[Tecdoc, 2002]	1000	< 10 ⁻³ wt.%					
Ti	[Tecdoc, 2002]	500	~5.6 10 ⁻⁴ wt.%					
U	[Tecdoc, 2002]	400-800	3.921	5121				
C	[Tecdoc, 2002]	1170-1555	1.026	3850	[Tecdoc, 2002]		-1.36	1870

Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород

Liquid	Temperature range (°C)	Diffusion coefficient of oxygen (cm ² s ⁻¹), R(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Reference
Pb	700-900	$6.32 \cdot 10^{-5} \exp(14979/RT)$	
Pb	800-1100	$(9.65 \pm 0.71)10^{-5} \exp(-20083 \pm 6067/RT)$	[Homna, 1971]
Pb	750	$1.29 \cdot 10^{-5}$	[Bandyopadhyay, 1971]
Pb	740-1080	$(1.44 \pm 0.45)10^{-3} \exp(-25942 \pm 2803/RT)$	[Swzarc, 1972]
Pb	900-1100	$(1.48 \pm 0.6) 10^{-3} \exp(-19497 \pm 10711/RT)$	[Otsuka, 1975]
Pb	900-1100	$1.90 \cdot 10^{-3} \exp(-20920/RT)$	[Charle, 1976]
Pb	400-1000	$6.6 \cdot 10^{-5} \exp(-16158/RT)$	[Gromov, 1996]
Pb-Bi	200-1000	$2.39 \cdot 10^{-2} \exp(-43073/RT)$	[Gromov, 1996]

$\lg D = -6,31 - 2295/T$, м²/с для
железа

Коэффициенты диффузии
кислорода в сплаве свинец-висмут
(1) и свинце (2), а также железа в
свинце и сплаве (3)



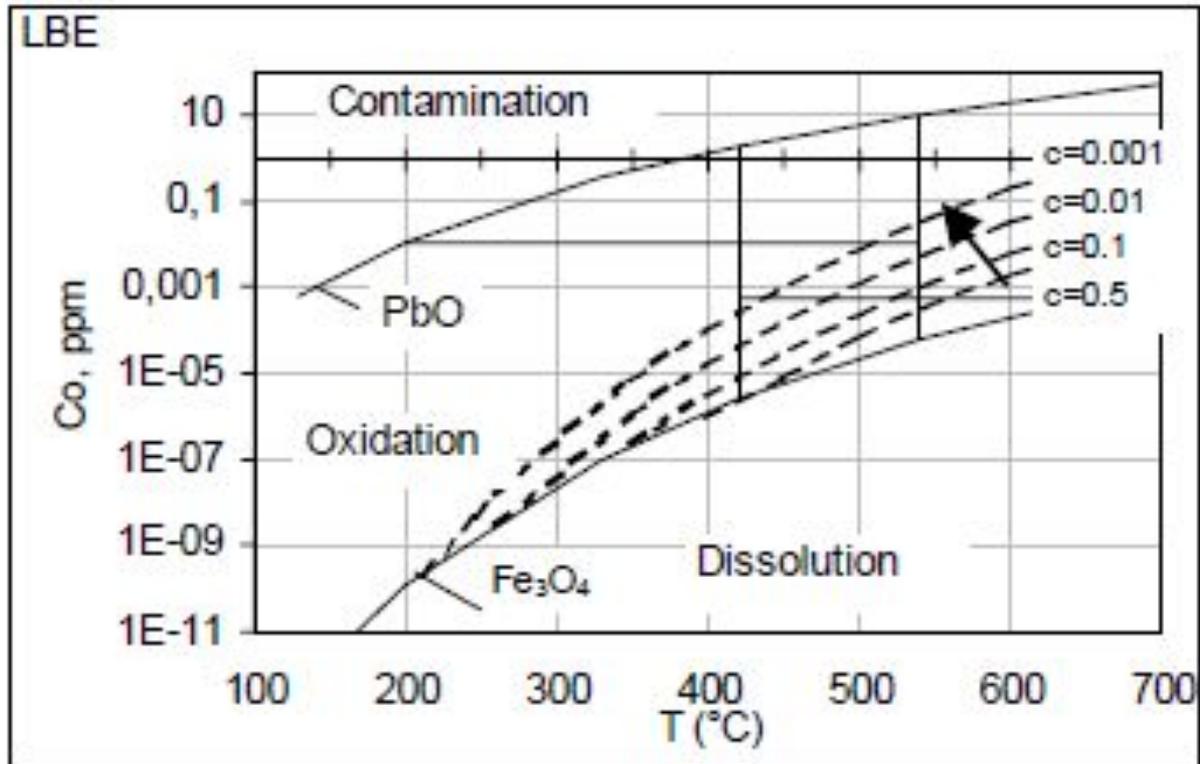
Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород

- В начальный период освоения свинцово-висмутового теплоносителя были выявлены две основные проблемы его использования.
- Это проблема жидкометаллической коррозии сталей и проблема шлакования трактов циркуляции теплоносителя.
- Первоначально доминировала проблема шлакования контуров, а после разработки соответствующих методов их очистки и в целом повышения культуры обращения с теплоносителем на первый план выдвинулись проблемы обеспечения коррозионной стойкости сталей.



К моменту ввода в строй первых АПЛ проектов 705 и 705К обе эти проблемы были в основном решены. К этому же времени был достигнут и определённый уровень понимания протекающих в первом контуре физико-химических процессов

Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород



Физико-химические процессы в системе СВИНЕЦ-СТАЛЬ-КИСЛОРОД

$$\lg a_s(\%) = 1,2 - 3400 / (T + 273)$$

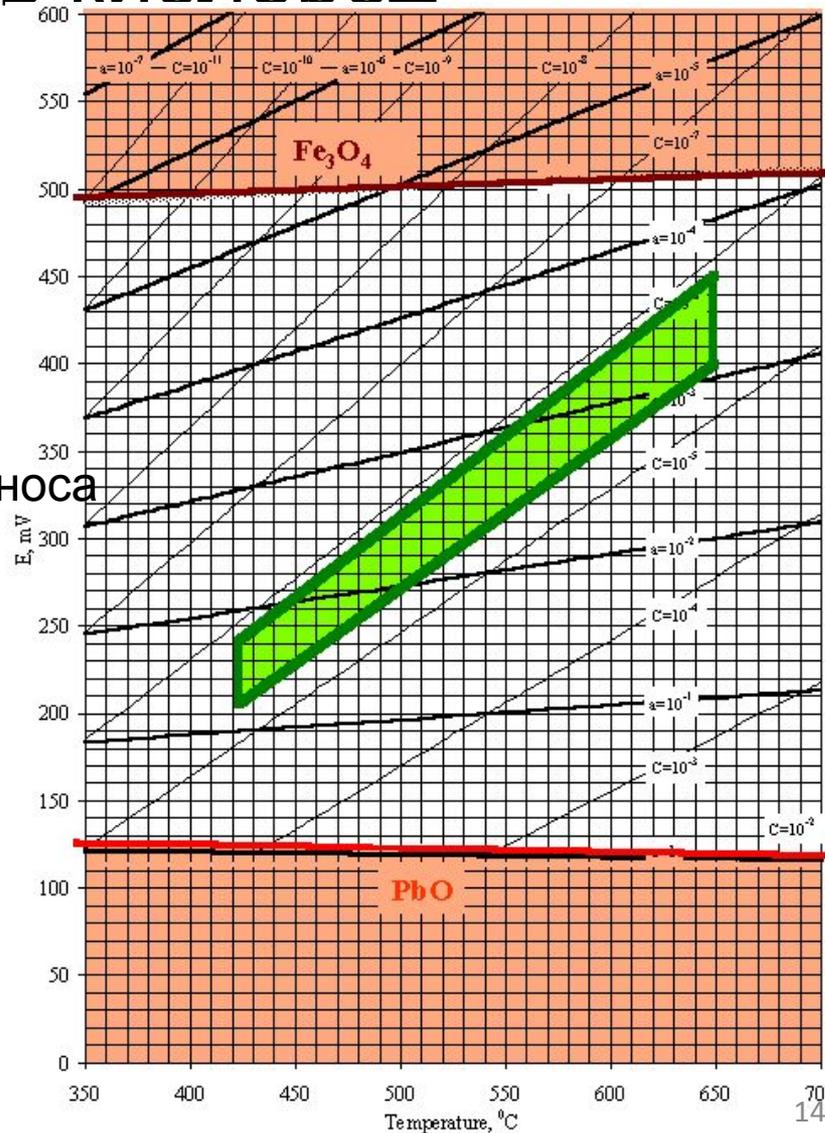
$$U = t_{\text{ион}} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{сп}}^{\text{O}}}{a_{\text{Na}}^{\text{O}}}$$

n – заряд иона; $t_{\text{ион}}$ – ионное число переноса

$$E^* = \frac{(\mu_{\text{O}_2; \text{Ref}} - \mu_{\text{O}_2})}{4F}$$

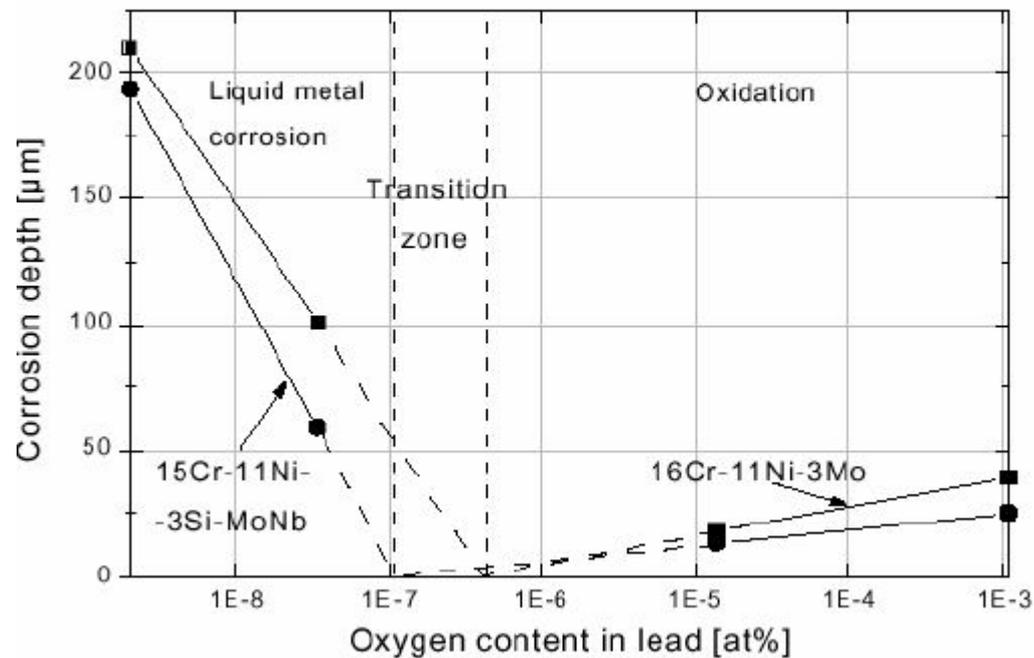
$$\log(c_{\text{O}} / \text{mass}\%) = C_1 + \frac{C_2}{T/K} - 10,080 \frac{E^* / \text{V}}{T/K}$$

C_1 and C_2 are constants specific for the reference electrode

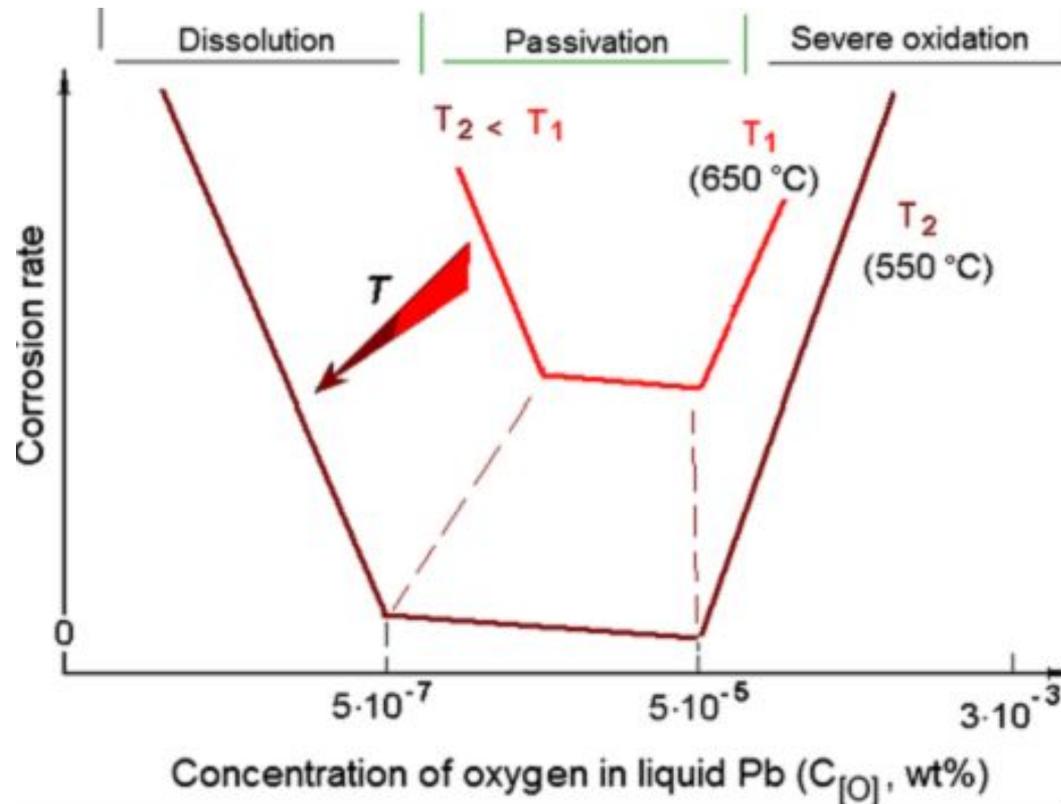


Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород

2. Corrosion/oxidation of stainless steels in lead at 550°C [Gorynin, 1999]



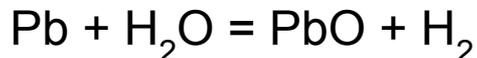
Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород



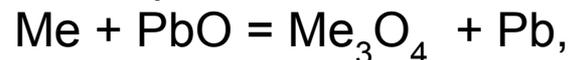
Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород

Упрощенный подход

- Теплоноситель представлялся в виде идеализированного раствора, в котором присутствует химически активная примесь – кислород. Основная форма его существования в ТЖМТ – в виде молекул PbO
- Остальные примеси, содержание которых в теплоносителе определялось по анализу проб, рассматривались как химически инертные, участвующие только в процессах образования отложений в виде в основном оксидных частиц твердой фазы.
- **Взаимодействие теплоносителя с водой или водяным паром** представлялось протекающим по реакции:



- **Взаимодействие теплоносителя с конструкционными сталями** описывалось обобщающей реакцией:



где Me – в основном Fe, Cr, Ni .

- Интегральный характер взаимодействия конструкционной стали и теплоносителя рассматривался как превалирование, либо окислительного процесса с образованием защитной пленки, либо коррозионного процесса с развитием жидкометаллической коррозии.

Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород

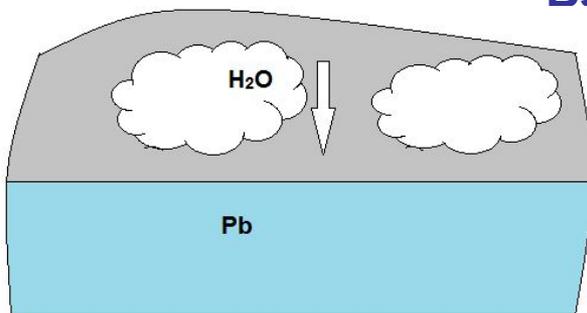
Формы существования примесей в тяжелых теплоносителях

- Для свинцового теплоносителя, находящегося в равновесии со своим оксидом, это кислород в форме молекул O_2 , (крайне мало), ионов O^{2-} (также очень мало) и оксидов свинца в форме PbO , $(PbO)_2$, $(PbO)_3$, $(PbO)_4$. Существуют обоснованные предположения о существовании и других низкокислородных форм оксидных соединений типа Pb_nO , в частности Pb_2O ;
- Для свинцово-висмутового теплоносителя к перечисленным выше оксидам, следует добавить ещё BiO и Bi_4O_6 (пренебрежимо мало по сравнению с BiO);
- Для теплоносителей, находящихся в равновесии с магнетитом, добавляются еще примесь железа в форме свободного железа Fe и оксида FeO ;
- При контакте с конструкционными сталями возможно появление и других металлических компонентов, таких как никель, хром и их оксидов;
- Для теплоносителей, находящихся в равновесии с водяным паром или водородом необходимо в качестве форм существования водорода учесть молекулярную форму H_2 , ионную H^+ , его связь с кислородом в виде H_2O и OH^- , а также гидридные и гидроокисные соединения с компонентами расплава и металлическими примесями.

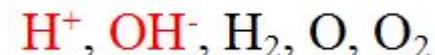
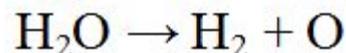
Общей тенденцией в развитии представлений о формах существования примесей является переход к рассмотрению ТЖМТ как многокомпонентной системы.

Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-кислород

Взаимодействие с водяным паром

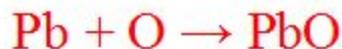
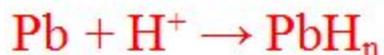
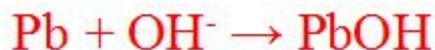


1) Диссоциация H_2O

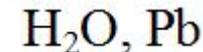
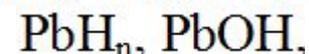
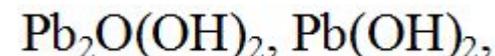
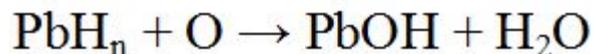
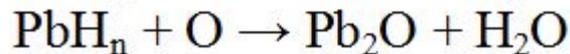
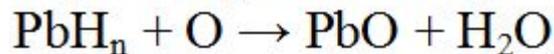
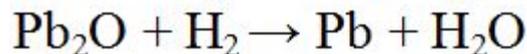
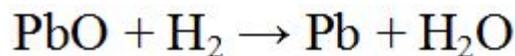
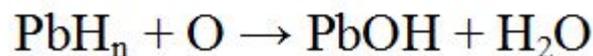
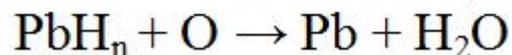
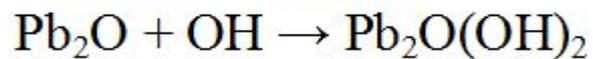
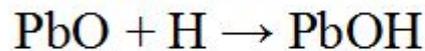
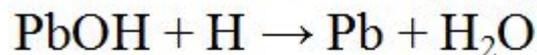
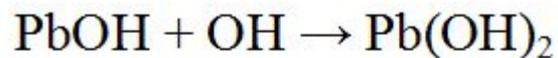


2) Взаимодействие на поверхности раздела:

а) Первичное

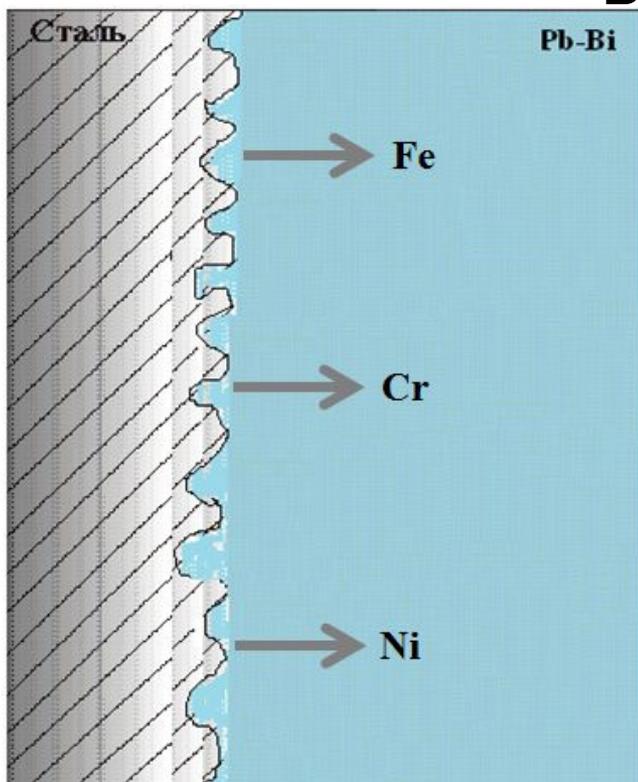


б) Вторичное

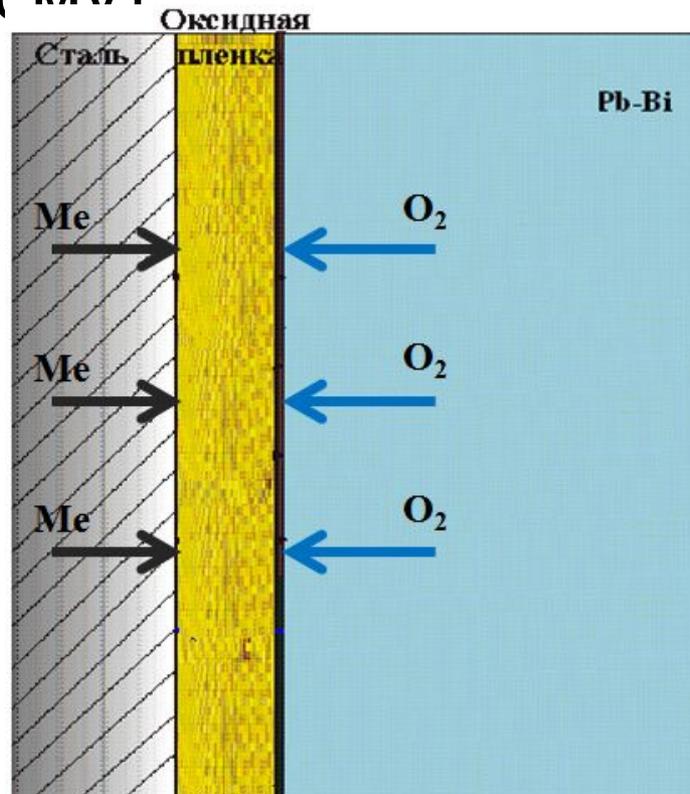


Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-висмут

ВИСМУТ



Коррозионное взаимодействие



Окислительное взаимодействие

Защитные оксидные пленки на поверхности стали предотвращают развитие жидкометаллической коррозии и существенно снижают интенсивность массопереноса в теплоносителе.

Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-ВИСМУТ

Зависимость от времени толщины оксидной пленки на поверхности сталей, контактирующих со свинцом в основном описываются степенной функцией $\delta = a + b \cdot t^n$ с показателем степени n близким к 0.5. Предварительное оксидирование стали в большинстве случаев замедляет процесс коррозии, показатель степени n при этом в основном близок к 0.25. Свободный член для пленки, образующейся в процессе контакта стали со свинцом равен нулю. При концентрации кислорода в свинце порядка 10^{-5} %мас на поверхности сталей аустенитного класса и феррито-мартенситной стали ЭИ- 852 с размером зерна 8-20 мкм формировался двойной сплошной оксидный слой (Fe_3O_4 –магнетит на поверхности контакта сталь- свинец, хромистая шпинель нестехиометрического состава типа $Fe(Fe_{1-x}, Cr_x)_2O_4$ - внутренний слой) и зона внутреннего окисления (ЗВО) на границах зерен обогащенных по хрому и кремнию и других дефектах структуры стали с обеднением по хрому прилегающих слоев основного металла. При концентрации кислорода в свинце порядка 10^{-6} %мас на поверхности сталей внешний слой отсутствовал.

Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-ВИСМУТ

С учетом второго закона Фика плотность потока железа через оксидную пленку в установившемся режиме окисления составляет

$$J_{\text{Fe}} = K_{\text{пр}} (a_1 - a_2)/x \quad (1)$$

где x – толщина пленки;

$K_{\text{пр}}$ – коэффициент проницаемости железа в оксиде.

Изменение толщины пленки в течение времени связано с величиной плотности потока железа через пленку J_{Fe} зависимостью

$$dx/dt = (J_{\text{Fe}} - J_{\text{п}}) k / \rho_{\text{ох}} \quad (2)$$

где $\rho_{\text{ох}}$ – плотность оксида;

k – коэффициент, учитывающий вид оксида:

для оксида, химическая формула которого записана в виде $\text{Fe}_n \text{Cr}_p \text{O}_q$

получим $k = 1 + (p m_{\text{Cr}} + q m_{\text{O}}) / (n m_{\text{Fe}})$

$J_{\text{п}}$ – плотность потока железа, поступающего в свинцовый теплоноситель.

С учетом (1) преобразуем зависимость (2) к виду

$$dx/dt = (\alpha/x - J_{\text{п}}) k / \rho_{\text{ох}} \quad (3)$$

где $\alpha = K_{\text{пр}} (a_1 - a_2)$; $J_{\text{п}} = \chi (a_2 - a_{\text{T}}) C_{\text{s}}$

Из решения (3) следует $x = (2 \alpha k t / \rho_{\text{ох}} + x_0^2)^{0,5}$ при $J_{\text{п}} = 0$

Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-ВИСМУТ

Расчет активности железа (a_1 и a_T)

Исходя из условия термодинамического равновесия реакции образования магнетита в теплоносителе, запишем уравнение для константы равновесия

$$K(T) = a(\text{Fe}_3\text{O}_4) / (a(\text{Fe})^3 a(\text{Pb O})^4) \quad (10)$$

где $a(\text{Fe}_3\text{O}_4)$, $a(\text{Fe})$, $a(\text{PbO})$ – активности соответствующих компонентов реакции; T – температура свинца, К.

Учитывая, что в теплоносителе в рассматриваемом процессе существует избыточная фаза магнетита, имеем для активности магнетита $a(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1$, поэтому

$$a_T = a(\text{Fe}) = 1/(K(T) a(\text{Pb O})^4)^{1/3} \quad (11)$$

где

$$a(\text{Pb O}) = c(\text{Pb O}) / c(\text{Pb O})_s \quad (12)$$

$$K(T) = \exp(-\Delta G^0 / RT) \quad (13)$$

$c(\text{Pb O})$ – концентрация оксида свинца в свинце.

Концентрация насыщения оксида свинца в свинце (кг/кг)

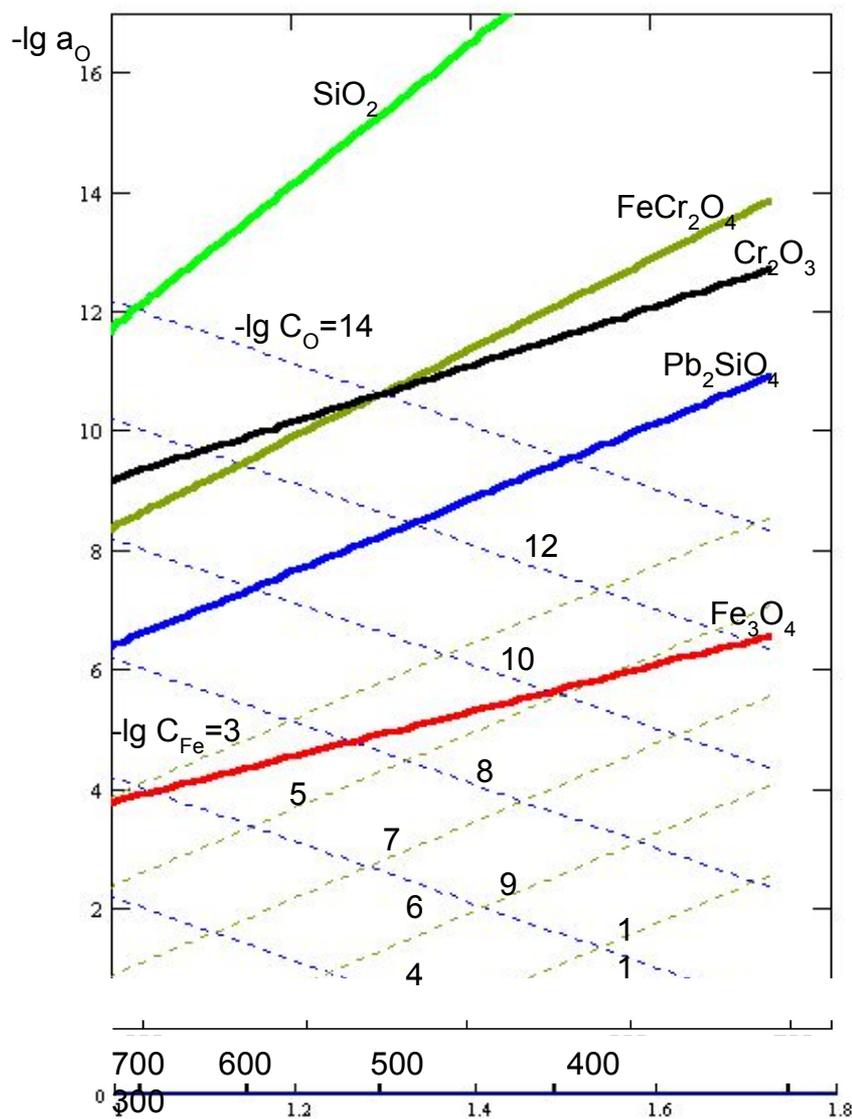
$$c(\text{Pb O})_s = (10^{-2,106-2176/T}) (223/16) \quad (14)$$

Изменение изобарного потенциала реакции образования магнетита (Дж/моль)

$$\Delta G^0 = -1,1 \cdot 10^6 + 315,89 T \quad (15)$$

Активность железа в пленке со стороны конструкционного материала a_1 можно принять равной его активности в стали, что приблизительно соответствует его массовой концентрации в стали. 23

Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-ВИСМУТ



Результаты расчета активностей кислорода в свинце, соответствующих равновесному состоянию оксидных соединений, а также изоконцентрациям ($[C]=\%$ мас.) железа и кислорода

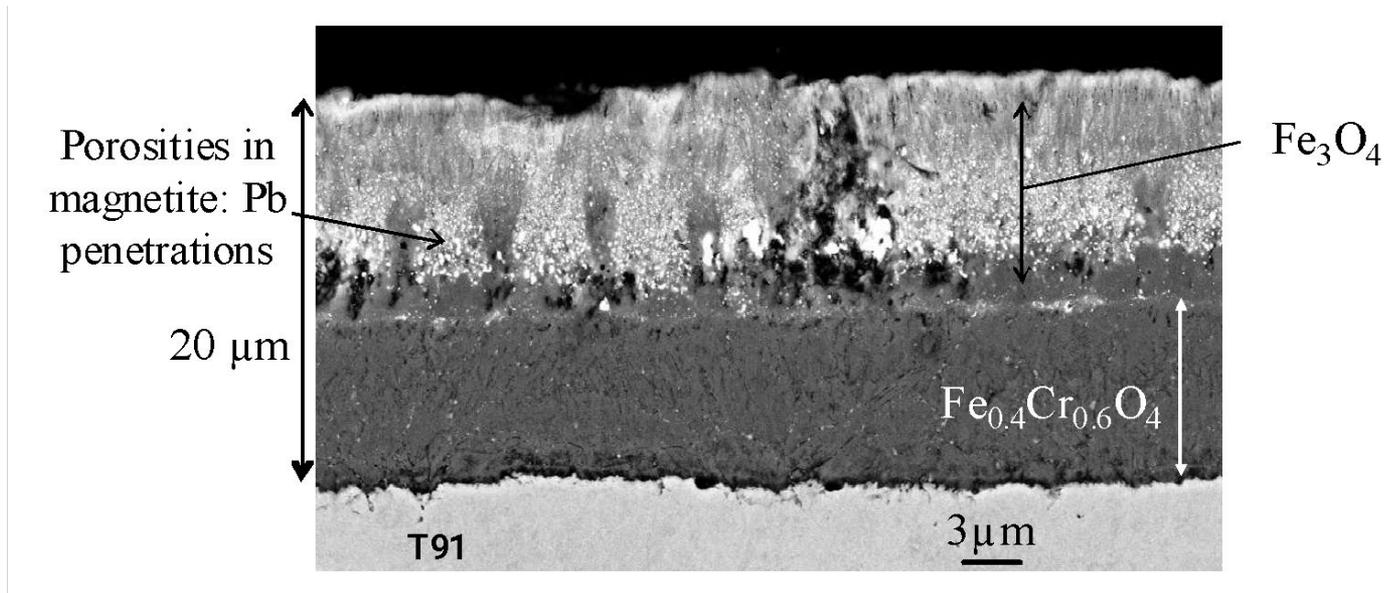
Активность кислорода в свинце, соответствующая равновесному состоянию оксидных соединений, а также изоконцентрациям железа и кислорода.

