УДК 621.039.586

Исследование выхода продуктов деления из расплава кориума

[1]С.В. Бешта, [2]Е.В. Крушинов, [2]С.А. Витоль, [2]В.Б. Хабенский, [2]С.Ю. Котова, [2]А.А. Сулацкий, [2,3]В.И. Альмяшев, [4]В.В. Гусаров, [5]В.В. Безлепкин

[1] Королевский технологический институт, Стокгольм, Швеция;
[2] ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор Ленинградской области, Россия;
[3] ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ»», Санкт-Петербург, Россия;
[4] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия;
[5] АО «АТОМПРОЕКТ», Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

В статье представлены результаты экспериментов по исследованию влияния температуры и индекса окисленности расплава кориума на скорость выхода малолетучих продуктов деления. Проведено термодинамическое моделирование состава газовой фазы и сопоставление полученных оценок с экспериментальными данными. Результаты работы могут быть использованы при оценке распределения продуктов деления в условиях тяжелых аварий на АЭС.

Ключевые слова: тяжелые аварии, расплав кориума, продукты деления, фазовые равновесия.

UDC 621.039.586

Study of fission products release from corium melt

[1] S.V. Bechta, [2] E.V. Krushinov, [2] S.A. Vitol, [2] V.B. Khabensky, [2] S.Yu. Kotova, [2] A.A. Sulatsky, [2,3] V.I. Almjashev, [4]V.V. Gusarov, [5]V.V. Bezlepkin

[1]The Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden;
[2]Alexandrov Research Institute of Technology (NITI), Sosnovy Bor, Leningrad region, Russia;
[3]Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia;
[4]Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia;
[5]JSC ATOMPROEKT, Saint Petersburg, Russia

Abstract

The article presents the experimental results of influence of temperature and corium melt oxidation index on the rate of low-volatile fission products release. Thermodynamic modeling of the composition of the gas phase and comparison of obtained estimations with experimental data was carried out. The results of the work can be used in assessing the distribution of fission products in the In-Vessel stage of NPP severe accidents.

Key words: severe accidents, corium melt, fission products, phase equilibria.

Введение

При оценке радиационных последствий тяжелых аварий с плавлением активной зоны необходимо выполнять расчёты поступления продуктов деления в реакторное пространство, а также временной динамики, радионуклидного и физико-химического состава аварийного выброса в окружающую среду. Для этого требуется проведение количественного анализа процес-

сов, определяющих формирование источника выброса, в частности, выхода продуктов деления из расплава активной зоны как на внутрикорпусной, так и на внекорпусной стадии тяжелой аварии (в бетонной шахте или в ловушке расплава). Учитывая многообразие конструкций реакторных установок, используемых противоаварийных мер и устройств, а также возможных сценариев тяжелых аварий, указанный анализ необходимо проводить в широком диапазоне изменения определяющих выход продуктов деления параметров, таких, как температура, состав расплава и атмосфера над ним, структура ванны расплава и др.

Наряду с экспериментальными исследованиями также необходимо проведение расчётных оценок как на внутрикорпусной, так и на внекорпусной стадии тяжелой аварии [1, 2]. Расчёт выхода продуктов деления из расплава кориума в атмосферу реакторного пространства проводят с использованием моделей, реализованных в форме различных компьютерных кодов. Отечественные (например, модуль MFPR-MELT кода СОКРАТ, FPMC, ГЕФЕСТ [3], MABP-TA и др.) и зарубежные (например, ASTEC/ELSA [4], MELCOR [5], MAAP [6] и др.) коды содержат, как правило, упрощенные механистические модели оценки выхода продуктов деления из твердого топлива и/или ванны расплава. Альтернативным подходом к оценке выхода продуктов деления из топлива и расплава кориума является совместное моделирование теплогидродинамики ванны, газоаэрозольного потока над расплавом и термодинамического равновесия между поверхностью расплава и ограниченным объёмом газового пространства над ним.

Развитие и верификация моделей и кодов, а зачастую и принципиальное понимание процессов и эффектов, влияющих на выход радионуклидов из расплава, невозможны без проведения модельных экспериментов, реализующих условия, близкие к тяжелоаварийным. Ниже приведен краткий обзор немногочисленных экспериментов такого типа, результаты которых позволили получить важную информацию по выходу продуктов деления из топлива и расплава.

В работе [7] была выполнена серия экспериментов по выходу продуктов деления из облученного топлива. Программы VERCORS (CEA, Франция) [8] и VEGA (JAEA, Япония) [9], в которых были использованы образцы UO_2 или МОКС-топлива различной степени выгорания, которые нагревались в различной атмосфере (пар и водород) до расплавления, позволили получить количественные данные о выходе продуктов деления.

Проект FPRMP был направлен на получение количественной оценки выхода продуктов деления и компонентов активной зоны из расплава кориума [10]. Эксперименты проводились в AEAT (Англия) и на ЛСК «Радон» (Россия) с целью определения кинетики выхода основных продуктов деления и минорных актинидов из металлических и оксидных расплавов. В этих исследованиях были использованы имитаторы продуктов деления и изучалось влияние температуры, кислородного потенциала, испарения в зависимости от физического выхода и образования шлака на природу и величину выхода. Также в рамках этой работы было исследовано испарение UO_2 в зависимости от стехиометрии расплава и температуры.

Эксперимент COLIMA CA-U3 [11] позволил получить информацию о выходе аэрозолей над ванной внутрикорпусного кориума в восстановительной атмосфере (Ar + 2 об. % H_2). Загрузка COLIMA CA-U3 сдержала 2 кг таблеток обедненного диоксида урана и порошки других оксидов (для имитации окисленной оболочки, стали и продуктов деления). Температура расплава кориума достигала 2760 °C и выдерживалась более 50 минут. Аэрозоли, собранные в охлаждаемой отводной трубе и фильтрах, а также закристаллизованный кориум были проанализированы. Наблюдаемый выход аэрозолей сопоставлялся с термодинамическими расчётами по кодам GEMINI2/NUCLEA и ASTEC/ELSA.

В эксперименте Phebus FPT-4 [12] был исследован выход основных продуктов деления и минорных актинидов из слоя фрагментов облученного топлива массой 3.8 кг и фрагментов окислен-

ной оболочки, включая их плавление с образованием ванны расплава. Испарение исследовалось в потоке пароводородной смеси с содержанием водорода 20 мол. %.

Результаты указанных экспериментов в совокупности с результатами программы Phebus-FP продемонстрировали существенное влияние состава атмосферы на выход продуктов деления и необходимость получения дополнительных данных в условиях поступления воздуха в систему [8].

Целью настоящей работы было экспериментальное и расчётное исследование локальных эффектов, влияющих на испарение продуктов деления и других компонентов расплава кориума, и расширение верификационной базы данных по выходу продуктов деления в высокотемпературной области существования расплава кориума. В цели работы входило также определение влияния температуры и индекса окисленности расплава на скорость выхода малолетучих продуктов деления. Состав расплава и его температура были выбраны репрезентативными состоянию оксидного слоя расплава внутри корпуса реактора перед разгерметизацией корпуса и поступлением кориума в ловушку. Поскольку индекс окисленности расплава может существенно изменяться в различных сценариях аварии (например, авария с большой течью и с полным обесточиванием), в экспериментах этот параметр варьировался в широких пределах. Также в работе проведено термодинамическое моделирование равновесных состояний между жидкой и газовой фазой, позволившее оценить применимость термодинамического подхода к оценке скорости выхода компонентов расплава, включая продукты деления, в газовую фазу.

Экспериментальная программа состояла из двух этапов. На первом этапе преследовались методические цели: определения достижимого перегрева расплава различной степени окисленности, тестирования работы газоаэрозольной системы экспериментальной установки и эффективности отдельных ее элементов, определения оптимального безаварийного расхода окислителя, возможности on-line контроля скорости окисления расплава. В этой части работы расплав кориума не содержал имитаторов продуктов деления. После анализа работы всех систем и экспериментальных данных по выходу компонентов расплава была произведена модернизация конструкции индукционной печи, газоаэрозольной системы и разработана процедура основного эксперимента. Затем был проведен основной опыт EVAN-1FP с имитаторами продуктов деления в ванне расплава химически прототипного кориума.

Экспериментальная установка и методика проведения эксперимента

Опыт EVAN-1FP по определению выхода малолетучих продуктов деления, урана и циркония из расплава кориума при различной температуре и степени окисленности расплава проводили методом индукционной плавки в холодном тигле [13] в атмосфере аргона (в стационарных режимах с индексом окисленности С-70, С-85 и С-100), а также в аргон-кислородной смеси (в режимах окисления расплава от С-70 до С-85 и от С-85 до С-100) на среднемасштабной установке «Расплав-3» с массой загрузки кориума 2 кг.

Исследование испарения расплава проводили методом потока, заключающегося в насыщении газа носителя, пропускаемого над расплавом с постоянным расходом, парами исследуемого вещества. Количество испаренного вещества определялось весовым методом – по массе аэрозольных частиц, осевших на элементах печи, системы пробоотбора и на аналитических фильтрах.

Схема печи и ее внешний вид представлены на рис. 1*а*. Газ-носитель подавался в нижнюю часть печи, последовательно проходил через коаксиальный зазор между холодным тиглем (5) и кварцевой обечайкой (4), зазоры между трубками холодного тигля над поверхностью расплава, вышерасположенное пространство и выходил в размещенное на оси крышки выходное

отверстие. Для уменьшения транспортных потерь аэрозолей (т. е. их отложений на элементах печи) ванна расплава (6) максимально заполняла холодный тигель (5), а находящийся непосредственно над расплавом объём печи был отделен от остального ее объёма кварцевой перегородкой (3). С этой же целью водоохлаждаемую шахту пирометра, которая предназначена для сдувки аэрозольных частиц с поля видения пирометра, лишь кратковременно опускали в печь при измерении температуры поверхности расплава и при отборе проб расплава. Все остальное время шахта была приподнята так, что ее нижний торец находился выше обращенной к расплаву внутренней поверхности крышки (1). Структуру потока газа в печи (рис. 1*б*) оптимизировали при разработке ее конструкции по результатам прямого численного моделирования течения газа [14].

