

基于计算相图的熔融物热力学性质分析

宫厚军¹ 郭毅慧² 黎 阳¹ 曾元锋¹ 黄彦平¹ 刘兴军³

[1.中国核动力研究设计院中核集团核反应堆热工水力技术重点实验室; 2.厦门大学材料学院;
3.哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程学院]

摘 要 构建了熔融物 U-Zr-Fe-O 体系的热力学模型和相应的 Gibbs 自由能表达式,建立了熔融物热力学数据库。计算分析了百万千瓦级压水堆核电站熔融物热力学性质,并获得了计算相图、相分数和相成分等数据。结果表明,从 2 000 ℃ 升温,熔融物先后经过了固相-单液相共存、固相-两液相共存、两液相共存、气相-两液相共存和单气相等阶段。在 2 500~2 950 ℃ 区间为典型的液相分离区,液相 1 号主要富含 Fe、U、Zr,并含一定量的 UO₂;液相 2 号相主要富含 UO₂、ZrO₂、U、Zr,并含极少量的 Fe。

关键词 堆芯熔融物;热力学性质;计算相图;液相分离

中图分类号 TF01;TG115.22 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.06.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Thermodynamic Properties Analysis of Molten Corium Based on Calculated Phase Diagram

Gong Houjun¹, Guo Yihui², Li Yang¹, Zan Yuanfeng¹, Huang Yanping¹, Liu Xingjun³

[1.CNNC Key Laboratory on Nuclear Reactor Thermal Hydraulics Technology,

Nuclear Power Institute of China; 2.College of Materials, Xiamen University;

3.School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Shenzhen]

Abstract: The thermodynamic model and corresponding Gibbs free energy expression of molten core corium U-Zr-Fe-O system were built up, and thermodynamic data was also established. The thermodynamic properties of million kilowatt PWR core corium was calculated, and the calculated phase diagram, phase fraction and phase composition were presented. The results indicate that with heating up from 2000 ℃, the corium passes through solid-single liquid phases coexistence, solid-double liquid phases coexistence, double liquid phases coexistence, gas-double liquid phases coexistence, and single gas phases. In the range of 2 500~2 950 ℃, it was a typical liquid phase separation zone, and liquid phase 1# is mainly rich in Fe, U, and Zr containing a certain amount of UO₂. Liquid phase 2# is mainly rich in UO₂, ZrO₂, U and Zr containing a very small amount of Fe.

Key Words: Reactor Core Corium, Thermodynamic Properties, Calculated Phase Diagram, Liquid Separation

当反应堆堆芯裸露后,在淹没手段无效或无法提供足够的冷却时,堆芯温度会迅速升高,当超过 730 ℃ 时,堆内的金属材料会相继发生熔化,金属与金属、金属与蒸气之间会发生化学反应加速堆芯的升温过程,当温度达到 2 850 ℃ 时,UO₂ 芯块开始熔化。经过一系列复杂的熔融物堆内迁移过程,在事故发展后期,熔融物会在下封头聚集形成熔融池,其主要为 U-Zr-O-SS 的混合物。熔融物热力学性质决定了熔池内部的衰变热分布、自然对流以及施加于下封头的热负荷分布规律,因此成为反应堆严重事故缓解措施 IVR(堆内熔融物滞留)的

关键。

国际上针对熔融物热力学性质研究有两条技术路线,一是利用电磁感应技术熔化真实熔融物材料 UO₂、ZrO₂、Zr、SS 等,解剖分析铸锭,从而获得熔池的相态和元素分布^[1~4]。二是发展热力学计算模型,利用 CALPHAD(计算相图技术)获得多元系混合物计算相图和热力学性质^[5~7]。

本课题构建了 U-Zr-Fe-O 四元合金热力学数据库,利用 CALPHAD 计算了 U-Zr-Fe-O 四元合金高温相图,并分析了百万千瓦级压水堆核电站在发生严重事

收稿日期:2021-01-11;修改稿收到日期:2021-01-28

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFB1900104)

第一作者简介:宫厚军,男,1984 年出生,副研究员,成都(610213),E-mail: ghjtsing@126.com

通信作者:黄彦平,男,1968 年出生,研究员,成都(610213),E-mail: hyanping007@163.com

引用格式:宫厚军,郭毅慧,黎阳,等. 基于计算相图的熔融物热力学性质分析[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(6):676-679.

