ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА, 2025, № 9, с. 68–74

АТОМНЫЕ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПАРОВ ОКСИДА СВИНЦА В ОБЪЕМЕ ПАРОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ

© 2025 г. М. В. Воривончик[a], *, Н. А. Мосунова[a], А. А. Сорокин[a], **

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

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

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

Поступила в редакцию 06.12.2024 г.
После доработки 19.03.2025 г.
Принята к публикации 02.04.2025 г.

Представлена кинетическая модель образования паров оксида свинца в объеме парового пузырька, находящегося в расплаве свинца, с последующим их растворением в расплаве свинца и кристаллизацией внутри пузырька. Модель реализована в приближении однородного распределения реагентов и продуктов реакции окисления в объеме пузырька. Показано, что паровые пузырьки в расплаве свинца можно рассматривать как химические “микрореакторы”, генерирующие пары и наночастицы оксида свинца в объеме пузырька. Представлены результаты расчетов изменения во времени концентрации паров оксида свинца в объеме пузырька и условий для возможного образования растворимой оксидной оболочки на поверхности пузырька, выполненных по гомогенной модели. Модель включает в себя механизмы испарения свинца и окисления его паров при взаимодействии с парами воды в объеме пузырька, кристаллизацию паров свинца на внутренней поверхности пузырька с образованием твердофазной оболочки. Частичное превращение паровых пузырьков в газопаровые с оксидной оболочкой потенциально могло бы повлиять на их дальнейшее поведение в свинцовом теплоносителе. Однако последующий перенос пузырьков в контуре с теплоносителем приведет к растворению оксидной оболочки в более нагретых областях теплоносителя, что нивелирует этот отрицательный эффект. Кроме того, образование оксидной оболочки вокруг паровых пузырьков может стать причиной временного запирания водорода внутри объема пузырьков.

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

DOI: 10.56304/S0040363624601313

В соответствии с технологией эксплуатации реакторов на быстрых нейтронах (быстрых реакторов) со свинцовым теплоносителем количество кислорода, содержащегося в теплоносителе, должно находиться в диапазоне, необходимом для нормальной эксплуатации реактора [1, 2]. В этом случае, согласно проведенным исследованиям, обеспечивается выполнение условий для минимизации коррозии стальных конструкций в потоке расплава свинца вследствие образования на их поверхности защитной оксидной пленки. Однако при работе реактора возможны различные нарушения режима нормальной эксплуатации, например частичная разгерметизация трубок одного из парогенераторов и, соответственно, выброс пароводяной смеси в расплав свинца. В результате в объеме паровых пузырьков становится возможной генерация водорода и паров оксида свинца вследствие частичного окисления паров свинца при взаимодействии с парами воды [3–8].

Механизм образования водорода и результаты соответствующих количественных оценок были рассмотрены в предыдущей работе авторов [8]. Было показано, что паровые пузырьки в расплаве свинца являются своеобразными химическими “микрореакторами”, генерирующими газообразный водород, который накапливается в объеме пузырьков и затем растворяется в расплаве, окружающем паровой пузырек. Однако в проведенном в [8] анализе не учитывалось влияние начального содержания кислорода в расплаве свинца на образование и поведение паров оксида свинца в объеме паровых пузырьков.

Целью данной работы является модификация гомогенной кинетической модели, представленной в работе [8], а также оценка возможности образования водорода и паров оксида свинца при

взаимодействии паров воды и свинца внутри паровых пузырьков. Основные изменения модели [8] связаны с учетом кинетики окисления паров свинца в объеме паровых пузырьков, влияния начального содержания кислорода в расплаве вокруг пузырька и возможности поверхностной и/или объемной конденсации паров оксида свинца, образовавшихся в пузырьке.

Важно отметить, что исследование механизмов поведения оксидов свинца в свинцовом теплоносителе, включая их дополнительное образование при попадании воды в расплав свинца, является актуальной задачей для обоснования технических решений и безопасности проектируемых и строящихся реакторов со свинцовым теплоносителем [1].

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЪЕМЕ ПАРОВОГО ПУЗЫРЬКА

Детальное описание физико-химических явлений, происходящих внутри пузырьков водяного пара в расплаве свинца, было представлено в [8] и соответствующих ссылках. Было показано, что одновременно с образованием водорода в объеме пузырьков водяного пара происходит также непрерывное образование паров оксида свинца. С течением времени пары оксида свинца накапливаются в объеме пузырька и непрерывно растворяются в расплаве свинца вокруг пузырька. Поведение паров PbO в объеме пузырька зависит от парциального давления паров и может сопровождаться следующими процессами:

нуклеацией паров PbO в объеме пузырька с возникновением взвешенных в газопаровой смеси твердых наночастиц PbO;

поверхностной кристаллизацией паров PbO на внутренней поверхности пузырька с образованием внутреннего твердого сферического слоя;

объемной кристаллизацией оксидов PbO в пограничном слое теплоносителя вокруг внешней поверхности парового пузырька с появлением внешнего твердого сферического слоя.