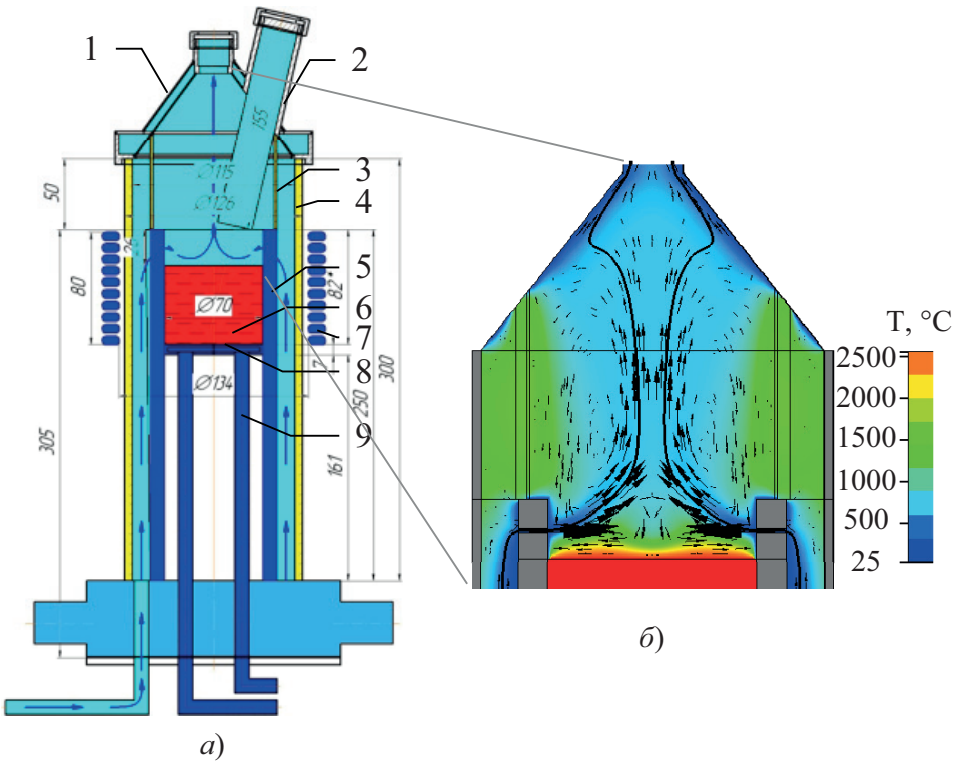

Рис. 1. Схема индукционной печи:

а) 1 – водоохлаждаемая коническая крышка печи; 2 – шахта пирометра; 3 – кварцевая перегородка; 4 – кварцевая обечайка; 5 – холодный тигель; 6 – расплав кориума; 7 – индуктор; 8 – донный гарнисаж; 9 – донный калориметр;

б) поле скоростей и температур газового потока в индукционной печи.

На рис. 2 представлена схема системы подачи газа и сбора аэрозолей. Для уменьшения аэрозольных отложений в главной линии (12) на ее стенке был установлен электромеханический вибратор (11). Для улавливания аэрозолей использовали параллельно включенные аналитические фильтры АФА (7) и фильтры средней площади ФСП (6), которые в эксперименте последовательно заменяли. Для улавливания газообразных оксидов рутения после фильтров были последовательно установлены два барботера (8) с 0.1 М раствором пероксодисульфата калия ($K_2S_2O_6(O_2)$) и 1 М раствором гидроксида калия (KOH).

В качестве имитаторов продуктов деления использовали вещества квалификации «х. ч.»: Mo и Ru – в виде порошков металлов, La_2O_3 и CeO_2, метацирконаты Ba и Sr, приготовленные из BaO и $Sr(OH)_2{\times}8H_2O$ путем их сплавления с диоксидом циркония. Условия проведения эксперимента EVAN-1FP представлены в табл. 1.

Процедура опыта заключалась в формировании и гомогенизации ванны расплава из порошка оксидов (UO_2, ZrO_2), компактного металлического Zr и имитаторов продуктов деления и дальнейшем отборе аэрозольных проб при выдержке ванны на квазистационарных режимах с определенной температурой поверхности. При переходе от режима к режиму изменяли либо температуру регулировкой напряжения индуктора, либо индекс окисленности кориума, пропуская над расплавом аргон-кислородную смесь. Таким образом, испарение расплава определили для трёх индексов окисленности при различных температурах. Для контроля изменения состава расплава производили отбор и закалку проб с помощью молибденовых пробоотборников. Для контроля газообразного RuO_4 в газе-носителе периодически отбирали аликвоты из барботеров. Эксперимент завершился отключением электромагнитного нагрева. Кристаллизацию расплава и охлаждение слитка кориума проводили в атмосфере аргона.

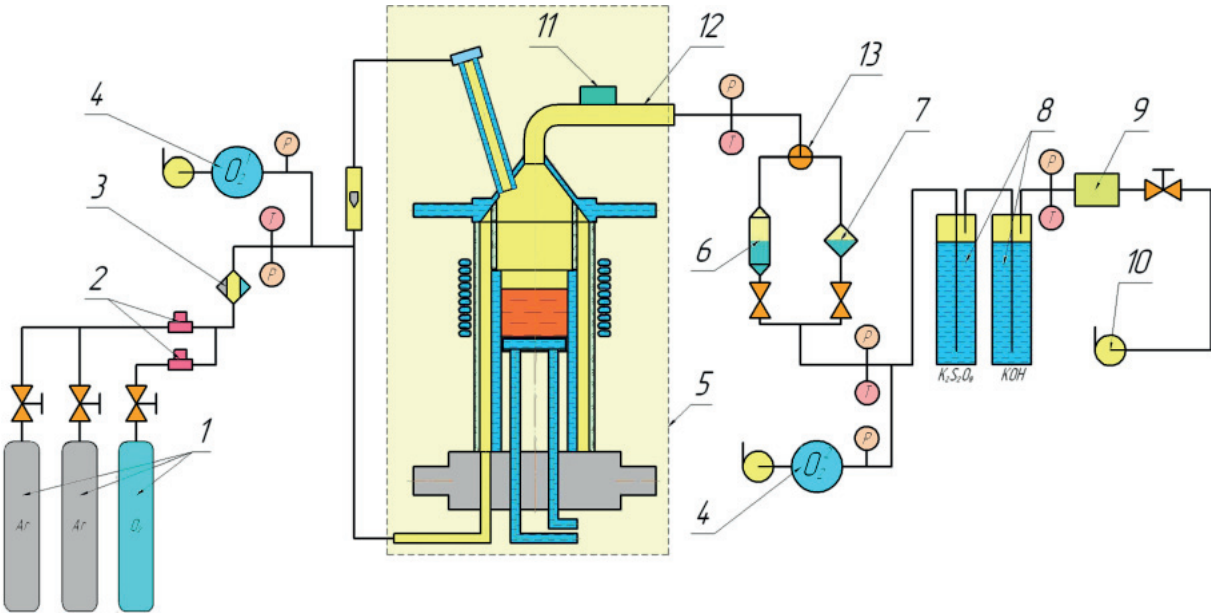

Рис. 2. Схема газоаэрозольной системы:

1 – баллоны с Ar и O_2; 2 – регуляторы газового потока; 3 – модуль смешения газов; 4 – электрохимические датчики кислорода; 5 – индукционная печь; 6 – Ф2: фильтр ФСП (заменяемый); 7 – Ф1: фильтр АФА (заменяемый); 8 – барботеры; 9 – измерители газового потока; 10 – вентилятор; 11 – электромеханический вибратор; 12 – основная линия (медная труба с электрохимической полировкой); 13 – трёхходовой вентиль.

Таблица 1

Условия проведения опыта EVAN-1FP

Состав расплава кориума, масс. %	Базовые компоненты	UO_2	72.64
		ZrO_2	19.38
		Zr	6.15
	Имитаторы продуктов деления	SrO	0.14
		BaO	0.23
		CeO_2	0.45
		La_2O_3	0.20
		Ru	0.35
		Mo	0.46
Атомное отношение U/Zr			1.2
Индекс окисленности расплава кориума, C_n			70–100
Диапазон температур поверхности ванны расплава кориума, °C			2535–2696
Атмосфера над расплавом кориума, об.%			100 Ar или 80 Ar + 20 O_2

Пост-тест исследования извлеченного слитка, проб расплава, отобранных в ходе эксперимента, и аэрозолей, собранных, как с элементов печи, так и на фильтрах АФА и ФСП, заключались в осмотре, описании, фотографировании, взвешивании всех компонентов плавки, подготовке проб для проведения детального физико-химического анализа и непосредственно в проведении анализов.

После проведения опыта содержание основных компонентов (U, Zr) в слитке кориума, пробах расплава и аэрозолях определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) [15], а содержание имитаторов продуктов деления (Sr, Ba, Ce, La, Mo, Ru) – методом масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой (ИСП-МС) [16]. Степень окисления Zr в пробах расплава кориума, отобранных в ходе эксперимента, определяли по непосредственным измерениям свободного Zr волюмометрическим методом [17, 18]. Содержание U^{4+} и U^{6+} в слитке кориума и в пробах аэрозолей определяли фотометрическим методом с реагентом арсеназо-III [19, 20].

