

621.039

A87

ВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В. В. Архипов А. М. Сальников А. Ю. Цыганов



**ВОДОРОДНАЯ
ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ
И ДИАГНОСТИКА ЯЭУ**

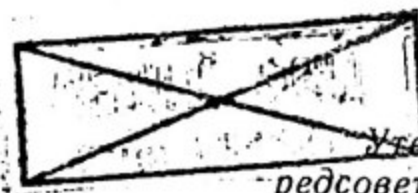
Москва 1990

621.039
А87

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО НАРОДНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В. В. Архипов А. М. Сальников А. Ю. Цыганов

ВОДОРОДНАЯ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ
И ДИАГНОСТИКА ЯЭУ



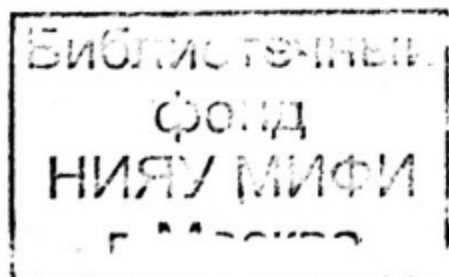
Утверждено
редсоветом института
в качестве учебного пособия

Москва 1990

Архипов В. В., Сальников А. М., Цыганов А. Ю. Водородная пожаровзрывобезопасность и диагностика ЯЭУ: Учебное пособие. М.: МИФИ, 1990. — 56 с.

Пособие составлено в соответствии с программами курсов «Контроль и измерения в ядерных реакторах», «Методы контроля ядерных и термоядерных реакторов» для студентов, специализирующихся в области физики и теплофизики ядерных энергетических установок. Рассмотрены средства и методы контроля для обеспечения водородной безопасности на эксплуатируемых в Советском Союзе энергоблоках АЭС.

Рецензенты:
В. В. Малышев, С. С. Якимов



© Московский
инженерно-физический
институт, 1990 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные сокращения и обозначения	5
Предисловие	6
Глава 1. Некоторые характеристики энергетических реакторов	7
1.1. Ядерные и теплофизические параметры	7
1.2. Конструкционные материалы	7
1.3. Водно-химические режимы	10
Контрольные вопросы и задания	12
Глава 2. Процессы генерации водорода в элементах ЯЭУ	13
2.1. Радиоллиз воды и водных растворов	13
2.1.1. Механизм радиолиза	13
2.1.2. Факторы, влияющие на радиолиз	17
2.2. Радиоллиз водяного пара	20
2.3. Реакции водяного пара с металлами активной зоны реактора	21
Контрольные вопросы и задания	24
Глава 3. Условия воспламенения водородных смесей	25
3.1. Режимы горения водородных смесей	25
3.2. Пределы горения и детонации водорода в воздухе	26
3.3. Влияние водяного пара на пределы воспламеняемости водородовоздушных смесей	26
3.4. Скорость и пределы распространения детонации водородных смесей	26
Контрольные вопросы и задачи	29
Глава 4. Методы контроля содержания водорода и подавления источников его образования на АЭС	31
4.1. Химический контроль содержания водорода	31
4.2. Методы и средства измерения содержания водорода	35
4.3. Подавление источников образования водорода	39
Контрольные вопросы и задания	42
Список использованной литературы	42
Приложение 1. Характеристики отечественных энергетических реакторов	47
Приложение 2. Некоторые свойства химических элементов конструкционных материалов активной зоны	48
Приложение 3. Состав циркониевых сплавов	48

Приложение 4.	Некоторые свойства стали 1X18H9T	49
Приложение 5.	Процентный химический состав нержавеющей стали марки 1X18H9T	49
Приложение 6.	Основные радиоактивные изотопы, образующиеся при активации водного теплоносителя	49
Приложение 7.	Примерный состав примесей в воде первого контура изготовленного из нержавеющей стали	49
Приложение 8.	Показатели качества воды первого контура реакторов типа ВВЭР	50
Приложение 9.	Нормы качества воды РБМК-1000	50
Приложение 10.	Выходы продуктов радиолиза воды	51
Приложение 11.	Значения линейной передачи энергии	51
Приложение 12.	Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза водяного пара	52
Приложение 13.	Основные физико-химические свойства водорода	53
Приложение 14.	Теплоемкость, энтальпия и энтропия водорода при $0,1 \cdot 10^{-6}$ Па в зависимости от температуры	54
Приложение 15.	Удельный вес, теплопроводность, вязкость и число Прандтля водорода при $0,1 \cdot 10^{-6}$ Па в зависимости от температуры	54
Приложение 16.	Вязкость водорода $\mu \cdot 10^6$ (кг/м · с) в зависимости от температуры и давления	55
Приложение 17.	Теплопроводность водорода $\lambda \cdot 10^2$ (Вт/м · град.) в зависимости от давления и температуры	55

ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

- АСТ — атомная станция теплоснабжения
АЭС — атомная электрическая станция
БН — реактор на быстрых нейтронах
ВВЭР — водо-водяной энергетический реактор
ГЦН — главный циркуляционный насос
ЛПЭ — линейная передача энергии
РБМК — реактор большой мощности канальный
СВО — система спецводоочистки
ТВС — тепловыделяющая сборка
Твэл — тепловыделяющий элемент
ЯЭУ — ядерная энергетическая установка
- A — атомный вес
 D — диаметр, м
 t — температура, °C
 G — радиационно-химический выход, частиц/100 эВ
 a — коэффициент температуропроводности, м²/с
 E — энергия активации, кДж/моль
 c — удельная теплоемкость, Дж/(кг · град)
 R — молярная газовая постоянная, Дж/моль · К
 p — давление, Па
 ρ — плотность, кг/м³
 λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м · град)
 ν — коэффициент кинематической вязкости, м²/с
 μ — коэффициент динамической вязкости, кг/(м · с)
 i — энтальпия, Дж/кг
 s — энтропия, Дж/(кг · град)
 Σ — сечение поглощения тепловых нейтронов, м²
 $Pr = \nu/a$ — число Прандтля
 τ — время, с
 ω — весовой выход продукта химической реакции, мг/см²

ИНДЕКСЫ

- пл — плавление
кип — кипение
 p — при постоянном давлении
 v — при постоянном объеме

ПРЕДИСЛОВИЕ

В подавляющем большинстве эксплуатируемых и проектируемых в настоящее время ядерных энергетических установок в качестве теплоносителя используется вода. Несомненные достоинства водного теплоносителя связаны прежде всего с его уникальными теплофизическими и ядерно-физическими свойствами. Вместе с тем, вода как химическое соединение двух активных элементов таблицы Менделеева — кислорода и водорода в реакторных условиях является потенциальным источником взрывоопасных соединений. Поэтому одним из важнейших условий безопасной эксплуатации АЭС с водным теплоносителем является обеспечение водородной безопасности [1—4].

Процессы генерации, накопления и локализации водорода, его взаимодействия с кислородом в элементах ЯЭУ излагаются в относительно небольшом числе научных публикаций и пока еще не нашли отражения в учебно-методической литературе.

Предлагаемая книга входит в серию учебно-методических пособий под общим названием «Контроль и измерения в ядерных энергетических установках». Материал составлен в соответствии с программой одноименного курса для студентов, специализирующихся по ядерным энергетическим установкам.

В настоящем пособии рассмотрены характеристики действующих отечественных энергетических реакторов, выполнен анализ существующих методов и средств контроля содержания водорода в процессах его образования, распространения и накопления в реакторных условиях. Приведены основные уравнения, описывающие процессы распространения водорода в помещениях АЭС при аварийных режимах. Изложены вопросы пожаровзрывобезопасности водородных смесей, а также описаны системы и средства подавления источников образования водорода.

Глава I. НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

1.1. Ядерные и теплофизические параметры

Обеспечение водородной безопасности при работе ядерных энергетических установок, в отличие от других областей науки и техники, имеет ряд существенных особенностей, связанных со спецификой реакторных условий (наличие сильных полей ионизирующих излучений, высокая теплонапряженность активной зоны, значительные градиенты температур и напряжений, малые времена, характеризующие протекание ядерных процессов в переходных режимах).

Процессы генерации, переноса и накопления водорода в ядерных реакторах в значительной степени определяются ядерными и теплофизическими параметрами активной зоны и первого контура, а также типом реактора.

Генерация водорода в активной зоне реактора при работе на мощности зависит от тепловой мощности, энергонапряженности активной зоны, величины нейтронного потока, дозы γ -излучения, водного режима и состава конструкционных материалов. Перенос водорода в активной зоне и его накопление определяются как видом и параметрами теплоносителя (давление, расход, температура на входе в активную зону, подогрев в реакторе), так и компоновкой активной зоны (ее размеры, конструкция, число тепловыделяющих сборок или технологических каналов).

В приложении 1 приведены характеристики различных типов отечественных энергетических реакторов.

1.2. Конструкционные материалы

Возможность образования водорода в первом контуре реакторной установки в значительной мере определяется составом конструкционных материалов, выбор которых для изготовления различных узлов контура должен удовлетворять следующим основным требованиям: а) высокой коррозионной стойкости при контакте с рабочими средами; б) устойчивости к интенсивному радиационному облучению; в) малому сечению захвата нейтронов; г) оптимальному сочетанию тепло-физических и химико-технологических свойств. В приложении 2 даны свойства химических элементов, наиболее широко представленные в составе конструкционных материалов активной зоны.

Основными конструкционными материалами, используемыми в реакторных установках различного типа, являются циркониевые сплавы и нержавеющие стали.

Создание высокотемпературных циркониевых сплавов для конструкционных материалов ЯЭУ и их применение в атомной технике обусловлено удачным сочетанием для циркония ядерных и физических характеристик, а также механических свойств при высоких и низких температурах. Цирконий обладает уникальными свойствами, заключающимися в малом сечении захвата нейтронов в сочетании с высокой температурой плавления (приложение 2) и коррозионной устойчивостью при температурах водной среды до 427 °С [5].

Сплавы циркония используются в качестве конструкционного материала оболочек твэлов, кассет и чехловых труб ЯЭУ. Кроме того, из них изготовлены технологические каналы, системы управления и защиты [6]. В приложении 3 приведены составы наиболее широко применяемых в атомной технике сплавов циркония.

В сплавы циркония входят олово и ниобий, добавление которых повышает антикоррозионные свойства материала и уменьшает отрицательное влияние примесей азота и углерода. Перспективными являются сплавы циркония с редкоземельными элементами.

Как уже отмечалось выше, широко используемыми материалами ЯЭУ являются нержавеющие стали. По сравнению со сплавами циркония нержавеющие стали (например, типа 12Х18Н10Т) имеют значительно большее сечение поглощения тепловых нейтронов (примерно в 14 раз), тем не менее их механическая прочность и коррозионная стойкость лучше, чем у циркониевых сплавов (вплоть до температур 600 °С) [5].

Нержавеющая сталь типа Х18Н10Т — один из основных материалов активной зоны и первого контура. Она применяется для изготовления твэлов и других элементов активной зоны, трубопроводов, основного и вспомогательного теплотехнического оборудования (корпус сепаратора и технологического канала, корпуса и трубные пучки подогревателей низкого давления, трубопроводы отборного пара, головки деаэраторов, трубки пароперегревателя) [5, 7].

Некоторые свойства и химический состав нержавеющей стали приведены в приложениях 4 и 5.

Наряду со сплавами циркония и нержавеющей сталью в конструкциях ЯЭУ используются низколегированные стали, стали перлитного класса, сплавы алюминия и меди.

Углеродистые стали широко применяются в качестве конструкционного материала трубопроводов конденсатопитательного

тракта, трубопроводов насыщенного пара, компенсаторов объема, корпусов теплообменного и другого оборудования ЯЭУ.

Перлитные стали используются при изготовлении трубопроводов конденсатопитательного тракта, корпусов конденсаторов, трубопроводов греющего пара, трубопроводов насыщенного пара, а также крупногабаритной запорной арматуры.

Сплавы алюминия, содержащие около 0,5% никеля, допускают эксплуатацию алюминиевых конструкций при температуре до 300 °С, однако для современных энергетических реакторов данная температура является низкой [6].

В качестве конструкционных материалов отдельных узлов высокотемпературных ЯЭУ (конденсаторы турбин, регенеративные подогреватели, вспомогательные теплообменники и др.) могут применяться медные сплавы. Из медно-никелевого сплава МНЖ изготовлены трубы конденсаторов турбин.

Кроме вышеперечисленных сплавов и материалов, в реакторостроении используются также и специальные покрытия, так, например, внешняя поверхность трубопроводов первого контура выполнена с электрохимической защитой в виде покрытия алюминием с органо-силикатным материалом АС-8А, что позволяет предотвратить опасность коррозионного растрескивания, обусловленную возможностью контакта хлор-иона с материалом трубопровода [5, 8].

Основное оборудование активной зоны реактора изготовлено из циркониевых сплавов и нержавеющей стали. В табл. 1.1 указаны материалы, используемые для изготовления основных элементов конструкций активной зоны реакторов разных типов.

Таблица 1.1

Характеристики конструкционных материалов основных элементов активной зоны энергетических реакторов [4, 6, 9, 10, 11]

Материал	Тип реактора		
	ВВЭР (440, 1000)	РБМК (1000, 1500)	БН (350, 600)
Корпуса	Низколегированная хромомолибденовая сталь с покрытием внутренней поверхности антикоррозийной аустенитной наплавкой	Кожух реактора — углеродистая сталь. Верхняя и нижняя часть технологических каналов — нержавеющая сталь. Центральная часть технологических каналов циркониевый сплав	Нержавеющая аустенитная сталь
Оболочки твэлов	Циркониевый сплав	Циркониевый сплав	Нержавеющая сталь

Общей мерой обеспечения коррозионной устойчивости конструкций ЯЭУ является организация оптимального водно-газового режима, достигаемая нормированием содержания примесей в теплоносителе.

1.3. Водно-химические режимы

Вода является наиболее широко распространенным теплоносителем ЯЭУ. Теплоноситель первого контура должен удовлетворять ряду специфических требований, связанных с вполне определенным его качественным составом, для чего реакторная вода проходит специальную подготовку перед подачей в контур. Однако в процессе работы АЭС первоначальный состав воды первого контура значительно меняется.

Непрерывное изменение состава теплоносителя в реакторных условиях может существенно влиять на водородную безопасность ЯЭУ. Поэтому для выяснения особенностей процессов, протекающих в ЯЭУ с участием водорода, ниже рассмотрены характеристики водных режимов на эксплуатируемых в настоящее время отечественных энергоблоках.

Водный теплоноситель в процессе эксплуатации накапливает растворенные водород, кислород и азот (табл. 1.2), которые могут не только участвовать в радиационных и физико-химических процессах, но и взаимодействовать между собой.

Кроме газообразных примесей, при эксплуатации ЯЭУ в теплоносителе появляются также и радиоактивные изотопы (радионуклиды). Они поступают в контурную воду, как правило, за счет взаимодействия с конструкционными материалами активной зоны, а также в случае разгерметизации оболочек твэлов. Характерные радионуклиды, образующиеся за счет активации водного теплоносителя, приведены в приложении 6. Существенно, что концентрация в теплоносителе указанных выше радиоактивных изотопов зависит от выхода водорода и кислорода, образующихся при радиолитическом разложении воды в активной зоне.

