ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА, 2024, № 10, с. 49–55

АТОМНЫЕ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦА В ОБЪЕМЕ ПАРОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ[1]

© 2024 г. М. В. Воривончик[a], *, Д. А. Назаров[a], Д. С. Синицын[a], Н. А. Мосунова[a], А. А. Сорокин[a, b], **

[a] *Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Большая Тульская ул., д. 52, Москва, 115191 Россия*

[b] *Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия*

**e-mail: vorivonchik.mv@ibrae.ac.ru*

***e-mail: sorokin@ibrae.ac.ru*

Поступила в редакцию 22.02.2024 г.
После доработки 01.05.2024 г.
Принята к публикации 30.05.2024 г.

Представлена кинетическая модель окисления паров свинца в объеме парового пузырька с образованием оксида свинца и водорода и их последующим растворением в объеме расплава свинца. Модель реализована в приближении однородного распределения реагентов и продуктов реакции окисления в объеме пузырька. Получено аналитическое решение для стационарного режима окисления. Показано, что паровые пузырьки в объеме расплава свинца представляют собой своеобразные химические "микрореакторы", генерирующие оксид свинца и водород, которые затем растворяются в объеме расплава. Однако для I контура реакторов на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем такой механизм образования водорода не представляет никакой угрозы в плане накопления водорода и взрывоопасности ввиду существенно низкой интенсивности источника образования водорода. Представлены результаты оценок конверсии воды в водород, выполненных с использованием гомогенной кинетической модели для взаимодействия паров воды с парами свинца в объеме паровых пузырьков. Модель включает в себя механизмы испарения свинца в объем пузырька, окисление паров свинца при взаимодействии с парами воды в объеме пузырька и растворение продуктов реакции в расплаве свинца, окружающем пузырек. Еще один важный результат равновесных термодинамических расчетов связан с возможным изменением состава оксидов железа в расплаве после инжекции воды из течи парогенератора в расплав. Попадание воды в расплав свинца может изменить состав оксидов железа, увеличив долю гематита и уменьшив долю магнетита. Это может привести к изменению состава защитной оксидной пленки на поверхности конструкционных сталей и сделать ее более хрупкой.

Ключевые слова: свинцовый теплоноситель, парогенератор, пузырьки пара, испарение, диффузия, окисление, оксид свинца, водород, растворение, растворенное железо, инжектированная вода, газовая среда, оксидная пленка

DOI: 10.56304/S0040363624700310

В рамках экспериментально обоснованной технологии поддержания качества и чистоты свинцового теплоносителя для реакторов на быстрых нейтронах, функционирующих в режиме нормальной эксплуатации установки, предполагается регулируемое добавление в поток теплоносителя кислорода при непрерывном контроле его относительного массового содержания в расплаве свинца в необходимом диапазоне [1, 2]. В этом случае обеспечиваются наиболее оптимальные условия для минимизации коррозии стальных конструкций в потоке теплоносителя вследствие образования на их поверхности защитной оксидной пленки. Однако в процессе работы реактора возможны различные аварийные нарушения режима нормальной эксплуатации, один из которых – попадание пароводяной смеси в контур со свинцовым теплоносителем.

Проникновение такой смеси в теплоноситель I контура реакторной установки может быть связано, например, с течью смеси из частично раз-

[1] Исследование выполнено в рамках государственного контракта № Н.4о.241.19.21.1068 от 14.04.2021 на выполнение научно-исследовательских работ "Разработка интегрированных систем кодов нового поколения для разработки и обоснования безопасности ядерных реакторов, проектирования атомных электростанций, создания технологий и объектов ядерного топливного цикла. Этап 2021–2023 годов".

герметизировавшихся трубок парогенератора. Среди негативных последствий этого процесса наиболее опасными считаются следующие:

генерация летучего водорода из-за частичного окисления свинца при взаимодействии с парами воды;

попадание в локальный объем теплоносителя неконтролируемого дополнительного количества оксидов свинца с последующими увеличением их концентрации в расплаве выше равновесного значения и индуцированной объемной и/или поверхностной кристаллизацией оксидов свинца.

Следовательно, моделирование физико-химических явлений в объеме расплава свинца при аварийном попадании в свинец паров воды необходимо для оценки условий и степени образования летучего водорода и сверхравновесной концентрации оксидов свинца в объеме расплава.