Погрешности определения скоростей выхода аэрозолей связаны с погрешностями применяемых инструментальных методов анализа состава проб. Относительная погрешность в определении содержания основных компонентов составляет менее 5 отн.%, а имитаторов продуктов деления – 10–50 отн.%. Погрешность определения степени окисления циркония составляет 10 отн.%. Погрешность при расчёте скоростей выхода имитаторов продуктов деления, урана и циркония по навескам на фильтрах при наиболее неблагоприятных условиях (минимальной экспозиции фильтра) составляет не более 11 отн. % [10].

Результаты и их обсуждение

Обобщенные результаты измерений массовой скорости испарения расплава кориума представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики температурных режимов и массовые скорости испарения расплава

Режим	Степень окисленности расплава, C_n	Атмосфера над расплавом (газ-носитель), об. %	Расход газа-носителя (G), л/мин	Температура поверхности расплава (T), °C	Массовая скорость испарения (v)*, мг/(см²·час)
I	70	100 Ar	10	2 595	249.29
II				2 535	136.64
III	70–85	80 Ar + 20 O_2		–	
IV	85	100 Ar		2 639	154.01
V				2 696	533.24
VI				2 655	373.25
VII	85–100	80 Ar + 20 O_2		–	
VIII	100	100 Ar		2 652	333.64

* – средняя скорость по фильтрам Ф1 с учётом транспортных потерь.

Несмотря на принятые технические меры по снижению массы аэрозольных отложений на элементах печи и в магистралях (до фильтров), масса отложений оказалась существенной – примерно 60 % от общей массы аэрозолей (рис. 3). Поэтому при определении скорости испарения расплава на отдельных режимах учтены транспортные потери по их общей массе. Общие за время эксперимента транспортные потери были распределены между отдельными режимами в предположении, что скорость осаждения аэрозолей пропорциональна их массовой концентрации в потоке, т. е. отношение скорости осаждения к скорости повторного срыва аэрозолей постоянно во времени.

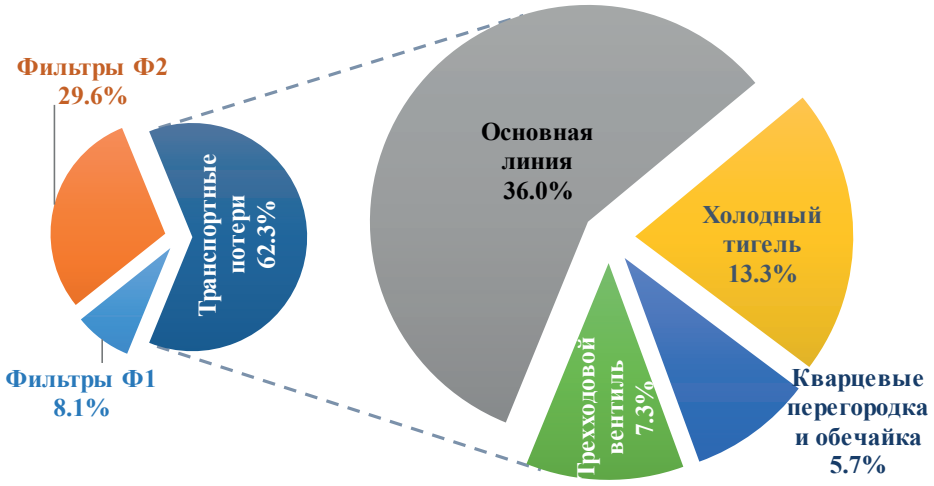

Рис 3. Распределение аэрозолей по расположению на элементах печи и газоаэрозольной системы в опыте EVAN-1FP

Скорости испарения на переходных режимах, при которых происходило окисление расплава, в табл. 2 не приведены, т.к. их трудно интерпретировать, поскольку температуру поверхности расплава в этих режимах не удалось определить по причине ее роста при неизменном напряжении индуктора из-за выделяемого тепла химических реакций окисления и изменения индуцируемой в расплаве мощности, вызванного изменением электропроводности расплава. Учесть эти эффекты количественно расчётным путем затруднительно.

В режимах с окислением, как в основном эксперименте, так и в претестах, было определено, что скорость окисления расплава не изменяется с уменьшением концентрации свободного циркония в расплаве, а чувствительна лишь к расходу и гидродинамике течения газа. Связано это с тем, что кинетика окисления расплава со свободной поверхностью контролируется не подводом к интерфейсу восстановителя (металлов в расплаве), а подводом окислителя (кислорода в газовой смеси) [14, 21–23].

В табл. 3 представлены результаты анализа аэрозольных проб по данным РСФА и ИСП-МС, а также поэлементные скорости выхода с учётом транспортных потерь для стационарных режимов.

Из табл. 3 видно, что аэрозоли обогащены оксидом урана и обеднены оксидом циркония по сравнению с составом расплава. Концентрация стронция и бария в аэрозолях заметно уменьшается с увеличением индекса окисленности расплава, концентрация рутения практически постоянна (с учётом ошибки определения), а концентрация молибдена существенно растет. Следует отметить, что анализ аликвот из барботеров не показал заметного выхода газообразного тетраоксида рутения – измеренные концентрации рутения в пробах из барботеров соответствовали пределам чувствительности его определения.

Структура слитка

При дефрагментировании слитка в нижней его части на высоте около 5 мм от нижнего торца было обнаружено металлическое включение массой 5.11 г, содержащее по результатам РСФА, в масс. %: 88.8 Ru, 11.0 Mo, 0.2 Zr, а по результатам сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (СЭМ/РСМА), в масс. %: 86.8 Ru, 13.2 Mo. Его внешний вид и схема расположения в слитке представлены на рис. 4. Содержание рутения в металлическом включении составило 76 % от введенного в исходную шихту общего его количества.

Обнаруженное в опыте металлическое включение свидетельствует о равновесном расслаивании расплава на оксидную и металлическую жидкости перед его кристаллизацией. Плотность металлического включения при комнатной температуре оказалась выше, чем плотность оксидов: плотность металлического включения – 12.01 г/см^3, а средней пробы слитка – 8.65 г/см^3. Малое количество металлического расплава указывает на близость состава к границе области расслаивания.

Таблица 3

Результаты анализа проб по данным РСФА и ИСП-МС
и скорости выхода имитаторов продуктов деления с учётом транспортных потерь
для режимов I–VIII, рассчитанные по навескам на фильтрах

	U	Zr	Sr	Ba	La	Ce	Ru	Mo		
	Содержание элемента в расплаве, масс. %									
	63.48	19.22	0.12	0.20	0.15	0.37	0.35	0.45		
Режим	Содержание элемента в аэрозолях, масс. % Скорость выхода, мг/(см^2·ч)								Экспозиция, с*	Масса, мг**
I	74.05 184.60	2.93 7.30	5.57 13.89	2.66 6.63	0.18 0.46	0.20 0.49	0.13 0.32	0.96 2.38	360	987.2
II	73.26 100.10	2.67 3.65	6.62 9.05	3.42 4.67	0.20 0.27	0.07 0.09	0.10 0.13	0.58 0.79	630	946.9
IV	83.81 129.07	1.09 1.68	0.45 0.69	0.75 1.16	0.09 0.14	0.18 0.27	0.12 0.18	0.87 1.34	727	1231.6
V	84.53 450.75	1.01 5.39	0.32 1.71	0.55 2.92	0.11 0.60	0.10 0.54	0.19 0.99	0.89 4.76	320	1877.0
VI	85.00 317.26	1.00 3.73	0.26 0.97	0.53 1.96	0.07 0.25	0.18 0.65	0.22 0.83	0.57 2.11	450	1847.6
VIII	79.32 264.64	0.77 2.57	0.10 0.33	0.14 0.47	0.04 0.12	0.12 0.39	0.09 0.29	7.45 24.84	420	1541.4

* – суммарное время работы всех фильтров АФА на данном режиме;

** – приведенная масса аэрозолей, осевших на фильтрах АФА, с учётом транспортных потерь.

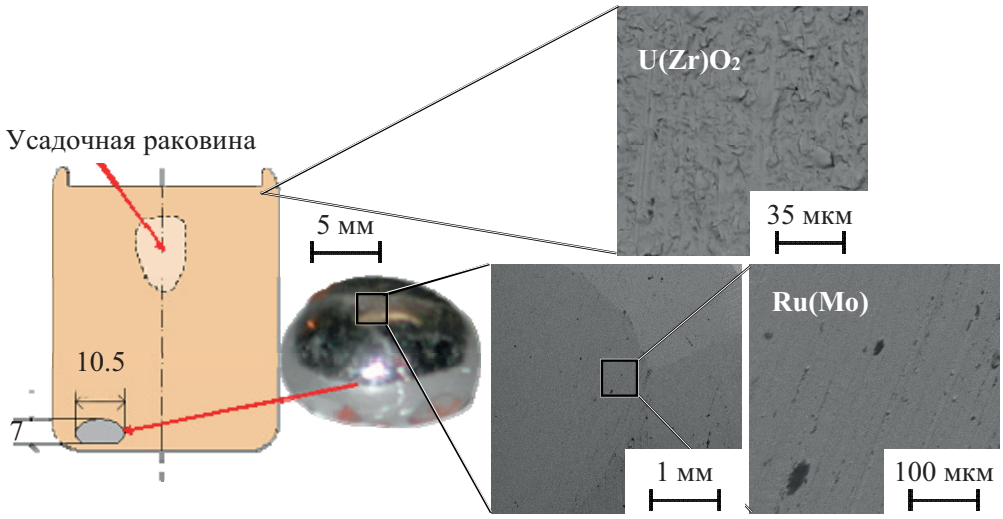

Рис. 4. Схема расположения металлического включения на основе Ru и Mo в слитке, полученном в опыте EVAN-1FP, его вид и результаты СЭМ/РСМА исследований

При этом термодинамическая оценка фазового состава в жидкофазной области системы по коду GEMINI2/NUCLEA не показывает наличия второй жидкости (рис. 5).