Значительное влияние на качественный состав теплоносителя оказывают поступающие в контурную воду макропримеси, появляющиеся главным образом в результате образования внутрикорпусных продуктов коррозии конструкционных материалов.

Действие коррозии носит многоступенчатый характер и представляет собой ряд взаимосвязанных процессов. Так, например, создаются неблагоприятные условия для эксплуатации твэлов, вследствие отложения на них продуктов коррозии и других конструкционных материалов, которые приводят к росту температуры на поверхности оболочек твэлов и их разрушению с выходом в теплоноситель газообразных осколков деления. Само

же увеличение температуры в местах образования окислов на поверхности оболочек еще больше способствует интенсификации коррозионных процессов. В таких случаях имеет место контакт реакторной воды с топливом — двуокисью урана.

Таким образом, в теплоносителе появляются продукты коррозии циркония, стали, алюминия и др. В приложении 7 приведен примерный состав элементов, определяющих содержание макропримесей в теплоносителе первого контура.

Таблица 1.2

Источники поступления газов в воду ядерных энергетических установок [5]

Газ	Источники поступления газов в условиях работы реакторов			
	с водой под давлением при бескоррекционном водно-химическом режиме	с водой под давлением при коррекционном водно-химическом режиме	кипящего типа (бескоррекционный водный режим)	исследовательский бассейнового типа (бескоррекционный режим)
<i>Коррозия конструкционных материалов</i>				
Водород	Радиолиз воды	—————		Радиолиз воды
<i>Деструкция ионитов в системе очистки</i>				
	—————	Химические добавки водородосодержащих веществ (водорода)		—————
<i>Подпиточная вода</i>				
Кислород	Радиолиз воды	—————	Радиолиз воды	Радиолиз воды; контакт с атмосферой
<i>Подпиточная вода</i>				
Радиолиз и термолиз аннионита в системе очистки				
Азот	Азотные компенсаторы давления (объема)	Азотные компенсаторы давления. Химические добавки азотосодержащих веществ	—————	Контакт с атмосферой

Требования к водному режиму и составу теплоносителя в значительной степени определяются типом ЯЭУ. С точки зрения обеспеченности АЭС наибольший интерес представляют особенности организации водно-химического режима в первом контуре.

Использование нейтральных водных режимов (без ввода щелочных добавок, $pH = 7$) в первом контуре реакторов типа ВВЭР показало, что в процессе эксплуатации в теплоносителе имеет место повышенное содержание кислорода и продуктов коррозии, приводящее к отклонению значения pH от нейтрального в кислую область и увеличению концентрации железа в реакторной воде до 0,5—1,0 мг/кг [12]. Поэтому на современных энергоблоках с реакторами типа ВВЭР реализуется слабощелочной режим с добавкой в контур аммиака, что приводит к увеличению значения pH до 9,5—10 [13]. Причем введение аммиака способствует не только улучшению антикоррозионных свойств конструкционных материалов, но и, как будет показано в разделе 4.3, существенно для подавления радиолиза. Кроме того, применение аммиака для корректировки pH позволяет исключить весьма сложную операцию, применяемую на зарубежных АЭС, которая связана с введением в контурную воду водорода для обеспечения его концентрации порядка 40 норм. мл/кг [5].

Другой особенностью водного режима реакторов типа ВВЭР является борное регулирование реактивности, связанное с введением в контурную воду борной кислоты (H_3BO_3), которое приводит к сдвигу pH в кислую область и ухудшению антикоррозионных свойств конструкционных материалов контура. Поэтому для уменьшения скорости коррозии в теплоноситель вводится щелочь, такая как КОН или LiОН. На отечественных АЭС для этой цели используется КОН.

Организация водно-химического режима отдельных энергоблоков реакторов типа ВВЭР предусматривает жесткое нормирование реакторной воды по содержанию в ней водорода, кислорода, хлоридов, продуктов коррозии и др. (приложение 8).

На АЭС с реакторами типа РБМК корректировка водного режима не проводится. Образующаяся в контуре повышенная концентрация кислорода связана с тем, что стационарная концентрация радиолизного водорода не сохраняется вследствие удаления продуктов радиолиза из активной зоны реактора. В приложении 9 показаны нормы качества реакторной воды РБМК-1000.

Контрольные вопросы и задания

1. Пользуясь данными приложения 1, определить среднюю тепловую мощность кассеты в реакторах ВВЭР-440, ВВЭР-1000, РБМК-1000 и РБМК-1500.

2. Определить температуру теплоносителя на выходе из активной зоны АСТ-500, при которой начинается кипение.

3. По измеренному в двух точках первого контура спаду активности радиоактивных изотопов, образующихся при активации водного теплоносителя, можно определить расход через реактор. Какие радионуклиды наиболее приемлемы для таких измерений?

4. Найти соотношение концентраций кислорода и водорода в воде первого контура реактора ВВЭР, соответствующее их максимально допустимым значениям.

5. Назовите основные источники примесей, поступающих в водный теплоноситель в процессе эксплуатации ЯЭУ.

6. Каковы основные продукты коррозии конструкционных материалов в водном теплоносителе ЯЭУ?

7. Пользуясь приложениями 1—3, определить, какие элементы из состава конструкционных материалов дают наибольший вклад в примеси воды первого контура.

8. Почему титан не используется для изготовления оболочек твэлов?

Глава 2. ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА В ЭЛЕМЕНТАХ ЯЭУ

2.1. Радиоллиз воды и водных растворов

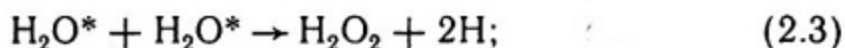
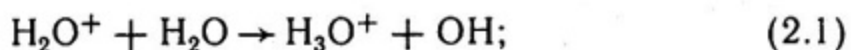
2.1.1. Механизм радиоллиза

Радиоллиз — это процесс разложения воды под действием ионизирующего излучения. Для ионизации атомов и молекул воды достаточно энергии 10—20 эВ. Ядерные частицы, образующиеся при эксплуатации ядерного реактора, легко разрушают, возбуждают и ионизируют молекулы воды и растворенные в ней примеси, вызывая образование активных частиц — радикалов, гидратированных электронов и молекулярных продуктов радиоллиза, которые, в свою очередь, приводят к той или иной цепи последующих превращений. *Свободные радикалы* представляют собой активные частицы, обладающие свободными валентными связями (неспаренными электронами на внешней орбите), а также ионы или нейтральные частицы. *Гидратированными* называются электроны, которые, потеряв энергию после соударения с молекулой воды, не присоединились вновь к материнскому иону, гидратируясь на некотором расстоянии от него. Обозначаются они через $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ либо e_{aq}^- .

Взаимодействие ионизирующего излучения с водой подразделяют на три стадии: физическую, физико-химическую и химическую.

На физической стадии происходят только электронные процессы. Согласно [14] к моменту времени $10^{-15} - 10^{-16}$ с после прохождения ионизирующей частицы в воде образуются возбужденные и сверхвозбужденные молекулы воды (H_2O^*), ионы H_2O^+ и вторичные электроны. Последние теряют свою энергию до уровня электронных состояний среды, образуя электроны недовозбуждения с энергией $< 7,4$ эВ [15].

Физико-химическая стадия радиолитической воды начинается примерно с 10^{-14} с [14] и протекает с участием молекул. В течение указанного времени происходят диссоциация возбужденных молекул воды, автоионизация сверхвозбужденных молекул и ионно-молекулярные реакции:



За время примерно 10^{-14} с появляется также атомарный кислород, наиболее вероятным источником которого [16, 17] служит разложение возбужденных молекул воды и (или) возбужденных ионов H_2O^+ :

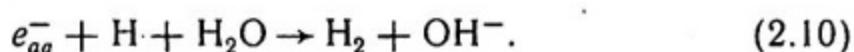
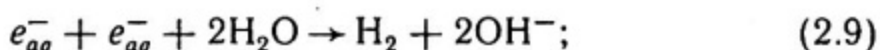


Электроны недовозбуждения теряют свою избыточную энергию за время 10^{-13} с [14, 15], становясь термализованными. Такие квазисвободные электроны, а также электроны, обладающие некоторым избытком кинетической энергии, участвуют в реакциях с растворенными в воде веществами. Еще до полной потери избыточной энергии они могут частично гидратироваться. Вдоль траектории быстро движущегося электрона, отдающего энергию воде, образуются скопления активных частиц (e_{aq}^- , H, OH, H_2 и др.) — шпор [5]. При большой скорости потери энергии на единицу длины пути ионизирующей частицы — линейной передачи энергии (ЛПЭ), шпоры образуются на близком расстоянии и могут слиться в сплошной цилиндр — трек частицы, состоящий из активных частиц диаметрами 1—1,2 нм. Излучения с малой величиной ЛПЭ ($\sim 0,02$ эВ/нм) создают центры ионизации на расстояниях в тысячи нанометров, не образуя трека [5].

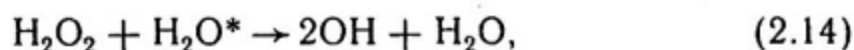
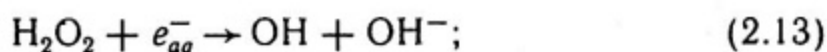
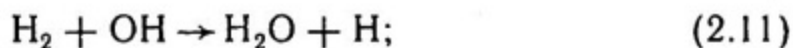
На химической стадии (к моменту времени $\sim 10^{-12}$ с) указанные частицы диффундируют от мест своего образования (из

шпор) и реагируют друг с другом, а также к моменту времени $\sim 10^{-7}$ с становятся заметными их реакции с растворенными в воде веществами. Протекающие при этом реакции существенно зависят от ЛПЭ.

Обычно принимается, что в шпорах образуются несколько пар ионов и около шести возбужденных молекул воды, которые могут дать до девяти пар радикалов Н и ОН [5]. Начальная концентрация таких частиц в шпоре достаточно велика (более 10^{-3} моль/кг), поэтому с наибольшей вероятностью протекают реакции рекомбинации радикалов с образованием молекулярных продуктов радиолиза:

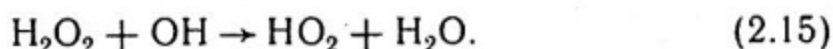


В случае гомогенного распределения выходящих из шпор частиц становятся существенными радикал-молекулярные реакции:



приводящие к цепному разложению водорода и перекиси водорода и установлению стационарных концентраций молекулярных продуктов.

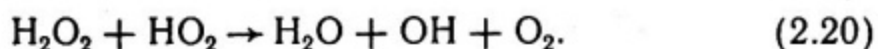
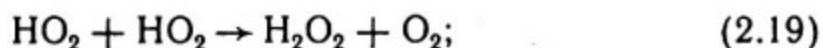
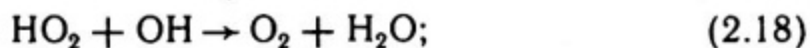
Кроме рассмотренных при радиолизе воды в шпорах, в малых количествах образуются гидроперекисные радикалы HO_2 :



Особенно интенсивно эти радикалы образуются в воде, содержащей растворенный кислород:



С другой стороны, гидроперекисные радикалы HO_2 сами могут приводить к образованию кислорода:



Образование надперекиси водорода возможно по реакции



Относительное преобладание различных реакций является функцией плотности поглощения энергии, определяемой величиной ЛПЭ.

Наиболее вероятным в воде во время облучения становится установление некоторой стационарной концентрации водорода и перекиси водорода, в чистой воде она составляет примерно $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/дм³ [18].

В специфических же условиях реакторного облучения, высоких температур, дополнительных химических добавок в теплоносителе первого контура радиолитический процесс приводит к образованию кислорода и водорода; суммарная реакция при этом имеет вид:



Следует отметить, что молекулярный кислород (O_2) прямо при радиолитическом процессе не образуется. Атомарный же кислород, кроме отмеченных выше процессов разложения возбужденных молекул воды и (или) ионов H_2O^+ , может быть образован при длительной экспозиции вследствие разложения молекул перекиси водорода [19].

Радиолитический процесс — основной источник образования водорода, как при нормальной работе станции, так и в некоторых аварийных ситуациях. Это сложный процесс, описание которого затрудняется при наличии в воде примесей, которые могут взаимодействовать с радикалами, произведенными радиолитически, и нарушать химический баланс.

Суммарный выход водорода является результатом первичного радиолитического выхода и последующих химических реакций, имеющих место между различными радиолитическими категориями и растворенными в воде примесными веществами.

Радиационный выход выражается числом превратившихся или образовавшихся молекул, отнесенным к 100 эВ поглощенной энергии. Типичные выходы активных частиц при радиолитическом процессе воды под действием реакторного излучения представлены в приложении 10.

2.1.2. Факторы, влияющие на радиолиз

Плотность и пространственное распределение активных частиц (ЛПЭ). Интенсивность излучения (поглощенная мощность дозы). В результате взаимодействия с веществом ионизирующие частицы постепенно теряют свою энергию. Линейная передача энергии при этом зависит от скорости движения частицы и ее массы. В приложении II представлены значения ЛПЭ для некоторых видов излучения.

В случае высокой ЛПЭ плотность образующихся радикалов и других активных частиц выше, чем при более низкой ЛПЭ. Поэтому в первом случае рекомбинации между активными частицами протекают легче, чем во втором. Отсюда, соответственно, распределяются выходы радикальных и молекулярных продуктов радиолиза. На рис. 2.1 показаны зависимости выходов продуктов разложения воды от начальной ЛПЭ в нейтральной среде. С ростом величины ЛПЭ молекулярный выход становится преобладающим над выходом радикальных продуктов радиолиза.

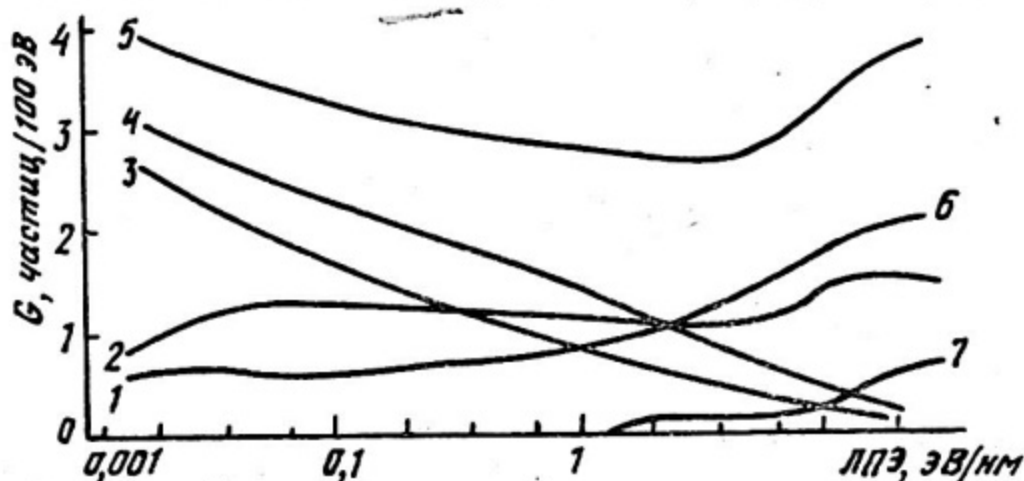
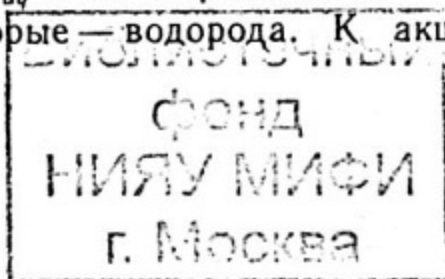


Рис. 2.1. Зависимость выхода продуктов разложения воды от начальной ЛПЭ [20]:
1 — NO_2 ; 2 — H_2O_2 ; 3 — OH ; 4 — H ; 5 — H_2O_2 ; 6 — H_2 ; 7 — HO_2

Стационарные концентрации образующихся водорода, кислорода и перекиси водорода весьма малы при низких мощностях поглощаемой дозы и приобретают высокие значения с увеличением интенсивности излучения, возрастая прямо пропорционально корню квадратному из мощности поглощенной дозы.