Все три механизма являются потенциально неблагоприятными для безопасности реактора со свинцовым теплоносителем вследствие загрязнения последнего твердофазными примесями и опасности последующего образования шлаковых отложений на поверхностях контура с теплоносителем.

Для реализации первого механизма необходимым условием является существенное превышение парциального давления паров PbO в объеме пузырька p_{PbO} над значением равновесного давления паров PbO в объеме пузырька $p^{sat}_{\mathrm{PbO}}(T_g)$ при данной температуре парогазовой смеси T_g: $p_{\mathrm{PbO}} >> p^{sat}_{\mathrm{PbO}}(T_g)$ (*sat* – от англ. saturated).

Для реализации второго механизма достаточно, чтобы парциальное давление паров PbO в объеме пузырька превышало значение равновесного давления паров PbO над поверхностью расплава свинца при массовой доле оксидов PbO в расплаве x_{PbO} и температуре расплава T: $p_{\mathrm{PbO}} > p^{sat}_{\mathrm{PbO}}(T)$.

Для третьего механизма определяющая характеристика растворимости кислорода в расплаве свинца – это предельная массовая доля оксида свинца $x^{\lim}_{\mathrm{PbO}}(T)$, выше которой происходит кристаллизация оксидов в расплаве с образованием твердой фазы оксида: $x_{\mathrm{PbO}} > x^{\lim}_{\mathrm{PbO}}(T)$.

Основным отличием данной схемы реакций от представленной в [8] является учет, во-первых, обратимого растворения паров оксида свинца, образовавшихся в объеме пузырька, в пограничном слое расплава вокруг пузырька и, во-вторых, объемной нуклеации и поверхностной конденсации в объеме пузырька и объемной кристаллизации оксидов в пограничном слое расплава вокруг пузырька при выполнении соответствующих условий. Таким образом, в данной работе рассматривается следующая последовательность процессов в объеме парового пузырька [2, 8, 9]:

$$\mathrm{Pb(расплав)} \xleftarrow{\text{Испарение внутри объема пузырька}} \mathrm{Pb(пар)};$$

$$\mathrm{H_2O + Pb} \xleftarrow{\text{Окисление паров свинца в объеме пузырька}} \mathrm{H_2 + PbO};$$

$$\mathrm{PbO(пар\ в\ объеме\ пузырька)} \xleftarrow{\text{Растворение в расплаве}} \leftrightarrow \mathrm{PbO(примесь\ в\ расплаве)};$$

$$\mathrm{PbO(пар)} \xrightarrow{\text{Нуклеация паров в объеме пузырька}} \rightarrow \mathrm{PbO(частицы\ в\ газе)};$$

$$\mathrm{PbO(пар)} \xrightarrow{\text{Конденсация паров на поверхности}} \rightarrow \mathrm{PbO(твердый\ слой)};$$

$$\mathrm{PbO(примесь\ в\ расплаве)} \xrightarrow{\text{Кристаллизация в расплаве свинца}} \rightarrow \mathrm{PbO(частицы\ в\ расплаве)}.$$

Важно отметить, что последние три процесса для фазовых переходов реализуются только при соответствующих концентрациях паров PbO в объеме пузырька или примеси PbO в пограничном слое расплава свинца вблизи поверхности пузырька.

Кислород в расплаве свинца находится преимущественно в связанном состоянии в PbO. Предельная массовая доля растворенного в расплаве свинца кислорода x^{lim}_{O}, кг O/кг Pb, зависит