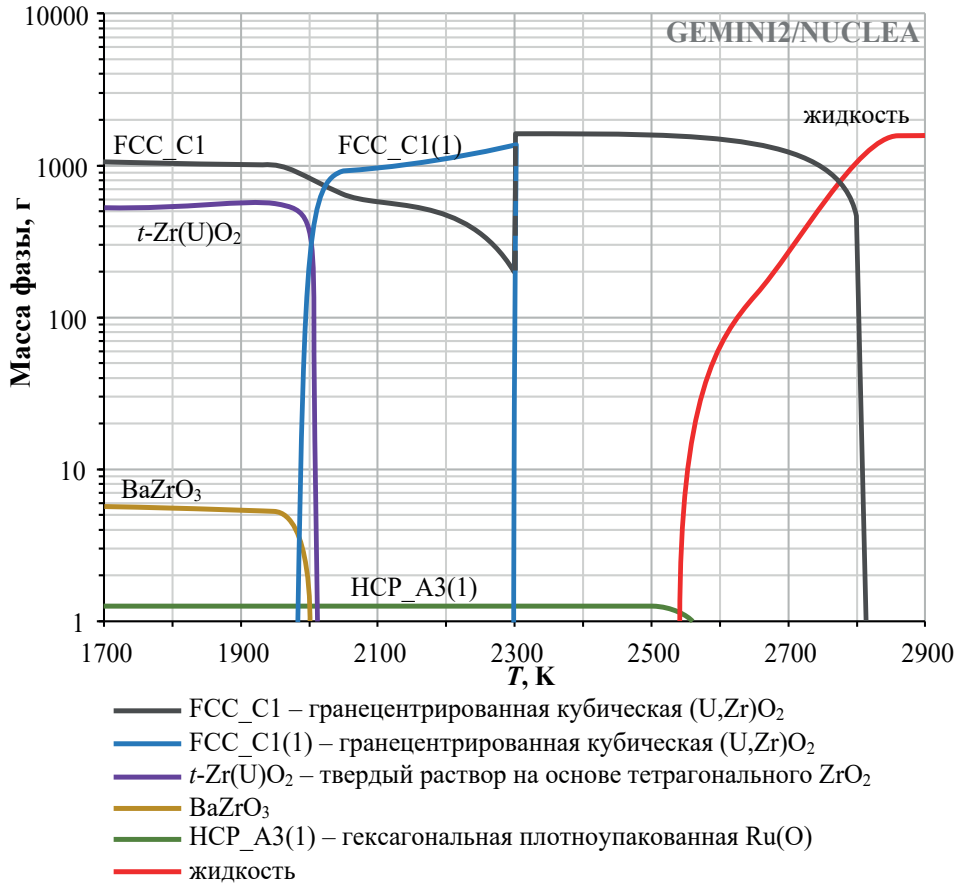

Рис. 5. Термодинамическое моделирование температурной зависимости фазового состояния кориума, отвечающего результирующему составу опыта EVAN-1FP (C-100)

По данным термодинамического расчёта обогащенная рутением фаза HCP_A3(1) начинает кристаллизоваться лишь при 2 277 °C после кристаллизации твердого раствора на основе $(U, Zr)O_2$. Однако, если бы это было так, то в эксперименте металлическая фаза была бы равномерно распределена по фронту кристаллизации, т. е. отсутствовало бы одно компактное включение округлой формы. Это свидетельствует о несовершенстве и необходимости пополнения, оптимизации и верификации базы данных фазовых равновесий.

Влияние температуры и степени окисленности кориума на скорость испарения компонент

Температура оказывает определяющее влияние на скорость испарения. На рис. 6 приведены температурные зависимости скоростей испарения компонентов расплава и имитаторов продуктов деления. Обращают на себя внимание близкие энергии активации испарения у Ba, Sr и La, что в некоторых случаях может коррелировать с близостью скрытых теплот испарения.

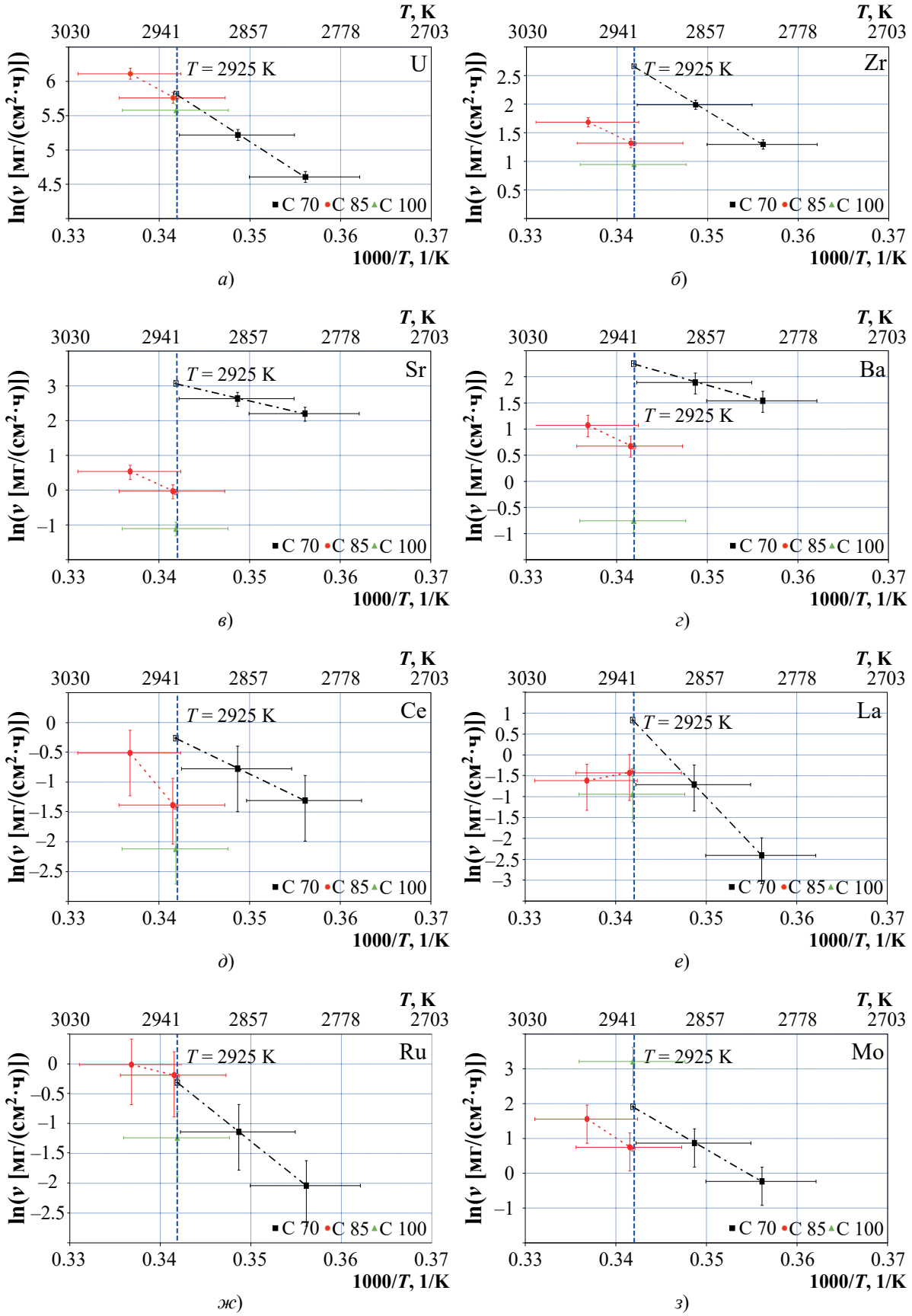

Рис. 6. Температурные зависимости скорости испарения основных компонентов (U (*а*), Zr (*б*)) и имитаторов продуктов деления (Sr (*в*), Ba (*г*), La (*д*), Ce (*е*), Ru (*ж*), Mo (*з*)), полученные в опыте EVAN-1FP

Изменение состава расплава из-за окисления привело к существенному изменению температуры ликвидус, которая составляет для составов C-70 и C-100 2450 и 2 550 °C, соответственно. Из-за этого отличия и ограниченных возможностей по перегреву расплава в условиях индукционной плавки в холодном тигле над температурой ликвидуса, в опыте не удавалось достичь одинаковых температур при различном индексе окисленности.

С целью определения влияния индекса окисленности кориума на скорости испарения компонентов, последние были экстраполированы к такой температуре, при которой область экстраполяции была бы минимальной, т. е. к 2 652 °C. При этой же температуре было проведено термодинамическое моделирование с использованием программных кодов GEMINI2/NUCLEA [24, 25] и IVTANTHERMO [26] в предположении, что достигается локальное термодинамическое равновесие между расплавом и ограниченным объёмом проходящего над ним газа. Этот объём газа оценили по данным, полученным в режимах с окислением расплава в предположении, что кислород полностью поглощается расплавом из находящегося в равновесии с ним объёма Ar/O_2 смеси. В эксперименте объёмная доля поглощенного расплавом кислорода составила около 40 % от объёма кислорода, подаваемого в печь. Поэтому в расчёте моделировали равновесие расплава и кислорода в количестве 40 % от его общего объёма, пропущенного над расплавом за время режима. Состав расплава задавался исходя из предположения, что масса расплава и концентрация компонентов в нем изменяются линейно от исходной загрузки до средней пробы слитка. При использовании кода GEMINI2/NUCLEA элементы Ce и Mo в расчёт включены не были ввиду их отсутствия в используемой базе данных. Экспериментальные и расчётные зависимости скоростей испарения компонентов расплава от индекса окисленности приведены на рис. 7.