Растворенные в воде примеси. Растворенные в воде органические или неорганические соединения могут оказывать определенное воздействие на процесс радиолиза. Вещества, способные окисляться, акцептируют радикалы OH , способные восстанавливаться, акцептируют e_{aq}^- и H . Первые понижают выход перекиси водорода H_2O_2 , вторые — водорода. К акцепторам,



понижающим выход водорода, относятся, например, Cu^{2+} , N_2O , NO , NO_2^- , NO_3^- , Ni^{2+} . В зависимости от вида растворенного вещества, а также от концентрации его в растворе происходит снижение выхода водорода, что позволяет утверждать, что молекулярный водород в основном образуется в результате рекомбинации e_{aq}^- и H , исключая прямое образование водорода из молекулы воды по реакции (2.22). Существенное влияние на стационарные концентрации водорода, кислорода и перекиси водорода оказывает растворенный в воде кислород.

В его присутствии концентрации H_2O_2 , H_2 , O_2 увеличиваются, и само стационарное состояние достигается при значительно больших дозах, чем в случае облучения деаэрированной воды.

Значение pH -среды влияет на электролитическую диссоциацию радиолитических продуктов и степень перехода гидратированного электрона в радикал H . Образующиеся при диссоциации ионы (H_2^+ , O^- , O_2^- , HO_2^-) отличаются по окислительно-восстановительным свойствам от соответствующих продуктов в недиссоциированной форме (H , OH , HO_2 , H_2O_2). Особенно резкое влияние на радиолит оказывает различие свойств e_{aq}^- и радикала H .

Величина pH -среды влияет на начальный выход продуктов радиолита и на конечные показатели. На рис. 2.2 показано качественное изменение стационарных концентраций молекулярных продуктов радиолита от величины pH -среды при γ -облучении.

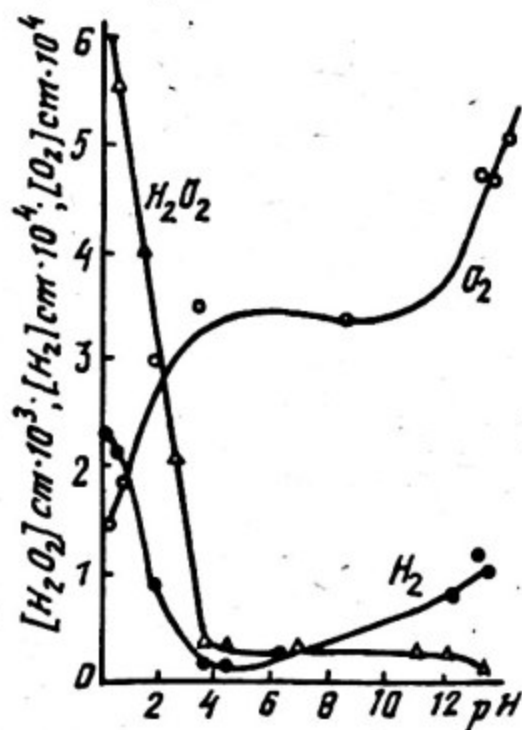


Рис. 2.2. Зависимость стационарных концентраций молекулярных продуктов радиолита воды от значения pH среды при γ -облучении [20]

Температура. Увеличение температуры среды ведет к слабому снижению выхода продуктов радиолиза. Так, например, с ростом температуры от 0 до 100 °С выходы радиолитических радикалов и молекул уменьшаются примерно на 2 %.

Конструкция и тип активной зоны реактора. Мощность поглощенной энергии γ - и β -излучений является сложной функцией конструкции активной зоны реактора и эксплуатационных условий и определяется по зависимости

$$R = \frac{\omega_n}{\omega_\gamma + \omega_\beta}, \quad (2.23)$$

где ω_n , ω_γ , ω_β — доля поглощенной энергии нейтронного γ - и β -излучений соответственно. На возможности поглощения различных видов энергии существенно сказывается изменение соотношения вода — топливо, плотности и поглотительной способности топлива [5]. В высокотемпературных реакторах, использующих в качестве топлива двуокись урана, доля освобождающейся энергии γ -излучения, поглощаемая водой, меньше, чем в низкотемпературных реакторах, где используются сплавы алюминия с небольшим содержанием урана в алюминиевой оболочке. В тепловых реакторах энергия нейтронов поглощается главным образом в воде.

В активных зонах с малыми диаметрами заметная доля β -излучения продуктов деления может достигать теплоносителя, поэтому его вклад должен учитываться, в отличие от высокотемпературных реакторов с низкообогащенным топливом, где вклад β -излучения несуществен.

В легководных кипящих реакторах с топливом — двуокисью урана — величина R составляет ~ 20 , в водо-водяных реакторах под давлением $R \sim 5 \div 10$.

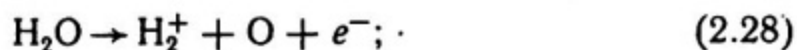
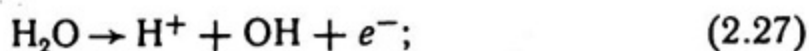
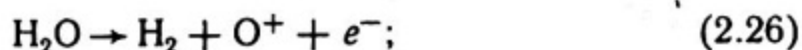
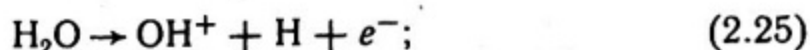
Доля общей энергии деления, поглощаемая в теплоносителе кипящих реакторов, равна 1,75 %, а для водо-водяных реакторов под давлением составляет 2,5—2,8 %.

Как правило, радиолиз водного теплоносителя не вызывает заметных изменений его физико-химических свойств. Однако следует иметь в виду возможность таких вторичных неблагоприятных факторов, как образование стехиометрической смеси водорода и кислорода (гремучего газа), ухудшение коррозионной стойкости конструкционных материалов, условий теплопередачи и реактивности реактора. При нормальной работе станции это медленный (постепенный) источник генерации водорода, который аккумулируется в течение длительного времени и не представляет значительной опасности [21].

2.2. Радиолит водянго пара

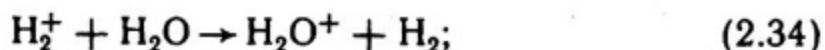
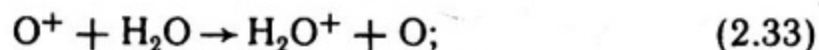
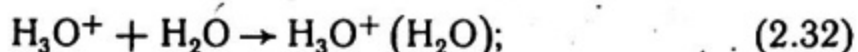
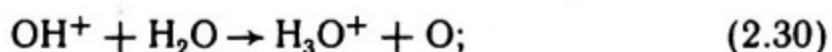
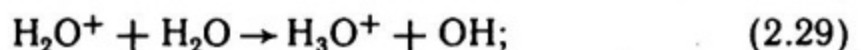
Механизм начальных стадий радиолита водянго пара представляется следующим образом:

1) ионизация:

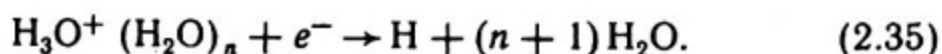


2) распад возбужденных состояний, происходящий по реакциям (2.4) и (2.5);

3) ионно-молекулярные процессы:



4) нейтрализация зарядов:



В приложении 12 приведены значения выходов продуктов радиолита водянго пара для разных стадий этого процесса.

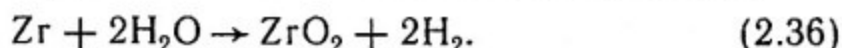
Приведенные значения выходов (по завершении всех ионных процессов) — $G_{\text{H}_2} = 0,5$; $G_{\text{H}} = 7,4$; $G_{\text{OH}} = 6,3$; $G_{\text{O}} = 1,1$; $G_{\text{H}_2\text{O}} = 7,4$ — отражают механизм радиолита водянго пара независимо от условий облучения в довольно широком интервале значений параметров, а именно: температуры до 700 К, давления от 10^4 до 10^6 Па, мощности поглощенной дозы 10^{12} Гр/с [22]. Дальнейшие превращения, приводящие к образованию конечных продуктов радиолита, протекают через стадию конкурирующих реакций с участием радикальных и молекулярных продуктов и полностью определяются условиями облучения. Более подробно с ними можно ознакомиться в работе [22].

В аварийных ситуациях процесс радиолиза воды и водяного пара не будет ограничен активной зоной реактора и будет везде, где присутствуют продукты распада.

2.3. Реакции водяного пара с металлами активной зоны реактора

В аварийных ситуациях, характеризующихся недопустимым ростом температуры, кроме радиолиза воды и водяного пара, мощным источником образования водорода становятся реакции пара с металлами.

Реакция цирконий — водяной пар. При температурах выше 1000 °С наибольший выход водорода происходит за счет окисления водяным паром циркониевых сплавов согласно реакции



Реакция высоко термична и представляет собой важный источник добавочного тепла. Тепловой выход ее составляет 6,3—6,5 кДж на грамм циркония [21]. Скорость реакции сильно зависит от температуры (рис. 2.3).

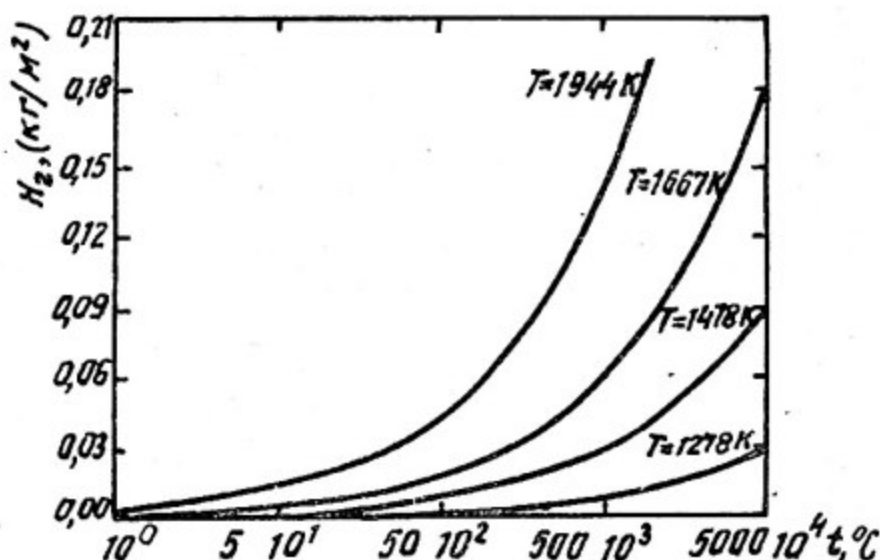


Рис. 2.3. Выход водорода на единицу площади поверхности циркония от реакции: $\text{Zr} + \text{H}_2\text{O}$

В последнее время установлено, что при облучении пороговое значение реакции цирконий — пар сдвигается на 200 °С в сторону уменьшения температуры.

Исследования скоростей окисления циркониевых сплавов в потоке при изотермических условиях показывают наличие изменения скорости при температуре 1580 °С, соответствующей фазовому переходу в оксид [21]. При температуре, меньшей

1580 °С, количество прореагировавшего Zr вычисляется по параболической зависимости:

$$\omega^2 = A \cdot \tau \cdot \exp(-E/RT), \quad (2.37)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, $\text{мг}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$; τ — время, с; E — энергия активации, кДж/моль ; R — молярная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T — температура, К; ω — весовой выход, $\text{мг}/\text{см}^2$.

Для температур выше 1580 °С экспериментальные данные имеют большой разброс вследствие тенденции образцов к самонагреванию, затрудняющей определение изотермических скоростей. Тем не менее, экспериментальные данные можно аппроксимировать параболическим уравнением:

$$\omega^2 = 3,33 \cdot 10^7 \cdot \tau \cdot \exp(-190,4/RT). \quad (2.38)$$

При достаточно серьезных аварийных ситуациях, когда геометрия топливных стержней сильно изменена, могут иметь место также явления, связанные с осушением активной зоны (недостаток водяного пара), или реакции двуокиси урана с цирконием, которые значительно затрудняют возможность предсказания действительного количества образовавшегося водорода.

Реакция пара с цирконием активной зоны для энергоблока мощностью 1000 МВт (по данным работы [21]) может дать потенциально до 1000—1500 кг водорода за временной промежуток, зависящий от развития аварии.

Реакция водяной пар — сталь. В области температур, большей 1100 °С, значительные количества водорода могут генерировать реакции пара со сталью.

В данном случае для первоначального периода линейного окисления (продолжительностью от 6 до 28 минут) количество прореагировавшего металла описывается выражением [23]:

$$\omega = 1,1 \cdot 10^7 \cdot \tau \cdot \exp(-185,9/RT), \quad (2.39)$$

где ω — весовой выход, $\text{мг}/\text{см}^2$; а $t \leq 1400$ °С.

Для $\tau > 28$ мин и того же температурного интервала используется эмпирический параболический закон окисления:

$$\omega^2 = 2,4 \cdot 10^{12} \cdot \tau \cdot \exp(-353,0/RT). \quad (2.40)$$

При температуре выше 1400 °С металл и окисел начинают плавиться, вызывая изменения геометрии за счет вспучивания и пенности, что делает предсказания ненадежными. Тепловой выход реакции ~ 500 —1000 Дж/г.

Реакция водяной пар — уран. Металлический уран начинает реагировать с водяным паром с 600 °С. Реакция сопровождается

выделением 2,5 кДж тепла на каждый грамм прореагировавшего урана. Количество прореагировавшего урана с единицы площади зависит от температуры и определяется из соотношений [24]:

$$\omega^2 = 9,2 \cdot 10^4 \cdot \tau \cdot \exp(-77,80/RT), \quad 600 < t < 1200; \quad (2.41)$$

$$\omega^2 = 7,5 \cdot 10^5 \cdot \tau \cdot \exp(-105,0/RT), \quad 1200 < t < 1600; \quad (2.42)$$

$$\omega^2 = 6,0 \cdot 10^7 \cdot \tau \cdot \exp(-167,0/RT), \quad t \geq 1600^\circ\text{C}, \quad (2.43)$$

где ω — весовой выход, г/см².

Процесс образования водорода при этом идет с высокой скоростью, однако то обстоятельство, что уран имеет низкую точку плавления (1132°C), препятствует полному окислению, оставляя его незаконченным.

Взаимодействие керамического UO_2 с водяным паром происходит по реакции:



степень которой ограничена значением $x \leq 0,15$.