от температуры расплава и определяется соотношением $\lg\left(x_{\mathrm{O}}^{\lim}\right) = 1.2 - 5000/T$, соответственно $x_{\mathrm{PbO}}^{\lim} = 13.94 x_{\mathrm{O}}^{\lim}$ [9, 10]. При $x_{\mathrm{PbO}} > x_{\mathrm{PbO}}^{\lim}$ происходит спонтанная кристаллизация оксидов свинца с образованием твердой фазы. Например, при температурах расплава свинца 550, 500, 450 и 400°C значение $x_{\mathrm{PbO}}^{\lim}$ составляет соответственно 1.8×10^{-4}, 7.5×10^{-5}, 2.7×10^{-5} и 8.2×10^{-6}. Следует отметить, что проектные температуры свинцового теплоносителя в парогенераторе реактора на быстрых нейтронах находятся в диапазоне 450–400°C. В режиме нормальной эксплуатации установки проектное содержание оксидов свинца в расплаве должно составлять $x_{\mathrm{PbO}} \approx 3 \times 10^{-7}$, что существенно меньше предельной концентрации. В допустимых режимах эксплуатации установки по содержанию кислорода в свинце на отрезках времени не более 1000 ч массовая доля оксида свинца x_{PbO} может составлять от 4×10^{-8} до 8×10^{-6}.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ГОМОГЕННАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ ПАРОВ ОКСИДА СВИНЦА В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ПАРОВОГО ПУЗЫРЬКА

Как и в работе [8], предполагается гомогенное распределение концентрации всех примесей в объеме парового пузырька, а также постоянство концентраций паров воды и свинца вследствие незначительной доли конверсии паров воды в водород и относительно быстрого заполнения пузырька парами свинца в результате испарения расплава свинца внутрь пузырька.

Основными зависящими от времени τ переменными кинетической модели являются: концентрации в объеме пузырька молекул водорода $N_{\mathrm{H_2}}(\tau)$ и оксида свинца $N_{\mathrm{PbO}}(\tau)$, а также массовая доля PbO в расплаве свинца вблизи внешней границы пузырька $x_{\mathrm{PbO}}^{R}(\tau) = x_{\mathrm{PbO}}(R, \tau)$ (здесь R – радиус пузырька).

Основные входные параметры модели следующие:

радиус пузырька R;

температура T и давление p расплава;

концентрация в пузырьке молекул воды, м$^{-3}$, $N_{\mathrm{H_2O}}(\tau) = N_{\mathrm{H_2O}}^{0}$ и атомов свинца $N_{\mathrm{Pb}}(\tau) = N_{\mathrm{Pb}}^{sat}(T)$ [здесь $N_{\mathrm{H_2O}}^{0}$ – концентрация молекул воды в начальный момент времени; $N_{\mathrm{Pb}}^{sat}(T)$ – равновесная концентрация атомов свинца в объеме пузырька при данном давлении и температуре];

средняя массовая доля оксидов свинца $x_{\mathrm{PbO}}^{\infty}$ в расплаве свинца далеко за пределами пузырька.

Температура принимается одинаковой для расплава свинца и газопаровой среды в объеме пузырька.

Для газопаровой среды в объеме пузырьков длина свободного пробега молекул всегда меньше радиуса пузырька. Поэтому наиболее адекватным приближением для оценки потока молекул PbO на внутреннюю поверхность пузырька является диффузионное приближение.

Вследствие неразрывности потока оксида свинца на границе пузырька выполняется условие равенства между диффузионным потоком в расплаве свинца на внешней границе пузырька R^{+} и потоком в газовой фазе на внутренней поверхности пузырька R^{-} [10, 11]:

$$-\frac{\rho_{\mathrm{Pb}}}{m_{\mathrm{PbO}}} D_{\mathrm{Pb}}^{\mathrm{PbO}} \left.\frac{\partial x_{\mathrm{PbO}}}{\partial r}\right|_{R^{+}} = D_{g}^{\mathrm{PbO}} \left.\frac{\partial N_{\mathrm{PbO}}}{\partial r}\right|_{R^{-}} = \frac{D_{g}^{\mathrm{PbO}}}{R}\left(N_{\mathrm{PbO}} - N_{\mathrm{PbO}}^{eq}\right), \quad (1)$$

где ρ_{Pb} – плотность расплава свинца, кг/м^3; $m_{\mathrm{PbO}} = M_{\mathrm{PbO}}/N_{\mathrm{A}}$ – масса молекулы PbO, кг; M_{PbO} – молярная масса оксида свинца, кг/моль; N_{A} – число Авогадро, моль$^{-1}$; $D_{\mathrm{Pb}}^{\mathrm{PbO}}$, D_{g}^{PbO} – коэффициенты диффузии примеси PbO в расплаве свинца и в газе внутри пузырька, м^2/с; N_{PbO}^{eq} – равновесная концентрация молекул PbO (eq – от англ. equilibrium) в объеме пузырька вблизи поверхности расплава, м$^{-3}$, при массовой доле оксидов в расплаве на внешней границе пузырька x_{PbO}^{R}.

Для модели идеального раствора равновесная концентрация паров примеси над раствором определяется по соотношению

$$N_{\mathrm{PbO}}^{eq}(\tau) = x_{\mathrm{PbO}}^{R}(\tau)\, N_{\mathrm{PbO}}^{sat}(T), \quad (2)$$

где N_{PbO}^{sat} – равновесная концентрация паров оксида свинца в газе внутри пузырька, м$^{-3}$.