Цель настоящей работы – разработка модели образования водорода при взаимодействии паров воды с расплавом свинца применительно к условиям в контуре охлаждения реактора на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем при разрыве трубок парогенератора. При этом будет учитываться влияние на процесс образования водорода кинетики реакции окисления паров свинца в объеме паровых пузырьков и растворения продуктов реакции водорода и оксида свинца в объеме расплава свинца.

ФИЗИКА ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ

Попадание паров воды в расплав свинца всегда приводит к изменению в той или иной степени активности кислорода в локальном объеме расплава, что может негативно повлиять на эксплуатационные характеристики контура циркуляции теплоносителя. Кроме того, сопутствующий результат взаимодействия паров воды со свинцом – образование летучего водорода. Последующая дегазация водорода в газовый контур и атмосферу помещений реактора потенциально может приводить к созданию пожароопасной ситуации.

Определяющей характеристикой растворимости кислорода в расплаве свинца является такая предельная концентрация кислорода при данной температуре расплава, выше которой происходят спонтанный фазовый переход и объемная кристаллизация с образованием твердых частиц оксидов. Последующая коагуляция способствует увеличению размера и массы частиц и их осаждению на контур циркуляции. Важно отметить, что вблизи поверхности контура значение предельной концентрации кислорода и растворенных в расплаве свинца металлов и их оксидов определяется температурой поверхности. Соответственно, вблизи более холодной поверхности кристаллизация растворенных примесей с последующим осаждением кристаллов приводит к образованию слоя шлаковых отложений [1, 3].

По этим причинам моделирование взаимодействия паров воды с расплавом свинца, включая образование летучего водорода и дополнительных оксидов свинца в расплаве, – важная и актуальная задача для обоснования технических решений и безопасности проектируемых и строящихся в настоящее время реакторов со свинцовым теплоносителем [1].

Водяной пар, как и другие газы, слабо растворим в расплаве свинца [4]. Поэтому реакции окисления свинца, железа и их оксидов происходят либо на поверхности пузырька, либо в его объеме. При этом одновременно происходят несколько процессов:

испарение паров свинца на поверхности и их диффузия внутрь пузырька;

расход паров воды в объеме пузырька на окисление паров свинца;

приток в объем пузырька водорода – одного из продуктов реакции окисления свинца;

выход летучего водорода и растворимых оксидов свинца в его расплав в процессе окисления.

Основные реакции взаимодействия свинца и растворенного в нем железа с водой можно представить в следующем виде [2, 4]:

$$H_2O + Pb \Leftrightarrow H_2 + PbO;$$

$$H_2O + Fe \Leftrightarrow H_2 + FeO;$$

$$H_2O + \text{оксиды} \Leftrightarrow H_2 + \text{оксиды};$$

$$O + Pb \Leftrightarrow PbO;$$

$$\left\{\begin{matrix}\text{Растворенные в свинце оксиды} \\ PbO,\ FeO,\ Fe_3O_4\end{matrix}\right\} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \left\{\begin{matrix}\text{Дисперсные частицы в свинце} \\ PbO,\ FeO,\ Fe_3O_4\end{matrix}\right\}.$$

Важные особенности данных реакций – их обратимость и зависимость констант равновесия от температуры расплава. Содержание растворенного железа в свинцовом теплоносителе (в виде атомов и в составе различных оксидов) меняется от нулевого значения в начале эксплуатации реактора до показателей, в некоторых случаях существенно превышающих концентрацию растворенного кислорода в составе оксидов свинца, вследствие непрерывного процесса коррозии и жидкометаллического растворения стальных конструкционных материалов. Это связано с тем, что для нормальной эксплуатации реактора необходима непрерывная подпитка свинцового теплоносителя кислородом для поддержания его концентрации в требуемых эксплуатационных пределах. В результате при попадании воды в расплав свинца происходит переход от равновесной системы ок-

сидов {Pb, Fe, O} в новое равновесное состояние для расширенной системы {Pb, Fe, O, H}.