GONG H J, GUO Y H, LI Y, et al. Thermodynamic properties analysis of molten corium based on calculated phase diagram[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(6):676-679.

故时熔融物的热力学性质。

1 熔融物热力学数据库

在相图计算中通常会考虑温度、压力、磁性对某个相的吉布斯自由能的贡献,因此一般用下式来表示吉布斯自由能:

$$G^\varphi = G_T^\varphi + G_p^\varphi + G_m^\varphi \quad (1)$$

式中, G_T^φ 、 G_p^φ 、 G_m^φ 分别为温度、压力和磁性对吉布斯自由能的贡献。

1.1 纯组元

纯组元是其他相的热力学模型的基础,在相图计算中,通常把 25 °C 和一个标准大气压下纯固态元素的稳定态的摩尔焓定义为其稳定元素参考态 (SER; Stable Element Reference),以 H_i^{SER} (298.15 K) 表示,则元素 i 构成的 φ 相在温度 T 时的吉布斯自由能为:

$${}^0G_i^\varphi(T) = G_i^\varphi(T) - H_i^{\text{SER}} \quad (2)$$

在固定压力下吉布斯自由能的表达式为:

$$G = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad (3)$$

式中, a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 为模型参数。

但式(3)仅在一定的温度范围内适用,因此需划分温度区间,不同温度区间内的参数值不同。温度区间必须严格按照理论根据来划分,如相变点等。在温度间断处,吉布斯自由能的值都被规定为连续的。

1.2 液相

液相用缔合溶液模型来描述,以 Zr-O 二元系为例,其摩尔吉布斯自由能表达式如下:

$$G_m^L = {}^0G_{\text{Zr}}^L y_{\text{Zr}} + {}^0G_{\text{O}}^L y_{\text{O}} + {}^0G_{\text{ZrO}_2}^L y_{\text{ZrO}_2} + {}^E G_m^L + RT(y_{\text{Zr}} \ln y_{\text{Zr}} + y_{\text{O}} \ln y_{\text{O}} + y_{\text{ZrO}_2} \ln y_{\text{ZrO}_2}) \quad (4)$$

式中, y_{Zr} 、 y_{O} 和 y_{ZrO_2} 分别为液相中 Zr、O 和 ZrO_2 的点阵分数; ${}^0G_{\text{Zr}}^L$ 、 ${}^0G_{\text{O}}^L$ 和 ${}^0G_{\text{ZrO}_2}^L$ 分别为 Zr、O 和 ZrO_2 的液相摩尔吉布斯自由能; ${}^E G_m^L$ 为液相的摩尔过剩自由能。根据 Redlich-Kister 公式, ${}^E G_m^L$ 表述为:

$${}^E G_m^L = y_{\text{Zr}} y_{\text{O}} k_{\text{OZr}}^L + y_{\text{ZrO}_2} y_{\text{O}} k_{\text{OZrO}_2}^L + y_{\text{ZrO}_2} y_{\text{Zr}} k_{\text{ZrZrO}_2}^L \quad (5)$$

式中, k_{OZr}^L 是液相中 Zr、O 之间的相互作用参数。

如果扩展至三元系中,可用 Redlich-Kister-Muggianu 方程来对 ${}^E G_m^L$ 进行描述,此时要基于相关三元系的试验数据来对 ${}^E G_m^L$ 表达式中的三元相互作用参数进行优化。