Стационарное распределение примеси оксидов свинца в расплаве свинца вокруг пузырька $x_{\mathrm{PbO}}(r)$ (здесь r – расстояние от центра пузырька) с учетом сферической симметрии определяется диффузионным уравнением с граничными условиями на поверхности пузырька и на большом расстоянии от пузырька (на “бесконечности”)

$$\left.\begin{aligned} & D_{\mathrm{Pb}}^{\mathrm{PbO}} \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial x_{\mathrm{PbO}}}{\partial r}\right) = 0; \\ & x_{\mathrm{PbO}}(r = R, \tau) = x_{\mathrm{PbO}}^{R}(\tau); \\ & x_{\mathrm{PbO}}(r >> R) = x_{\mathrm{PbO}}^{\infty}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

При этом предполагается, что в расплаве свинца вокруг пузырька отсутствуют источники и сто-

ки примеси x_{PbO} и концентрация примеси на бесконечности $x^{\infty}_{\mathrm{PbO}}$ постоянна.

Решение (3) при данных граничных условиях имеет простой вид

$$x_{\mathrm{PbO}}(r,\tau) = x^{\infty}_{\mathrm{PbO}} - \frac{R}{r}\left[x^{\infty}_{\mathrm{PbO}} - x^{R}_{\mathrm{PbO}}(\tau)\right]. \qquad (4)$$

Соответственно диффузионный поток примеси в расплаве свинца на внешней границе пузырька вычисляется по формуле

$$D^{\mathrm{PbO}}_{\mathrm{Pb}} \left.\frac{\partial x_{\mathrm{PbO}}}{\partial r}\right|_{R^+} = \frac{D^{\mathrm{PbO}}_{\mathrm{Pb}}}{R}\left[x^{\infty}_{\mathrm{PbO}} - x^{R}_{\mathrm{PbO}}(\tau)\right]. \qquad (5)$$

Из (1), (2) и (5) можно вывести соотношение для определения изменения концентрации примеси оксида свинца в расплаве свинца на внешней поверхности пузырька в зависимости от концентрации паров оксида свинца N_{PbO} в объеме пузырька

$$x^{R}_{\mathrm{PbO}}(\tau) = \frac{\dfrac{\rho_{\mathrm{Pb}} D^{\mathrm{PbO}}_{\mathrm{Pb}}}{m_{\mathrm{PbO}}} x^{\infty}_{\mathrm{PbO}} + D^{\mathrm{PbO}}_{g} N_{\mathrm{PbO}}(\tau)}{\dfrac{\rho_{\mathrm{Pb}} D^{\mathrm{PbO}}_{\mathrm{Pb}}}{m_{\mathrm{PbO}}} + D^{\mathrm{PbO}}_{g} N^{sat}_{\mathrm{PbO}}}, \qquad (6)$$

которое можно представить и в более компактном виде:

$$x^{R}_{\mathrm{PbO}}(\tau) = \frac{1}{1+\beta} x^{\infty}_{\mathrm{PbO}} + \frac{\beta}{1+\beta}\frac{N_{\mathrm{PbO}}(\tau)}{N^{sat}_{\mathrm{PbO}}}; \qquad \beta = \frac{D^{\mathrm{PbO}}_{g} N^{sat}_{\mathrm{PbO}} m_{\mathrm{PbO}}}{\rho_{\mathrm{Pb}} D^{\mathrm{PbO}}_{\mathrm{Pb}}}. \qquad (7)$$

Далее будет показано, что для реальных температур расплава свинца в I контуре быстрого реактора и свойств насыщенных паров оксида свинца всегда выполняется неравенство $\beta << 1$ и, следовательно,

$$x^{R}_{\mathrm{PbO}}(\tau) \simeq x^{\infty}_{\mathrm{PbO}} + \beta\frac{N_{\mathrm{PbO}}(\tau)}{N^{sat}_{\mathrm{PbO}}}. \qquad (8)$$

Согласно (8), концентрация PbO в расплаве свинца на внешней поверхности парового пузырька будет всегда выше, чем в расплаве свинца на большом расстоянии от пузырька, т.е. $x^{R}_{\mathrm{PbO}}(\tau > 0) > x^{\infty}_{\mathrm{PbO}}$, если $N_{\mathrm{PbO}}(\tau) > 0$. Поэтому важно оценить возможное накопление паров оксида свинца в объеме пузырька $N_{\mathrm{PbO}}(\tau)$, соответствующее увеличение концентрации оксидов свинца в расплаве на внешней поверхности пузырька $x^{R}_{\mathrm{PbO}}(\tau)$ и предельную концентрацию оксидов свинца в расплаве $x^{R}_{\mathrm{PbO}}(\tau) > x^{\lim}_{\mathrm{PbO}}$, после превышения которой начинается спонтанная кристаллизация оксида в расплаве свинца на внешней поверхности пузырька с образованием полой твердой частицы.