Из результатов, представленных на рис. 7, следует, что экспериментальные скорости испарения большинства элементов уменьшаются, причем для Sr и Ba весьма существенно, с увеличением степени окисленности расплава, скорость испарения рутения изменяется несущественно, а скорость испарения Mo уменьшается при окислении от C-70 до C-85 и увеличивается при дальнейшем окислении до C-100.

Результаты термодинамического моделирования влияния индекса окисленности на скорость испарения компонентов расплава, полученные при использовании кода GEMINI2/NUCLEA, качественно соответствуют экспериментальным данным для Sr, Ba, La и Zr. Следует отметить, что для бария (особенно на участке от C-70 до C-85) результаты термодинамического прогноза хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для урана и рутения имеет место качественное отличие, которое особенно заметно для урана. Согласно термодинамическому прогнозу испарения расплава с индексом окисленности C-100, проведенному с использованием кода GEMINI2/NUCLEA, из расплава испаряется очень большое количество UO_2, однако эксперимент не подтвердил такую высокую интенсивность испарения.

Результаты термодинамического моделирования с использованием программного кода IVTANTHERMO также представлены на рис. 7. Следует отметить, что если общая тенденция изменения соотношения компонентов пара с изменением индекса окисленности кориума от C-70 до C-100 для большинства элементов (Zr, Ba, Sr, Mo, Ru) как в эксперименте, так и для данных, полученных расчётом, одинакова, то количественное соответствие по порядку величины между расчётными и экспериментальными данными во всем диапазоне изменения C наблюдается только для циркония (рис. 7, *б*). В случае C-100 расчётные данные для содержания в паре урана в 2.5 (IVTANTHERMO) – 5 (GEMINI2/NUCLEA) раз превышают экспериментальные. Для всех остальных элементов различия между расчётным составом и экспериментом составляют порядок и более. Эти различия могут быть связаны как с особенностью проведе-

ния эксперимента, так как условия эксперимента нельзя считать близкими к равновесию, так и использованной для расчёта достаточно упрощенной моделью идеальной смеси.

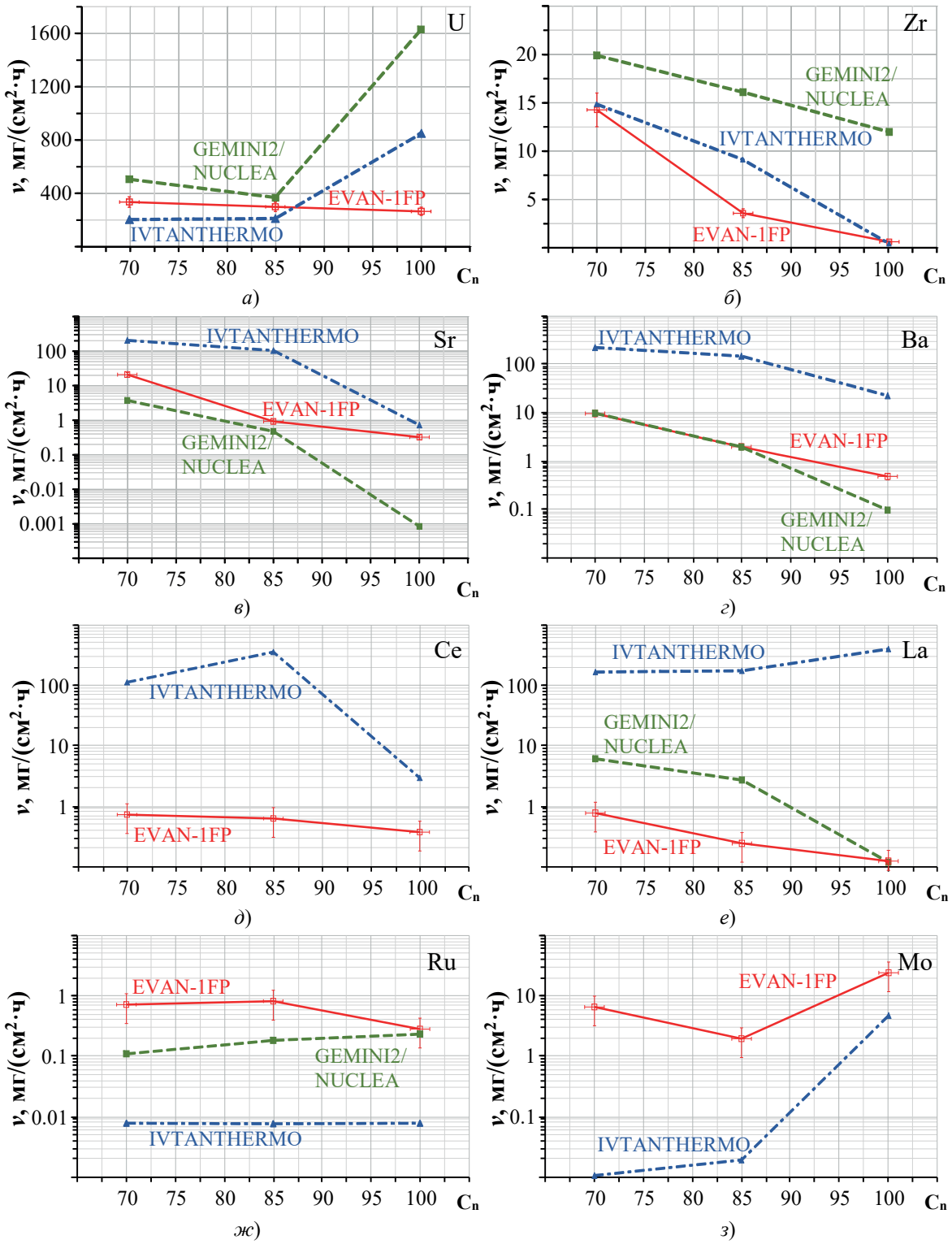

Рис. 7. Экспериментальные и расчётные зависимости скоростей испарения основных компонентов расплава (U (*а*), Zr (*б*)) и имитаторов продуктов деления (Sr (*в*), Ba (*г*), Ce (*д*), La (*е*), Ru (*ж*), Mo (*з*)) в зависимости от индекса окисленности расплава при 2652 °C, полученные для условий опыта EVAN-1FP

В пользу необходимости использования более сложной модели расплава свидетельствует, в частности, обнаруженное в эксперименте явление жидкофазного расслаивания, что возмож-

но только в случае достаточно больших значений энтальпии смешения, в отличие от модели идеальной смеси, в которой энтальпия смешения предполагается равной нулю.

Сравнивая результаты термодинамического моделирования можно отметить следующее. Расчётные оценки испарения урана и циркония качественно согласуются друг с другом. При этом в эксперименте не было зафиксировано резкого увеличения скорости выхода урана при увеличении степени окисленности расплава, как это следовало бы ожидать исходя из прогнозных расчётов. По данным расчётов IVTANTHERMO при С-100 испарение урана происходит, в основном, в форме UO_2, что качественно совпадает с экспериментальными данными, но расходится с прогнозом, выполненным по коду GEMINI2/NUCLEA.

Полезным также представляется сопоставление расчётных (по коду IVTANTHERMO) и экспериментальных данных о равновесии между жидкой и газовой фазой (рис. 8).