1.3 端际固溶体相

端际固溶体相均采用亚正规溶体模型描述,其摩尔 Gibbs 自由能可表示为:

$$G_m^\varphi = \sum_i {}^0G_i^\varphi x_i + RT \sum_i x_i \ln x_i + {}^E G_m^\varphi + {}^{\text{mg}} G^\varphi \quad (6)$$

式中, x_i 为液相中组分 i 的摩尔分数; ${}^0G_i^\varphi$ 为纯组分 i 的液相摩尔 Gibbs 自由能; ${}^E G_m^\varphi$ 为液相的摩尔过剩自由能; ${}^{\text{mg}} G^\varphi$ 是磁性体自由能。

二元系的 ${}^E G_m^\varphi$ 用 Redlich-Kister 多项式描述:

$${}^E G_m^\varphi = x_i x_j [L_{ij}^0 + L_{ij}^1 (x_i - x_j) + L_{ij}^2 (x_i - x_j)^2 + \dots] \quad (7)$$

式中, ${}^{\text{mg}} G^\varphi$ 是磁性对自由能的贡献,可用如下多项式来表达:

$${}^{\text{mg}} G^\varphi = RT \ln(\beta^\varphi + 1) f(\tau^\varphi) \quad (8)$$

式中, β^φ 是与总磁熵有关的量,大多数情况下,其等于每摩尔原子的玻尔磁矩; τ^φ 定义为 T/T_c , T_c 为磁有序的临界温度,对于铁磁性的相,其临界温度为居里温度 T_c ,对于反铁磁性的相为奈尔温度 T_N 。

1.4 化学计量比化合物

化学计量比化合物采用亚点阵模型描述。以 A-B 二元系中化学计量比化合物 $AaBb$ 为例来阐述其热力学模型。在研究中将其划分为二个亚点阵, A 和 B 元素各占据其一。假设二个纯组元 A 和 B 分别以纯元素稳定相 A_{ref} 和 B_{ref} 为参考态,则 $AaBb$ 的摩尔生成 Gibbs 自由能可以表示为:

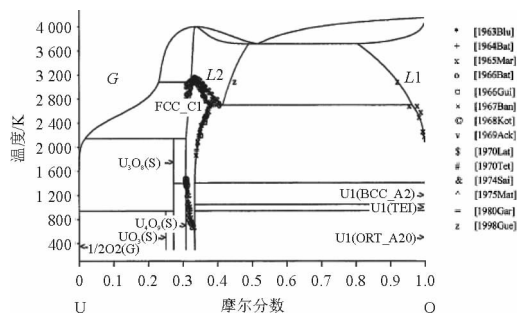
$$\Delta {}^0 G_f^{AaBb}(T) = a'' + b''T + c''T \ln T \quad (9)$$

式中, a'' 、 b'' 和 c'' 的值可通过试验数据优化得到。

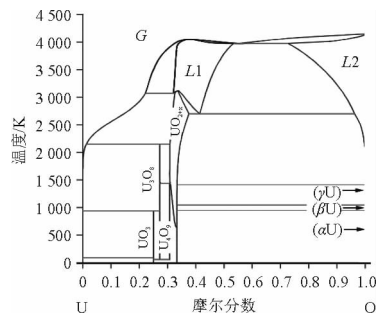
2 计算相图验证

在 U-Zr-Fe-O 各二元系的热力学性能和相平衡试验数据的基础上,根据严格的热力学关系,综合考虑不同数据类型和不同数据来源的试验和计算信息,力求全面反映体系特征的各个侧面,获得自洽性良好的优化参数,建立了 U-Zr-Fe-O 各二元系的热力学数据库。该数据库包含 6 个子二元系: U-Zr、U-Fe、U-O、Zr-Fe、Zr-O、Fe-O。图 1 为 U-O 二元系试验相图与计算相图,对比可发现计算相图与试验相图符合良好。