3, 5, 7, 9, 11 – линии изоконцентрации железа в свинце;

4, 6, 8, 10, 12 – линии изоконцентрации кислорода в свинце.

$t, ^\circ\text{C}$

Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-ВИСМУТ



Двухслойное оксидное покрытие

Вид в разрезе оксидного слоя на поверхности мартенситной стали, выдержанной 3600 час в насыщенном кислороде сплаве Pb-Bi при 470°C

Fe-Cr spinel stoichiometry: microprobe analyses

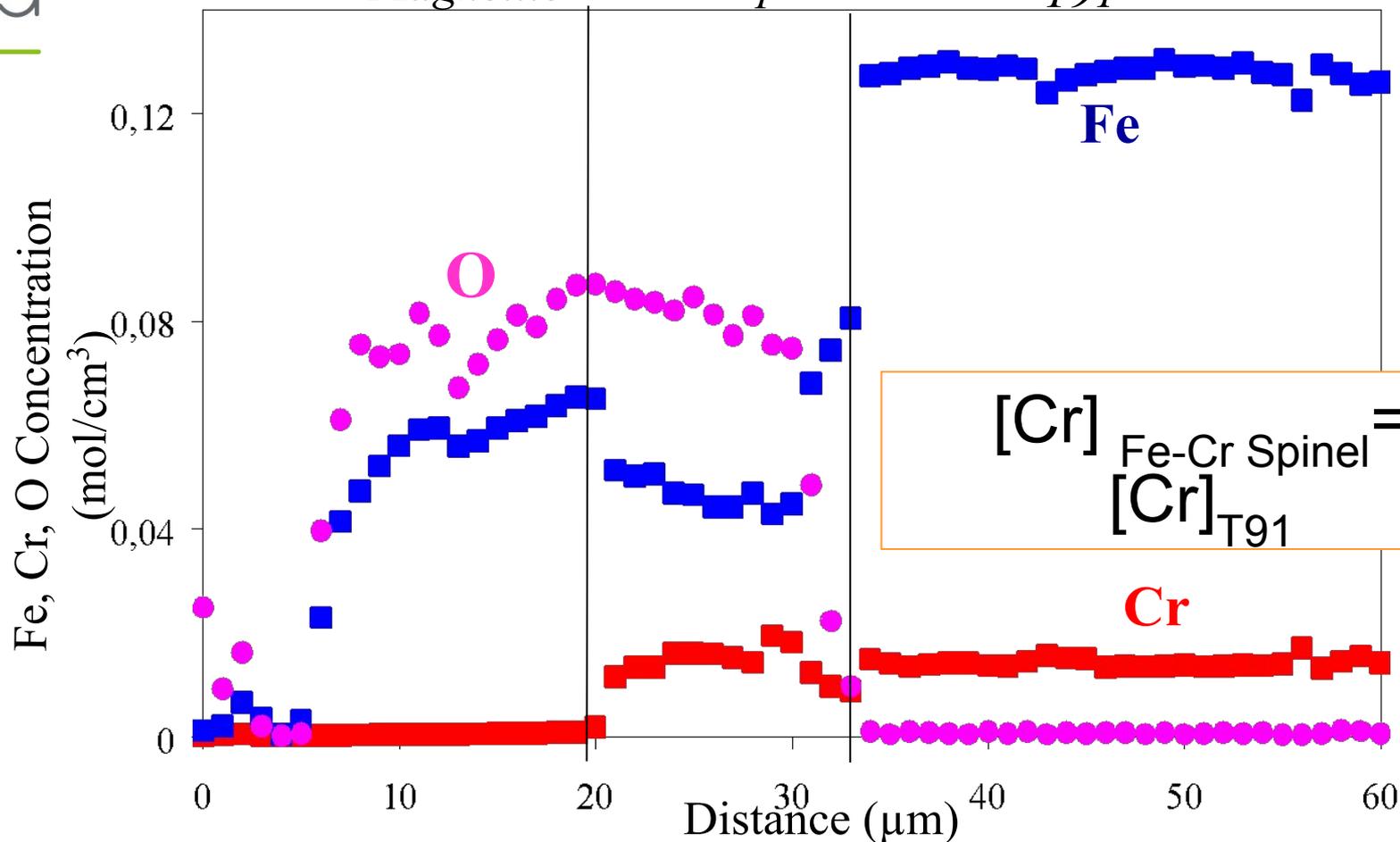
Pb-Bi (6400h)



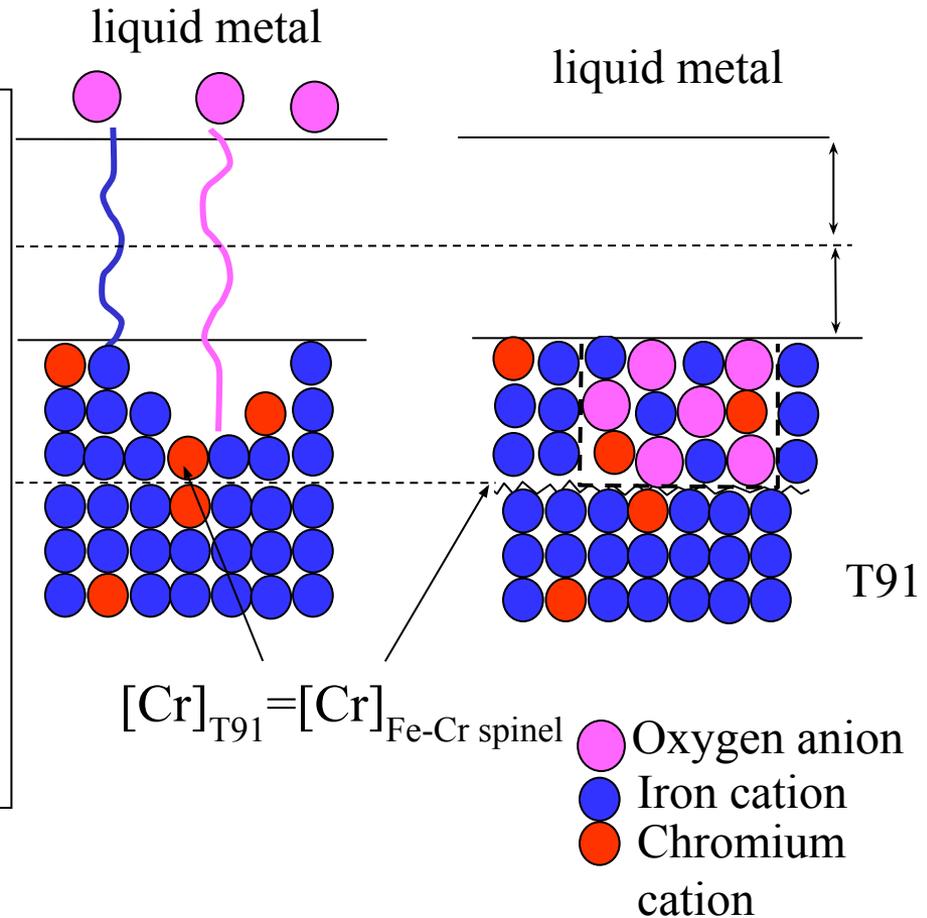
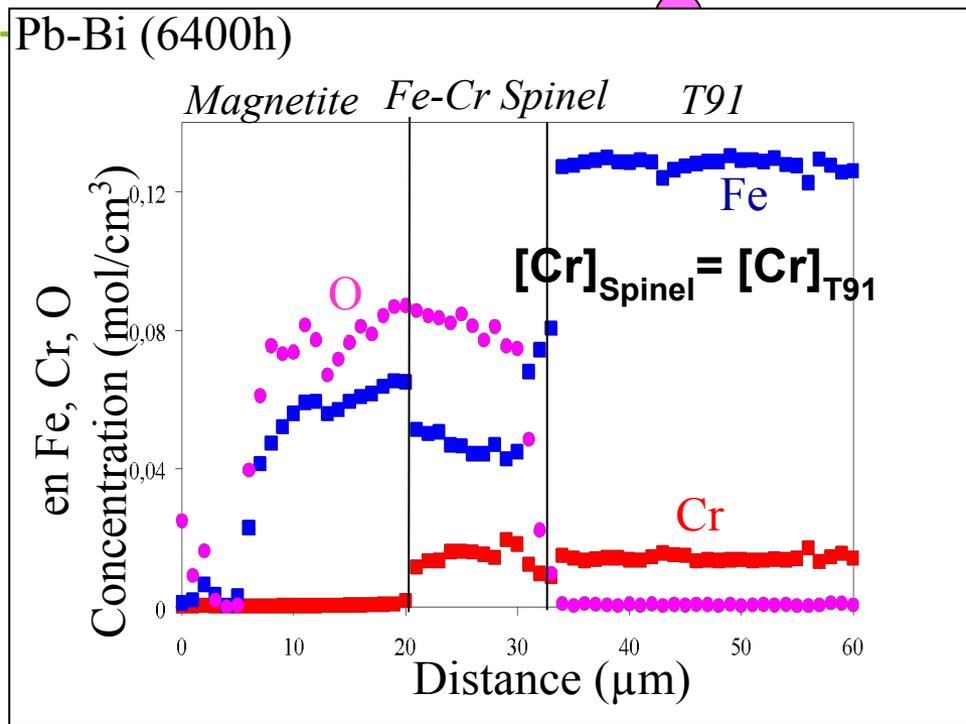
Magnetite

Fe-Cr Spinel

T91



Fe-Cr spinel growth mechanism



Fe-Cr spinel growth seems to be **limited in the available space created by outwards Fe diffusion**: growth rate limited by iron diffusion

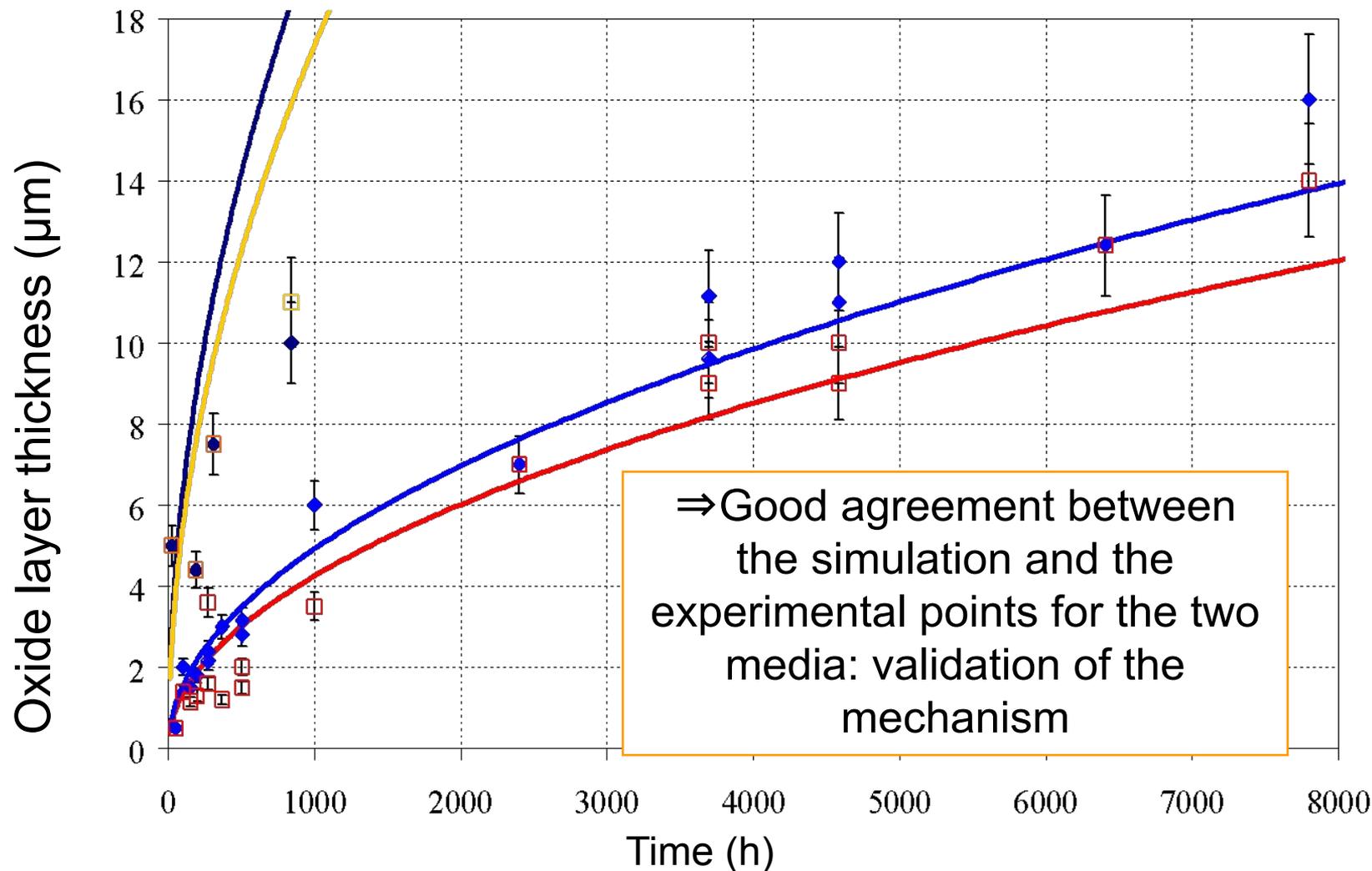
In agreement with Cory, Herrington studies on Fe-Cr steel oxidation, and Atkinson and

— Simulation for magnetite scale
 — Simulation for Fe-Cr spinel scale
 □ Fe-Cr spinel: experimental points
 ◆ Magnetite: experimental points

Pb-Bi

— Simulation for magnetite scale
 — Simulation for Fe-Cr spinel scale
 □ Fe-Cr spinel: experimental points
 ● Magnetite: experimental points