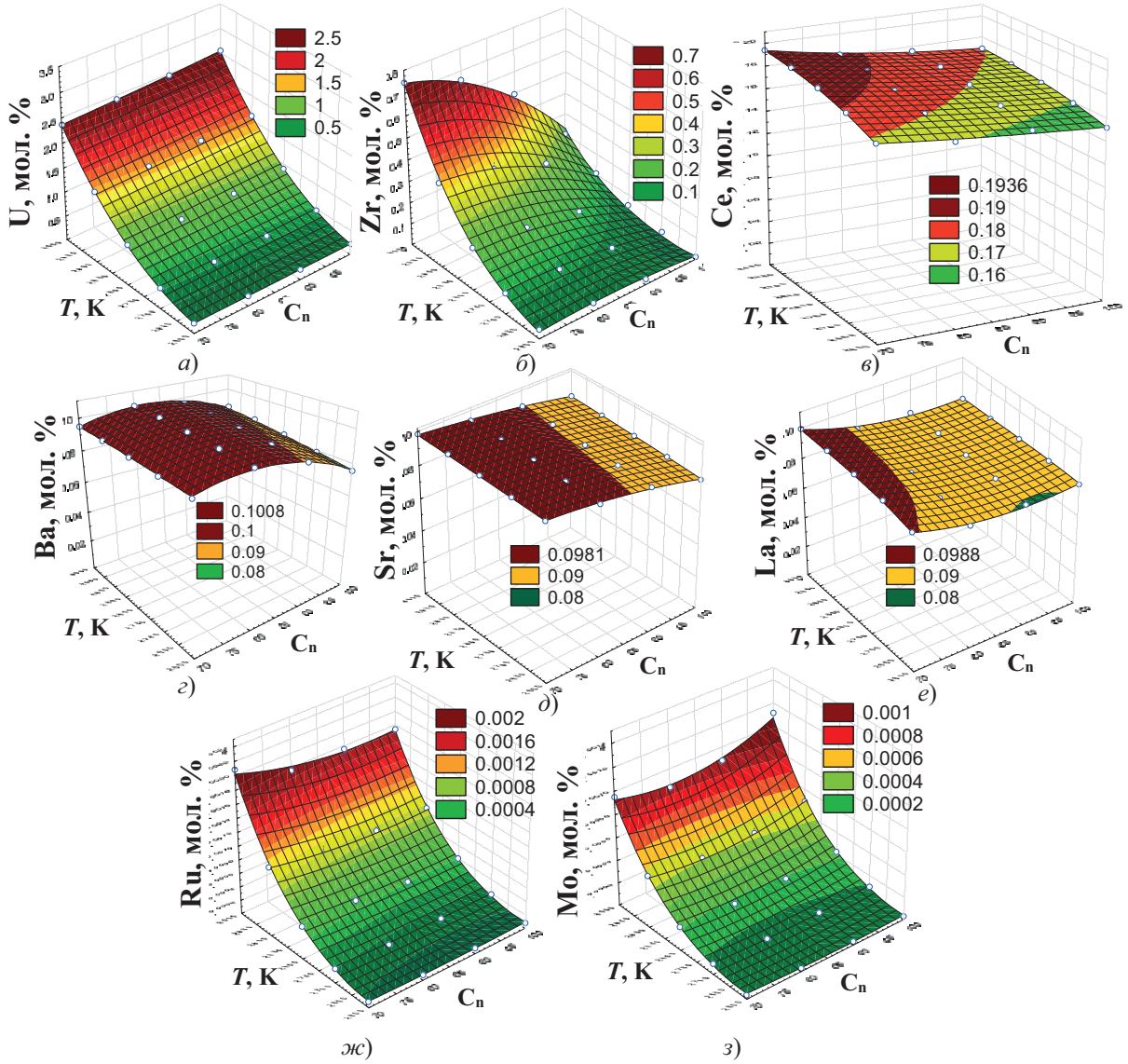

Рис. 8. Расчётные и экспериментальные данные о равновесной концентрации основных компонентов расплава (U (а), Zr (б)) и имитаторов продуктов деления (Ce (в), Ba (г), Sr (д), La (е), Ru (ж), Mo (з)) в газовой фазе в зависимости от температуры и степени окисленности кориума, полученные для условий опыта EVAN-1FP

Обобщая полученные результаты можно констатировать, что полученные расчётные оценки как по коду GEMINI2/NUCLEA, так и по коду IVTANTHERMO, вполне могут быть использованы для качественной оценки влияния индекса окисленности кориума на изменение состава паровой фазы над расплавом. При этом следует отметить взаимодополняемость кодов и возможность улучшения прогнозных оценок при проведении перекрестных расчётов.

Интегральный выход основных компонентов и имитаторов продуктов деления из расплава представлен на рис. 9 в процентах от исходного содержания соответствующих элементов в расплаве. Следует отметить, что в начале эксперимента при С-70 испарилась значительная доля стронция, что повлияло на скорость испарения этого элемента в дальнейшем.

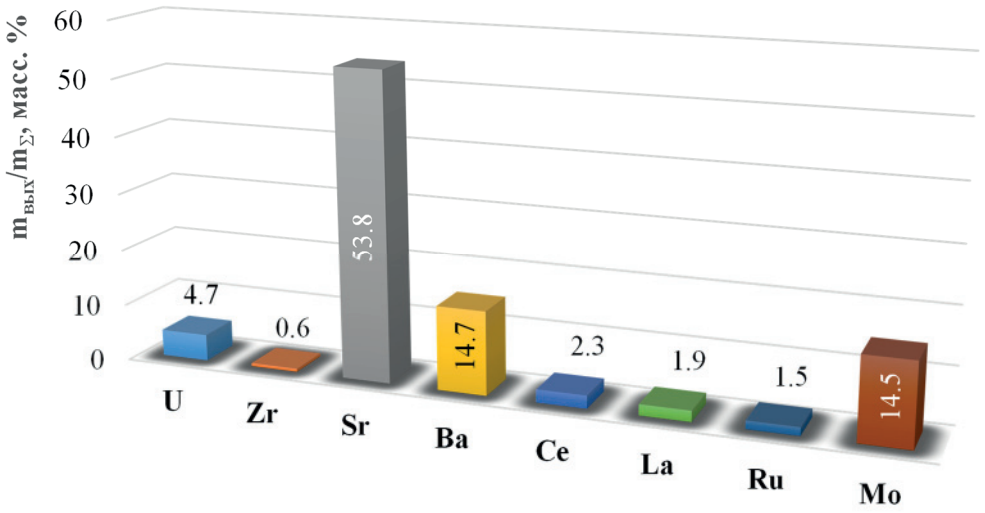

Рис. 9. Интегральный выход основных компонентов и имитаторов продуктов деления из расплава в газовую фазу в опыте EVAN-1FP (массовая доля от их исходного содержания в расплаве)

Фазовый состав

Анализ аэрозолей, осевших на фильтрах Ф1 был проведен методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (CuK_{α}-излучение), оснащенного системой автоматизации DifWin фирмы Эталон-ПТЦ. Полученные дифрактограммы приведены на рис. 10.

Фильтры АФА можно разбить на три группы:

– на фильтрах Ф1 № 9, 24, 35, 40, 62, на которые отобраны аэрозоли, образовавшиеся при испарении в инертной среде, идентифицирована одна фаза – на основе UO_2;

– на фильтрах Ф1 № 21, 50, 56, на которые отобраны аэрозоли, образовавшиеся при испарении в режимах окисления расплава, основными идентифицированными фазами являются UO_3, U_3O_8 и отмечаются относительно небольшие рефлексы UO_2;

– на фильтре Ф1 № 18, на который также отобраны аэрозоли, образовавшиеся при испарении в режимах окисления расплава, проидентифицирована фаза – $SrUO_4$, отметим отличный от других цвет этого фильтра (рис. 10).

Смещения рентгеновских дифрактограмм относительно друг друга и стандартных дифрактограмм в пределах 0.2 ° связаны с различной высотой исследуемых срезов. Рефлекс на 36 ° отвечает материалу используемой подложки.

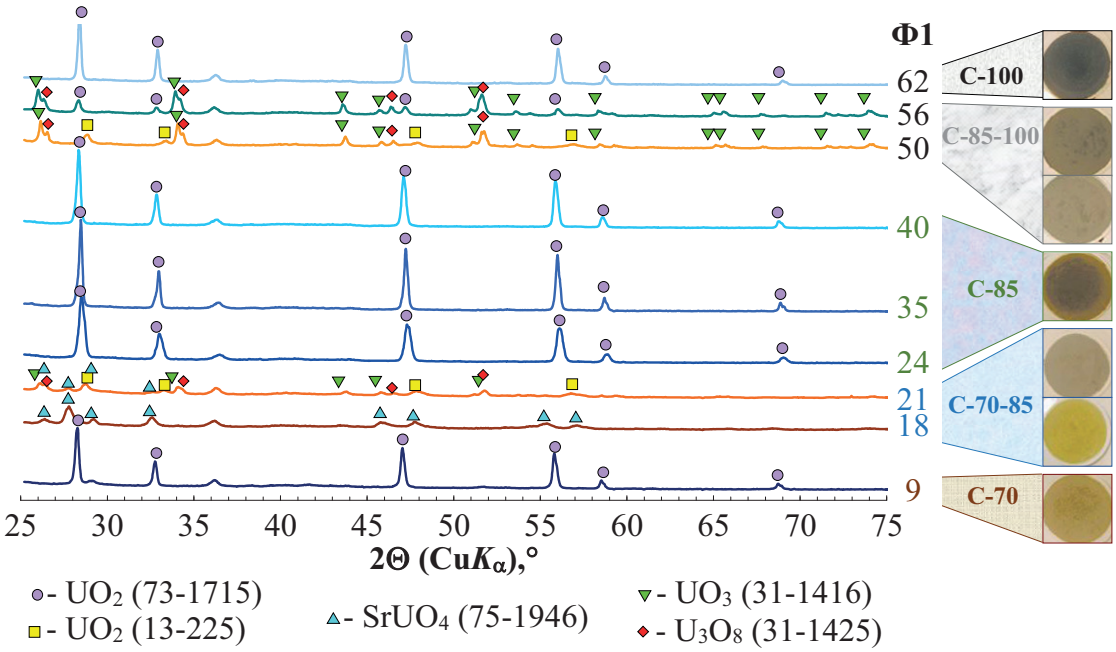

Рис. 10. Рентгеновские дифрактограммы фильтров с аэрозолями, собранными в ходе опыта EVAN-1FP (в скобках указаны номера карточек картотеки ICDD)

Морфология и распределение по размерам аэрозольных частиц

Измерение распределения проводилось как для аэрозолей, собранных на фильтрах Ф1, так и для аэрозолей, осевших на холодных поверхностях и в газовой линии. Аэрозольные отложения характеризовались достаточно высокой плотностью и адгезией к используемым материалам – медь, кварц, нержавеющая сталь.

Кроме того, представленные на рис. 11 микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, подтверждают близость формы частиц к правильной и округлой, что позволяет использовать оптические методы для измерения размеров частиц без дополнительных допущений и коррекций на форму частиц.

Измерения распределения аэрозолей по размерам производили методом малоуглового рассеяния света с использованием лазерного анализатора частиц Микросайзер-201А. Пробы для анализа представляли собой смесь первичных аэрозольных частиц, образующихся при конденсации из пара над расплавом, и частиц, образующихся в процессе объёмной коагуляции при движении аэрозольных потоков по газоходам и частиц- агломератов в виде комочков и хлопьев. Использование ультразвукового диспергирования аэрозольных частиц в смачивающей жидкости-носителе (раствор пирофосфата натрия – $Na_4P_2O_7$) позволяло разрушить большую часть агломератов и выделить первичные частицы, а также определить размер вторичных – образующихся в процессе объёмной коагуляции – достаточно прочных частиц. Определено, что характер распределения аэрозолей по размерам зависит от места пробоотбора, температуры расплава (рис. 12*а, б*), его состава (рис. 12*б*, *в*) и атмосферы над расплавом (рис. 12*г*, *д*). Ввиду отсутствия длинной разборной термоградиентной трубы зависимость распределения размеров аэрозольных частиц от удаленности места их сбора от расплава не определялась.