在 U-Zr-Fe-O 二元系热力学数据库的基础上,结合部分三元系的热力学信息和试验相图数据,建立了 U-Zr-Fe-O 系各三元系的热力学数据库,该数据库包含 4 个三元系: U-Zr-Fe、U-Zr-O、Zr-Fe-O、U-Fe-O。利用该热力学数据库可计算不同温度的等温截面相图、全成分的纵截面相图、相分数、平衡凝固曲线以及非平衡凝固曲线等。图 2 为 U-Zr-O 三元系在 2 500 °C 的试验相图与计算相图。对比可知,计算结果与试验数据符合较好。



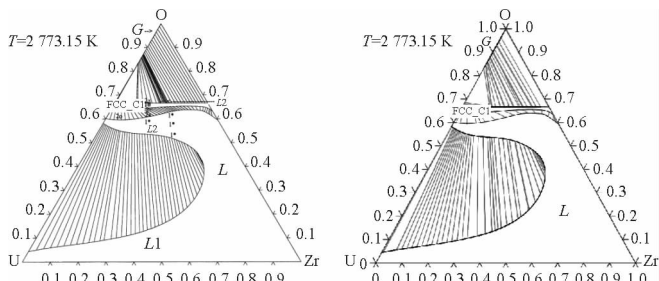
(a) 试验相图^[8]



(b) 计算相图

图 1 U-O 二元系相图

Fig.1 U-O binary system phase diagram

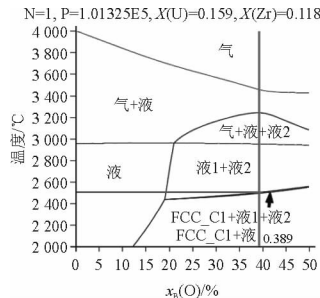


(a) 试验相图^[8]

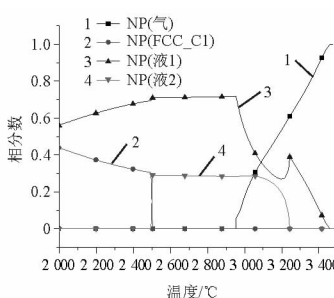
(b) 计算相图

图 2 U-Zr-O 三元系相图

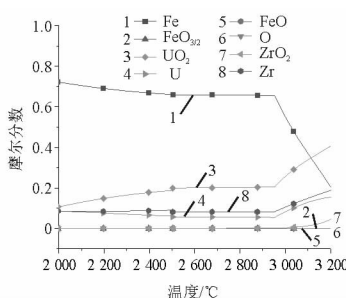
Fig.2 U-Zr-O ternary system phase diagram



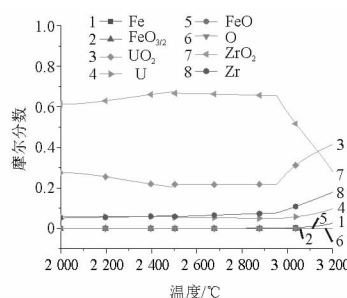
(a) 纵截面计算相图



(b) 相分数



(c) 液相 1 组元含量



(d) 液相 2 组元含量

图 3 U-Zr-Fe-O 热力学数据

Fig.3 U-Zr-Fe-O thermodynamic data

3 堆芯熔融物热力学性质分析

在综合考虑热力学模型统一性和热力学参数兼容性的基础上,建立了 U-Zr-Fe-O 多元系热力学数据库,并利用该数据库计算了熔池多元系的相图和热力学性质。以百万千瓦级压水堆核电站为例,在严重事故后期,92 000 kg UO_2 ,23 000 kg Zr 合金包壳和 40 000 kg 不锈钢(以 Fe 元素计算)混熔形成熔融物,假设 Zr 合金包壳的氧化比为 30%,以 U-Zr-Fe-O 四元热力学数据库计算获得的热力学数据见图 3。从图 3a 中可以看出,从 2 000 °C 开始,随着温度升高,熔融物先后经过了固相-单液相共存,固相-两液相共存,两液相共存,气相-两液相共存和单气相等阶段。在 2 500~2 950 °C 区间为典型的液相分离区,两种液相不能互溶,会由密度差原因产生分层现象。图 3b 为相分数曲线,表示每种相态的元素的摩尔分数,可确认液相 2 号大约在 2 500 °C 时产生,随着温度升高到 2 950 °C 左右体系挥发出气相。