Проведенные равновесные термодинамические расчеты в приближении NPT ансамбля, когда фиксируется давление в системе [5], для диапазона температур расплава 400–600°C показали, что наличие в расплаве растворенного железа до момента инжекции воды слабо влияет на степень конверсии воды в водород, которая не превысила 0.005% в мольных долях. Этот результат связан с тем, что к моменту инжекции воды в расплав свинца свободного железа в нем мало, так как бóльшая часть железа к этому моменту уже находится в связанном состоянии в составе оксидов железа. Однако в расплаве свинца после инжекции воды концентрация оксидов свинца PbO существенно возрастает с увеличением массы инжектированной воды.

Еще один важный результат равновесных термодинамических расчетов обусловлен возможным изменением состава оксидов железа в расплаве после инжекции воды из течи парогенератора в расплав. При попадании в него воды массой, например, более 1 г на 1 кг свинца увеличивается доля гематита (оксид Fe_2O_3) и уменьшается в несколько раз доля магнетита (оксид Fe_3O_4) в объеме расплава. Если допустить, что аналогичное изменение возможно и для состава оксидов железа в защитной оксидной пленке на поверхности конструкционных сталей, это будет означать, что вода в расплаве свинца может привести к изменению состава защитной пленки и сделать ее более хрупкой. Однако этот вопрос требует более детального исследования с привлечением моделей по образованию оксидной пленки и изменению ее состава в зависимости от компонентов примесей в объеме расплава свинца и скорости процессов массообмена примесей из объема расплава с компонентами защитной пленки.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ГОМОГЕННАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРОВ ВОДЫ С ПАРАМИ СВИНЦА В ОБЪЕМЕ ПАРОВОГО ПУЗЫРЬКА

В этом разделе рассматривается кинетическая модель взаимодействия парового пузырька с расплавом свинца. Начальный максимальный размер таких пузырьков не превышает нескольких миллиметров. Более мелкие пузырьки диаметром менее 100 мкм полностью захватываются потоком теплоносителя и многократно переносятся по контуру циркуляции [6]. Пузырьки диаметром более 1 мм всплывают, выделяясь в газовый контур на соответствующем участке свободной поверхности. Однако даже для крупных пузырьков скорость всплытия не превышает 0.2–0.3 м/с [7]. Испарение свинца внутрь объема пузырька и последующее окисление паров свинца при взаимодействии с водяным паром в объеме пузырька определяют существование непрерывного процесса парообразования на границе раздела пузырек – расплав свинца и образование водорода и паров оксида свинца в объеме пузырьков. Такая последовательность явлений соответствует четвертой стадии схемы физико-химических процессов в свинцовом теплоносителе после разрыва трубок парогенератора [7, 8]. Качественная схема механизмов испарения, диффузии и окисления паров свинца и оксидов железа в объеме парового пузырька представлена на рис. 1.

Таким образом, в данной модели паровой пузырек рассматривается как некоторый непрерывный химический микрореактор преобразования части паров воды и расплава свинца в газообразный водород и оксиды свинца соответственно. Для рассматриваемого процесса выделяют следующие определяющие явления:

испарение свинца с поверхности парового пузырька;

диффузия паров свинца в объеме пузырька;

окисление паров свинца при взаимодействии с парами воды.

Характерное время протекания этих процессов можно оценить по следующим соотношениям:

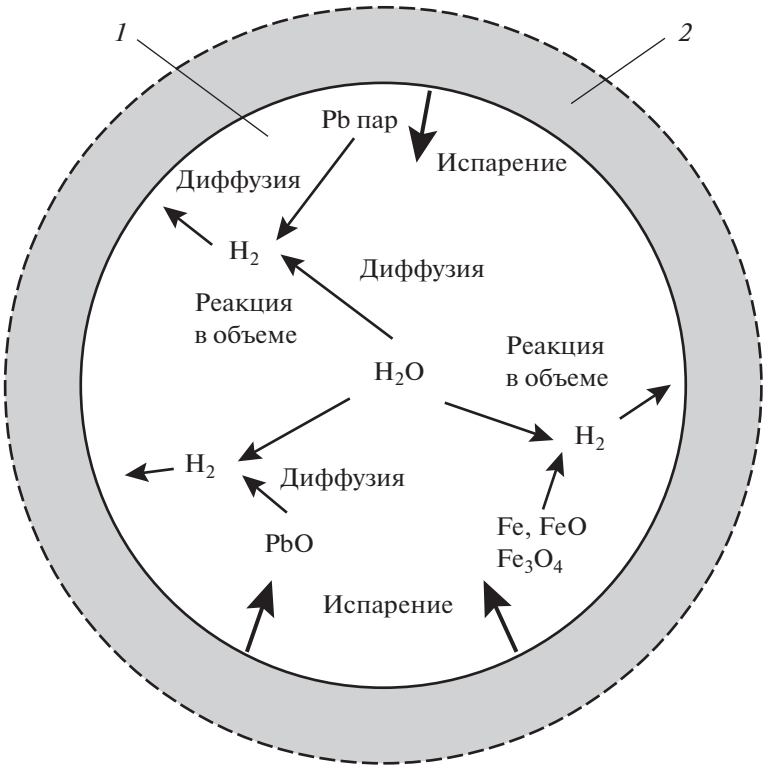
$$\tau_{ev} = \frac{\rho^{sat}_{vap-\mathrm{Pb}} V_{bub}}{E^{\mathrm{Pb}}_{ev} S_{bub}}; \quad \tau_{diff} = \frac{R^2_{bub}}{D_{v-g}}; \quad \tau_{oxid} = \frac{1}{k_{oxid} N^{\mathrm{H_2O}}_{vap}}, \tag{1}$$