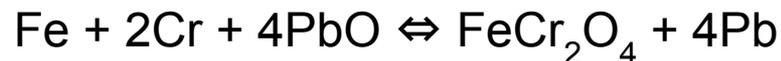
Bi



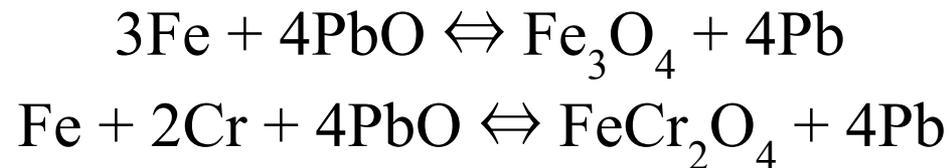
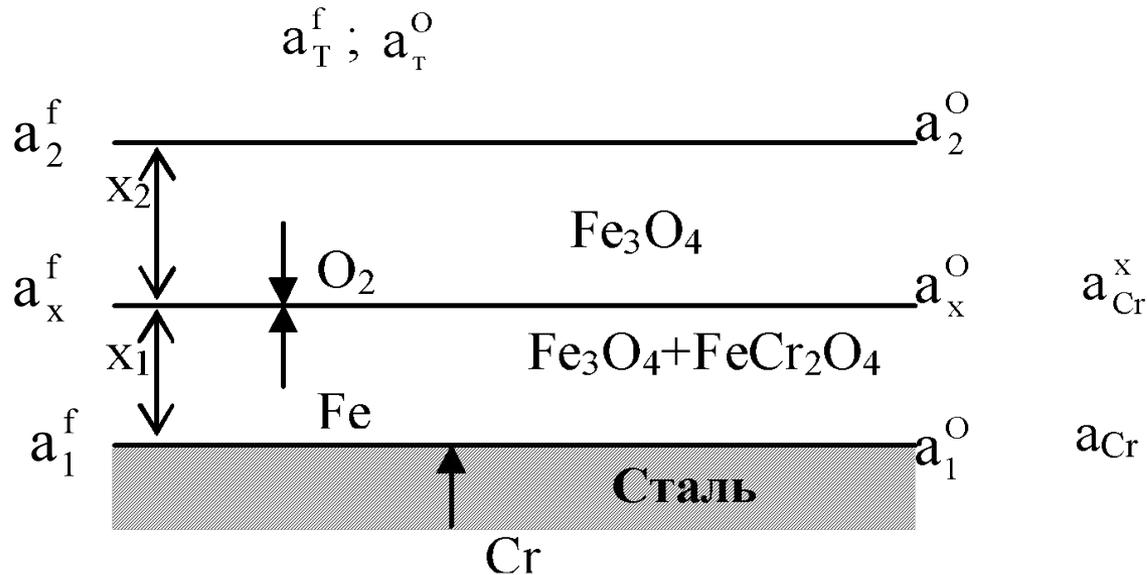
Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-висмут

Рассмотрен случай двухслойной оксидной пленки. В зависимости от условий верхний слой, контактирующий со свинцом, (обозначим его толщину x_2) состоит из магнетита, либо отсутствует вообще. Нижний слой (толщиной x_1) термодинамически более устойчив, чем верхний, его состав идентифицирован как смесь магнетита и двойного оксида FeCr_2O_4 и в некоторых случаях описывается формулой $(\text{Fe}_{0,88}\text{Cr}_{0,12})_3\text{O}_4$. Такой состав шпинели принят нами в нижеследующем рассмотрении. Дополнительно вводится толщина диффузионного слоя для хрома в материале стальной стенки x_{Cr} . Эта величина пропорциональна толщине шпинельного подслоя x_1 , поэтому $x_{\text{Cr}} = k_{\text{sp}} x_1$, где k_{sp} – коэффициент, величина которого зависит от стехиометрии шпинели. В первом приближении в расчетах принято $k_{\text{sp}} = 1$.

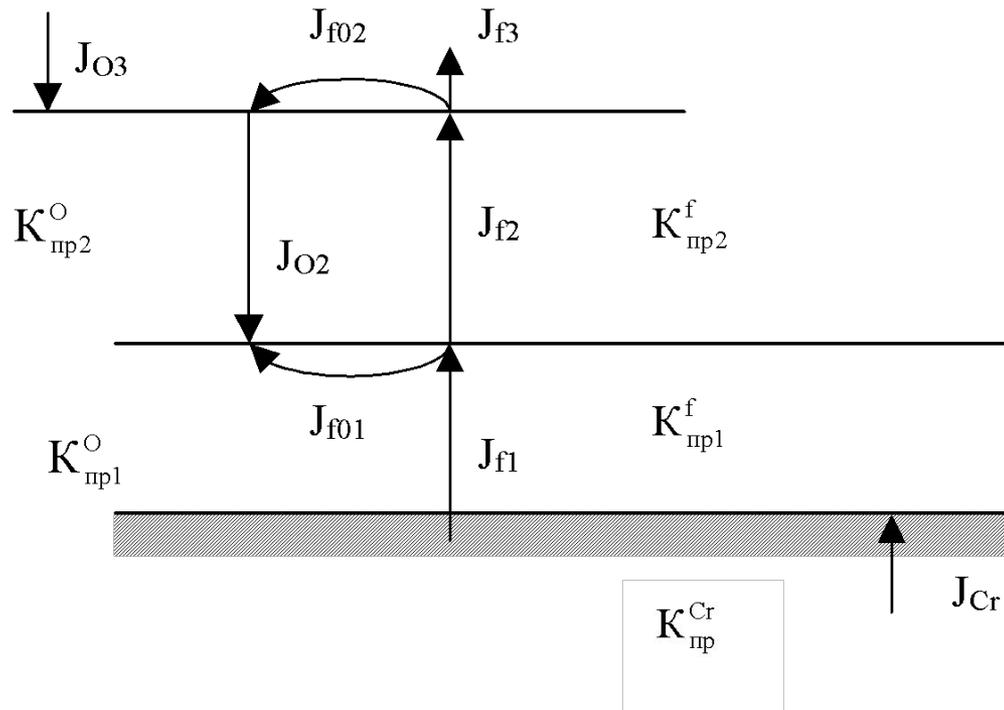
Для анализа процессов образования или распада оксидных пленок рассматриваются реакции образования магнетита и двойного оксида :



Двухслойная модель оксидного покрытия (магнетит + железно-хромистая шпинель)



Двухслойная модель оксидного покрытия (магнетит + железо-хромистая шпинель)



**Distribution of components fluxes in an oxide film
and permeability constants**

Двухслойная модель оксидного покрытия (магнетит + железохромистая шпинель)

$$J_{f1} = J_{f01} + J_{f2}$$

$$\frac{K_{np1}^f (a_1^f - a_x^f)}{x_1} = \frac{148}{64} \cdot \frac{K_{np2}^O (a_2^O - a_x^O)}{x_2} + \frac{K_{np2}^f (a_x^f - a_2^f)}{x_2}$$

$$J_{f2} = J_{f02} + J_{f3}$$

$$\frac{K_{np2}^f (a_x^f - a_2^f)}{x_2} = \chi_f (a_2^f - a_T^f) c_{sPb}^f + \frac{168}{64} \left[\chi_0 (a_T^O - a_2^O) c_{sPb}^O - \frac{K_{np2}^O (a_2^O - a_x^O)}{x_2} \right]$$

$$J_{Cr} = (19/64) J_{O2}$$

$$a_x^O = a_2^O - \frac{64}{19} \cdot \frac{x_2}{x_{Cr}} \cdot \frac{K_{np}^{Cr}}{K_{np2}^O} (a_{Cr} - a_{Cr}^x)$$

$$a_{Cr}^x = a_x^f \left(\frac{k}{k_1} \right)^{1/2}$$

$$a_T^f = \left(\frac{1}{k(a_T^O)^4} \right)^{1/3}$$

$$a_2^O = \left(\frac{1}{k(a_2^f)^3} \right)^{1/4}$$

Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-висмут

Определение исходных параметров и констант

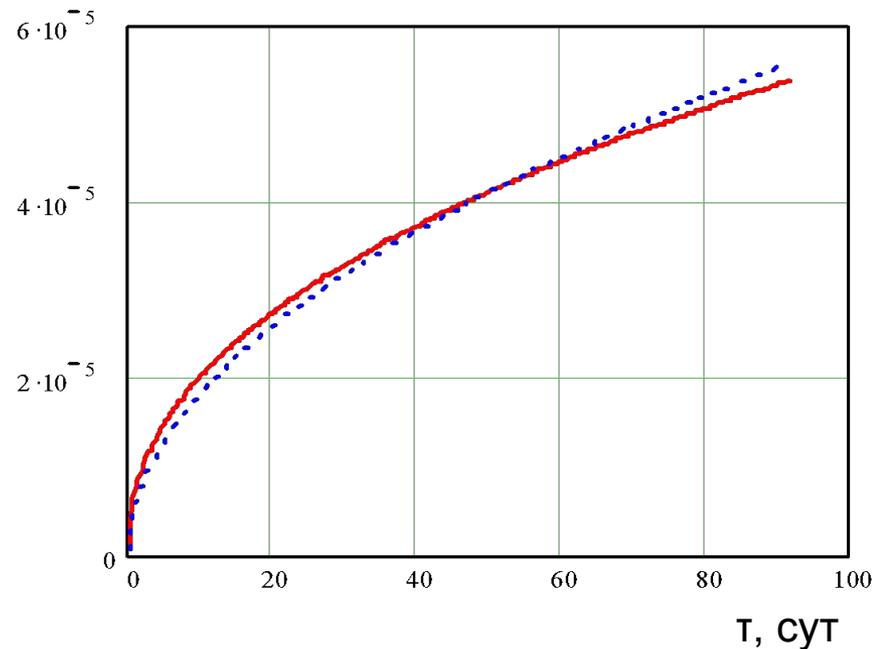
- коэффициент массоотдачи кислорода к поверхности $\chi_0 = 0,002$ м/с при скорости потока свинца 1,7 м/с в трубе диаметром 0,01 м;
- температура свинца $t = 650^\circ\text{C}$;
- активность кислорода в свинце 1,0; 0,01; 0,001; 0,00015; 0,0001.

Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-ВИСМУТ

Обозначение	Размерность	Значение или зависимость для определения параметра
c_{sPb}^f	кг/кг	$10^{-1,66-3450/T}$
c_{sPb}^o	кг/кг	$10^{-2,106-2176/T}$
a_1	-	0,827
a_{Cr}	-	0,12
ρ_{Pb}	кг/м ³	$1000(11,43-1,22 \cdot 10^{-3}T)$
ρ_{ox}	кг/м ³	5180
v	м ² /с	$10^{-1,525+594/T}$
D_O	м ² /с	$6,6 \cdot 10^{-8} \exp(-16158/(8,314 \cdot T))$
D_{Fe}	м ² /с	10^{-10}
$K_{np1}^o ; K_{np2}^o$	кг/(м·с)	$1,3 \cdot 10^{-11}$
K_{np2}^f	кг/(м·с)	$1,13 \cdot 10^{-1,6-9600/T}$ (630-680°C) $4,53 \cdot 10^{-0,6-9600/T}$ (450-610°C)
K_{np1}^f	кг/(м·с)	$3,78 \cdot 10^{-2,6-9600/T}$
K_{np}^{Cr}	кг/(м·с)	$5,03 \cdot 10^{-4,6-9600/T}$
k	-	$\exp((292100-0,6T)/(8,314 \cdot T))$
k_1	-	$\exp((504600+351T)/(8,314 \cdot T))$

Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-ВИСМУТ

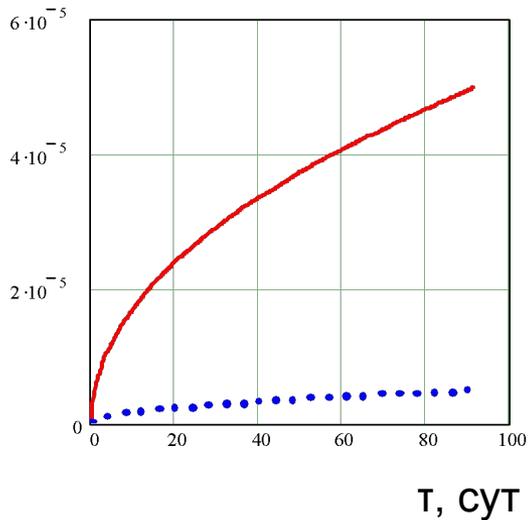
$x_1 + x_2, \text{ м}$



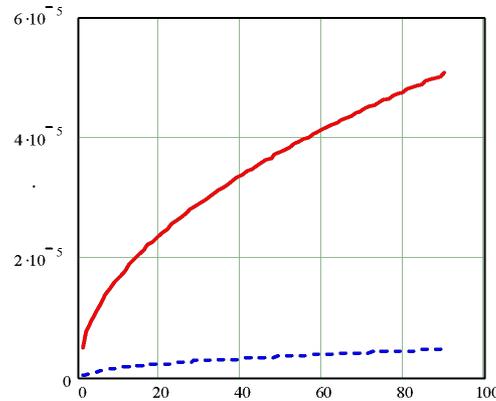
Оксидирование стали ЭИ-852 при $aO = 0,01$ (эксперимент – сплошная линия; расчет – пунктир)

Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве СВИНЕЦ-ВИСМУТ

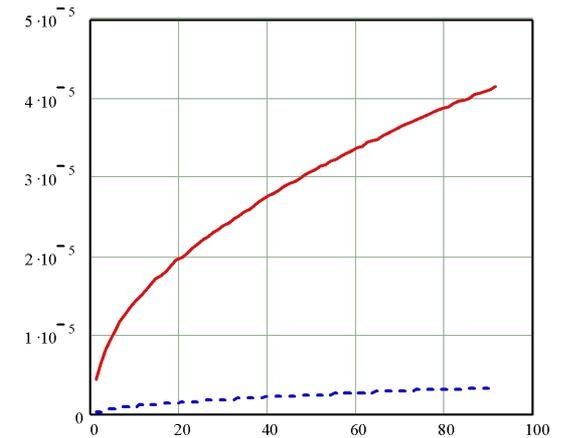
$X_1, X_2, \text{м}$



$aO = 1,0$



$aO = 0,01$

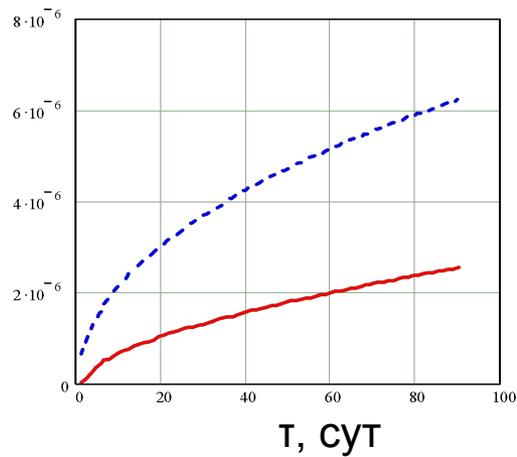


$aO = 0,001$

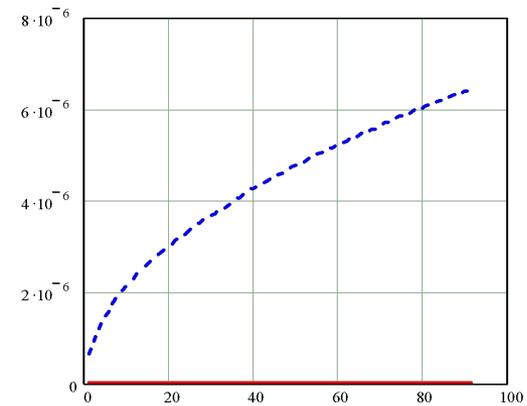
Оксидирование стали ЭИ-852 (магнетит – сплошная линия; железо-хромистая шпинель – пунктир)

Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-висмут

$X_1, X_2, \text{М}$



$aO = 0,0002$



$aO = 0,0001$

Оксидирование стали ЭИ-852 (магнетит – сплошная линия; железохромистая шпинель – пунктир)

Динамика формирования оксидных покрытий на поверхности стали в свинце и сплаве свинец-висмут

Для рассматриваемых условий при активности кислорода в свинце от 1 до 10^{-3} преобладает магнетитный механизм образования оксидного покрытия, а ниже 10^{-3} и до 0,00013 преобладает смешанный (магнетит + шпинель Fe-Cr) механизм оксидирования. При активности кислорода 0,00013 и ниже имеет место только Fe-Cr шпинельный механизм оксидирования, магнетит практически не образуется.