С учетом (1), (2), (8) и условия $\beta << 1$ поток молекул PbO через поверхность пузырька J_{PbO}, $\mathrm{с}^{-1}$, в расчете на единицу объема пузырька можно найти по соотношению

$$J_{\mathrm{PbO}} = \frac{3D^{\mathrm{PbO}}_{g}}{R^2}\left(N_{\mathrm{PbO}} - N^{sat}_{\mathrm{PbO}} x^{\infty}_{\mathrm{PbO}}\right). \qquad (9)$$

Аналогичное соотношение для потока образовавшегося водорода $J_{\mathrm{H_2}}$, поступающего из объема пузырька в окружающий пузырек расплав свинца, в предположении, что в расплаве свинца атомов водорода почти нет (т.е. $x_{\mathrm{H_2}} = 0$), можно записать так:

$$J_{\mathrm{H_2}} = \frac{3D^{\mathrm{H_2}}_{g}}{R^2} N_{\mathrm{H_2}}, \qquad (10)$$

где $D^{\mathrm{H_2}}_{g}$ – коэффициент диффузии молекул водорода в газе внутри объема пузырька, $\mathrm{м}^2/\mathrm{с}$.

Из (9) и (10) следует, что относительная интенсивность стока водорода из объема пузырька (т.е. отношение $J_{\mathrm{H_2}}/N_{\mathrm{H_2}}$) существенно выше, чем для паров оксида свинца, вследствие значительной разницы в коэффициентах диффузии молекул водорода и оксида свинца в газе внутри пузырька ($D^{\mathrm{H_2}}_{g} >> D^{\mathrm{PbO}}_{g}$).

Системы уравнений, отражающих изменения во времени концентраций $N_{\mathrm{H_2}}$, N_{Pb} в объеме пузырька, имеют следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{H_2}}}{\mathrm{d}\tau} &= k_f N_{\mathrm{Pb}} N_{\mathrm{H_2O}} - k_b N_{\mathrm{PbO}} N_{\mathrm{H_2}} - \frac{3D^{\mathrm{H_2}}_{g}}{R^2} N_{\mathrm{H_2}}; \\ \frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{PbO}}}{\mathrm{d}\tau} &= k_f N_{\mathrm{Pb}} N_{\mathrm{H_2O}} - k_b N_{\mathrm{PbO}} N_{\mathrm{H_2}} - \\ &- \frac{3D^{\mathrm{PbO}}_{g}}{R^2}\left(N_{\mathrm{PbO}} - N^{sat}_{\mathrm{PbO}} x^{\infty}_{\mathrm{PbO}}\right); \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

$$\left.\begin{aligned} N_{\mathrm{H_2O}}(\tau) &= N^{0}_{\mathrm{H_2O}} = \mathrm{const}; \\ N_{\mathrm{Pb}}(\tau) &= N^{sat}_{\mathrm{Pb}} = \mathrm{const}; \\ x^{\infty}_{\mathrm{PbO}} &= \mathrm{const}; \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

$$\tau = 0\text{: } N_{\mathrm{PbO}} = N_{\mathrm{H_2}} = 0, \qquad (13)$$

где k_f, k_b – скорость соответственно прямой и обратной реакции взаимодействия (f – от англ. forward, b – от англ. back) паров свинца с парами воды в объеме парового пузырька, $\mathrm{м}^3/\mathrm{с}$.

Важно отметить, что $x^{R}_{\mathrm{PbO}}(\tau)$ характеризует зависящую от времени долю оксидов свинца в пограничном слое расплава вокруг пузырька. Для сравнения, концентрация $x^{\infty}_{\mathrm{PbO}}$ является постоян-

ной в масштабе времени жизни пузырька в расплаве и характеризует среднюю массовую долю оксидов свинца, растворенных в расплаве вне пограничного слоя.