Необходимо отметить, что вкладом в общее производство водорода от реакции (2.44) в большинстве аварийных ситуаций можно пренебречь.

Прочие возможные источники водорода. В случае расплавления активной зоны реактора большие количества водорода могут образоваться в результате взаимодействия расплава с бетонным основанием. Образующиеся при термическом расщеплении бетона пар и углекислый газ в результате взаимодействия с расплавом порождают H_2 и CO . В данной ситуации существует возможность самопроизвольного воспламенения водорода и окиси углерода (CO) в случае присутствия достаточного количества воздуха (или кислорода) [25].

Существуют и другие потенциальные источники водорода, такие как реакции воды с красками, основанными на цинке, с оцинкованными поверхностями, алюминием и, кроме того, радиолиз органических соединений. Однако потенциал данных реакций за короткий промежуток времени очень мал по сравнению с аналогичной величиной для реакции $\text{Zr} - \text{H}_2\text{O}$.

На рис. 2.4 представлены качественные характеристики выхода водорода от различных реакций при аварии, сопровождающейся оголением и плавлением активной зоны, проплавлением днища корпуса реактора и взаимодействием расплава с бетонным основанием, приведенные в работе [26] для энергоблока тепловой мощностью 3300 МВт. Зависимости для выхода водорода при радиолизе воды обозначены через $Gf=1$ и $Gf=0,1$, что соответствует полному и 10-процентному поглощению энергии

γ -квантов и β -частиц. Рисунок иллюстрирует сильную временную зависимость мощности генерации водорода в результате различных реакций при аварии подобного рода. Наиболее существенными в плане генерации за короткое время большого количества водорода являются реакции: пар — цирконий, пар — сталь, пар — бетон.

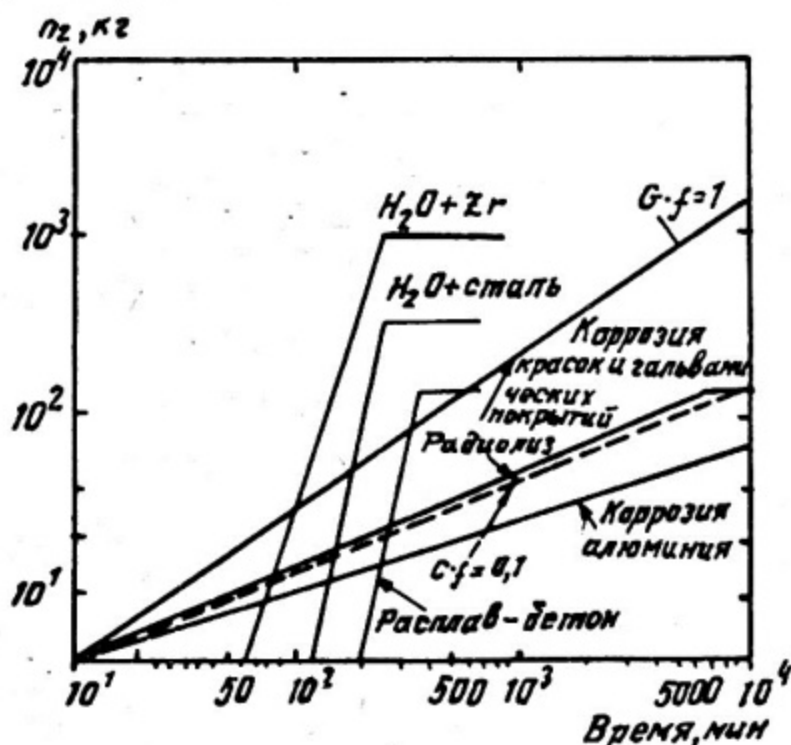


Рис. 2.4. Гипотетический выход водорода от основных источников его генерации (для реактора номинальной тепловой мощностью 3300 МВт) [26]

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите основные источники генерации водорода на АЭС.
2. Назовите временные характеристики основных стадий радиолиза воды.
3. Запишите химические реакции, приводящие к образованию молекулярного водорода при радиолизе воды и водяного пара.
4. Перечислите продукты радиолиза воды, выход которых определяется в основном нейтронным излучением.
5. Пользуясь табл. 2.3 найти отношение суммарных радиационно-химических выходов молекулярного и атомарного водорода при радиолизе водяного пара.
6. Оценить объем водорода, образующегося при взаимодействии 1 грамма циркония с водой.
7. Как изменится скорость окисления циркониевых сплавов водяным паром при увеличении температуры среды в два раза?

8. Определить отношение количества циркония, реагирующего с водяным паром при температуре 1100 и 1580 °С.

9. Сравнить скорости окисления урана водяным паром при температурах 600 и 1600 °С за $\tau = 1$ с.

10. Используя диаграмму рис. 2.4, определить гипотетический выход водорода через 30 минут и через 5 часов после начала описанной аварии.

Глава 3. УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

3.1. Режимы горения водородных смесей

Неадекватные условия охлаждения активной зоны, как было показано выше, могут приводить к совокупности различных процессов генерации водорода.

Вопросы горения и детонации водородных смесей, включающие целый комплекс сложных химических, газодинамических и теплофизических задач, в настоящее время изучены не полностью.

Однако на основании уже имеющегося обширного круга экспериментальных и теоретических данных становятся возможными описание и предсказание процессов возгорания и детонации водородных смесей в конкретных условиях АЭС.

Различают три режима горения водородных смесей: дефлаграционный, преддетонационный (переходный) и детонационный [21].

Дефлаграционное горение — это режим горения, при котором скорость распространения пламени значительно меньше скорости звука и давление во всех точках объема горения можно считать одинаковым.

Детонация характеризуется скоростью распространения волны горения, существенно превышающей скорость звука. Это приводит к возникновению ударной волны и, соответственно, к неравномерному распределению давления в объеме горения.

При детонации нагревание несгоревших газов происходит за счет сжатия от ударной волны. При переходе от дефлаграционного горения к детонации происходит ускорение фронта горения до тех пор, пока нагрева за счет сжатия не будет достаточно для того, чтобы инициировать детонацию.

Различают два возможных варианта горения водорода — сгорание водорода, предварительно перемешанного в парогазовой среде, и сгорание водорода по мере его поступления в тот или иной объем до его перемешивания — диффузионное горение, которое для большинства аварийных ситуаций является маловероятным.

3.2. Пределы горения и детонации водорода в воздухе

Смеси водород — воздух, близкие стехиометрической (около 29 % водорода), подвержены детонации. Смеси, имеющие отклонения от стехиометрической либо в направлении «бедности» содержания водорода, либо в направлении обогащения водородом, детонируют более трудно [21]. В табл. 3.1 приведены предельные концентрации водорода, характеризующие горение и детонацию водорода в воздухе.

Таблица 3.1

Предельные концентрации водорода, характеризующие горение и детонацию водородо-воздушной смеси [21]

Характер взаимодействия водорода с воздухом	Концентрация водорода в воздухе, %				
	0—4	4—14	14—59	59—75	75—100
Горения нет	×				×
Горение		×		×	
Горение (возможен взрыв)			×		

3.3. Влияние водяного пара на пределы воспламеняемости водородовоздушных смесей

В настоящее время нет достаточно полной экспериментальной информации о влиянии водяного пара на отмеченные выше процессы. Однако ряд работ, исследующих эту проблему, показывает, что присутствие водяного пара оказывает подавляющее действие на горение и возбуждение детонации водородовоздушных смесей. Рис. 3.1 иллюстрирует результаты исследования областей воспламенения и детонации смеси водород—воздух—водяной пар [27]. Содержание водяного пара в точке флегматизации составляет 50 %. Зависимость температуры самовозгорания смеси водород—воздух—водяной пар от концентрации водорода при различных содержаниях пара показана на рис. 3.2. Из графика видно, что с ростом содержания водяного пара температура самовозгорания смеси значительно возрастает.

3.4. Скорость и пределы распространения детонации водородных смесей

На рис. 3.3 представлена зависимость скорости распространения фронта горения водородовоздушной смеси от концентрации водорода при детонации. Для стехиометрического соотношения она составляет 2000 м/с.

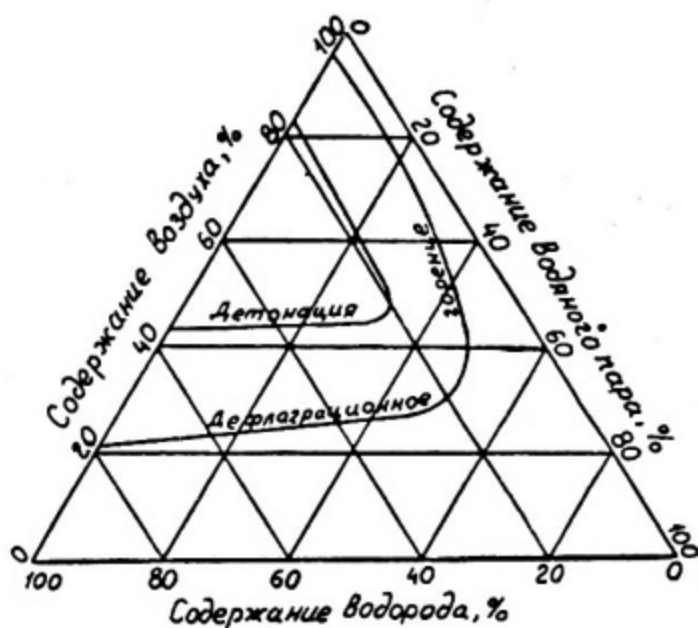


Рис. 3.1. Области воспламенения и детонации смеси водород—воздух—водяной пар [27]:
 $t = 149^\circ\text{C}$, $p = 0,892 \text{ МПа}$

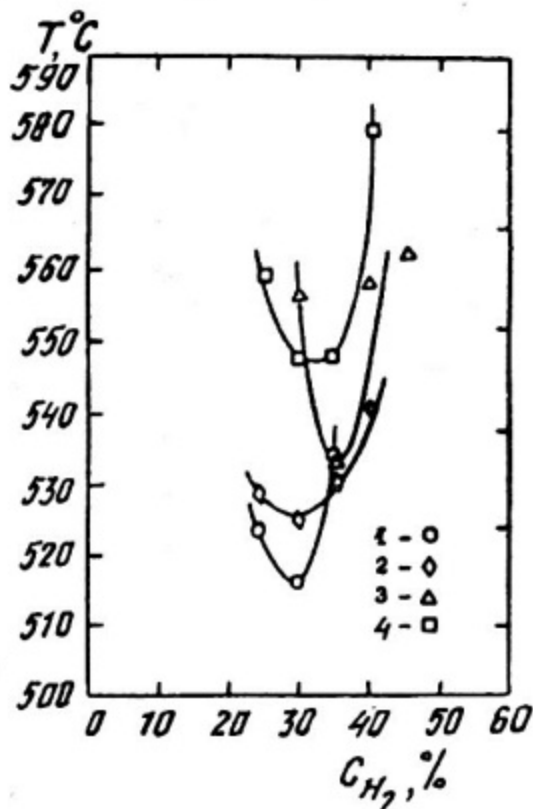


Рис. 3.2. Зависимость температуры самовозгорания смеси водород—воздух—водяной пар от концентрации водорода [21]. Содержание водяного пара, %:
 1—0; 2—10; 3—20; 4—30

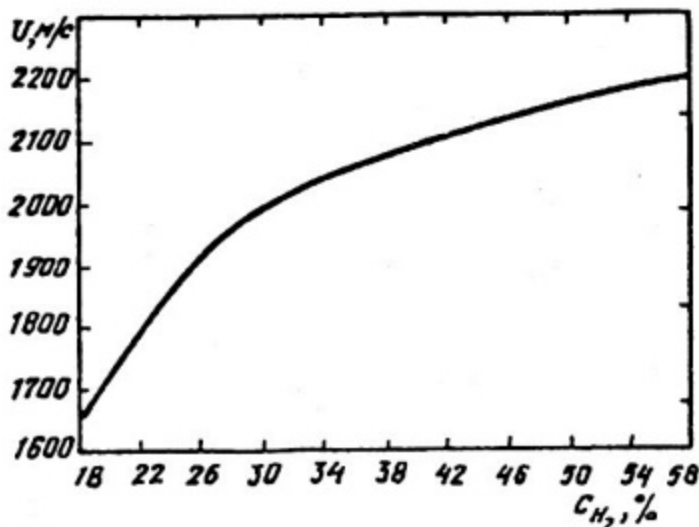


Рис. 3.3. Зависимость скорости распространения детонации от концентрации водорода в воздухе

Пределы распространения детонации зависят от геометрии (диаметр, форма, длина и т. д.) каналов и не являются универсальными при заданных концентрациях, температурах и давлении. Установлено, что взрывная волна состоит из не-

стационарных косых «скачков уплотнения», движущихся в изменяющейся ячеистой структуре (определенной за ее поперечный размер). Размер ячейки детонации связывает скорость химической реакции с общим суммарным макроскопическим распространением детонации. Чем больше отклонение состава смеси от стехиометрического, тем большим становится размер ячейки детонации. Вероятнее всего, что минимальный диаметр трубы, в котором возможно распространение детонации, составляет $1/3$ ширины ячейки. На рис. 3.4 показана зависимость ширины ячейки детонации водородовоздушной смеси от концентрации водорода. Видно, что, например, при концентрации водорода в смеси 16% размер ячейки составляет 24,5 см. Следовательно, детонация смеси с 16% водорода способна распространяться по трубе диаметром 8,2 см. Чем больше диаметр трубы, тем шире диапазон концентраций водорода, при которых возможна детонация.

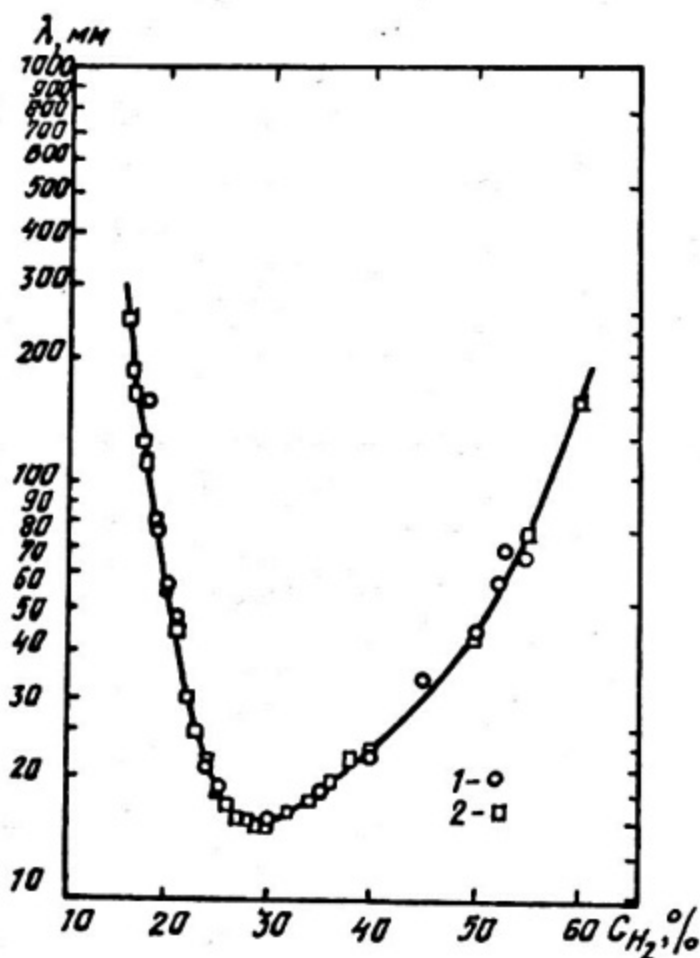


Рис. 3.4. Влияние концентрации водорода в воздухе на размер ячейки детонации [29]. Диаметр канала: 1—50 мм; 2—150 мм

В случае распространения детонации из объема канала в свободное (открытое) пространство существует некоторый критический диаметр трубы D , ниже значения которого детонация ослабнет (потухнет) после выхода из канала. Экспериментальные результаты [21] показывают, что критический диаметр трубы составляет ~ 13 ширин ячейки детонации ($D \simeq 13\lambda$). Для прямоугольного канала критический диаметр изменяется от 11λ (для квадратного канала) до 3λ (для широкого прямоугольного канала). В случае полуограниченного пространства критический диаметр лежит в интервале $D = (1,5 \div 5,5)\lambda$. Отмеченные выше примеры иллюстрирует рис. 3.5.