где $\rho^{sat}_{vap-\mathrm{Pb}}$ – плотность насыщенных паров свинца в объеме пузырька при температуре расплава свинца T_{Pb}, кг/м^3; V_{bub}, S_{bub}, R_{bub} – объем, м^3, площадь поверхности, м^2, и радиус, м, парового пузырька; E^{Pb}_{ev} – начальная скорость испарения свинца с поверхности пузырька, вычисленная при T_{Pb}, кг/(м^2 · с); D_{v-g} – коэффициент диффузии паров свинца в объеме пузырька, м^2/с; k_{oxid} – скорость окисления паров свинца в смеси, содержащей водяной пар, м^3/с; $N^{\mathrm{H_2O}}_{vap}$ – концентрация молекул воды в объеме пузырька, м$^{-3}$.

В приближении аналогии между процессами теплообмена и массопереноса скорость испарения свинца с поверхности парового пузырька E^{Pb}_{ev} может быть представлена соотношением [9]

$$E^{\mathrm{Pb}}_{ev} = \frac{1}{\delta_w} \frac{MW_v D_{v-g} p}{R T_{\mathrm{Pb}}} \ln\left(\frac{1 - p_{v,\mathrm{Pb}}/p}{1 - p^{sat}_{v,\mathrm{Pb}}/p}\right), \tag{2}$$

где δ_w – толщина диффузионного пограничного слоя вблизи поверхности расплава внутри объема пузырька (около 10–100 мкм), мкм;



Качественная схема явлений для модели взаимодействия паров воды (*1*) и расплава свинца (*2*) в объеме парового пузырька

$MW_v = 0.207$ кг/моль – молярная масса свинца; p – давление газа в объеме пузырька, Па; $R = 8.314$ Дж/(моль · K) – универсальная газовая постоянная; $p_{v,\mathrm{Pb}}$ – давление паров свинца в объеме пузырька, Па (для оценки максимальной скорости испарения предполагается, что $p_{v,\mathrm{Pb}} = 0$); $p^{sat}_{v,\mathrm{Pb}}$ – давление насыщения паров свинца при T_{Pb}, Па.

При отсутствии экспериментальных данных значение D_{v-g} может быть вычислено как

$$D_{v-g} = \frac{C_c(d_v)k_BT}{3\pi\mu_g d_v};$$

$$C_c = 1 + \frac{2l_f}{d_v}\left[A + C\exp\left(-\frac{Bd_v}{2l_f}\right)\right] \approx 1 + \frac{2l_f}{d_v}(A + C); \quad (3)$$

$$A = 1.257; \quad B = 1.10; \quad C = 0.40; \quad l_f = \frac{\mu_g}{p}\sqrt{\frac{\pi RT}{2MW_g}},$$

где $C_c(d_v)$ – коэффициент Каннингема, зависящий от диаметра диффундирующего мономера пара d_v, м (для атома свинца $d_v = 4.0 \times 10^{-10}$ м при его плотности $\rho^0_{\mathrm{Pb}} = 10400$ кг/м^3); $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/K – постоянная Больцмана; T – температура газа в объеме пузырька, которая предполагается равной T_{Pb}; μ_g – динамический коэффициент вязкости газа в объеме пузырька (паров воды), Па · с; l_f – длина свободного пробега в газовой среде внутри пузырька.