Методика расчета коэффициентов диффузии и данные для расчета равновесных концентраций паров свинца и оксида свинца, а также скоростей прямой и обратной реакций окисления свинца представлены в [8]. Далее приводятся оценочные значения параметров рассматриваемой модели при температуре свинца 823 K (550°C), давлении 8.1×10^5 Па:

$N^0_{H_2O}$, м$^{-3}$ ..... 7×10^{25}

N^{sat}_{Pb}, м$^{-3}$ ..... 9.7×10^{17}

N^{sat}_{PbO}, м$^{-3}$ ..... 5.9×10^{15}

x^{∞}_{PbO} ..... 3×10^{-7}

N^{eq}_{PbO}, м$^{-3}$ ..... 1.8×10^9

k_f, м^3/с ..... 3×10^{-25}

k_b, м^3/с ..... 1×10^{-15}

$D^{H_2}_g$, м^2/с ..... 2×10^{-4}

D^{PbO}_g, м^2/с ..... 2×10^{-5}

D^{PbO}_{Pb}, м^2/с ..... 1×10^{-9}

ρ_{Pb}, кг/м^3 10410

M_{PbO}, кг/моль 0.223

N_A, 1/моль ..... 6.02×10^{23}

m_{PbO}, кг ..... 3.7×10^{-25}

β ..... 4.2×10^{-9}

СТАЦИОНАРНОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ

Стационарное решение системы (11) находится из решения квадратного уравнения для концентрации паров оксида свинца в объеме пузырька

$$N^2_{PbO} + BN_{PbO} - C = 0; \quad B = \frac{3D^{H_2}_g}{k_b R^2} - N^{sat}_{PbO} x^{\infty}_{PbO};$$
$$C = \frac{D^{H_2}_g}{D^{PbO}_g}\left(\frac{k_f}{k_b} N^0_{H_2O} N^{sat}_{Pb} + \frac{N^{sat}_{PbO} x^{\infty}_{PbO}}{k_b}\right). \quad (14)$$

При радиусе пузырька от 1 до 100 мм и температуре расплава свинца 400–550°C выполняются условия:

$$\frac{3D^{H_2}_g}{k_b R^2} >> N^{sat}_{PbO} x^{\infty}_{PbO};$$
$$k_f N^0_{H_2O} N^{sat}_{Pb} >> N^{sat}_{PbO} x^{\infty}_{PbO}; \quad B^2 >> C.$$

В результате стационарная концентрация паров оксида свинца в объеме пузырька N^{st}_{PbO} (*st* – от англ. stationary) определяется по соотношению

$$N^{st}_{PbO} = \frac{C}{B} = \frac{R^2 k_f N^0_{H_2O} N^{sat}_{Pb}}{3D^{PbO}_g}. \quad (15)$$

Для пузырька радиусом 10 мм при температуре 823 K стационарная концентрация $N^{st}_{PbO} = 9.7 \times \times 10^{17}$ м$^{-3}$ существенно превышает $N^{sat}_{PbO} = 5.9 \times \times 10^{15}$ м$^{-3}$ при указанной температуре расплава свинца. Из (8) следует, что при такой концентрации паров оксида свинца в объеме пузырька массовая доля PbO в расплаве на внешней поверхности пузырька должна составлять $x^R_{PbO} \approx 10^{-6}$, что в 3 раза превышает значение x^{∞}_{PbO} в расплаве на большом расстоянии от пузырька. Кроме того, вследствие квадратичной зависимости от радиуса пузырька превышение x^R_{PbO} над x^{∞}_{PbO} увеличится еще больше с ростом R, например на два порядка, при радиусе пузырька 100 мм.

Численные оценки значения стационарной концентрации паров оксида свинца в объеме пузырька показали следующие результаты:

при $N^{st}_{PbO} >> N^{sat}_{PbO}$ в объеме пузырька возможно образование твердых частичек оксида свинца из-за спонтанной объемной нуклеации;

при $N^{st}_{PbO} > N^{sat}_{PbO}$ и тем более при $N^{st}_{PbO} >> N^{sat}_{PbO}$ в объеме пузырька возможна конденсация паров оксида свинца на внутренней поверхности пузырька с образованием твердой оболочки оксида свинца;

хотя $x^R_{PbO} \approx 10^{-6}$ в несколько раз больше массовой доли x^{∞}_{PbO} оксида свинца в расплаве, тем не менее x^R_{PbO} существенно меньше предельной концентрации x^{lim}_{PbO} для растворенного в расплаве оксида свинца. Данное соотношение выполняется во всем диапазоне температур теплоносителя в I контуре в режиме нормальной эксплуатации, включая и область парогенератора. Следовательно, нет условий для поверхностной кристаллизации оксида свинца в теплоносителе.