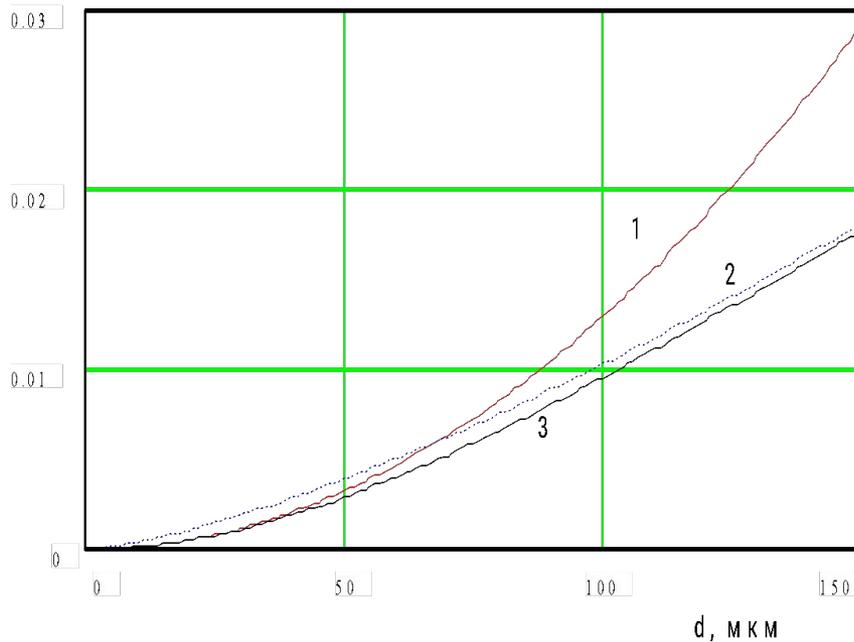
Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом

Поверхность свободного уровня свинца является конкурирующим фактором по отношению к фильтру в свинцовом контуре, поскольку обладает способностью удалять частицы взвесей из потока теплоносителя. Применительно к первому контуру установки типа БРЕСТ рассматривается поверхность свободного уровня в баке реактора (также называется отстойником или бассейном), из которого теплоноситель поступает на вход в активную зону.

Полуэмпирическая зависимость Тодеса и Розенбаума

$$w = (v/d) Ar(18+0,61\sqrt{Ar})^{-1}, \text{ где } Ar = g |\rho_T - \rho| d^3/(\rho v^2) - \text{ критерий Архимеда.}$$

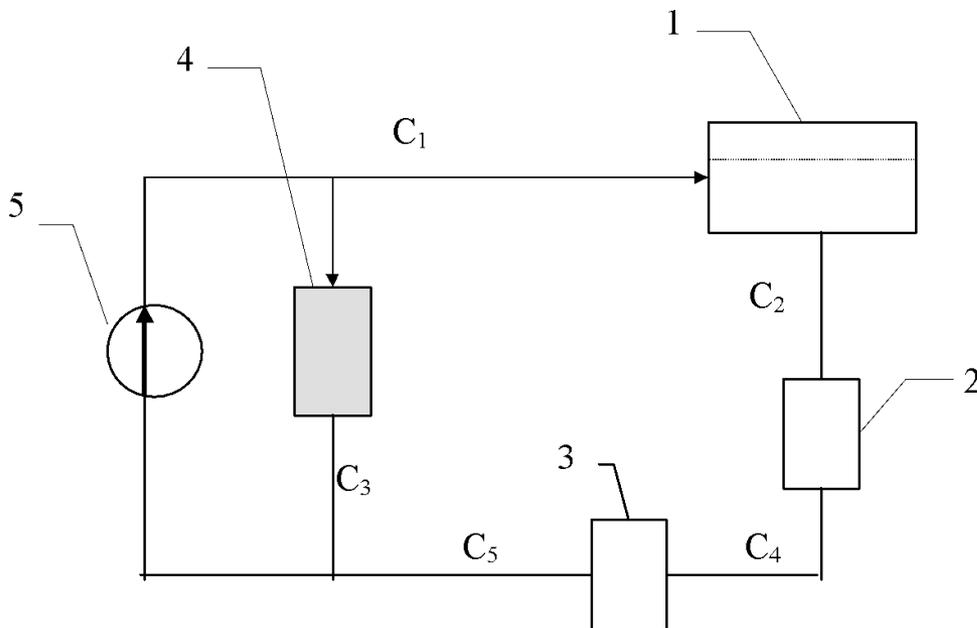
w , м/с



Скорости всплытия частиц магнетита в свинцовом теплоносителе:

- 1 – по Стоксу;
- 2 – формула Аллена;
- 3 – формула Тодеса

Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом



Выход частиц в теплоноситель

$$Q_{И} = 500 \text{ кг/год}$$

Расход свинца через циркуляционный насос

$$G_0 = 3,8 \text{ м}^3/\text{с}$$

Эффективность фильтра $\beta = 0,6$.

$G_f = G_0 - G_b$, где G_b – расход свинца по основному контуру

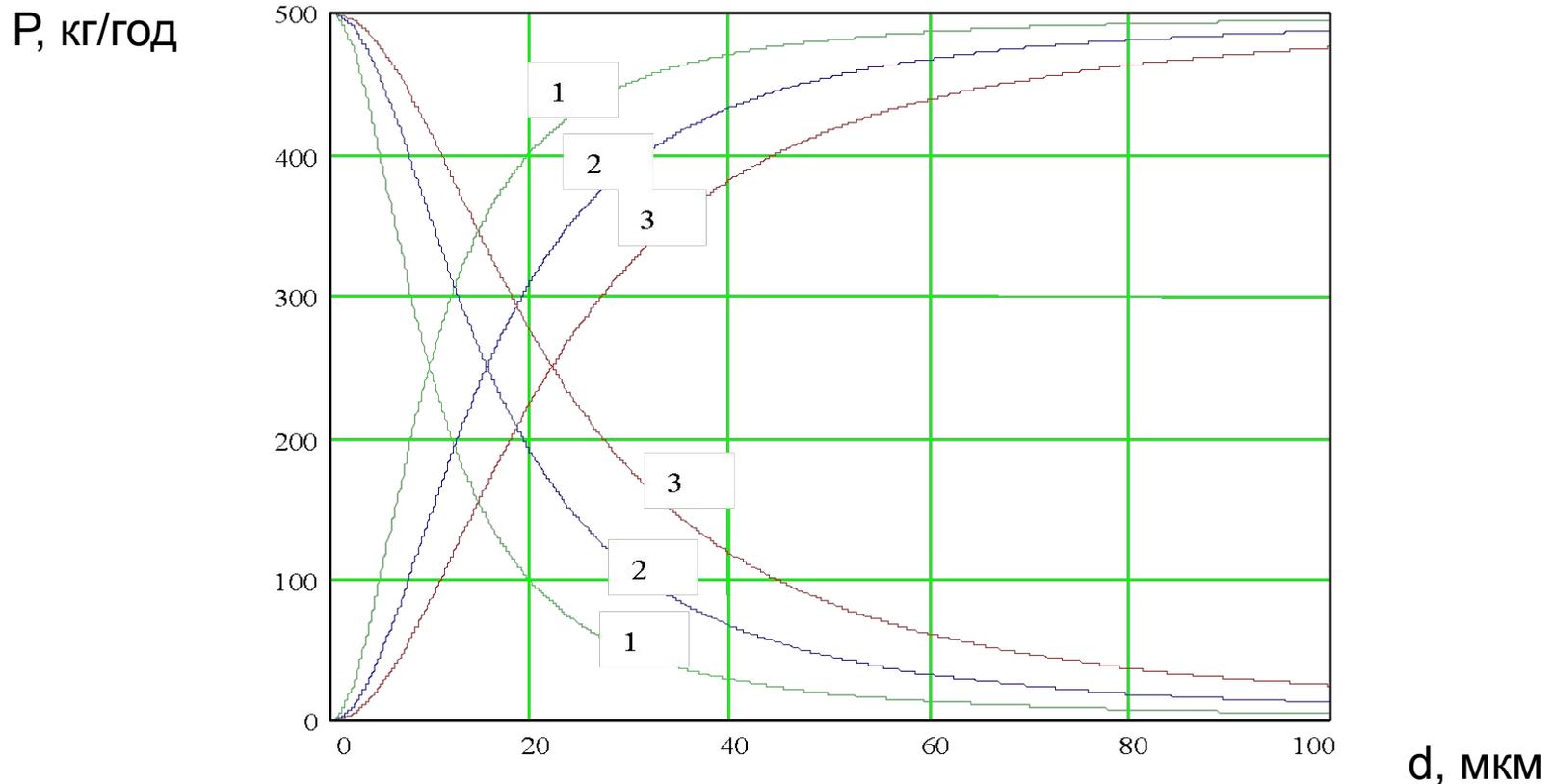
$$C_1 = Q_{И} / [\beta G_f + G_b x + \sum k_i S_i (1-x)],$$

где $x = w S / (G_b + w S/2)$.

Модель первого контура применительно к РУ БРЕСТ-300

1 – бассейн; 2 – сток взвешенных частиц (активная зона, парогенератор); 3 – источник взвешенной примеси; 4 – фильтр; 5 – циркуляционный насос; C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 – концентрации взвеси в линиях.

Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом



Результаты расчетов в первом приближении $\sum k_i S_i = 0$

Зависимости потоков частиц в фильтр (1ф, 2ф, 3ф) и на свободную поверхность свинца в бассейне (1, 2, 3) для различных расходов свинца через фильтр:

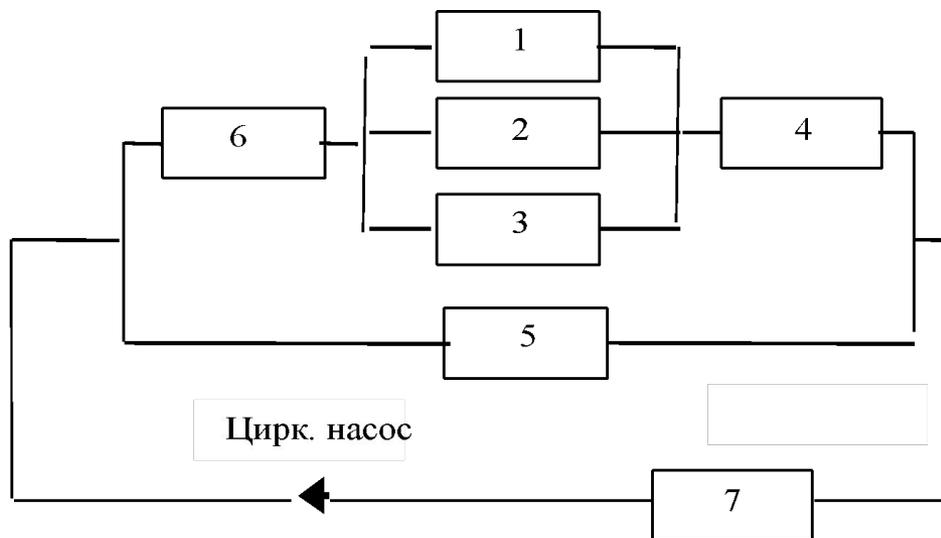
1 – 0,2 %; 2 – 0,5 %; 3 – 1 % от основного расхода

Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом

Размер частиц, мкм	Сток частиц	Расход через фильтр в % от основного расхода		
		0,2	0,5	1
		Поток взвеси, кг/год		
1	в фильтр	494,9	498,0	499,0
1	в бассейн	5,1	2,0	1,0
2	в фильтр	480,4	492,0	495,9
2	в бассейн	19,6	8,0	4,1
10	в фильтр	247,4	355,0	415,2
10	в бассейн	252,6	145,0	84,4

Влияние расхода через фильтр на удержание в нем взвесей для частиц размером 1 мкм, 2 мкм и 10 мкм. Считая, что средний размер частиц в свинце 1 мкм, их вынос в бассейн составляет 5,1 кг/год, при расходе теплоносителя через фильтр равный $0,002G_0$ (7,6 л/с) и производительности источника этих частиц равном 500 кг/год. Остальные 494,9 кг/год оседают на фильтре.

Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом



Модель гидравлического тракта первого контура БРЕСТ-300

№ участка	Название участка	Скорость, м/с	Омываемая поверхность, м ²	Гидравлический диаметр каналов проточной части, м	Температура, °С
1	Активная зона 1	1,67	228	0,01287	420-550
2	Активная зона 2	1,62	346,7	0,01182	420-550
3	Активная зона 3	1,44	207,5	0,01039	420-550
4	Верхний торцевой отражатель	1,5	500	0,031	540
5	Боковой отражатель	0,05	406	0,065	440
6	Нижний торцевой отражатель	1,5	400	0,031	420
7	Парогенератор	0,9	700	0,26	540-420

Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом

Поток частиц, удерживаемых поверхностью i -го участка циркуляционного контура

$$P_i = (1-x) C_1 k_i S_i.$$

$$k = U^* (2,08 \cdot 10^{-4} \cdot d^2 \cdot U^{*2} + 5,35 \cdot 10^{-25} \cdot T / (d \cdot \rho)) / \nu^2 \quad \text{при } d < 31 \nu / U^*;$$
$$k = 0,2U^* \quad \text{при } d > 31 \nu / U^*;$$
$$k = 0 \quad \text{при } U > U_k$$

где U^* – динамическая скорость потока;

U_k – критическая скорость потока;

T – температура свинца (K);

ρ – плотность свинца;

ν – вязкость свинца.

Для круглых каналов $U^* = U / (5,15 \lg Re - 4,64)$, где Re
 $= U D / \nu$ – критерий Рейнольдса;

U – средняя скорость потока;

D – диаметр канала.

Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом

Динамическая скорость потока в круглой гладкой трубе, соответствующая критической скорости:

$$U_k^* = (k_T (k_a/d + \pi g |\rho_c - \rho|d/6) 10,5 \cdot \rho)^{0,5} / k_c$$

при $d_+ < 5$;

$$U_k^* = \left(\frac{k_T (k_a + \pi g |\rho_c - \rho|d^2/6)}{\rho (5,18k_c^{2,44} + 0,076k_T d_+^{0,56})} \right)^{0,41} \cdot \frac{v^{0,18}}{d^{0,591}}$$

при $5 < d_+ < 300$,

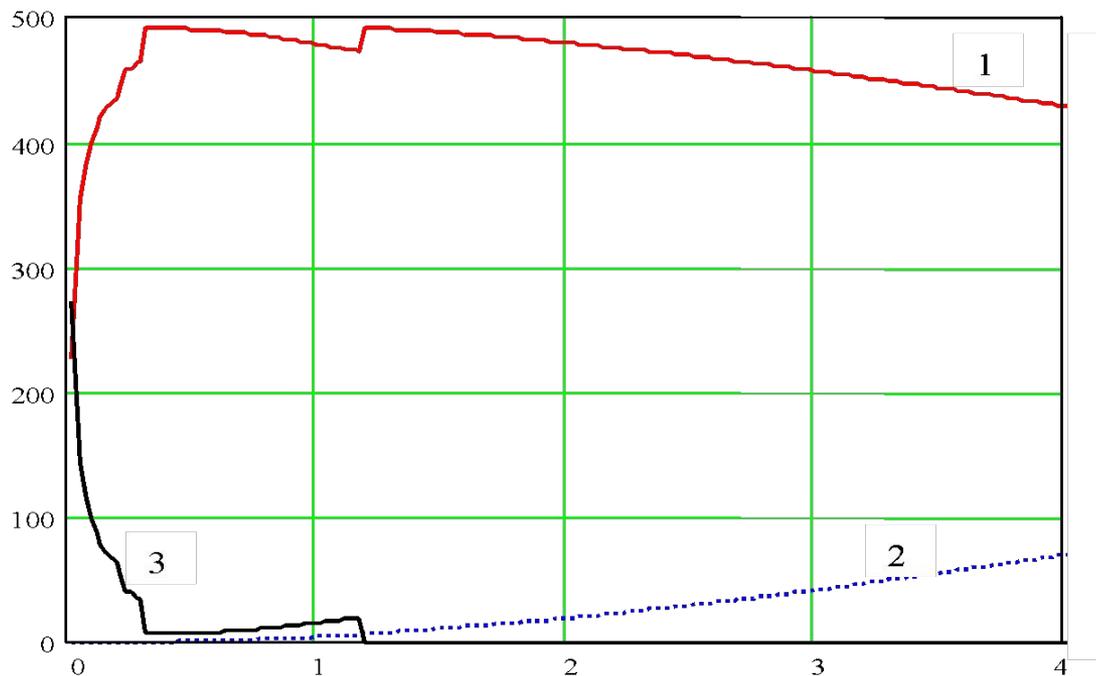
где $d_+ = dU^*/v$ – безразмерный диаметр частицы;

ρ_c – плотность материала примеси;

k_T, k_a, k_c – коэффициенты трения, адгезии и сферичности частиц.

Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом

P , кг/год

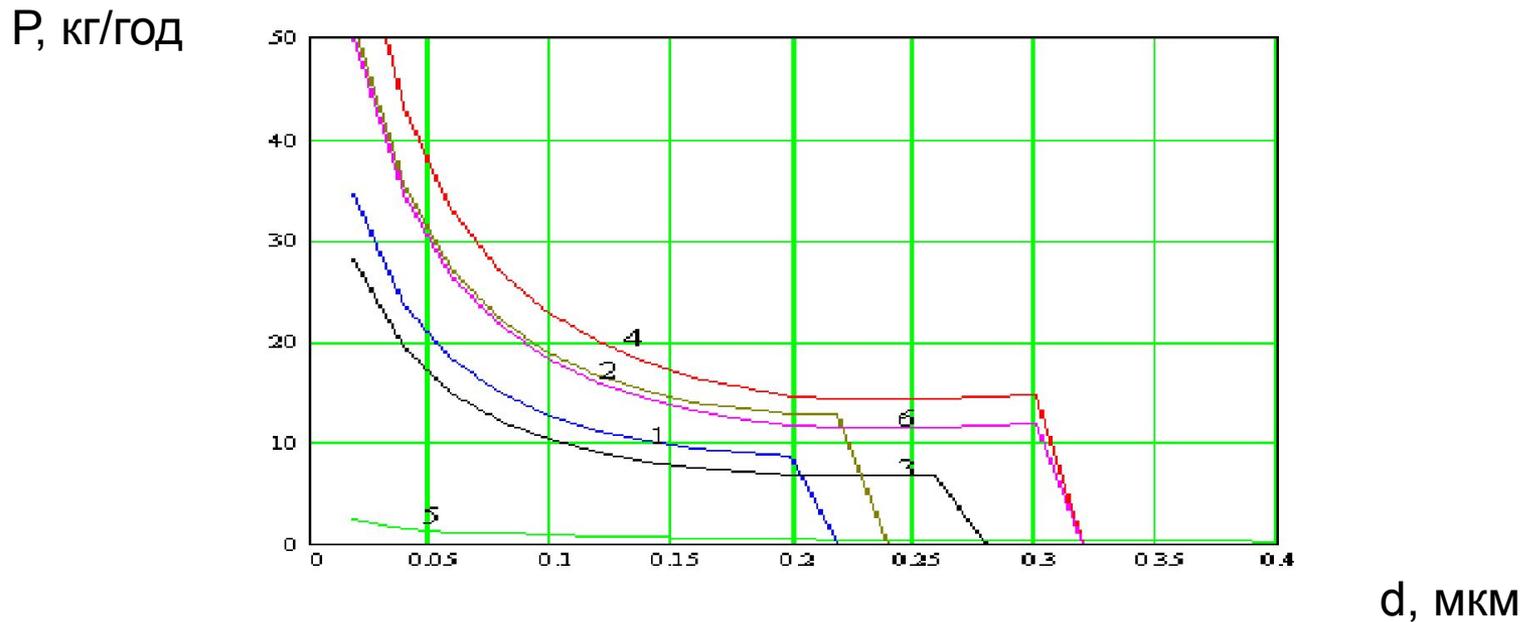


d , мкм

Результаты расчета потоков частиц, осаждающихся на поверхности контура (активная зона и парогенератор), в фильтре и бассейне

1 – фильтр; 2 – бассейн; 3 – поверхности контура

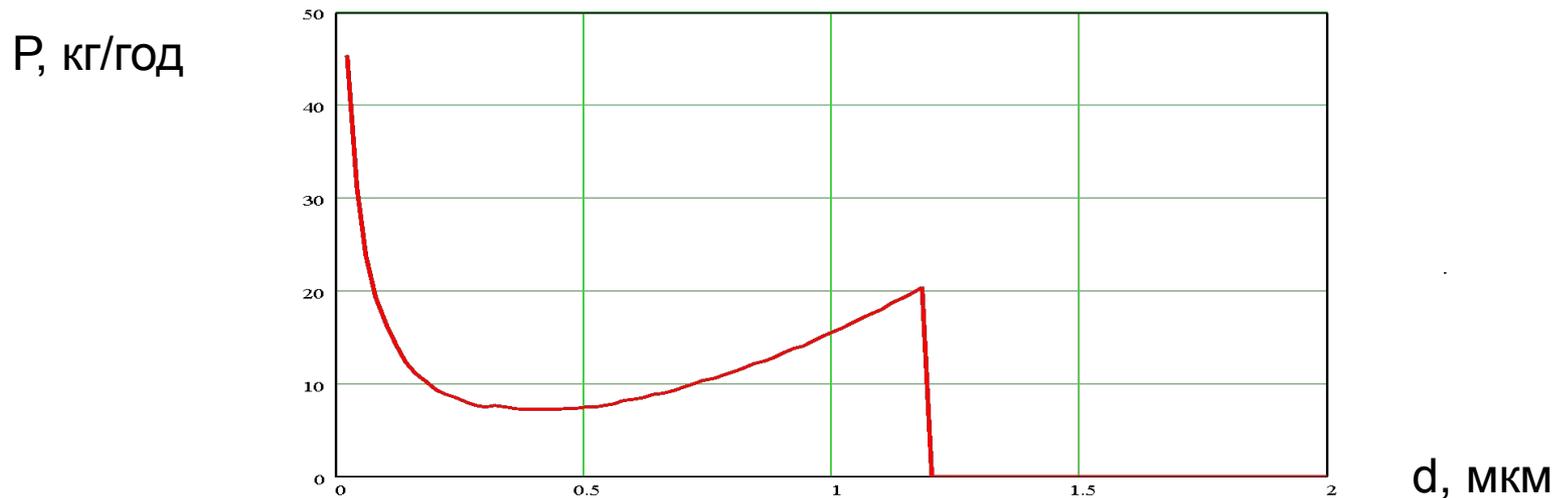
Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом



Результаты расчета потоков частиц, осаждающихся на поверхности различных участков активной зоны)

1 – активная зона 1; 2 – активная зона 2; 3 – активная зона 3; 4 – верхний отражатель; 5 – боковой отражатель; 6 – нижний отражатель

Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом



Результаты расчета потоков частиц, осаждающихся на поверхности парогенератора

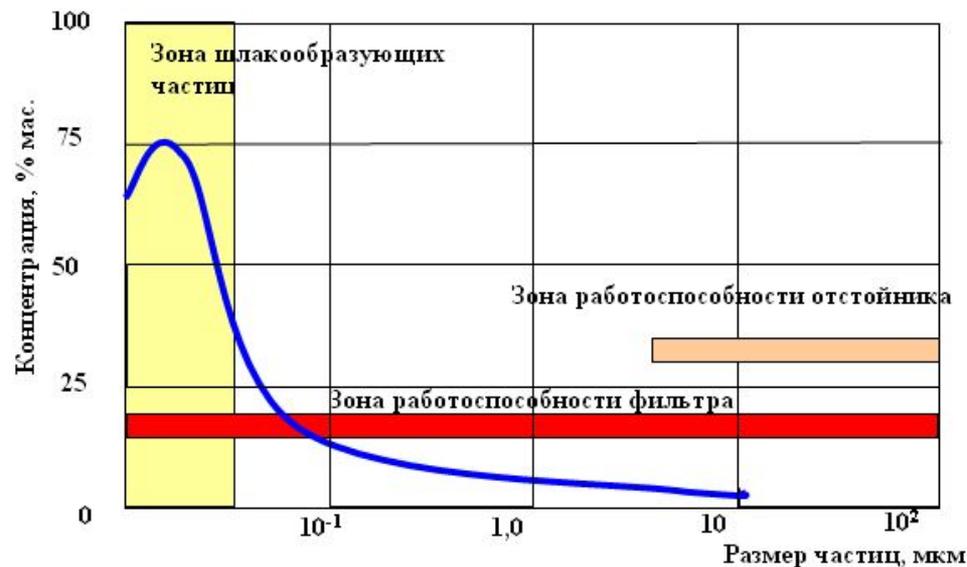
При расходе свинца через фильтр 0,2 % от основного расхода теплоносителя в контуре и эффективности фильтра 60 %, на нем удерживается около 95,9 % непрерывно образующихся в свинце частиц взвесей.

3,1 % частиц осаждаются на поверхности контура (в основном на стенках парогенератора)

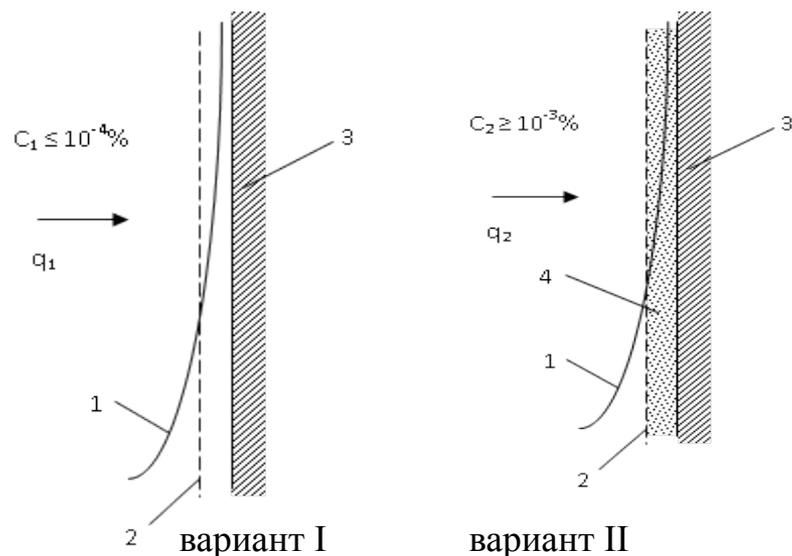
1,0 % частиц собираются на свободной поверхности свинца в баке реактора.

Эрозионные частицы диаметром более 30 мкм преимущественно накапливаются в баке реактора, более мелкие эрозионные частицы – как в баке реактора, так и на фильтре в соизмеримых количествах.

Перенос и распределение взвесей в первом контуре установки со свинцом



Распределение (% масс) взвешенных частиц по размерам в тяжелом теплоносителе; зоны работоспособности фильтра и отстойника, зона шлакообразующих частиц



Поток взвесей на стенку из низкоконцентрированной (вариант I) и высококонцентрированной дисперсной системы (вариант II)

C_1, C_2 – концентрация взвеси в потоке ТЖМТ

- 1 – профиль скоростей у стенки
- 2 – толщина ламинарного подслоя
- 3 – стенка
- 4 – отложения

Тяжелые жидкометаллические теплоносители (ТЖМТ), свинец и сплавы на его основе

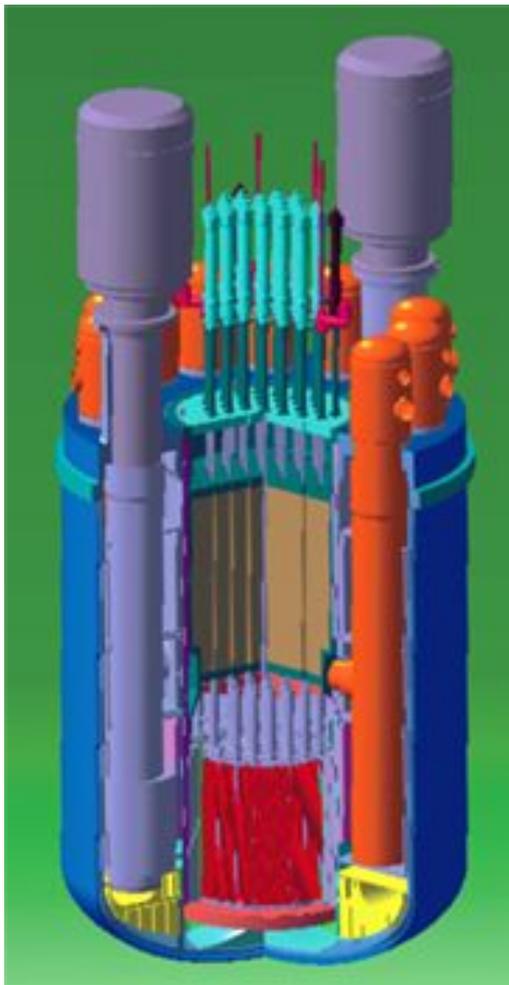
Одним из главных факторов, влияющих на интенсивность и направление физико-химических процессов, протекающих в I-ом контуре ЯЭУ, является количество кислорода в свинцовом теплоносителе. Избыток его приводит к образованию шлаков на основе PbO и нарушению тепловых и гидравлических характеристик I-го контура. Недостаток – к диссоциации защитных оксидных покрытий на конструкционных материалах и развитию коррозионных процессов. Поэтому для успешной эксплуатации ЯЭУ с точки зрения технологии теплоносителя необходимо:

- ограничить контакт теплоносителя и контура с кислородосодержащими средами, в частности, с воздухом;
- проводить очистку теплоносителя и контура от избыточного количества кислорода в случае осуществления такого контакта;
- регулировать качество теплоносителя, т.е. поддерживать оптимальное количество примесей (кислорода, оксидных композиций на основе конструкционных материалов).

Для предотвращения вышеуказанных нарушений (образование шлаков на основе PbO, нарушение герметичности контура вследствие коррозии) применяются следующие **средства поддержания качества** (методы технологии) теплоносителя и защитного газа, направленные на очистку теплоносителя и контура, а также на регулирование качества теплоносителя по содержанию растворенного кислорода:

- диспергатор газа, используемый для проведения водородной очистки теплоносителя от шлаков на основе PbO;
- массообменный аппарат, используемый для регулирования растворенного кислорода при помощи твердофазного окислителя;
- датчик активности кислорода, применяемый для контроля содержания растворенного кислорода в свинцовом теплоносителе;
- фильтр очистки свинцового теплоносителя от твердых примесей;
- датчики контроля водорода и кислорода в газе;
- газовый фильтр;
- дожигатель водорода, увлажнитель газа, конденсатор.

Новые задачи технологии и их связь с исследованиями в области физхимии ТЖМТ



- **Принципиально новым фактором** являются заявленные **существенные ресурсы работы новых установок**, которые на порядок и больше превышают ресурсы работы своих ближайших прототипов.
- **Следствием** таких повышенных ресурсов является **усиление роли долговременных массообменных процессов**, протекающих в первом контуре.
- Применительно к обоснованию таких длительных ресурсов появились **специфические трудности** временного характера:
 - существенно ограничены возможности обоснования режимов путем прямых ресурсных испытаний;
 - могут проявиться дополнительные эффекты.