Для оценки скорости испарения свинца в объем парового пузырька были приняты давление $p = 8 \times 10^5$ Па, $T_{\mathrm{Pb}} = 823$ K (550°C) и $R_{bub} = 10^{-3}$ м (1 мм). Получены следующие значения параметров:

$p^{sat}_{v,\mathrm{Pb}}$, Па	0.011
$MW_g = MW_{\mathrm{H_2O}}$, кг/моль ($MW_{\mathrm{H_2O}}$ – молярная масса воды)	0.018
μ_g, Па · с	3×10^{-5}
l_f, мкм	0.029
C_c	241.3
D_{v-g}, м^2/с	2.4×10^{-5}

Для $\delta_w = 10^{-5}$ м (10 мкм) скорость испарения свинца составила $E^{\mathrm{Pb}}_{ev} = 8 \times 10^{-7}$ кг/(м^2 · с).

Соответственно, для такого пузырька радиусом 1 мм характерное время равновесия при испарении свинца в объем пузырька равно $\tau_{ev} = 1.4 \times 10^{-4}$ с, а для диффузии паров в объеме пузырька $\tau_{diff} = 0.04$ с. При $p = 0.81$ МПа и темпера-

туре газа внутри пузырька 823 K концентрация молекул воды в паре составляет $N_{vap}^{H_2O} = 7 \times 10^{25}$ м$^{-3}$. Тогда для скорости реакции в газовой фазе, приблизительно равной скорости молекулярно-кинетических столкновений $k_{oxid} = 10^{-19}$ м^3/с, характерное время окисления молекул свинца будет $\tau_{oxid} = 1.4 \times 10^{-7}$ с. Однако в соответствии с термодинамическими оценками лишь очень малая доля паров воды реагирует с парами свинца, а равновесная степень конверсии воды в молекулярный водород не превышает 0.005% в мольных долях.

Таким образом, "иерархия" характерных времен процессов испарения, диффузии и окисления паров свинца в объеме пузырька может быть представлена следующим соотношением:

$$\tau_{oxid} << \tau_{ev} < \tau_{diff}. \quad (4)$$

Следовательно, для времени существования пузырьков в расплаве свинца τ, такого что $\tau >> \tau_{diff}$, и с учетом весьма незначительной степени конверсии воды в молекулярный водород можно рассматривать упрощенную балансовую модель, в рамках которой предполагается однородное распределение паров воды и свинца во всем объеме парового пузырька и допускается возможность стока водорода и паров оксидов свинца из объема пузырька в расплав свинца, окружающий пузырек.

Система уравнений балансовой модели для изменения со временем τ в объеме пузырька концентрации молекул водорода N_{H_2} и паров воды N_{H_2O}, атомов свинца N_{Pb} и молекул оксида свинца N_{PbO} имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \dfrac{dN_{Pb}}{d\tau} = GN_{ev}^{Pb}\left(1 - \dfrac{N_{Pb}}{N_{Pb}^{sat}}\right) - k_f N_{Pb} N_{H_2O} + k_b N_{PbO} N_{H_2}; \\ \dfrac{dN_{PbO}}{d\tau} = k_f N_{Pb} N_{H_2O} - k_b N_{PbO} N_{H_2} - k_{dis}^{PbO} N_{PbO}; \\ \dfrac{dN_{H_2}}{d\tau} = k_f N_{Pb} N_{H_2O} - k_b N_{PbO} N_{H_2} - k_{dis}^{H_2} N_{H_2}; \\ \dfrac{dN_{H_2O}}{d\tau} = -k_f N_{Pb} N_{H_2O} + k_b N_{PbO} N_{H_2}, \end{cases} \quad (5)$$

где GN_{ev}^{Pb} – скорость испарения атомов свинца внутрь объема парового пузырька, м$^{-3} \cdot$ с$^{-1}$; N_{Pb}^{sat} – равновесная концентрация паров свинца в объеме пузырька, м$^{-3}$; k_f, k_b – скорость прямой и обратной реакций взаимодействия паров свинца с парами воды в объеме парового пузырька, м^3/с; k_{dis}^{PbO}, $k_{dis}^{H_2}$ – скорость растворения оксидов свинца и водорода из объема парового пузырька в окружающем пузырек расплаве свинца.