Исходя из данных о распределении частиц в зависимости от температуры расплава (рис. 12*а*, *б*) можно сделать заключение, что температура расплава не оказывает существен-

ного влияния на характерные размеры частиц аэрозолей. Изменение температуры расплава влияет лишь на соотношение между числом первичных частиц и агломератов. Повышение температуры расплава приводит к некоторому увеличению доли мелких первичных частиц и уменьшению доли агломератов.

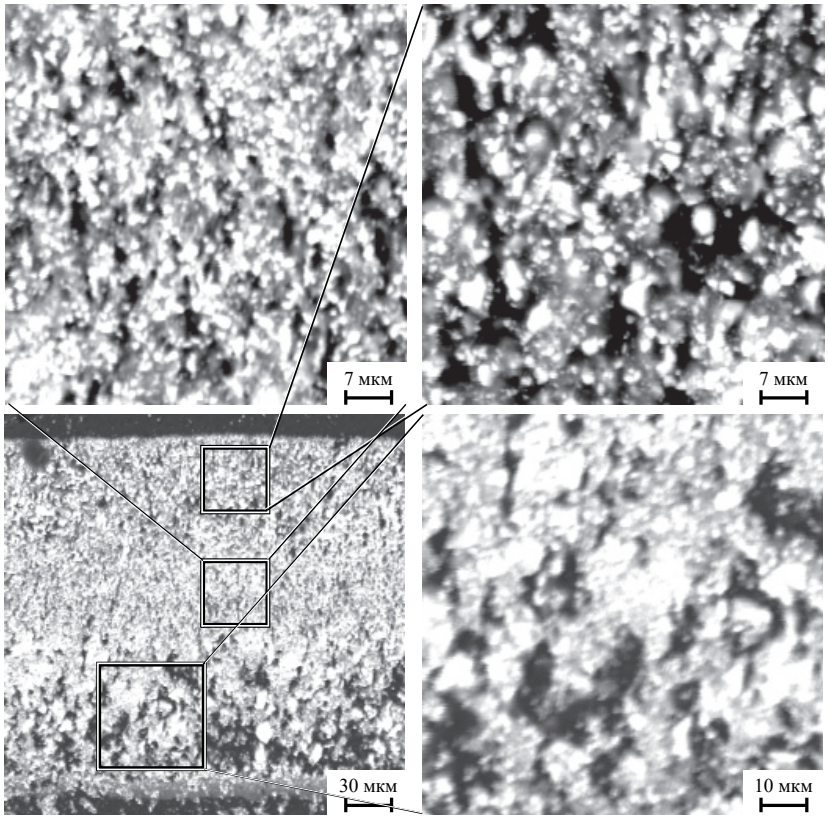

Рис. 11. Микрофотографии аэрозолей, собранных с секций тигля из опыта EVAN-1FP

Распределение, представленное на рис. 12*б*, *в*, позволяет сделать заключение, что после окисления расплава с С-70 до С-100 доля тяжёлых частиц (с диаметром 12±2 мкм) несколько возрастает.

Появление кислорода в атмосфере над расплавом кардинально изменяет картину распределения размеров образующихся частиц (рис. 12*д*). При этом в аэрозолях наблюдается значительно большее число первичных частиц (с диаметром до 1 мкм), в то время как доля остальных частиц очень мала, т.е. процессы коагуляции при окислении расплава в атмосфере аргон/кислород практически не происходили.

Скорость окисления расплава

Важным результатом проведённой работы является независимость скорости поглощения кислорода расплавом от концентрации в нем свободного циркония. Величина скорости окисления расплава составила 15.0±0.8 мг/с.

В эксперименте также обнаружено, что после достижения состояния окисления всего находящегося в расплаве циркония (С-100) поглощение кислорода не прекращается. Это связано с доокислением диоксида урана до равновесного при данной температуре расплава состояния. Этот переход от реакции окисления циркония к реакции доокисления урана при неизменной скорости поглощения кислорода является дополнительным подтверждением того, что процесс поглощения кислорода расплавом лимитируется подводом окислителя к поверхности распла-

ва. Достоверного влияния изменения температуры поверхности расплава в исследованном температурном диапазоне на скорость поглощения кислорода в опыте выявлено не было.

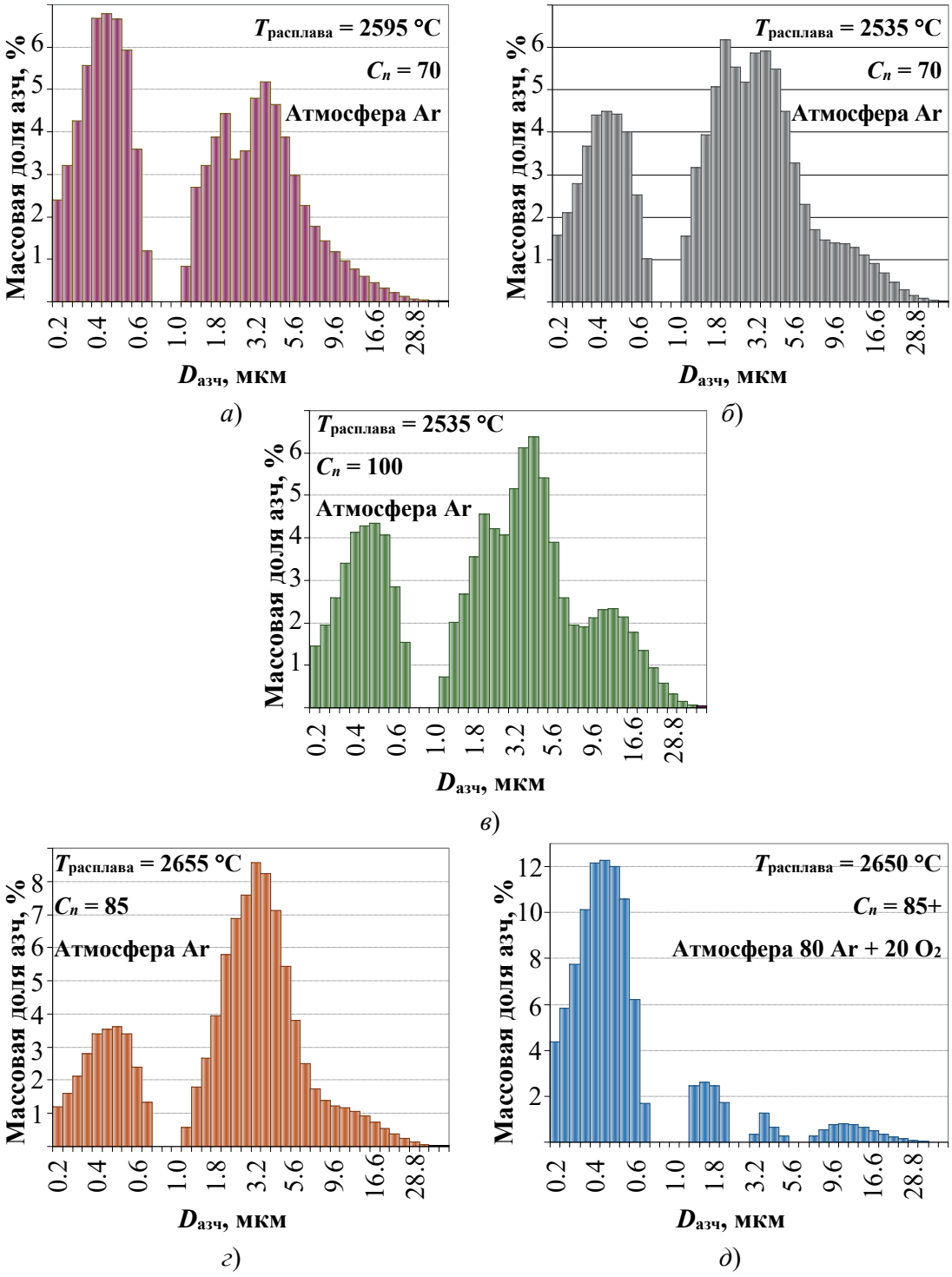

Рис. 12. Результаты анализа распределения по размерам частиц аэрозолей (азч) при:
а) и *б*) – одинаковой степени окисленности расплава и различной температуре;
б) и *в*) – различной степени окисленности расплава и одинаковой температуре;
г) и *д*) – различной атмосфере над расплавом, но близкой температуре
и степени окисленности расплава в опыте EVAN-1FP.

Заключение

Полученные количественные данные подтверждают определяющее влияние температуры расплава на скорость выхода оксидов урана, циркония и имитаторов продуктов деления, таких, как SrO, BaO, La_2O_3, CeO_2, Ru и Mo, из расплава кориума при различных индексах окисленности от С-70 до С-100 и различной температуре поверхности расплава.

Скорость поглощения кислорода (скорость окисления) не зависит от концентрации циркония в расплаве и полностью определяется содержанием кислорода и гидродинамической картиной течения в атмосфере над расплавом. После завершения окисления циркония при подаче окислителя может происходить доокисление диоксида урана до равновесного при данной температуре расплава значения.