Способы преодоления данных трудностей:

- углубленное изучение реальных процессов, для повышения надежности долговременных прогнозов;
- выявление оптимальных условий эксплуатации РУ;
- разработка соответствующих адекватных моделей и расчетных методик;
- их подтверждение стендовыми испытаниями;
- разработка на этой основе рекомендаций и прогнозов на длительный период.

Реакторные установки с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями

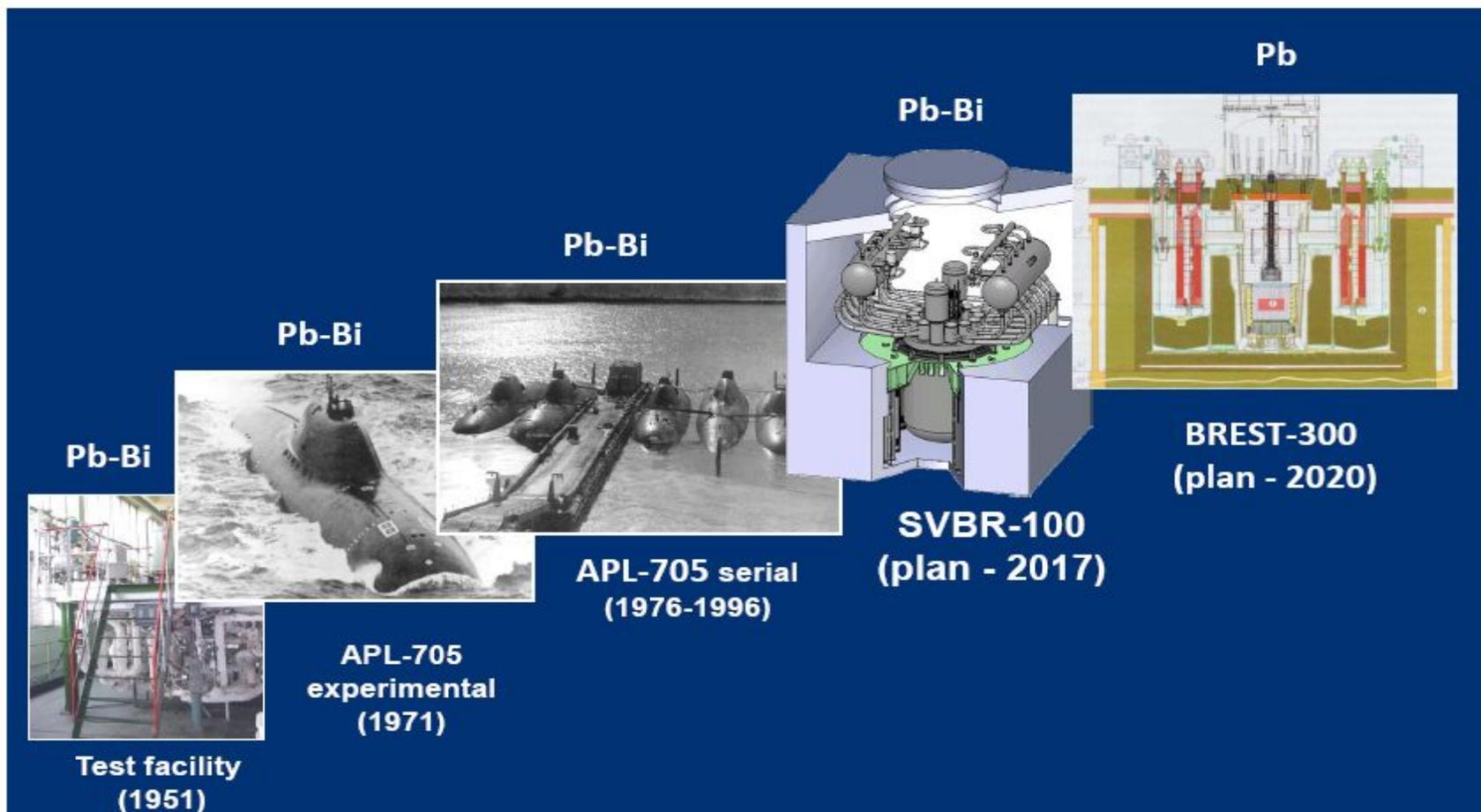
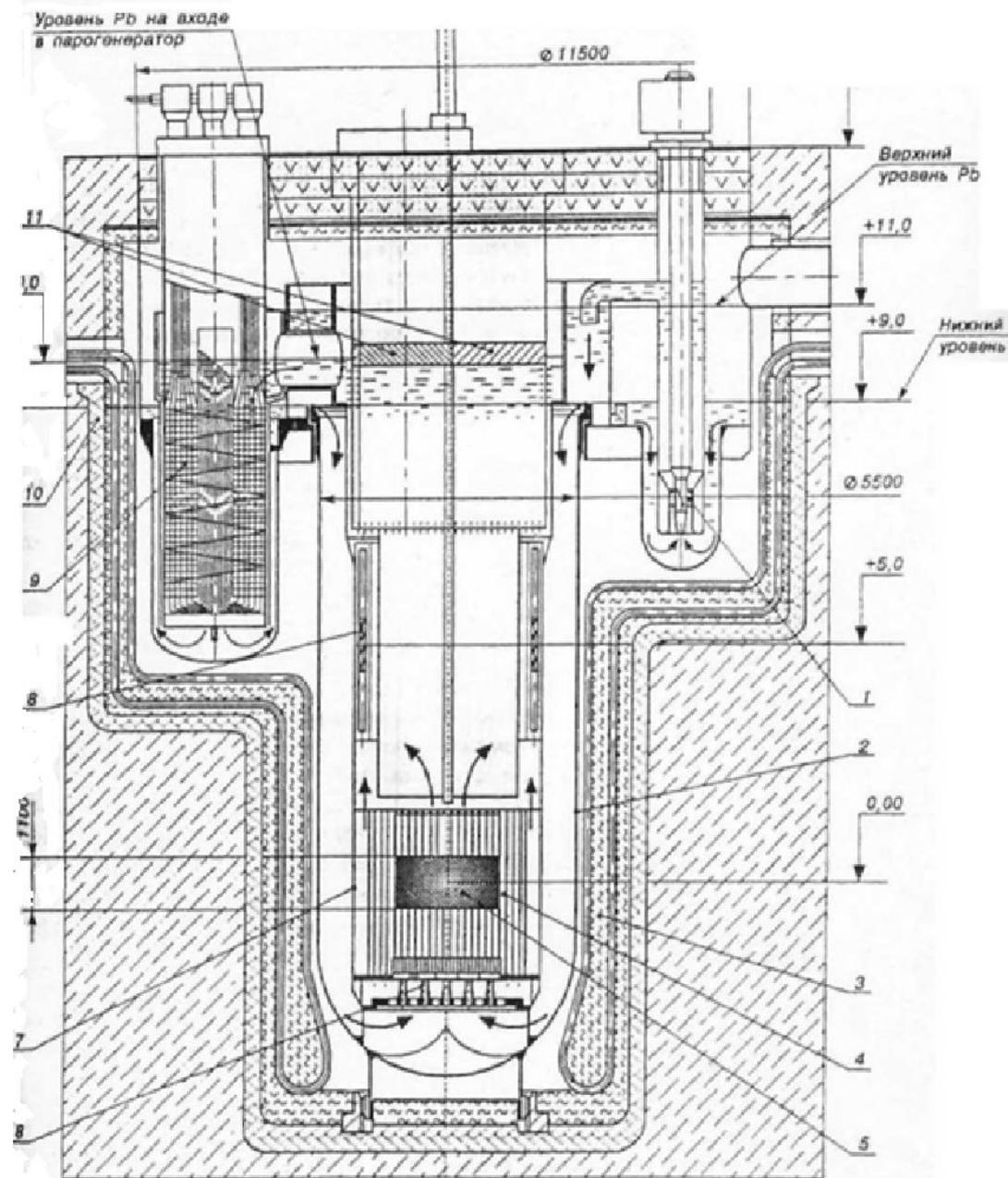


Схема реактора БРЕСТ-300

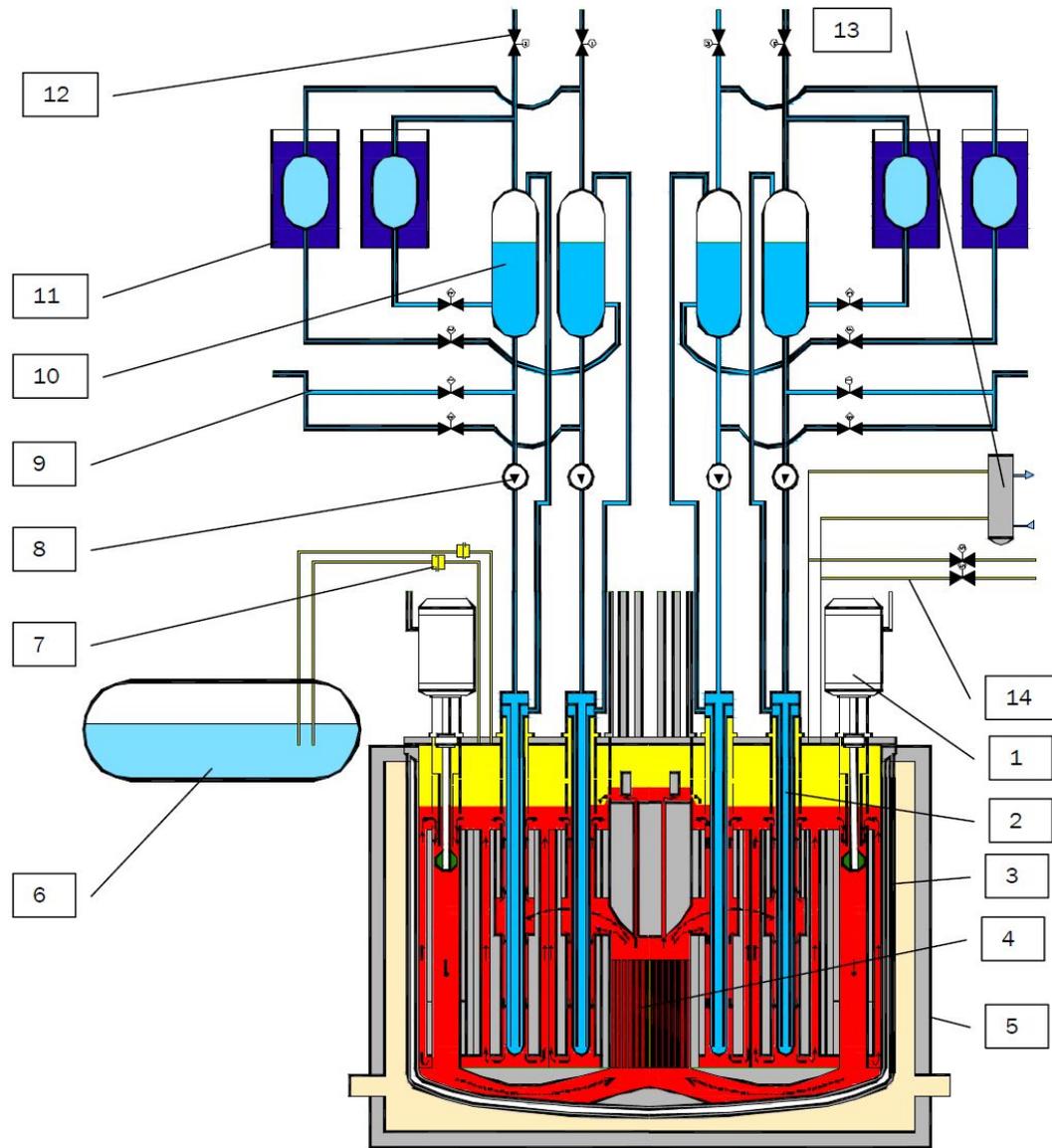


- | | | | | |
|---------------------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------------|
| 1—насос | 2—корпус | 3—термоизоляция | 4—СУЗ | 5—активная зона |
| 6—разделительная обечайка | 7—хранилище ТВС | 8—парогенератор | 9—бетонная шахта | 10—поворотные пробки |

БРЕСТ-300

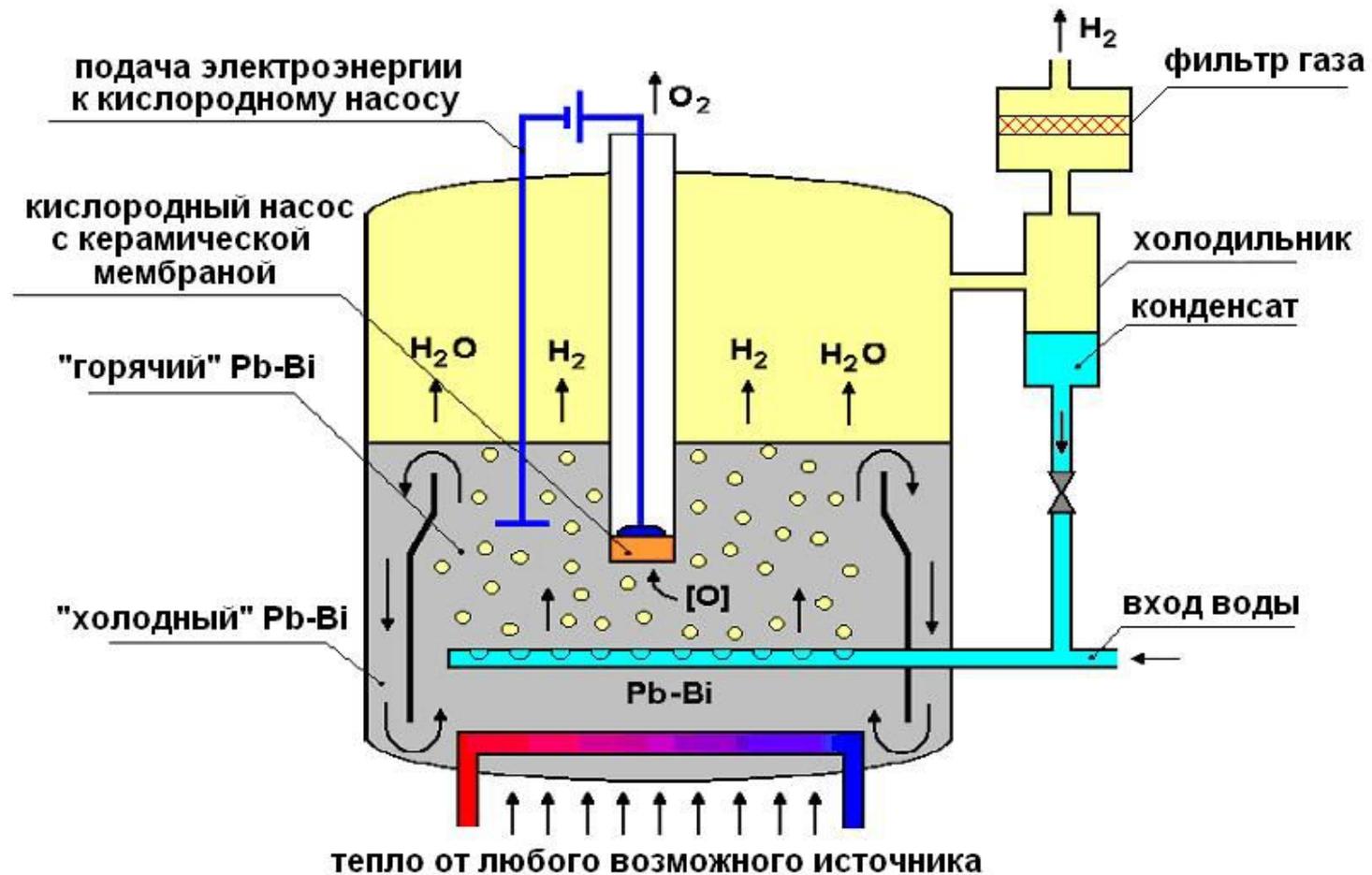
Технические характеристики свинцовоохлаждаемого реактора мощностью 300МВт