Начальные условия при $\tau = 0$ такие:

$$N_{H_2O} = N_{H_2O}^0 \text{ (паровой пузырек)};$$
$$N_{Pb} = N_{PbO} = N_{H_2} = 0 \quad (6)$$
(отсутствие примесей в объеме пузырька).

СТАЦИОНАРНОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Стационарное решение для определения концентрации водорода в объеме парового пузырька при условии, что $N_{Pb} = N_{Pb}^{sat}$, имеет вид

$$N_{H_2} = -\frac{1}{2}\frac{k_{dis}^{PbO}}{k_b} + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{k_{dis}^{PbO}}{k_b}\right)^2 + 4\frac{k_f k_{dis}^{PbO} N_{Pb}^{sat} N_{H_2O}^0}{k_b k_{dis}^{H_2}}\right]^{1/2}. \quad (7)$$

Для двух предельных случаев выражение (7) можно упростить следующим образом:

$$A = 4\frac{k_f k_b N_{Pb}^{sat} N_{H_2O}^0}{k_{dis}^{Pb} k_{dis}^{H_2}};$$
$$A << 1: \; N_{H_2} \approx 4\frac{k_f N_{Pb}^{sat} N_{H_2O}^0}{k_{dis}^{H_2}}; \quad (8)$$
$$A >> 1: \; N_{H_2} \approx \left(\frac{k_f}{k_b}\frac{k_{dis}^{PbO}}{k_{dis}^{H_2}} N_{Pb}^{sat} N_{H_2O}^0\right)^{1/2}.$$

Первый случай соответствует решению, когда скорость обратной реакции k_b ($PbO + H_2 \rightarrow Pb + H_2O$) мала по сравнению со скоростью растворения образовавшегося из объема пузырька водорода в расплаве свинца, окружающем пузырек. Второй случай соответствует решению, когда концентрация водорода в пузырьке определяется в основном равновесием прямой и обратной реакций с незначительной скоростью растворения продуктов реакции из объема пузырька в расплаве свинца.

Согласно термодинамическим оценкам реакции $Pb + H_2O \Leftrightarrow PbO + H_2$, эффективная скорость реакции существенно сдвинута в сторону обратной реакции, т.е. $k_f / k_b = K_{eq} << 1$, где K_{eq} – константа равновесия, зависящая от температуры среды (например, при 550°C $K_{eq} = 3 \times 10^{-10}$ [2, 4]). Для оценки значения параметра A можно предположить, что скорость обратной реакции близка к максимальной в газовой фазе и соответствует скорости столкновения молекул PbO и H_2 в приближении модели твердых сфер. Тогда $k_b = 10^{-15}$ м^3/с, а с учетом константы равновесия при 550°C скорость прямой реакции $k_f = 3 \times 10^{-25}$ м^3/с. Для скоростей массообмена k_{dis}^{PbO} и $k_{dis}^{H_2}$ используется оценка $k_{dis} = D / R_{bub}^2$, где коэффициенты диффузии для молекул PbO и H_2 в паре равны $D_v^{PbO} = 2 \times 10^{-5}$ м/с

и $D_v^{H_2} = D_v^{PbO}\sqrt{MW_{PbO}/MW_{H_2}} = 2 \times 10^{-4}$ м^2/с (где MW_{PbO}, MW_{H_2} – молярные массы оксида свинца и водорода), радиус пузырька $R_{bub} = 10^{-3}$ м. В результате получена оценка параметра $A \approx 21 >> 1$. Однако понижение скорости обратной реакции до $k_b = 10^{-16}$ м^3/с приводит к падению скорости прямой реакции также на порядок и, соответственно, уменьшению параметра A на два порядка. Тогда $A \approx 0.2 << 1$. Следовательно, для корректной оценки значения A необходимо использовать экспериментальные данные по наработке водорода в объеме паровых пузырьков.