Увеличение индекса окисленности расплава от С-70 до С-100 приводит к существенному уменьшению скорости выхода стронция и бария, примерно в 20 и 10 раз, соответственно. При этом скорость выхода молибдена увеличивается примерно в 3 раза. Общая массовая скорость выхода аэрозолей уменьшается примерно в 5 раз. Скорость испарения рутения мало чувствительна к индексу окисленности кориума. При данных условиях эксперимента образования газообразного тетраоксида рутения не обнаружено. По совокупности данных можно утверждать, что окисление расплава до стехиометрического состава в целом позитивно влияет на удержание в кориуме рассмотренных продуктов деления.

Экспериментальные данные свидетельствуют о расслаивании окисленного расплава на две жидкости при отсутствии сверхстехиометричного кислорода в нем и при прототипных содержаниях рутения и молибдена. При этом происходит концентрирование практически всего рутения и заметной части молибдена в металлической жидкости, которая сосредоточена в нижней части расплава. Это обстоятельство может в некоторой степени понижать скорость испарения этих компонентов из расплава. Вместе с тем, следует отметить, что результаты термодинамического моделирования, выполненные без учёта расслоения в системе, качественно подтверждают экспериментально зафиксированное изменение скорости испарения молибдена, а также незначительный выход рутения в газовую фазу (рис. 7, *ж*).

Анализ распределения аэрозолей по размерам частиц показал, что первичные конденсационные аэрозольные частицы имеют характерный размер менее 1 мкм. Замечено существенное различие в распределении по размерам аэрозольных частиц, конденсирующихся в инертной среде и при подаче на поверхность расплава окислителя. Непосредственно при окислении растет доля мелких частиц, однако после окисления расплава до С-100 заметно возрастает доля крупных (тяжелых) частиц с характерным диаметром ~10 мкм. Поэтому для снижения доли неоседаемых мелких частиц в атмосфере контайнмента окисление расплава может быть организовано не на поверхности ванны при подаче окислителя из газовой фазы, а за счет окислительных ресурсов жертвенного материала, реагирующего с расплавом, так как это организовано в ловушке расплава АЭС с ВВЭР-1000 и АЭС-2006. Отметим, что склонность аэрозольных частиц образовывать плотные отложения, обладающие хорошей адгезией к холодным поверхностям и заметным термическим и диффузионным сопротивлением, может повлиять на эффективность работы теплообменников СПОТ ГО/ПГ и каталитических рекомбинаторов водорода.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для расширения баз данных по выходу продуктов деления из расплава кориума и для валидации соответствующих расчётных моделей.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта МНТЦ EVAN.

Литература

1. Разработка компьютерных кодов для моделирования тяжелых аварий на АЭС / В.В. Безлепкин, В.Г. Сидоров, А.В. Лукин, Р.В. Арутюнян, В.Ф. Стрижов, А.Е. Киселев, М.С. Самигулин, В.П. Соловьев, В.Б. Проклов, Д.Ю. Томащик // Теплоэнергетика. – 2004. – № 2. – С. 5–11.
2. Расчётный анализ эффективности работы устройства локализации расплава для ВВЭР-1200 / Ю.А. Звонарев, Д.Ф. Цуриков, В.Л. Кобзарь, А.М. Волчек, Н.П. Киселев, В.Ф. Стрижов, А.С. Филиппов, Е.В. Моисеенко // Вопросы атомной науки и техники. Сер. : Физика ядерных реакторов. – 2010. – № 1. – С. 68–78.
3. Оперативный расчёт аварии на АЭС «Фукусима-1» (Япония) с помощью кода СОКРАТ/ К.С. Долганов, А.В. Капустин, А.Е. Киселев, Д.Ю. Томащик, С.В. Цаун, Т.А. Юдина // Атомная энергия. – 2013. – Т.114, № 3. – С. 133–139.
4. *Brillant G.* Fission product release from nuclear fuel II. Validation of ASTEC/ELSA on analytical and large scale experiments / G. Brillant, C. Marchetto, W. Plumecocq // Annals of Nuclear Energy. – 2013. – V.61. – P. 96–101.
5. *Gonfiotti B.* Stand-alone containment analysis of the PHEBUS fission products test 1 with the ASTEC and the MELCOR codes / B. Gonfiotti, S. Paci // Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science. – 2018. – V.4, № 2. –P. 020902.
6. *Maurice A.* Use of Phébus results for EDF severe accidents studies / A. Maurice, E. Beuzet, B. Maliverney // Annals of Nuclear Energy. – 2013. – V.61. – P. 199–205.
7. Overview of experimental programs on core melt progression and fission product release behavior / B.J. Lewis, R. Dickson, F.C. Iglesias, G. Ducros, T. Kudo // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – V.380. – P. 126–143.
8. *Ducros G.* Synthesis of the VERCORS experimental programme separate-effect experiments on fission product release, in support of the PHEBUS-FP programme / G. Ducros, Y. Pontillon, P.P. Malgouyres // Annals of Nuclear Energy. – 2013. – V.61. – P. 75–87.
9. Research Program for the Evaluation of Fission Product and Actinide Release Behaviour, Focusing on Their Chemical Forms / Sh. Miwa, Sh. Yamashita, A. Ishimi, M. Osaka, M. Amaya, K. Tanaka, F. Nagase // Energy Procedia. – 2015. – V.71. – P. 168–181.
10. Influence of corium oxidation on fission product release from molten pool / S.V.Bechta, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, V.B. Khabensky, S.Yu. Kotova, A.A.Sulatsky, V.V.Gusarov, V.I. Almjashev, G. Ducros, C. Journeau, D. Bottomley, B. Clémente, L. Herranz, S. Guentay, K. Trambauerh, A. Auvinen, V.V. Bezlepkin // Nucl. Eng. Des. – 2010. – V.240, Iss. 5. – P. 1229–1241.
11. The COLIMA experiment on aerosol retention in containment leak paths under severe nuclear accidents / F. Parozzi, E.D.J. Caracciolo, Ch. Journeau, P. Piluso // Nucl. Eng. Des. – 2013. – V.261. – P. 346–351.
12. *Clément B.* The objectives of the Phébus FP experimental programme and main findings //

ЦВ. Clément, R. Zeyen // Annals of Nuclear Energy. – 2013. – V.61. – P. 4–10.

13. *Петров Ю.Б.* Индукционная плавка окислов. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 104 с.

14. Oxidation kinetics of corium pool / A.A. Sulatsky, S.A. Smirnov, V.S. Granovsky, V.B. Khabensky, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, S.Yu. Kotova, M. Fischer, S, Hellmann, W. Tromm, A. Miassoedov, D. Bottomley, P. Piluso, M. Barrachin // Nucl. Eng. Des. – 2013. – V. 262. – P. 168–179.

15. *Лосев Н.Ф.* Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – М.: Наука, 1969. – 336 с.

16. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. *Л.К. Исаева*. – СПб.: Эколого-аналитический информационный центр «Союз», 1998. – 896 с.

17. RASPLAV Final Report. Attachment A. Post-test Examinations Methodology and Results / V. Asmolov, Yu. Degaltsev, V. Vlasov, Yu. Utkin, T. Trushkina, A. Kiselev, E. D'akov, V. Vishnevsky, V. Zagryazkin, E. Astahova. – 2000. – 164 p.

18. РАСПЛАВ. Удержание расплавленных материалов активной зоны водоохлаждаемых реакторов (международные проекты RASPLAV и MASCA) / под ред. В. Г. Асмолова, А. Ю. Румянцева, В. Ф. Стрижова. – М.: Концерн Росэнергоатом, 2018. – 576 с.

19. *Горюшина В.Г.* Колориметрические методы определения циркония в расплавах / В.Г. Горюшина, Е.В. Романова, Т.А. Арчакова // Заводская лаборатория. – 1961. Т. 27, № 7. – С. 795–797.

20. *Рябчиков Д.И.* Аналитическая химия урана / Д.И. Рябчиков, М.М. Сенявин. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 433 с.

21. Экспериментальное исследование влияния структуры ванны расплава и поверхностной корки на кинетику окисления кориума / А.А. Сулацкий, В.Б. Хабенский, В.С. Грановский, В.И. Альмяшев, Е.В. Крушинов, Е.В. Шевченко, С.А. Витоль, С.Ю. Котова, Е.К. Каляго, Е.Б. Шуваева, В.Р. Булыгин, Е.М. Беляева // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. – 2019. № 1 (15). – С. 66–80.

22. Математическая модель окисления расплава кориума с поверхностной оксидной коркой / В.Б. Хабенский, В.И. Альмяшев, В.С. Грановский, А.А. Сулацкий, Е.В. Крушинов, С.А. Витоль, С.Ю. Котова, Ю.А. Мигров, В.В. Гусаров // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. – 2019. – № 3 (17). – С. 50–55.

23. Экспериментальное исследование процессов окисления расплава кориума в корпусе реактора / В.И. Альмяшев, В.С. Грановский, В.Б. Хабенский, Е.В. Крушинов, А.А. Сулацкий, С.А. Витоль, В.В. Гусаров, С.В. Бешта // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. – 2017. – № 4 (10). – С. 59–84.

24. *Cheynet B.* Thermosuite / B. Cheynet, P. Y. Chevalier, E. Fischer // Calphad: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. – 2002. – V.26, № 2. – P. 167–174.

25. NUCLEA «propriétés thermodynamiques et équilibres de phases dans les systèmes d'intérêt nucléaire» / B. Cheynet, P. Chaud, P. Y. Chevalier, E. Fischer, P. Mason, M. Mignanelli // J. Phys. IV France. – 2004. – V.113. – P. 61–64.

26. *Belov G.V.* IVTANTHERMO for Windows — database on thermodynamic properties and related software / G. V. Belov, V. S. Iorish, V. S. Yungman // Calphad: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. – 1999. – V.23, – № 2. – P. 173–180.