Присутствие водяного пара в стехиометрической смеси водород—воздух (по данным работы [38]) увеличивает размер ячейки и энергию возбуждения детонации, что существенно подавляет возможность возгорания смеси. Влияние содержания водяного пара на размер ячейки детонации водородовоздушной смеси при различных концентрациях водорода показано на рис. 3.6 [38].

Контрольные вопросы и задачи

1. Перечислите основные режимы горения водородных смесей. Дайте определение детонации.

2. Определить диапазоны изменения концентрации водорода в воздухе, при которых горение невозможно.

3. В изолированном помещении общей площадью 30 м^2 и высотой 3 м находится баллон емкостью $0,05 \text{ м}^3$ с водородом при давлении $0,5 \text{ МПа}$. Определить, возможен ли взрыв при утечке водорода из баллона.

4. Пользуясь диаграммой рис. 3.1, определить характер взаимодействия водорода со смесью воздух—водяной пар в следующем диапазоне изменения концентраций: а) воздух — 40% , водород — 20% , водяной пар — 40% ; б) воздух — 60% , водород — 30% , водяной пар — 10% .

5. Оценить температуру самовозгорания смеси водород—воздух—водяной пар при концентрации водорода 30% и водяного пара 30% . Как изменится температура самовозгорания смеси с ростом содержания в ней водяного пара?

6. Определите минимальный диаметр канала, по которому способна распространяться детонация стехиометрической водородовоздушной смеси.

7. «Затухнет» ли детонация смеси водород—воздух—водяной пар при концентрации в ней водорода 25% и водяного пара 20% при выходе в свободное (открытое) пространство, если она распространялась по трубе диаметром 1 м ?

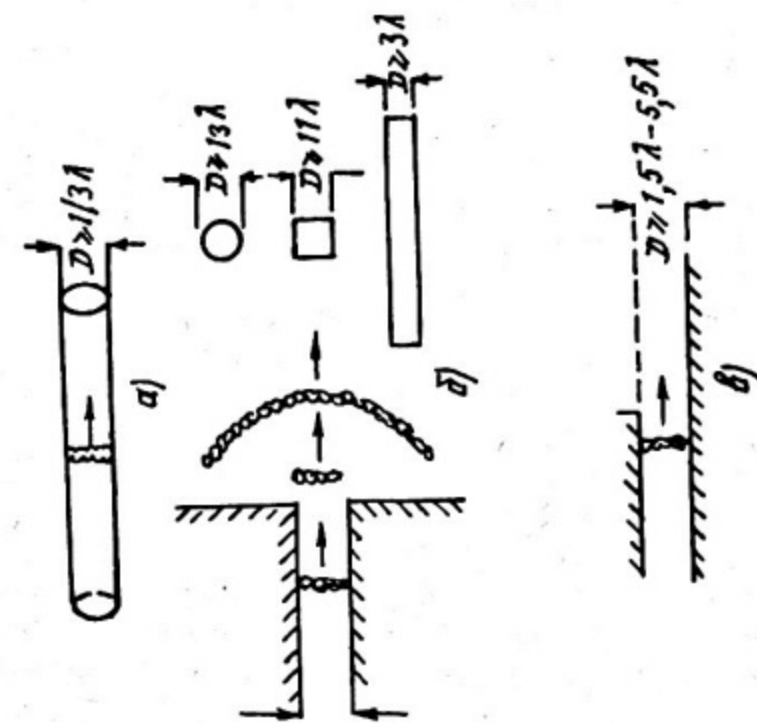


Рис. 3.5. Минимальные размеры каналов, необходимые для распространения детонации в условиях различных геометрий [21]:
 а — распространение в цилиндре; б — распространение из канала в большое открытое пространство; в — распространение из канала в открытый с одной стороны объем

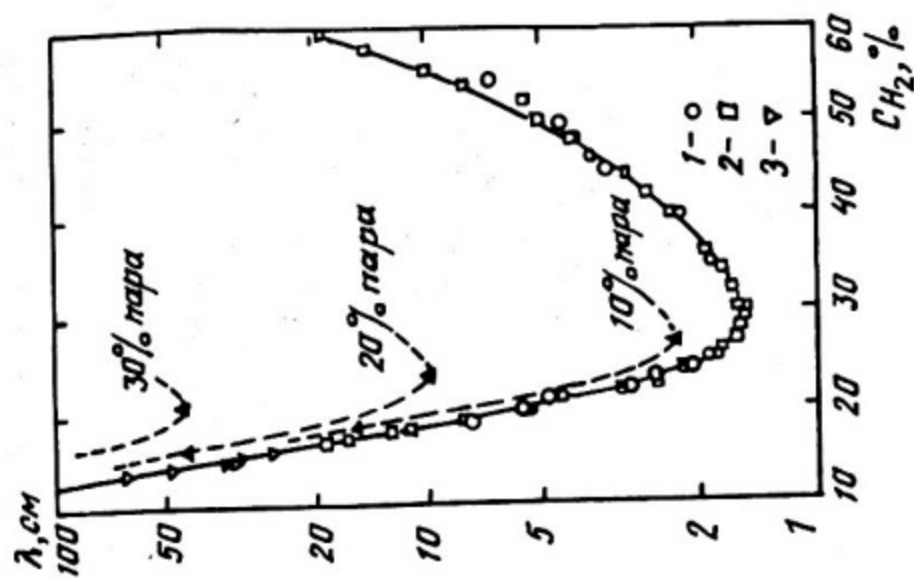


Рис. 3.6. Влияние содержания водяного пара на размеры ячейки детонации водородо-воздушной смеси при различных концентрациях водорода [28].
 Диаметр канала, см:
 1—5; 2—15; 3—30

Глава 4. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА И ПОДАВЛЕНИЯ ИСТОЧНИКОВ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ НА АЭС

4.1. Химический контроль содержания водорода

Необходимость контроля образования, распространения и накопления водорода обусловлена рядом негативных последствий (образование взрывоопасной горючей смеси и др.), имеющих место при его повышенном содержании в различных объемах контуров и помещениях АЭС [30, 31].

В настоящее время основная информация о поведении водорода в контуре получается на основе средств периодического и оперативного химического контроля. Периодический химический контроль осуществляется с помощью лабораторных измерительных средств в соответствии с технологической картой для конкретного типа энергетической установки. Оперативный химический контроль проводится постоянно при помощи автоматических средств измерений.

Для проведения измерений содержания водорода в исследуемых объемах необходим отбор проб с помощью специальных зондов и трубок, а также их специальная подготовка. Рассмотрим принцип организации системы отбора и подготовки проб на примере первого контура реактора ВВЭР-440 (рис. 4.1).

Отбор проб производится за главным циркуляционным насосом (ГЦН) до и после систем спецводоочистки (СВО). Предварительная подготовка пробы до поступления ее к приборам химического контроля заключается в том, что ее температуру и давление снижают до 308—313 К и 0,14 МПа с помощью холодильника и дросселя [13, 32]. Далее проба проходит дегазацию в десорбере (десорбция водорода и радиоактивных благородных газов) при барботаже азотом и через воздушный охладитель подается к измерительному прибору. Баллон с водородом предназначен для тарировки водородомера, а стеклянные баллоны для газовой пробы с последующим анализом в лабораторных условиях. Расход пробы достигает до 50 л/ч [33].

В качестве анализатора водорода для оперативного химического контроля обычно используется термокондуктометрический водородомер АВ-201 с проточным газовым обменом. Диапазон измерений $(0 \div 20)$ и $(0 \div 200)$ мкг/кг, чувствительностью 0,1 мкг/кг, погрешность измерений — 5%, время измерения — 3 мин, расход пробы — $11 \pm 1,2$ л/ч [32—34]. Принцип работы и схема водородомера описаны в разделе 4.2.

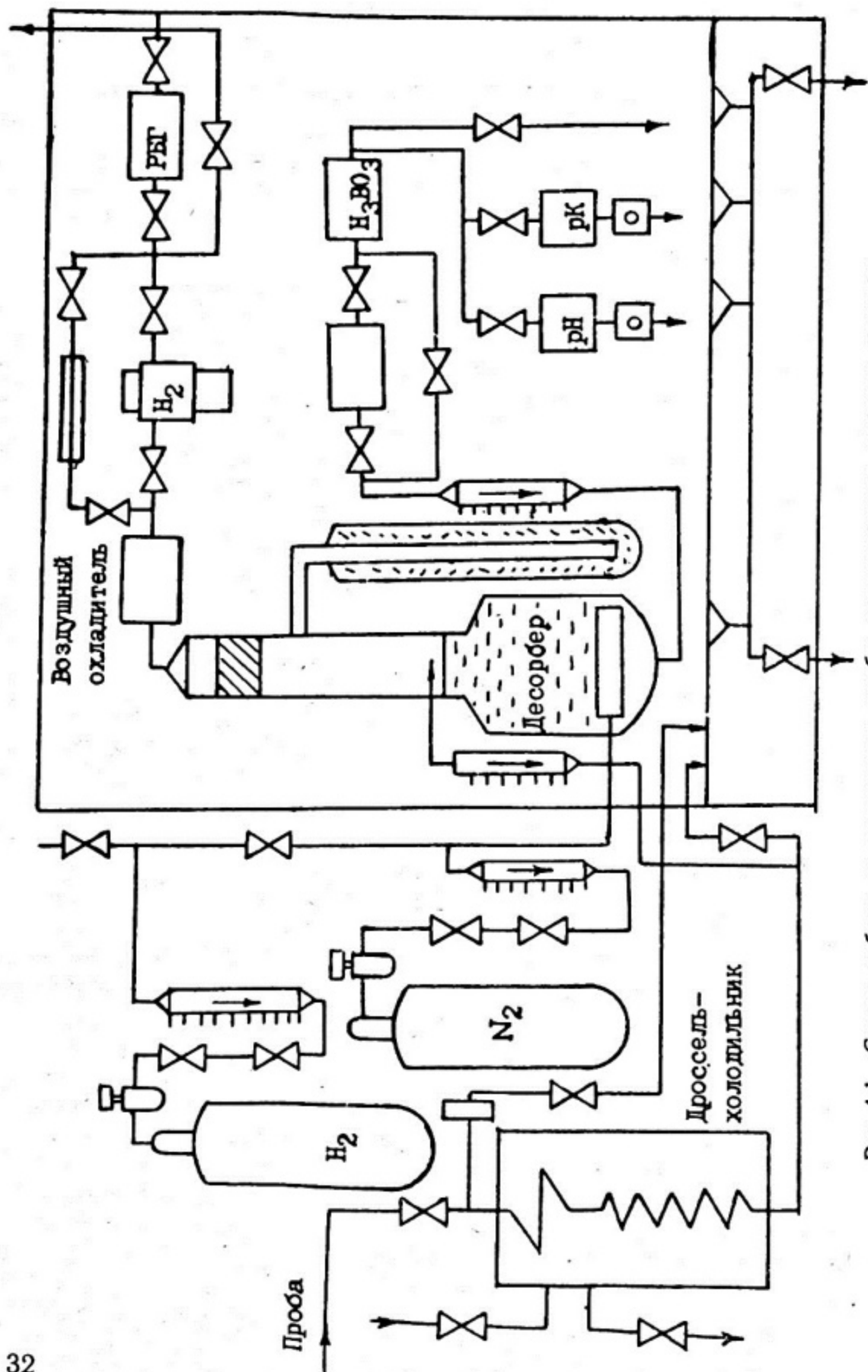


Рис. 4.1. Схема отбора и подготовки пробы теплоносителя первого контура реактора ВВЭР-440 [13, 32]

Для решения некоторых специальных задач в системах оперативного химического контроля используются хроматографические установки (рис. 4.2). Например, на Кольской АЭС для контроля дозирования аммиака в первый контур использовался хроматограф ТП-1120. При измерениях применялось устройство для подготовки калибровочных смесей. Погрешность измерений составляла 10 %, время измерений — 40 мин [35].

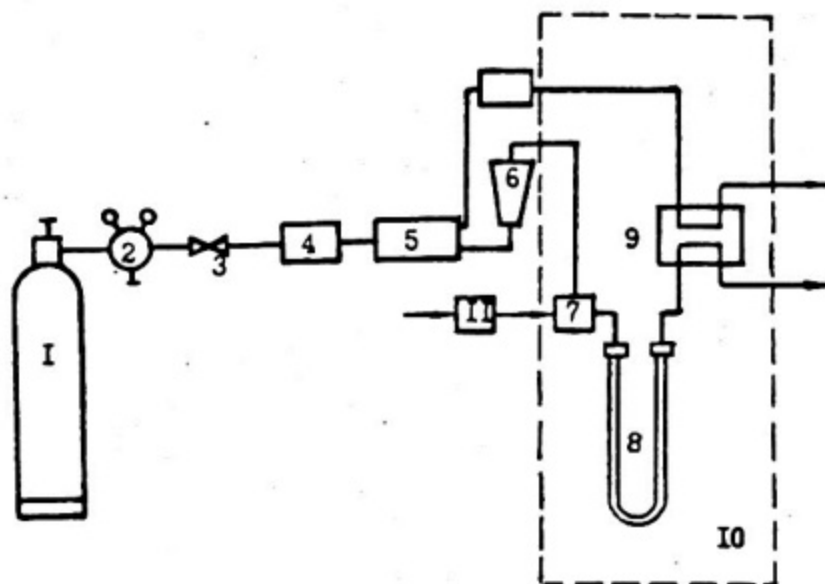


Рис. 4.2. Принципиальная схема хроматографической установки [36]: 1 — баллон с газом-носителем; 2 — редуктор; 3 — вентиль; 4 — копиляр; 5 — осушительная трубка; 6 — ротаметр; 7 — дозатор; 8 — хроматографическая колонка; 9 — детектор-термокондуктомер; 10 — термостат; 11 — калибровочное устройство

Анализ содержания водорода в лабораторных условиях проводится с помощью серийных хроматографов с термокондуктометрическим элементом ХЛ-69, а также хроматографов марки ГСТЛ-3 с контактным устройством ЦКТИ для приготовления равновесной газообразной фазы. Устройство ЦКТИ позволяет создавать в цилиндрическом сосуде равновесную концентрацию газов примерно через 50 минут и через каждые 15 минут подавать пробу для измерения на хроматограф. При использовании данного метода удается получить нижний предел измерений содержания водорода 0,025 мкг/кг [33].