ХАРАКТЕРИСТИКА	БРЕСТ-ОД-300
Тепловая мощность, МВт	700
Электрическая мощность, МВт	300
Число ТВС в активной зоне, шт.	185
Диаметр активной зоны, мм	2300
Высота активной зоны, мм	1100
Диаметр твэла, мм	9,7; 10,5
Шаг твэла, мм	13,6
Топливо активной зоны	UN+PuN
Топливная загрузка, (U+Pu)N, т	16
Кампания топлива, лет	5
Интервал между перегрузками, лет	1
КВА	~ 1
Доля запаздывающих нейтронов, ($\beta_{эфф}$ %)	0,36
Температура входа/выхода свинца, °С	420/540
Максимальная скорость свинца, м/с	1,8
Температура пара на выходе из ПГ, °С	520
Расход свинца, т/с	40
Паропроизводительность 8 ПГ, т/с	0,43
КПД нетто энергоблока, %	43



- 1 - циркуляционный насос первого контура, 2 - модуль испарителя, 3 - МБР, 4 - активная зона, 5 - шахта МБР,
 6 - барботер системы приема парогазовой смеси, 7 - предохранительное устройство, 8 - насос контура МПЦ,
 9 - подача питательной воды, 10 - сепаратор 11 - бак системы пассивного отвода тепла,
 12 - выход сухого насыщенного пара, 13 - конденсатор газовой системы первого контура,
 14 - трубопроводы газовой системы первого контура

Производство водорода при электролизе воды прямым контактом с расплавом свинца-висмута



Производство водорода при электролизе воды прямым контактом с расплавом свинца-висмута

При взаимодействии водяного пара с расплавом Pb-Bi ($t=400-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) протекает реакция:



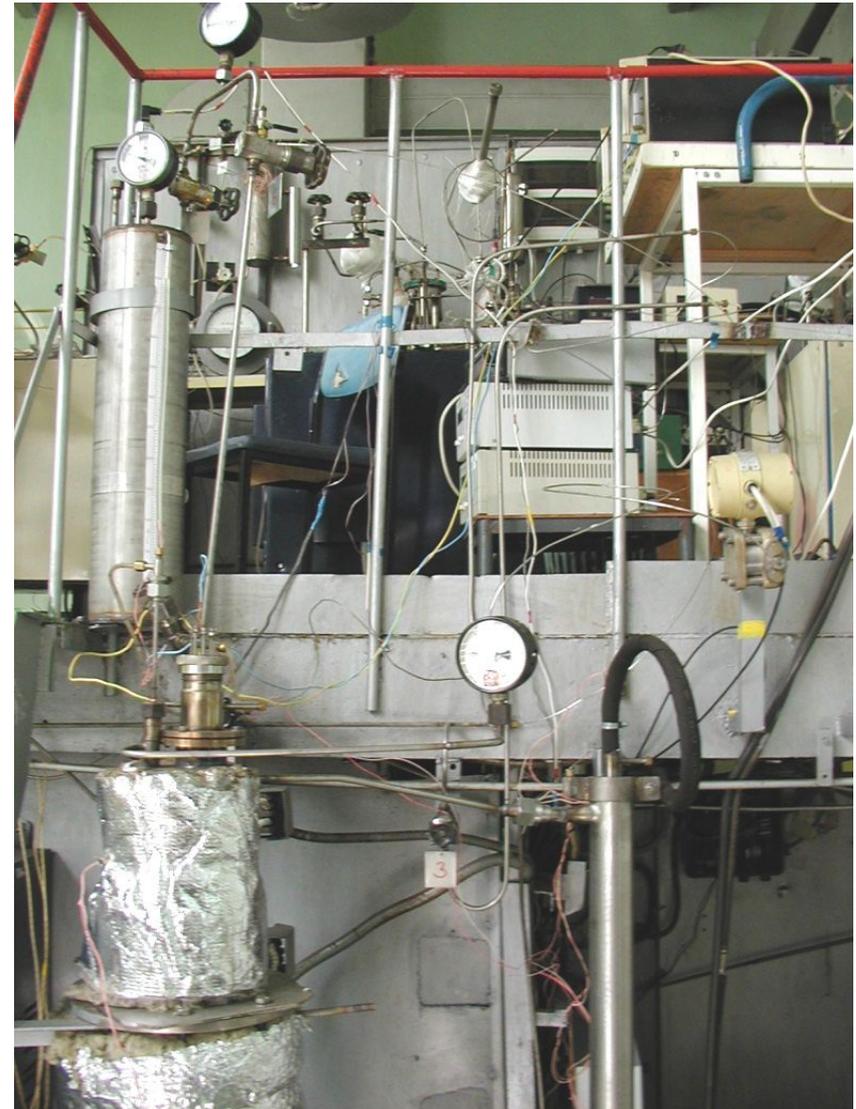
где вид скобок обозначает агрегатное состояние вещества: «{ }» — жидкое (расплав),

«()» — газообразное, «[]» — жидкое (растворенное).

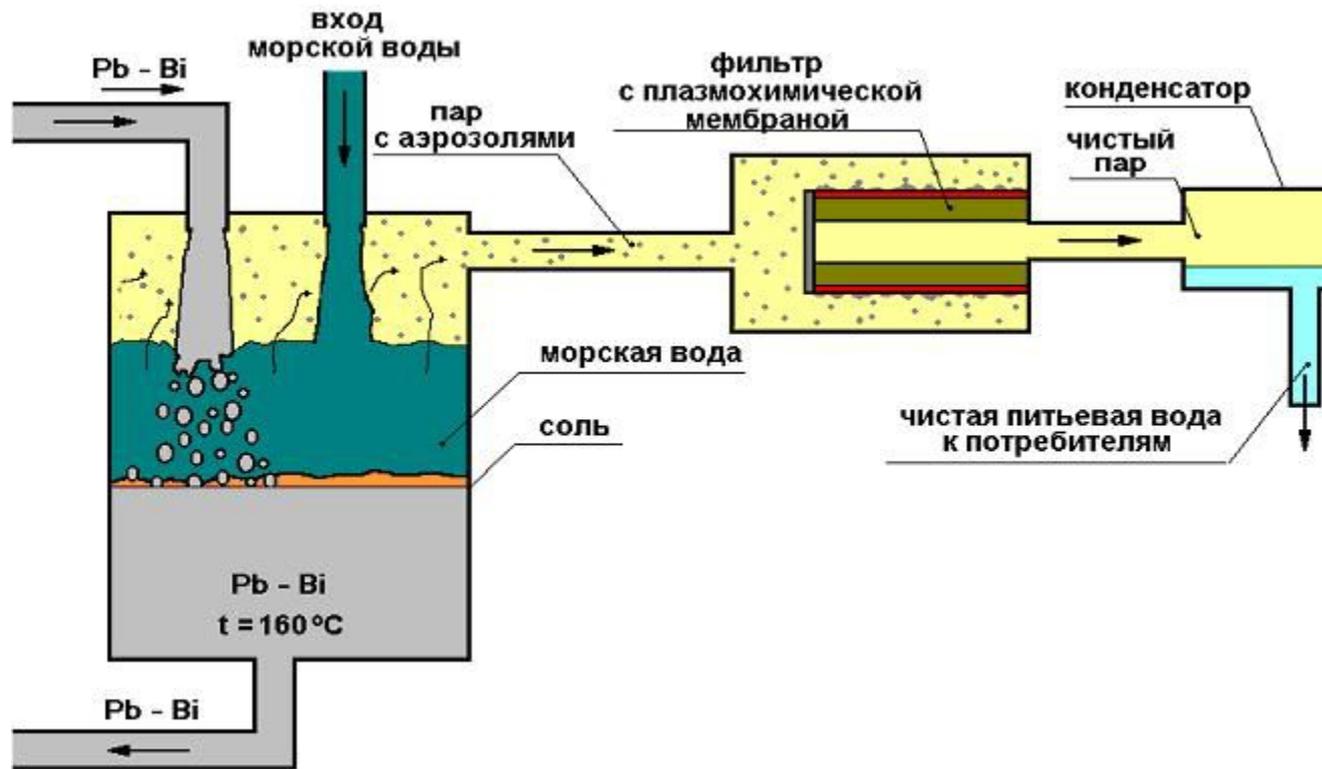
Для интенсификации процесса получения водорода необходимо постоянно отводить растворенный в расплаве

кислород из зоны реакции. Это можно осуществить при помощи специального кислородного насоса, состоящего из керамики, имеющей ионную проводимость по кислороду

Для экспериментального доказательства возможности электрохимического разложения водяного пара в Pb-Bi был создан демонстрационный образец установки с производительностью по водороду более 5 л/ч.



Вариант аппарата для получения пара и пресной воды



Фотография макетного образца прямоконтактного парогенератора с «принудительной» циркуляцией теплоносителя



К настоящему времени в ГНЦ РФ – ФЭИ спроектированы и изготовлены 2 макетных образца прямоконтактных парогенераторов (на рисунке представлена фотография работающего макетного образца парогенератора с «принудительной» циркуляцией теплоносителя). Также проведены испытания созданных макетных образцов парогенераторов при следующих условиях: температура теплоносителя Рb-Vi, подаваемого в зону испарения воды от 150 до 450 °С; давление в макетных образцах парогенераторов от 1,1 до 3,0 бар; расход воды через зону испарения от 0,5 до 8 кг/ч; объем зоны испарения ~2,5 л.

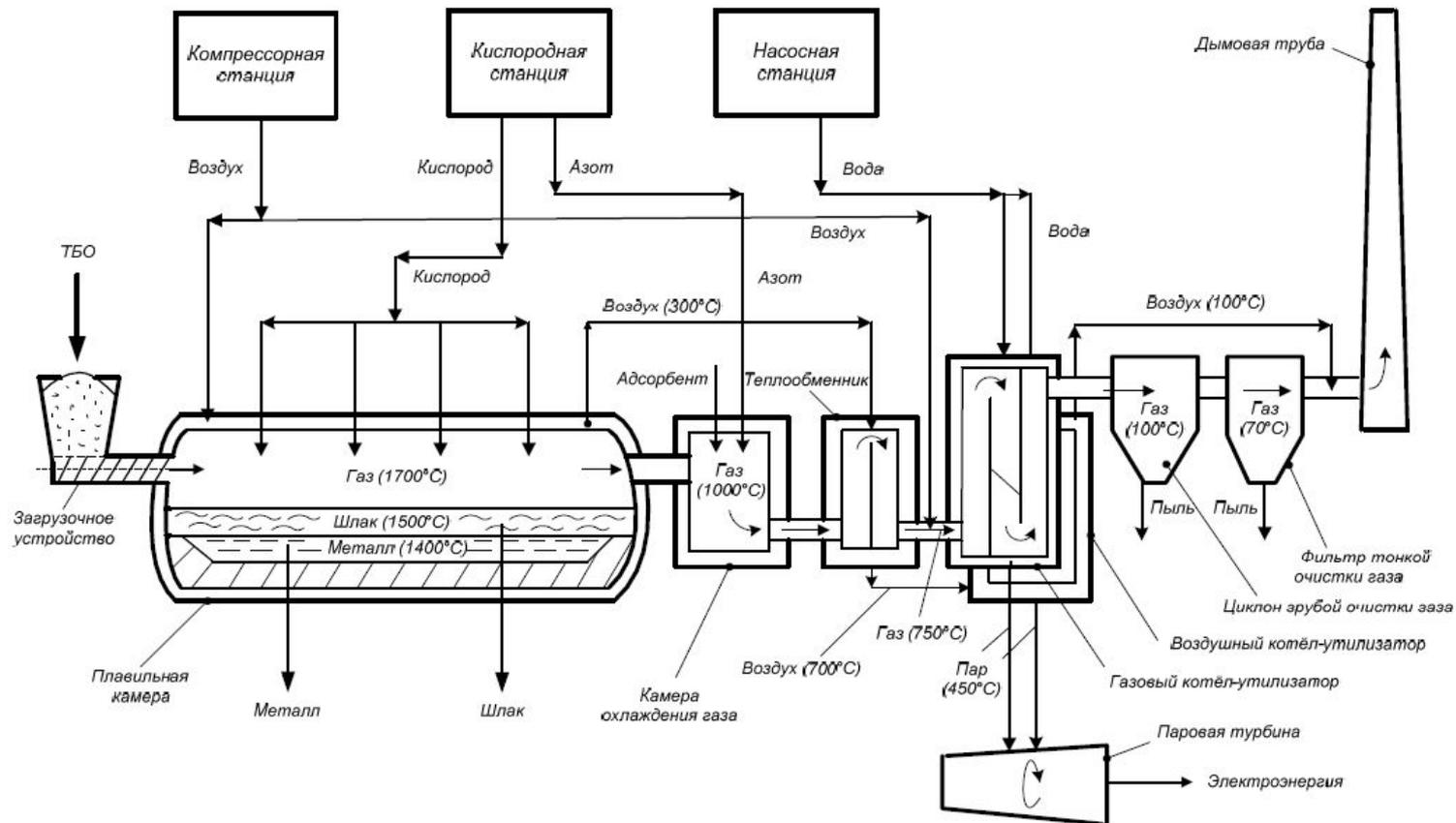


Рис. 5. Технологическая схема переработки ТБО в агрегате «МАГМА»

Ранняя высокотемпературная нейтрализация хлористого водорода (HCl) позволяет полностью исключить вторичный синтез диоксинов при охлаждении газа в интервале 600-200°C.

Применение жидкометаллического теплоносителя в системе охлаждения корпуса агрегата в шлаковой зоне и свободном пространстве, позволяет эффективно перерабатывать различные виды твердых промышленных, в т.ч. радиоактивных и бытовых отходов.

Таблица 2. Технические характеристики агрегата «МАГМА»

№ п/п	Характеристика	Величина
1	Тип агрегата	Плавильный, топливокислородный, гарнисажный, непрерывного действия
2	Тепловая мощность	до 20 МВт
3	Годовая производительность по перерабатываемой шихте	до 60000 т
4	Количество топливокислородных горелок	4
5	Вид топлива	Природный газ, мазут, уголь
6	Окислитель	Газообразный технический кислород
7	Материал корпуса верхняя часть нижняя часть	Нержавеющая сталь Углеродистая сталь
8	Охлаждение корпуса верхняя часть нижняя часть	Жидкометаллический теплоноситель (Pb, Pb-Bi) Не охлаждается
9	Футеровка металлической ванны	Высокоглиноземистый кирпич
10	Максимальные габариты плавильной камеры длина высота	6000 мм 3450 мм

Процесс переработки бытовых отходов автогенный и не требует расхода дополнительного топлива. Природный газ расходуется только в начальной стадии процесса, для наплавления шлаковой ванны. В качестве окислителя используется газообразный кислород, вдуваемый в рабочее пространство агрегата комбинированными топливокислородными горелками-фурмами, работающими в режиме кислородной фурмы. Использование кислорода позволяет иметь высокие температуры газовой и шлаковой фаз в плавильной камере и перерабатывать даже низкокалорийные отходы, исключив образование диоксинов и других продуктов неполного сгорания.

Темы рефератов

1. Проблемы коррозии конструкционных материалов в натрии.
2. Массоперенос примесей в контурах с натриевым теплоносителем.
3. Очистка натрия от примесей с использованием холодных ловушек.
4. Методы и приборы контроля содержания примесей в натрии.
5. Источники примесей в контурах ЯЭУ и оценка их производительности.
6. Разработка, конструирование и обеспечение безопасности парогенераторов натрий-вода.
7. Физико-химические процессы в системе свинец-сталь-примеси.
8. Технология свинца как теплоносителя для первого контура ядерного реактора.