Важно отметить, что при рассмотренном механизме происходит накопление водорода как в объеме паровых пузырьков $M_{H_2}^{bub}$, так и в растворенном виде в расплаве свинца $M_{H_2}^{Pb}$:

$$M_{H_2}^{bub} = m_{H_2} N_{H_2} N_{bub} V_{bub};$$
$$\delta_{H_2}^{bub} = M_{H_2}^{bub} / M_{H_2O}^{bub} = m_{H_2} N_{H_2} / \rho_{H_2O}^{bub}; \quad (9)$$

$$M_{H_2}^{Pb}(\tau) = m_{H_2} k_{dis}^{H_2} N_{H_2} N_{bub} V_{bub} \tau;$$
$$\delta_{H_2}^{Pb}(\tau) = M_{H_2}^{Pb}(\tau) / M_{H_2O}^{bub} = k_{dis}^{H_2} \left(m_{H_2} N_{H_2} / \rho_{H_2O}^{bub} \right) \tau, \quad (10)$$

где $m_{H_2} = 3.3 \times 10^{-27}$ кг – масса молекулы водорода; N_{bub} – количество пузырьков пара в расплаве свинца; $\delta_{H_2}^{bub}$, $\delta_{H_2}^{Pb}$ – степень конверсии водяного пара в водород в объеме пузырьков пара и в растворенном виде в расплаве свинца; $M_{H_2O}^{bub} = N_{bub} V_{bub} \rho_{H_2O}^{bub}$ – масса инжектированной в расплав свинца воды в виде пузырьков пара, кг; $\rho_{H_2O}^{bub}$ – плотность паров воды в объеме паровых пузырьков, кг/м^3 (при температуре 823 K и давлении 0.81 МПа $\rho_{H_2O}^{bub} = 2.1$ кг/м^3).

В результате получены значения $\delta_{H_2}^{bub} = 7 \times 10^{-11}$ (стационарное состояние) и $\delta_{H_2}^{Pb} = 1 \times 10^{-8} \tau$ (непрерывный источник для пузырьков радиусом 1 мм, действующий до момента их всплытия на поверхность расплава). Для характерного времени оборота теплоносителя по контуру циркуляции около 100 с оценка параметра конверсии составляет $\delta_{H_2}^{Pb} = 10^{-6}$. Таким образом, проведенный анализ показал, что основная часть генерируемого водорода накапливается в виде растворенной примеси в расплаве свинца. Стоит отметить, что такая оценка для параметра $\delta_{H_2}^{Pb}$ является “оценкой сверху” (т.е. параметр не может быть выше этого значения при любых условиях), так как в ней не учитываются наличие кислорода в расплаве свинца вокруг пузырька в начальный момент времени и возможное достижение предельной концентрации водорода в расплаве свинца.

ВЫВОДЫ

1. В результате взаимодействия паров воды и свинца в объеме паровых пузырьков для стационарных условий получена аналитическая оценка степени конверсии паров воды в водород.

2. Паровые пузырьки в объеме расплава свинца являются своеобразными химическими “микрореакторами”, генерирующими оксид свинца и водород, которые затем растворяются в объеме расплава, окружающего паровой пузырек. Проведенный анализ показал, что основная часть генерируемого водорода накапливается в виде растворенной примеси в расплаве свинца.

3. При условиях, характерных для I контура реакторов на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем, данный механизм образования водорода не представляет угрозы в части накопления водорода и взрывобезопасности вследствие существенно низкой интенсивности данного источника образования водорода. Текущая оценка выполнена в относительных единицах и без привязки к конкретным значениям интенсивности источника поступления воды. Полученный результат свидетельствует о том, что количество образующегося водорода ограничено общей массой свинца в контуре и будет оставаться незначительным вследствие существенного смещения эффективной скорости реакции $Pb + H_2O \Leftrightarrow PbO + H_2$ в сторону обратной реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Проект** “Прорыв” – технологический фундамент для крупномасштабной ядерной энергетики / Е.О. Адамов, Р.М. Алексахин, Л.А. Большов, А.В. Дедуль, В.В. Орлов, В.А. Першуков, В.И. Рачков, Д.А. Толстоухов, В.М. Троянов // Изв. РАН. Энергетика. 2015. № 1. С. 5–13.
2. **Современные** вопросы и задачи технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей ЯЭУ (свинец, свинец-висмут) / П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, Ю.И. Орлов, А.Н. Стороженко // ВАНТ. Сер. Ядерно-реакторные константы. 2015. Вып. 2: Радиационные технологии. С. 60–69. https://vant.ippe.ru/year2015/2/radiation-technologies/1006-5.html
3. **Результаты** верификации и валидации модуля OXID интегрального кода ЕВКЛИД/V2 в части физико-химических процессов в свинцовом теплоносителе / В.И. Чухно, Д.А. Назаров, А.А. Сорокин, Т.В. Сычева, Э.В. Усов, Н.А. Мосунова // Теплоэнергетика. 2022. № 6. С. 78–85. https://doi.org/10.1134/S0040363622060029
4. **Handbook** on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies. OECD, 2015. NEA No. 7268. https://doi.org/10.1787/42dcd531-en
5. **Озрин В.Д., Филиппов А.С.** Новая модель разложения бетона и плавления его остаточных компонентов при взаимодействии с расплавом в шахте водо-