Описанные измерительные средства используются при работе систем автоматического химического контроля содержания водорода на реакторных установках различного типа. Принципиальные схемы систем автоматического химического контроля водорода для первого контура энергоблока с реактором ВВЭР и парогенерирующего контура АЭС с реактором типа БН приведены на рис. 4.3 и 4.4 соответственно.

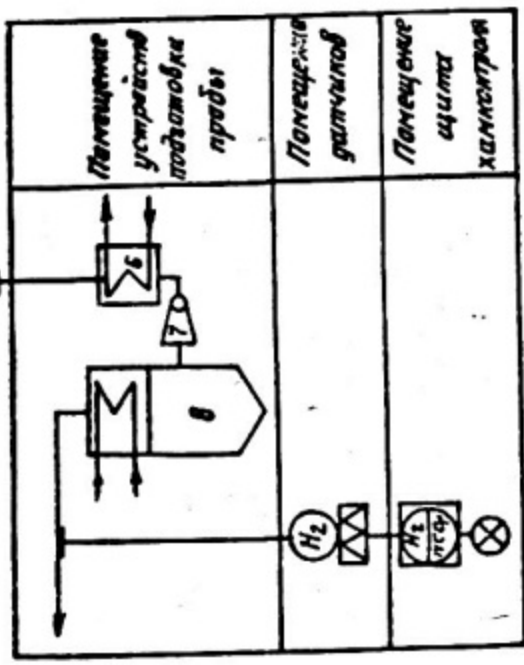
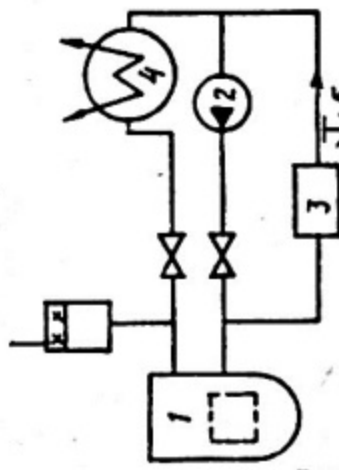


Рис. 4.3. Принципиальная схема автоматического химконтроля водорода в первом контуре блока реактора ВВЭР:

1—реактор; 2—ГЦН; 3—установка очистки про-
дувочной воды; 4—парогенератор; 5—дроссель;
6—холодильник; 7—эжектор-смеситель; 8—десорбер

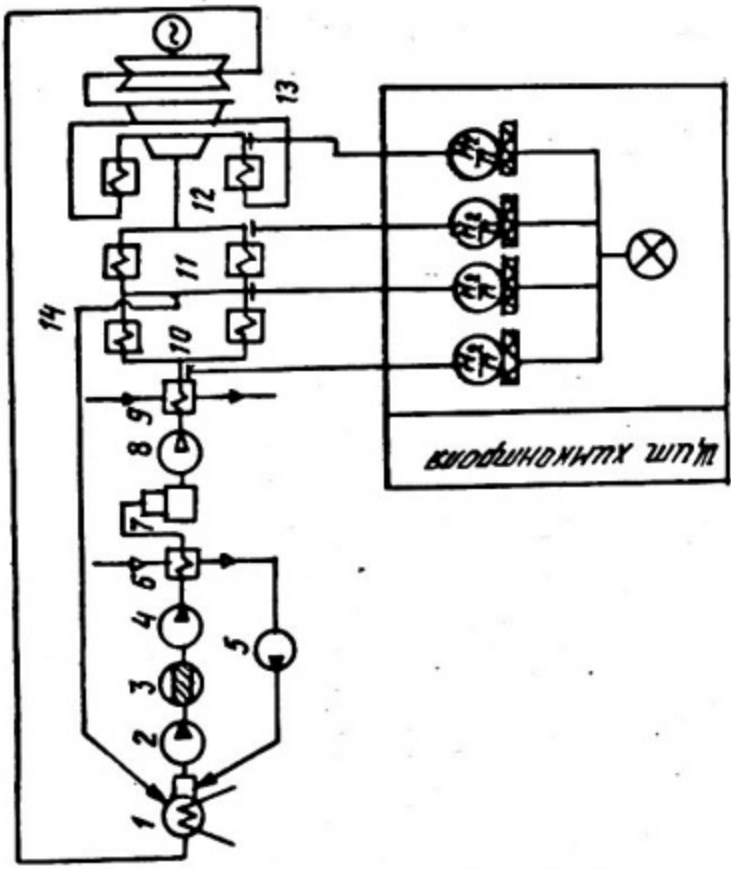


Рис. 4.4. Принципиальная схема автоматического химкон-
троля водорода парогенерирующего контура реактора БН:
1—конденсатор; 2—насос конденсатоочистки; 3—фильтры
конденсатоочистки; 4—конденсатный насос; 5—сливной
насос ПНД; 6—ПНД; 7—деаэрагор; 8—ПЭН; 9—ПДВ;
10—испарители; 11—пароперегреватели; 12—промпаро-
перегреватели; 13—турбина; 14—сброс воды при пуске
блока

Описанная в работе [37] система автоматического химического контроля для реактора РБМК-1000 предусматривает определение содержания в первом контуре перекиси водорода.

4.2. Методы и средства измерения содержания водорода

Практически все используемые методы определения содержания водорода, образующегося в контурах ЯЭУ, не позволяют проводить прямых измерений в теплоносителе. Детекторы водорода работают, как правило, в режиме анализа предварительно отобранных из теплоносителя и специально подготовленных проб [34].

При определении содержания водорода значительное распространение получили методы отбора проб с использованием водородопроницаемых мембран [38—40]. Уникальная способность водорода проникать в металлы позволяет при выборе в качестве материалов мембран никеля или палладия изготавливать мембраны, проницаемые только для водорода (непроницаемые для других газов) [41].

Проницаемость водорода через мембрану определяется скоростью процесса диффузии и зависит от температуры, перепада давления до и после мембраны, а также ряда других факторов [38—41].

Мембрана располагается так, что, с одной стороны, она омывается исследуемой средой (теплоносителем), а с другой — сообщается с исследуемым объемом.

Никелевая мембрана используется в индикаторе водорода автоматическом (рис. 4.5), предназначенном для обнаружения протечек воды в натрий в парогенераторах АЭС с реакторами типа БН. Водород диффундирует через мембрану в вакуумную полость, где ионизируется под действием разности потенциалов между электродами магниторазрядного насоса и поглощается катодом. Возникающий разрядный ток при постоянной температуре мембраны пропорционален давлению откачиваемого в вакуумной полости газа [38] и, следовательно, концентрации водорода. Стабильность температуры мембраны достигается с помощью системы терморегулирования, при этом погрешность определения температуры не превышает 2°C [39].

Характерными недостатками данного индикатора водорода являются его невысокое быстродействие, уменьшение чувствительности с течением времени вследствие водородной активации катода, а также возникновение шумов насоса из-за загрязнения вакуумного блока, что обуславливает необходимость периодической градуировки индикатора и специальной обработки насоса с извлечением его из контура.



Рис. 4.5. Структурная схема индикатора водорода для контроля герметичности парогенераторов натрий—вода [39]

На зарубежных АЭС с натриевым теплоносителем применяется детектор водорода, принципиальная схема которого приведена на рис. 4.6. В трубопроводах натриевых контуров, кроме того, используется детектор в виде электролитической ячейки [42].

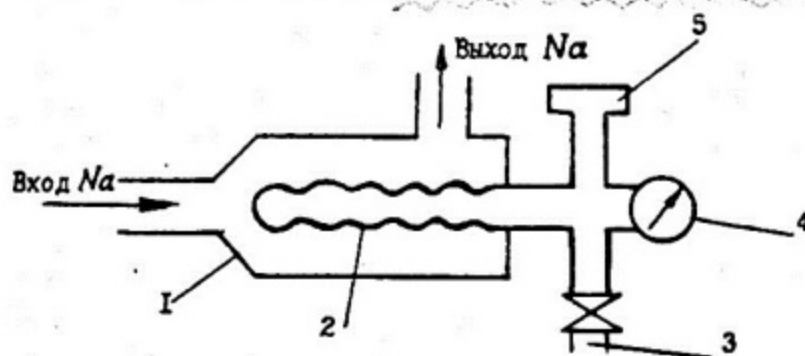


Рис. 4.6. Принципиальная схема датчика водорода [38]:
1—корпус; 2—никелевая мембрана; 3—линия присоединения форвакуумной системы; 4—манометр; 5—ионный насос

МДП-структуры (металл—диэлектрик—полупроводник) на основе монокристаллического кремния также используются в качестве одного из типов детекторов водорода. Принцип их действия рассмотрим на примере широко используемого детектора водорода типа Pd—SiO₂—Si (рис. 4.7). При попадании водородосодержащей газовой смеси на поверхность Pd, селективно пропускающего водород, молекулы водорода диссоциируют и адсорбируются на его поверхности. Вследствие большого коэффициента диффузии водорода в палладии быстро устанавливается равновесное состояние. При этом на границе раздела Pd—SiO₂ образуется дипольный слой, происходит перераспре-

Деление заряда в зоне проводимости, ведущее к сдвигу вольт-фарадной характеристики детектора. Величина этого сдвига пропорциональна концентрации водорода в газовой смеси [43—49].

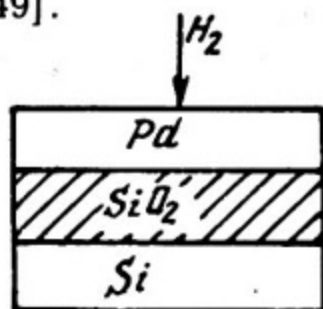


Рис. 4.7. Принципиальная схема МДП-сенсора водорода [43—49]

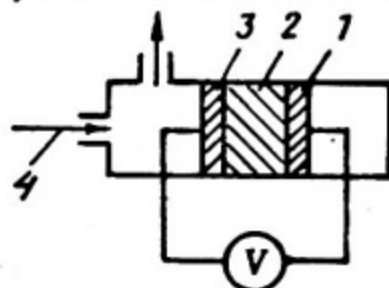


Рис. 4.8. Принципиальная схема электрохимического детектора водорода: 1—сравнительный электрод; 2—селективная мембрана; 3—измерительный электрод; 4—исследуемая газовая среда

Характеристики МДП-структур в значительной степени зависят от загрязненности их поверхности, а также температуры и давления окружающей среды. На адсорбционные и диффузионные свойства детекторов оказывает влияние присутствие кислорода в газовой среде, приводящие к каталической реакции H_2 и O_2 на их поверхности.

Для повышения чувствительности датчиков, уменьшения случайных сдвигов их характеристик, а также времени срабатывания применяются комбинированные затворы и подложки. Добавки в палладиевые затворы алюминия, платины, никеля, иридия позволяют добиться улучшения чувствительности датчиков до 30 с, уменьшения отслоения пленочных затворов, расширения диапазона рабочих температур [43]. Уменьшение дрейфа характеристик достигается за счет использования вместо SiO_2 следующих подложек: $SiO_2—Al_2O_3$, $Si_3N_4—SiO_2$, $Ta_2O_5—SiO_2$ [43—46, 48].

При определении содержания водорода используются также электрохимические датчики на основе электролитов, обладающие определенной стойкостью и работающие в условиях повышенного давления и температуры с хорошим ресурсом и селективностью (рис. 4.8). Здесь полупроводниковые пластины разделены селективной мембраной из твердого электролита и расположены в сравнительной и измерительной ячейках, омываемых исследуемой газовой смесью и чистым водородом соответственно. Возникающая при диффузии водорода разность потенциалов между электродами-пластинами пропорциональна его концентрации в смеси и не зависит от площади поверхности электролита и его внутреннего сопротивления.

Для определения содержания водорода в теплоносителе ЯЭУ применяются термокондуктометрические водородомеры (рис. 4.9). Термокондуктометрический метод анализа основан на взаимосвязи коэффициента теплопроводности определенного компонента исследуемой смеси и его концентрации. В случае водорода, отличающегося самой высокой теплопроводностью среди газов [50], данный метод при определении содержания молекулярного водорода занимает особое место. Рабочим элементом термокондуктометрического анализатора является терморезистор, помещенный в исследуемый газовый объем. Температура нити и ее сопротивление однозначно зависят от теплопроводности газовой смеси, что позволяет определить концентрацию водорода. В качестве материала нити для водородомеров выбираются металлы с максимальными значениями температурного коэффициента сопротивления (никель, вольфрам, платина).

Для измерения электросопротивления в водородомерах используется мост сопротивлений с активными плечами (рис. 4.9). Анализируемая проба из устройства поддержания постоянного уровня 1 поступает в контактную трубку 2, где десорбируется газом-носителем (азот, углекислый газ, кислород, воздух), получаемым в электролизере 5. Постоянное давление газа-носителя поддерживается гидрозатвором 6. Металлические нити расположены в рабочей 3 и сравнительной 4 камерах, омываемых газом-носителем и анализируемой газовой смесью соответственно. Электрический сигнал, возникающий при разбалансе моста, регистрируется вторичным прибором 7.

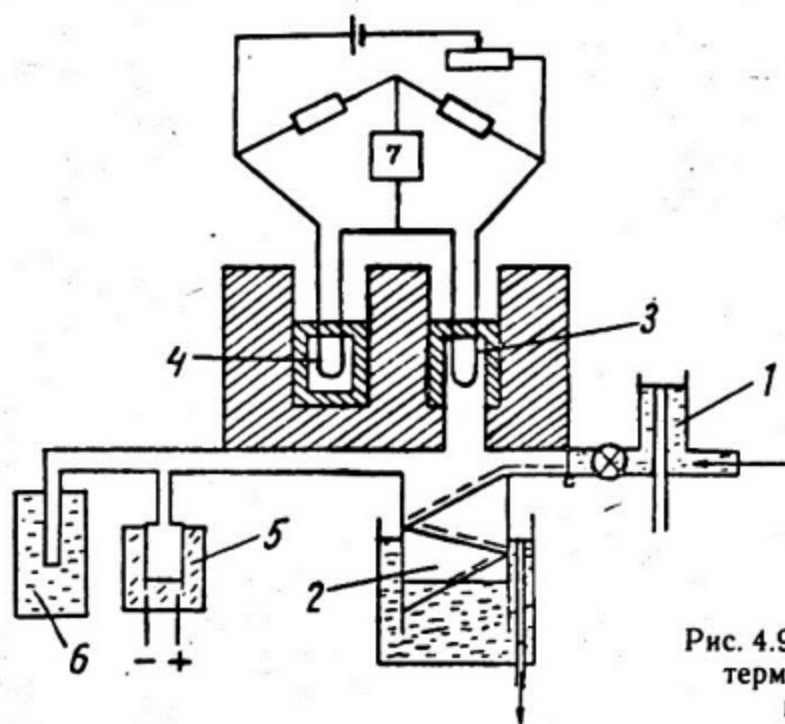


Рис. 4.9. Принципиальная схема термокондуктометрического водородомера [33]

Погрешность измерений зависит от параметров камер, температуры их стенок, тока питания моста, а также способа газового обмена. Диффузионный метод газового обмена реализуется при поступлении смеси в рабочую камеру за счет диффузии, а проточный — при прохождении смеси через камеру с постоянной скоростью.