Важно отметить, что оценки для стационарной концентрации паров оксида свинца в объеме пузырьков были получены при ряде упрощающих предположений, в частности при гомогенном распределении всех компонентов газовой смеси в объеме пузырьков и близкой к максимальной скорости окисления паров свинца при взаимодействии с парами воды, хотя и с учетом термодинамики этой реакции. Скорость k_b реакции $H_2 + PbO$ задавали равной кинетической скорости столкновения молекул H_2 и PbO, а скорость k_f реакции

окисления паров свинца $H_2O + Pb$ затем вычисляли с учетом константы равновесия K_{eq} при температуре расплава свинца. Эффективная скорость обратимой реакции $Pb + H_2O \leftrightarrow PbO + H_2$ существенно сдвинута в сторону обратной реакции $(k_f/k_b = K_{eq} << 1)$, например, при 550°C $K_{eq} = 3 \times 10^{-10}$. Помимо гомогенного распределения компонентов газовой смеси модель не учитывает влияние формы пузырьков на их динамику. Качественный анализ показывает, что отклонение формы пузырьков от сферической приводит к ориентации их вдоль потока при скорости теплоносителя примерно 1 м/с или вертикально при меньших скоростях, что в обоих случаях снижает коэффициент сопротивления в направлении движения. Это может влиять на время пребывания пузырьков в зонах с различными термодинамическими условиями, однако количественная оценка таких эффектов требует дальнейших исследований.

Кроме того, было установлено, что размер и форма газовых пузырьков существенно влияют на их поведение в потоке свинцового теплоносителя. Пузырьки диаметром до 1 мм, вероятно, переносятся циркулирующим расплавом в активную зону, тогда как более крупные (около 10 мм) преимущественно всплывают в зоне парогенератора, не достигая активной зоны. От этого зависит пространственная локализация рассматриваемых явлений: либо во всем I контуре, либо ограниченно в области парогенератора. Характерное время выхода на стационарную концентрацию паров оксида свинца также зависит от размера пузырька и в объеме крупных пузырьков водяного пара (диаметром около 10 мм) составляет несколько десятков секунд. Это время сопоставимо с характерным временем циркуляции теплоносителя в I контуре, которое составляет примерно 100 с. Следовательно, процессы в объеме газопаровых пузырьков будут развиваться в потоке неизотермического теплоносителя.

При этом важно отметить, что частичное превращение паровых пузырьков в газопаровые с оксидной оболочкой возможно только в условиях близких к окислению паров свинца с максимальной скоростью при взаимодействии с парами воды. Образование такой оксидной пленки могло бы повлиять на их дальнейшее поведение в свинцовом теплоносителе. Однако последующий перенос пузырьков в контуре с теплоносителем приведет к растворению оксидной оболочки в более нагретых областях теплоносителя, что будет нивелировать этот негативный эффект и соответствовать имеющимся экспериментальным результатам по обоснованию технологии применения свинцового теплоносителя.

К настоящему времени накоплен довольно большой массив экспериментальных данных по поведению газопаровых пузырьков в расплаве свинца, включая, в первую очередь, используемые для обоснования принципиальной возможности проводить “водородную очистку” поверхностей контура с теплоносителем. В числе главных проводимых в этом направлении исследований можно отметить экспериментальные работы научных групп А.В. Безносова (НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород), П.Н. Мартынова и В.В. Ульянова (ФЭИ им. А.И. Лейпунского, Обнинск). Однако все выполненные эксперименты являются в некотором смысле интегральными по полученным в них результатам. Наоборот, представленная в данной работе довольно простая модель реализована пока только на уровне одиночного парового пузырька (определение базовых механизмов, характерные времена явлений, оценки по максимуму и т.п.). На следующем шаге планируется включить эту модель в расчетный модуль переноса паровых пузырьков в расплаве свинца в составе аттестованного интегрального кода ЕВКЛИД/V2. Это позволит проводить не только расчеты для совокупности таких пузырьков в потоке расплава свинца, но и сравнивать результаты расчетов с экспериментальными данными и, соответственно, настраивать коэффициенты модели.

Таким образом, проведенный анализ показал важность и необходимость исследования наработки и поведения паров оксида свинца в объеме пузырьков водяного пара в расплаве свинцового теплоносителя с использованием диффузионной кинетической модели. Результаты численных расчетов для такой модели будут приведены в следующей публикации авторов.

ВЫВОДЫ

1. Паровые пузырьки в расплаве свинца являются своеобразными химическими “микрореакторами”, генерирующими оксид свинца и водород, которые затем растворяются в расплаве, окружающем паровой пузырек.

2. В объеме пузырька водяного пара, помещенного в расплав свинца для создания оптимальных условий для исследования, в принципе, возможна наработка паров оксида свинца до концентраций, достаточных для образования твердых частичек оксида свинца вследствие спонтанной объемной нуклеации его паров.