водяного реактора при тяжелой аварии // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 906–915. https://doi.org/10.31857/S0040364422050234

6. **Газовый** контур реактора БРЕСТ-ОД-300 и связанные с ним системы / А.И. Филин, В.Н. Леонов, З.И. Емельянцева, Г.П. Горошкин, М.А. Петрушин, К.С. Бучнева // ВАНТ. Сер. Обеспечение безопасности АЭС. 2004. Вып. 4. С. 100–105.
7. **Леонов В.Н.** Расчетно-экспериментальные исследования процессов, сопровождающих аварию “межконтурная неплотность парогенератора”, и рекомендации к схемным и конструктивным решениям реакторной установки со свинцовым теплоносителем: дис. ... канд. техн. наук. Н. Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2012.
8. **Исхаков А.Ш.** Определение динамических воздействий на внутренние конструкции парогенератора реакторной установки с ТЖМТ при разрыве теплообменной трубки: дис. ... канд. техн. наук. М.: НИУ МЭИ, 2019.
9. **Теория** тепломассообмена: учеб. для вузов. 3-е изд., испр. и доп. / С.И. Исаев, И.А. Кожинов, В.И. Кофанов, А.И. Леонтьев, Б.М. Миронов, В.М. Никитин, Г.Б. Петражицкий, В.И. Хвостов, А.Г. Чукаев, Е.В. Шишов, В.В. Школа. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018.

An Analysis of Lead Oxidation Mechanisms in the Volume of Vapor Bubbles

M. V. Vorivonchik[a], *, D. A. Nazarov[a], D. S. Sinitsyn[a], N. A. Mosunova[a], and A. A. Sorokin[a, b], **

[a] *Nuclear Safety Institute, Russian Academy of Sciences (IBRAE RAS), Moscow, 115191 Russia*

[b] *Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (JIHT RAS), Moscow, 125412 Russia*

**e-mail: vorivonchik.mv@ibrae.ac.ru*

***e-mail: sorokin@ibrae.ac.ru*

Abstract—The article presents a kinetic model describing the lead vapor oxidation in the vapor bubble volume to produce lead oxide and hydrogen with their subsequent dissolution in the lead melt volume. The model is implemented in the approximation of homogeneous distribution of reagents and oxidation reaction products in the bubble volume. An analytical solution for stationary oxidation conditions is obtained. It is shown that vapor bubbles in the lead melt volume are a sort of chemical “microreactors” producing lead oxide and hydrogen, which subsequently dissolve in the melt volume. However, such hydrogen generation mechanism does not pose any threat for the primary coolant circuit of fast lead cooled reactors in terms of hydrogen accumulation and explosion hazard in view of essentially low intensity of the hydrogen generation source. The article presents the results of water to hydrogen conversion assessments carried out with the use of a homogeneous kinetic model for interaction of water vapor with lead vapor in the vapor bubble volume. The model incorporates mechanisms governing lead evaporation into the bubble volume, oxidation of lead vapor as it interacts with water vapor in the bubble volume, and dissolution of reaction products in the lead melt surrounding the bubble. One more important result of equilibrium thermodynamic computations is connected with a possible change in the composition of iron oxides in the melt after the injection of water from the steam generator leak into the melt. The ingress of water into the lead melt may cause a change in the composition of iron oxides, thereby increasing the fraction of hematite and decreasing the fraction of magnetite. This may entail a change in the composition of the protective oxide film on the structural steel surface to make it more brittle.

Keywords: lead coolant, steam generator, vapor bubbles, evaporation, diffusion, oxidation, lead oxide, hydrogen, dissolution, dissolved iron, injected water, gaseous medium, oxide film