Для контроля содержания водорода в некоторых помещениях АЭС наряду с перечисленными могут быть использованы следующие традиционные методы: химические, ионизационные, пневматические, масс-спектрометрические, оптические [50].

Химические методы (объемный, гравиметрический, линейно-колористический, термохимический, искусственного воспламенения горючей смеси) основаны на химических преобразованиях пробы с последующим использованием физических методов с целью определения окончания химических реакций, регистрации вступающих в реакцию масс и количества поглощенных прореагировавших веществ.

Ионизационный метод базируется на установлении функциональной зависимости силы тока от концентрации искомого компонента при ионизации пробы газовой смеси за счет α - или β -активности [51].

Пневматические методы заключаются в том, что давление, которое воспринимается приемником преобразователя, пропорционально некоторой величине, составленной из физпараметров (например, отношению ρ/μ^2), являющейся функцией концентрации исследуемого компонента газовой пробы.

Масс-спектрометрические методы основаны на определении зависимости интенсивности линий масс-спектра от парциального давления компонента после ионизации молекул вещества и разделения их по значениям отношений массы к заряду.

Оптические методы (интерферометрический, комбинированного рассеяния света, спектрально-изотопный), используют измерения различных характеристик световых волн, являющихся мерой концентрации исследуемого газа в смеси.

4.3. Подавление источников образования водорода

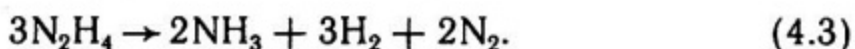
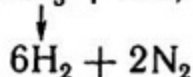
Одним из основных элементов системы водородной безопасности АЭС, включающей приборы контроля за содержанием водорода (в первом контуре и помещениях станции), программное обеспечение (опирающееся на модели процессов генерации, рас-

пространения и накопления водорода), являются средства подавления источников возникновения водорода.

Главным источником образования водорода при эксплуатации ЯЭУ служит процесс радиолитического разложения воды и водяного пара. В этой связи первоочередной задачей является подавление радиолитического разложения, реализуемое на практике с помощью ряда перечисленных ниже методов.

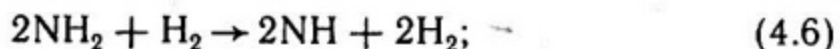
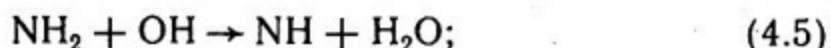
Основным методом подавления радиолитического разложения для реакторов типа ВВЭР является обеспечение в первом контуре повышенной концентрации водорода. Частичное подавление радиолитического разложения наблюдается при концентрации водорода в теплоносителе порядка 5 нмл/л.

Создание повышенной концентрации водорода в теплоносителе достигается за счет введения в контур либо газообразного водорода (на зарубежных АЭС), либо водородосодержащих соединений аммиака (NH_3) или гидразина (N_2H_4), которые разлагаются под действием реакторного излучения с образованием водорода [5, 33]:



Концентрация водорода в контурной воде, необходимая для полного подавления радиолитического разложения, обеспечивается увеличением содержания аммиака в теплоносителе до 30—60 мл/г [5, 52].

Наличие в теплоносителе аммиака приводит также к взаимодействию его с продуктами радиолитического разложения. При этом в условиях избыточной концентрации водорода протекают следующие реакции [13, 53]:



приводящие к сдвигу в сторону ослабления радиолитического разложения.

Процесс диссоциации воды, протекающий с образованием радикалов H^+ и OH^- , взаимодействующих с ионными и газообразными примесями теплоносителя, усиливает радиолитическое разложение воды.

Поэтому для ослабления радиолиза в системах водоочистки применяются деаэрация и деионизация теплоносителя с использованием водоочистных и ионных фильтров.

В качестве одного из методов уменьшения выхода продуктов радиолитического разложения воды в работе [5] рекомендуется увеличение отношения дозы γ -излучения к нейтронному потоку, так как вид излучения оказывает влияние на скорость радиолиза воды.

В некоторых случаях уменьшение образования продуктов радиолиза может достигаться путем повышения температуры теплоносителя, однако возможности практического применения данного метода весьма ограничены.

Уменьшить выход продуктов радиолиза можно с помощью нормирования качества теплоносителя, хотя использование первоначально чистой воды, а также дополнительной очистки в процессе эксплуатации является лишь необходимым, но недостаточным условием, обеспечивающим незначительную скорость радиолитического разложения воды.

Для реакторов типа РБМК скорость процесса радиолиза существенно меньше, чем в реакторах с водой под давлением. На практике подавление радиолиза при помощи описанных выше методов не применяется в силу большой вероятности образования взрывоопасных концентраций водорода, возрастания объема неконденсируемых газов и т.д. [5]. В этом случае для предотвращения накопления больших концентраций радиолитических газов обычно используют размыкание контура и сдвигу газов.

Для подавления источников образования водорода на АЭС, кроме средств уменьшения выхода продуктов радиолиза, применяются инерционные системы, рекомбинаторы и системы дожигания водорода (дожигатели).

Инерционные системы обеспечивают разбавление водородо-содержащей смеси инертными газами до достижения пожаро-взрывобезопасной концентрации водорода [21].

В рекомбинаторах, предназначенных для работы в области значений концентрации водорода в газовой смеси до 5% об., происходит соединение водорода и кислорода с последующим образованием воды [21]. Рекомбинаторы подразделяются на тепловые (с использованием дополнительно подводимого тепла), каталитические (с металлическими катализаторами), пламенные (на основе возгорания водорода в пламени струи). Так, например, действующий на АЭС «CANDU» пламенный рекомбинатор представляет собой встроенные в контур охладительную камеру для конденсации водяного пара из смеси и устройство для сжигания водорода [21].

Реализованная на АЭС «LOVISSA» система дожигателей водорода содержит каталитические индикаторы водорода с контролем температуры катализатора и электрические ignитеры водорода типа дизельных свечей с рабочим напряжением 120—132 В и температурой до 870 °С [54]. Система состоит из семидесяти дожигателей, объединенных в зависимые группы, которые установлены в местах наиболее вероятного накопления гремучей смеси и приводятся в действие по команде оператора. При расчете системы использованы программы, моделирующие детонацию гремучей смеси под защитной оболочкой реактора [54].

Контрольные вопросы и задания

1. Каковы стадии предварительной подготовки проб для анализа на приборах химического контроля?
2. Каковы ограничения для использования водородопроницаемых мембран при контроле теплоносителя первого контура?
3. Опишите устройство, с помощью которого можно обнаружить нарушения герметичности парогенераторов «натрий—вода».
4. В чем заключается принцип действия детекторов МДП-структуры?
5. Какими параметрами определяется скорость диффузии водорода в электрохимических датчиках?
6. Можно ли в качестве газоносителя в кондуктометрических водородомерах использовать гелий?
7. Сколько молекул водорода образуется при радиационном разложении трех молекул гидрозина?
8. При какой концентрации водорода в контурной воде обеспечивается полное подавление радиолиза?
9. Перечислите активные средства уменьшения концентрации водорода, используемые на АЭС.

Список использованной литературы

1. Пономарев-Степной Н. Н., Слесарев И. С. Безопасность и эффективность ядерной энергетики — основа в работах над реакторами нового поколения // Атомная энергия, 1988, т. 64, вып. 1, с. 40—46.
2. Дубровин А. В. Проблема водорода на АЭС // Атомная энергия, 1984, т. 57, вып. 1, с. 70—71.
3. Отчет Президентской комиссии о результатах расследования аварии на атомной станции «Три Майл Айленд» в США. М.: ВЦП. № 5838. с. 1—4.— Пер. из журн.: Ом Денки Дзасси, 1979, № 66, (12), с. 3—7.

4. Доллежалъ Н. А., Емельянов И. Я. Канальный ядерный энергетический реактор. М.: Атомиздат, 1980.
5. Вода в атомной энергетике / Л. А. Кульский, Э. Б. Страхов, А. М. Волошина и др. Киев: Наукова думка, 1983.
6. Котов Ю. В., Кротов В. В., Филиппов Г. А. Оборудование атомных электростанций. М.: Машиностроение, 1982.
7. Швецов В. П., Седов В. М., Рыбальченко И. Л. Ядерная технология. М.: Атомиздат, 1979.
8. Емельянов И. Я., Ефанов А. И., Константинов Л. В. Научно-технические основы управления ядерными реакторами. М.: Энергоиздат, 1981.
9. Уолтер А. Е., Рейнольдс А. Б. Реакторы-размножители на быстрых нейтронах. М.: Энергоатомиздат, 1986.
10. Петросьянц А. М. Атомная энергетика. М.: Наука, 1976.
11. Маргулова Т. Х. Атомные электрические станции. М.: Высшая школа, 1984.
12. Овчинников Ф. Я., Семенов В. В. Эксплуатационные режимы водоводяных энергетических ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1988.
13. Мартынова О. И., Копылов А. С. Водно-химические режимы АЭС, системы их поддержания и контроля. М.: Энергоатомиздат, 1983.
14. Mozumder A., Magee J. L. // Intern. J. Radiat. Phys. Chem.—1975, № 7, p. 83—93.
15. Turner J., B., Magee J. L., Wright M. A. // Radiat. Res.—1983, № 96, p. 437—449.
16. Brown W. G., Hart E. J. // J. Phys. Chem.—1978, № 82, p. 2539—2542.
17. Brown W. G., Hart E. J., Saner M. C. // Radiat. Res.—1978, № 76, p. 533—539.
18. Седов В. М., Нечаев А. Ф. Химическая технология теплоносителей ядерных установок. М.: Энергоатомиздат, 1985.
19. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1968.
20. Коэн П. Технология воды энергетических реакторов. М.: Атомиздат, 1973.
21. A Review of the Hydrogen Issues Related to the Safety of Nuclear Water Reactors / Third Working Group Meeting, 1984.—Vienna, 1984, IAEA Doc. 2536 p.
22. Пикаев А. П., Кабакчи С. А., Макаров И. Е. Высокотемпературный радиолиз воды и водяных растворов. М.: Энергоатомиздат, 1988.
23. White J. F. AEC Fuels and Materials Development Program / Seventh Annual Report. GEMP—1004, 1968.

24. Baker L., Jr. Hydrogen—Generating Reactions in LWR Severe Accidents / Proceedings of the ANS/ENS International Meeting on Light Water Reactor Severe Accident Evaluation, Cambridge, MA, USA, 1983.

25. Sherman M. P. The Behaviour of Hydrogen During Accidents in Light Water Reactors / NUREG / CR-1561, SAND-1495, 1980.

26. Allen L. Light Water Reactor Hydrogen Manual / Prepared for US Nuclear Regulatory Commission, 1983.

27. Shapiro Z. M., Moffette T. R. Hydrogen Flammability Data and Application to PWR Loss-of-Coolant Accident // WAPD-SC-545, Bettis Plant, 1957.

28. Roller S. F., Shepherd J. E. Predictions of Detonability of H-Air-Steam-Systems. / Proceeding of the 2nd International Workshop on the Impact of Hydrogen Water Reactor Safety, 1983.

29. Cuirgo C. M., Knystautas R., Lee J. H. Hydrogen-Air Detonations // Combustion 2nd International Symposium, Haifa, Israel, 1982.

30. Влияние водно-химического режима на поведение оболочек твэлов водо-водяных реакторов // В сб.: Водо-водяные реакторы и их топливный цикл за рубежом. Вып. 12. М.: Энергоатомиздат, 1984, с. 3—24.

31. Dubrovin A. V., Ermakov V. A. Nuclear Safety in Nuclear Power Plant Reactors // Spec. Meeting Workshop on Hydrogen Behaviours and Control and Related Containment Zonding Aspects. 1983, Vienna, 1984, p. 66—69.

32. Мартынова О. И., Живилова Л. М., Субботина Н. П. Химический контроль водного режима атомных электростанций. М.: Атомиздат, 1980, с. 11—131.

33. Химический контроль на тепловых и атомных электростанциях / Под ред. О. И. Мартыновой. М.: Энергия, 1980, с. 28—228.

34. Живилова Л. М. Схемы и приборы автоматического химического контроля за водным режимом атомных электростанций. М.: Атомиздат, 1976, с. 5—43.

35. Ермошкин А. П., Синицын П. В., Чистякова П. В. // В сб.: Автоматизация контроля и управления водно-химическими процессами на электростанциях. М.: Энергоатомиздат, 1984.

36. Виноградов В. Н. Организация водного режима ТЭС и АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1985, с. 2—16.

37. Атомные электрические станции / Под ред. Л.Н. Воронина. М.: Энергоатомиздат, 1987.

38. Турчин И. М., Дробышев А. В. Экспериментальные жидкометаллические стенды. М.: Атомиздат, 1978.

39. Индикатор водорода для контроля герметичности парогенераторов натрий-вода / Козлов Ф. А., Егоров В. А. Козуб П. С. и др. // Атомная энергия, т. 58, вып. 6, 1985.
40. Козлов Ф. А., Егоров В. А., Козуб П. С. Масагутов Р. Ф. // Атомная энергия, т. 64, вып. 3, 1988.
41. Поглощение и пропускание водорода металлами в неравновесных условиях / Лифшиц А. И., Ноткин М. Е., Пустовойт Ю. М. и др. Ч. 1. М.: ИАЭ, 1981.
42. Ullman H., Reets T., Teske K. // Kontrolle des Sauerstoffs und Wasserstoffs in Einem Natriumkreislauf mit Hilfe elektrochemischer Methoden // Kernergie, 1975.—18, № 7.
43. Микроэлектронные датчики химического состава газов / Евдокимов А. В., Муршудли М. П., Подлепецкий Б. И. и др. // Заруб. электронная техника, 1988, № 2, с. 2—39.
44. Газочувствительные датчики на основе металлических полупроводников. / Бутурлин А. И., Габузян Т. А., Голованов Н. А. и др. // Заруб. электр. техника, 1983, № 10.
45. Jewett D. N., Makrides A. C. // I. Chem. Soc. Faraday Trans., Vol. 61, 1965, p. 932—935.
46. Nylander C., Armgarth M., Svensson C. Hydrogen Induced Drift in Palladium Germanium Metal—Oxide Semiconductor Structures // I. Appl. Ph., 1985, Vol. 56, № 4.
47. Lundström L., Shivaraman S., Svensson C. // I. Appl. Ph. Letters, 1975, Vol. 26.
48. Peterson L. G., Dannetum H. M., Lundsfrom I. A Pd-Mos Structure as a Hydrogen Sensor in catalytic reactions // I. Vacuum Ic., 1984, Vol. 2, p. 1032—1035.
49. Torbicz W. A Stable Pd-BN-Si₃N₄-SiO₂-Si FET for Hydrogen Detection // Phys. Status Solidi, 1984, Vol. 86, № 1, p. 453—459.
50. Аманназаров А. А., Розинов Г. Л., Чубукова Н. М. Методы и приборы для определения водорода. М.: Химия, 1987.
51. Патент США № 4373375, 1984.
52. Крутиков П. Г., Седов В. М. Водно-химические режимы в период пуска АЭС. М.: Энергоиздат, 1981, с. 3—23.
53. Алешин В. С., Саркисов А. А. Энергетические ядерные реакторы. Л.: Судпромгиз, 1961.
54. Regnell B., Helynen S. Spec. Meeting Workshop on Hydrogen Behaviours and Control and Related Containment Zonding Aspects 1983.—Vienna, 1984, p. 83—90.
55. Емельянов И. Я., Воскобойников В. В., Масленов В. А. Основы конструирования исполнительных механизмов управления ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1987.