3. В объеме пузырьков водяного пара возможна конденсация паров оксида свинца на внутренней поверхности пузырька с частичным образованием пленки оксида свинца. Однако последующий перенос пузырьков в контуре с теплоносителем приводит к растворению оксидной оболочки в более нагретых частях теплоносителя, что нивелирует этот отрицательный эффект и соответствует полученным к настоящему времени экспериментальным данным по обоснованию технологии свинцового теплоносителя.

4. Увеличение массовой доли оксидов свинца в расплаве у поверхности пузырьков водяного пара недостаточно для инициирования спонтанной кристаллизации. Это справедливо даже на участке контура в зоне парогенератора, где охлаждение теплоносителя создает наиболее благоприятные условия для кристаллизации.

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.
3. **Безносов А.В., Драгунов Ю.Г., Рачков В.И.** Тяжелые жидкометаллические теплоносители в атомной энергетике. М.: ИздАт, 2007.
4. **Экспериментальные** исследования характеристик контактного теплообмена свинцовый теплоноситель–рабочее тело / А.В. Безносов, С.С. Пинаев, Д.В. Давыдов, А.А. Молодцов, Т.А. Бокова, П.Н. Мартынов, В.И. Рачков // Атомная энергия. 2005. Т. 98. Вып. 3. С. 182–187.
5. **Water** and hydrogen in heavy liquid mtal coolant technology / P.N. Martynov, A.V. Gulevich, Yu.I. Orlov, V.A. Gulevsky // Prog. Nucl. Energy. 2005. V. 47. Is. 1–4. P. 604–615. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2005.05.063
6. **Свинецсодержащие** теплоносители в перспективных технологиях переработки твердого, жидкого и газообразного сырья / В.В. Ульянов, Р.Ш. Асхадуллин, В.П. Мельников, В.А. Гулевский, М.М. Кошелев, А.Н. Стороженко // ВАНТ. Сер. Ядерно-реакторные константы. 2019. Вып. 1. С. 52–64. https://doi.org/10.55176/2414-1038-2019-1-52-66
7. **Ульянов В.В., Кошелев М.М., Тепляков Ю.А.** Исследование накопления шлаков, восстанавливаемых водородом, в циркуляционных контурах со свинецсодержащими теплоносителями // Теплоэнергетика. 2021. № 11. С. 52–61. https://doi.org/10.1134/S0040363621100076
8. **Анализ** механизмов окисления свинца в объеме паровых пузырьков / М.В. Воривончик, Д.А. Назаров, Д.С. Синицын, Н.А. Мосунова, А.А. Сорокин // Теплоэнергетика. 2024. № 10. С. 49–55. https://doi.org/10.56304/S0040363624700310
9. **Gromov B.F., Orlov P.N.** Liquid metal systems. N.Y., 1995.
10. **Handbook** on lead-bismuth eutectic alloy and lead properties, materials compatibility, thermal-hydraulics and technologies. NEA OECD. 2015. No. 7268. https://doi.org/10.1787/42dcd531-en
11. **Франк-Каменецкий Д.А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.

An Analysis of Possible Mechanisms of Lead Oxide Vapor Formation in the Vapor Bubble Volume

M. V. Vorivonchik[a], *, N. A. Mosunova[a], and A. A. Sorokin[a], **

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

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

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

Abstract—A kinetic model is presented describing the formation of lead oxide vapor in the volume of a vapor bubble in the lead melt with its subsequent dissolution in the lead melt and crystallization in the bubble. The model is implemented in the approximation of homogeneous distribution of reagents and oxidation reaction products in the bubble volume. It is shown that vapor bubbles in the lead melt volume may be considered as chemical “microreactors” producing lead oxide vapor and nanoparticles in the bubble volume. The paper presents the results of calculation by a homogeneous model of the lead oxide vapor concentration in the bubble volume as a function of time and of the conditions for the possible formation of a soluble oxide shell on the bubble surface. The model includes mechanisms controlling lead evaporation and oxidation of lead vapor as it interacts with water vapor in the bubble volume and crystallization of lead vapor on the bubble inside surface with formation of a solid phase shell. Partial transformation of vapor bubbles into gas–vapor bubbles with an oxide shell could potentially affect their further behavior in the lead coolant. However, subsequent transport of the bubbles in the coolant circuit will lead to the dissolution of the oxide shell in the sections with the coolant at a higher temperature that will neutralize this negative effect. Moreover, formation of an oxide shell around the vapor bubbles can cause temporary trapping of hydrogen in the bubble volume.

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