56. Емельянов И. Я., Михан В. И., Солонин В. И. и др. Конструирование ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1982.

57. Скворцов С. А., Сидоренко В. А. Об атомном теплоснабжении // Ат. энергия — 1980, т. 48, вып. 4, с. 224—228.

58. Усынин Г. Б., Кусмарцев Е. В. Реакторы на быстрых нейтронах. М.: Энергоатомиздат, 1985.

59. Чиркин В. С. Теплопроводность промышленных материалов. М.: Машгиз, 1962.

60. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов. М.: Физматгиз, 1959.

61. Справочник по ядерной физике / Под ред. А. Б. Арцимовича. М.: Физматгиз, 1963.

62. Кей Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: ГИФМЛ, 1962.

63. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.

64. Семенов К. И. Водород — основа химической технологии и энергетики будущего / Сер. «Химия». М.: Знание, 1979, № 10.

65. Охлобыстин Н. И., Торопцева Т. Н. // Химические и физические источники тока, 1979, № 2 (53), с. 8—11.

66. Вукалович М. П., Кириллин В. А., Ремизов С. А. и др. Термодинамические свойства газов. М.: Машгиз, 1953.

67. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. М.: Metallurgizdat, 1952.

68. Kestin L., Wang H. // Amer. Soc. Mech. Eng., A-72, 1956.

69. Столяров Е. А., Ипатьев В. В., Теодорович В. П. // Журнал физической химии, 1950, № 2, 3.

70. Барон И. М., Квят Э. И., Подгорная Е. И. и др. Краткий справочник физико-химических величин. М.: Госхимиздат, 1957.

71. Теплофизические свойства веществ / Под ред. Н. Б. Варгафтика. М.: Госэнергоиздат, 1956.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Характеристики отечественных энергетических реакторов [4, 6, 8, 9, 12, 55 — 58]

Характеристики	Тип реактора						
	ВВЭР 400	ВВЭР 1000	РБМК 1500	РБМК 350	БН- 350	БН- 600	АСТ- 500
Тепловая мощность, МВт	1375	3000	3200	4800	1000	1470	500
Размеры АЗ: эквивалентный диаметр, м, высота, м	2,88 2,46	3,16 3,56	11,8 7	11,8 7	1,5 1,06	2,06 0,75	2,8 3,0
Средняя энергонапряженность АЗ, кВт/л	84	107	4,2	6,3	486	550	27,4
Загрузка топлива, т	42	66	192	189	7,3	8,5	56,7
Число ТВС (каналов) в АЗ	349	163	1693	1661	226	371	121
Обогащение топлива, %	3,5	3,3— 4,4	1,8— 2,0	1,8— 2,0	20	20	1,6- 2,0
Теплоноситель	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	Na	Na	H ₂ O
Параметры теплоносителя: расход через реактор × 10 ⁻³ , т/ч	34,1	65,5	37,5	29	16,1	21,8	5,5
Температура на входе в АЗ, °С	270	290	270	270	300	377	130
Температура на выходе из АЗ, °С	300	320	284	284	500	550	210
Среднее паросодержание на выходе из АЗ	—	—	0,145	0,30	—	—	—
Давление, МПа	12,5	16,0	7,4	7,4	0,5	0,5	2,0

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Некоторые свойства химических элементов конструкционных материалов активной зоны [7,59]

Элемент	А	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С	$\Sigma \times 10^{24}$, м ²	при $t = 20$ °С		
					ρ , г/см ³	C_p , к·Дж/кг·град	λ , Вт/м·град
Бериллий	9,013	1300	1600	0,009	1,846	1,926	161,6
Магний	24,32	650	1115	0,059	1,737	0,996	172,1
Цирконий	91,22	1850	2900	0,180	6,510	0,290	21,3
Алюминий	26,97	660	2320	0,215	2,696	0,879	205,8
Нобий	92,91	2440	3700	1,10	8,57	0,301	34,0
Молибден	95,95	2622	4727	2,40	10,20	0,264	137,2
Железо	55,85	1530	3030	2,43	7,87	0,452	78,3
Медь	63,57	1083	2360	3,69	8,33	0,381	394,3
Никель	58,69	1455	3000	4,50	8,902	0,457	92,3
Ванадий	50,95	1900	3400	4,70	6,11	0,502	30,8
Титан	47,90	1725	3500	5,80	4,50	0,528	15,1

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Состав циркониевых сплавов [5]

Сплав	Присадка, %				
	Sn	Nb	Fe	Ni	Cr
Zr—1Nb	—	1,0	—	—	—
Zr—2,5Nb	—	2,5	—	—	—
Циркалой-2	1,2—1,7	—	0,07—0,2	0,03—0,08	0,05—0,15
Циркалой-3	0,25	—	0,25	—	—
Циркалой-4	1,2—1,7	—	0,18—0,24	0,007	0,007—0,13
Оженит	1,3	—	0,07—2,0	0,1	0,16

ПРИЛОЖЕНИЕ 4
Некоторые свойства стали 1X18H9T [59]

ρ , г/см ³	t , °C	λ , Вт/м · град.	t , °C	$\alpha \cdot 10^6$, 1/град.
7,9	100	15,7	0 — 100	16,6
	300	19,2	0 — 300	17,2
	600	25,0	0 — 700	18,6

ПРИЛОЖЕНИЕ 5
Процентный химический состав нержавеющей стали марки 1X18H9T [60]

Состав	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	S	P
ГОСТ 5632, № 51	≤ 0,12	≤ 0,8	≤ 2,0	17,0 ÷ 20,0	8,0 ÷ 11,0	до 0,8	≤ 0,030	≤ 0,035

ПРИЛОЖЕНИЕ 6
**Основные радиоактивные изотопы, образующиеся при активации
водного теплоносителя [20, 61]**

Радионуклид	Период полураспада	Тип распада	Реакция образования
¹³ N	10,1 мин	β^+	¹⁶ O (p, α) ¹³ N
¹⁶ N	7,38 с	β^- , γ	¹⁶ O (n, p) ¹⁶ N
¹⁷ N	4,14 с	β^- , n	¹⁷ O (n, p) ¹⁷ N
¹⁸ F	110 мин	β^+	¹⁸ O (n, p) ¹⁸ F
¹⁹ O	29,4 с	β^- , γ	¹⁸ O (n, γ) ¹⁹ O
³ H (t)	12,26 г.	β^-	² H (n, γ) ³ H
¹⁴ C	55,7 г.	β^- , γ	¹⁷ O (n, α) ¹⁴ C

ПРИЛОЖЕНИЕ 7
**Примерный состав примесей в воде первого контура,
изготовленного из нержавеющей стали [5]**

Элемент	Содержание		Элемент	Содержание		Элемент	Содержание	
	мкг/л	%		мкг/л	%		мкг/л	%
Fe	370	61,8	Mg	2	0,3	Nb	60	10,4
Al	10	1,7	Mn	9,7	1,5	Ta	30	5,1
Ca	30	5,1	Cu	4	0,7	Zr	10	1,7
Si	7	1,2	Na	50	8,3	Проч.	14	2,7

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Показатели качества воды первого контура
реактора типа ВВЭР [13]

Показатель	Единица измерения	ВВЭР-1000	ВВЭР-440
<i>pH</i>		5,7—10,2	> 6,0
Концентрация:			
хлоридов	мг/кг	< 0,1	< 0,1
фторидов	мг/кг	< 0,1	—
аммиака	мг/кг	> 5,0	> 5,0
кислорода	мг/кг	< 0,01	< 0,01
продуктов коррозии в перерасчете на железо:			
при установившемся режиме	мг/кг	< 0,2	< 0,2
при переходных режимах		< 1,0	< 1,0
Концентрация борной кислоты	г/кг	0—13	0—8
Концентрация водорода (0 °С, 0,1 МПа)	мл/кг	30—60	30—60
Концентрация ионов калия, лития и натрия	мг-экв/кг	0,05—0,35	0,05—0,42

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Нормы качества воды РБМК-1000 [13]

Показатель	Единица измерения	Вода первого контура
<i>pH</i>		6,5—8,0
Удельная электрическая проводимость	мкСм/см	≤ 0,1
Жесткость	мкг-экв/кг	10
Концентрация хлоридов + фторидов	мкг/кг	≤ 100
Кремниевой кислоты (в пересчете на SiO ₂)	мкг/кг	≤ 1000
Продуктов коррозии железа (в пересчете на Fe)	мкг/кг	50
Продуктов коррозии меди (в пересчете на Cu)	мгк/кг	20
Кислорода	мгк/кг	50—100

Выходы продуктов радиолитза воды [20]

Источник энергии	Начальная ЛПЭ, эВ/нм	Выход, частиц / 100 эВ							
		H ₂ O	H ₂	H+e ⁻ _{aq}	H	e ⁻ _{aq}	H ₂ O ₂	OH	HO ₂
β-, γ-излучения	0,02	3,74	0,44	2,86	0,55	2,31	0,70	2,34	0,00
Нейтроны	4,0	2,79	1,12	0,72	0,36	0,36	1,00	0,47	0,17

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

Значения линейной передачи энергии [20]

Вид излучения	Энергетический интервал, МэВ	ЛПЭ, эВ/нм
γ (Co ⁶⁰)	—	0,2
β ⁻	0,1—0,2	0,2—0,4
β ⁻	0,01	2,3
β ⁺	0,3—1	28—54
α	5,5	90

Основные физико-химические свойства водорода [54, 59, 60, 62 — 65]

Атомный номер	1
Атомная масса	$1,00797 \pm 0,00001$
Молекулярная масса	2,016
Объем моля, м ³	22,43
Число электронов в молекуле	2
Электронное строение	1S ¹
Основной терм. ² S _{1/2}
Атомный радиус, нм	0,046; 0,053
Ионный радиус для иона, нм:	
положительного	0,00
отрицательного	0,136; 0,202
Радиус межмолекулярного взаимодействия, нм	0,125 — 0,150
Диаметр молекулы, нм	0,250 — 0,277
Число изотопов	5
Массовые числа изотопов	1; 2; 3; 4; 5
Поляризуемость $\alpha \cdot 10^{24}$, см ³	0,79
Магнитная восприимчивость $\lambda \cdot 10^6$	— 3,99
Потенциал ионизации, эВ:	
атома	13,595
молекулы	15,427
Сродство атомов, эВ:	
к электрону	0,754
к протону	2,75
Сродство молекулы к протону, эВ	3,00
Энергия диссоциации, эВ:	
молекулы	4,48
молекулярных ионов:	
H ₂ ⁺	2,65
H ₂ ⁻	0,18
Температура при нормальных условиях, °С:	
кипения	— 252,8
плавления	— 259,2
Свойства в критической точке:	
температура, °С	— 239,9
давление, кПа	1296,96
плотность, г/см ³	0,031
объем, см ³ /моль	64,99

ПРИЛОЖЕНИЕ 14

Теплоемкость, энтальпия и энтропия водорода при $0,1 \cdot 10^6$ Па в зависимости от температуры [66]

$t, ^\circ\text{C}$	c_p	c_v	i	s
	кДж/кг · град		кДж/кг	кДж/кг · град
0	14,2057	10,0782	0	0
100	14,4592	10,3317	1436	4,391
200	14,5154	10,3878	2886	7,843
300	14,5443	10,4167	4336	10,630
400	14,5920	10,4645	5794	12,972
500	14,6733	10,5458	7261	14,996
600	14,7898	10,6618	8731	16,789
700	14,9415	10,8135	10219	18,402
800	15,1263	10,9987	11723	19,873
900	15,3236	11,1960	13244	22,226
1000	15,5293	11,4018	14786	22,491
1100	15,7476	11,6201	16349	23,669
1200	15,9618	11,8342	17993	24,783
1300	16,1780	12,0504	19546	25,843
1400	16,3816	12,2540	21272	26,845
1500	16,5768	12,4493	22818	27,800
1600	16,7600	12,6324	24486	28,718
1700	16,9347	12,8067	26170	29,593
1800	17,0985	12,9709	27871	30,431
1900	17,2565	13,1289	29580	31,240
2000	17,4023	13,2743	31320	32,019

ПРИЛОЖЕНИЕ 15

Удельный вес, теплопроводность, вязкость и число Прандтля водорода при $0,1 \cdot 10^{-6}$ Па в зависимости от температуры [67 — 70]

$t, ^\circ\text{C}$	$\gamma, \text{кг/м}^3$	$\lambda \cdot 10^3, \text{Вт/м} \cdot \text{град}$	$\nu \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	Pr
0	0,0899	172,1	93	0,688
100	0,0657	219,8	157	0,677
200	0,0519	264,0	233	0,666
300	0,0428	307,0	323	0,655
400	0,0364	347,7	423	0,644
500	0,0317	387,2	534	0,640
600	0,0281	426,8	656	0,635
700	0,0252	462,8	875	0,637
800	0,0288	500,0	924	0,638
900	0,0209	536,1	1070	0,640
1000	0,0192	571,0	1230	0,644

ПРИЛОЖЕНИЕ 16

Вязкость водорода $\mu \cdot 10^6$ (кг/м · с) в зависимости от температуры и давления [68, 71]

$t, ^\circ\text{C}$	$p \cdot 10^{-6}$ Па				
	0,1	10,1	40,4	60,6	80,8
15	866	885	975	1050	1120
100	1030	1050	1115	1165	1220
250	1295	1305	1340	1370	1400

ПРИЛОЖЕНИЕ 17

Теплопроводность водорода $\lambda \cdot 10^2$ (Вт/м · град) в зависимости от давления и температуры [59]

$t, ^\circ\text{C}$	$p \cdot 10^{-6}$ Па					
	0,1	10,1	20,2	30,3	40,4	50,5
15	17,53	18,03	18,68	19,08	19,22	19,30
100	21,14	21,40	21,83	22,05	22,20	22,29
200	25,22	25,38	25,71	25,87	26,00	26,03
300	29,30	29,42	29,70	29,86	29,91	29,95

**Виталий Владимирович Архипов
Александр Михайлович Сальников
Алексей Юрьевич Цыганов**

**ВОДОРОДНАЯ ПОЖАРОВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ
И ДИАГНОСТИКА ЯЭУ**

**Редактор *Е. Г. Станкевич*
Техн. редактор *Н. М. Воронцова*
Корректор *А. В. Козырев***

Тем. план 1990 г., поз. 38

**Л.-44180 Подписано в печать 11.4.90 Формат 60×84 1/16
Печ.л. 3,5 Уч.-изд.л. 4,0 Тираж 300 экз. Изд. № 003—1 Заказ 2987 Цена 20 коп.
Издание подготовлено на системе ДИАФОРМ—МИФИ**

**Московский инженерно-физический институт. Типография МИФИ.
115409, Москва, Каширское шоссе, 31**