图 3c 和图 3d 为液相的元素摩尔浓度。对于液相 1,其主要富含单质 Fe 元素,其次是 UO_2 ,含有少量的单质 U、Zr,当出现气相时,Fe 元素优先挥发,浓度快速降低。对于液相 2,其主要富含 UO_2 、 ZrO_2 ,其次是单质 U、Zr,Fe 含量非常低。在 2 500~2 950 °C 的液相分离区,液相分数和元素摩尔浓度变化非常小,通过热力学数据计算可得:液相 1 中,Fe 含量为 39 982.11 kg,U 含量为 76 026.70 kg,Zr 含量为 11 297.34 kg,O 含量为 6 958.68 kg;液相 2 中,Fe 含量为 17.89 kg,U 含量为 15 973.30 kg,Zr 含量为 117 026.66 kg,O 含量为 4 753.811 kg。

4 结 论

(1)基于计算相图方法(CALPHAD),依托 U-Zr-Fe-O 体系中各相的热力学性质、相平衡数据、试验相图数据、晶体结构等信息,建立描述体系中各相的热力学模型和相应的 Gibbs 自由能表达式。采用热力学分析

软件建立熔融物热力学数据库,计算相图与公开发表的试验相图取得了良好的一致性。

(2)利用热力学数据库对百万千瓦级压水堆核电站严重事故后期的熔融物热力学性质进行了计算分析,获得了计算相图、相分数和相成分等数据,从 2 000 °C 升温,熔融物先后经过了固相-单液相共存,固相-两液相共存,两液相共存,气相-两液相共存和单气相等阶段。

湿法工艺对二次铝灰无害化脱氮的影响

贺永东¹ 李颜凌¹ 马 斌² 孙小涵³ 何新光² 高 翔¹

(1.新疆大学物理科学与技术学院; 2.新疆众和股份有限公司; 3.武汉大学法学院)

摘 要 采用直接水解、Na₂CO₃ 和 NaOH 溶液水解法,探讨了时间、温度、浓度、液固比等因素对铝灰脱氮的影响。结果表明,在去离子水中,随温度升高、时间延长和液固比增大,水解脱氮率从 0.5% 升高到 36.9%。在 Na₂CO₃ 溶液中,铝灰渣水解脱氮率随温度升高、时间延长、浓度增加和液固比增大而增加,而 NaOH 对二次铝灰的水解过程有明显的促进作用,脱氮规律与碳酸钠溶液相同,但脱氮率明显高于 Na₂CO₃ 溶液。

关键词 铝灰;水解;溶剂;脱氮

中图分类号 TG146.21 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.06.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Wet Process on Harmless Nitrogen Removal from Secondary Al Ash

He Yongdong¹, Li Yanling¹, Ma Bin², Sun Xiaohan³, He Xinguang², Gao Xiang¹

(1.School of Physical Science and Technology, Xinjiang University;

2.Xinjiang Join World Co., Ltd.; 3.School of Law, Wuhan University)

Abstract: The effects of time, temperature, concentration and liquid-solid ratio on the removal of nitrogen from Al ash were investigated by direct hydrolysis, sodium carbonate hydrolysis and sodium hydroxide hydrolysis. The results indicate that with the increase of temperature, time and liquid-solid ratio, the rate of nitrogen removal by hydrolysis is increased from 0.5% to 36.9% in deionized water. In sodium carbonate solution, the rate of nitrogen removal by hydrolysis of Al ash is increased with the increase of temperature, time, concentration and liquid-solid ratio. Moreover, NaOH promote the hydrolysis process of secondary aluminum ash obviously. The denitrification rule is the same as that of sodium carbonate solution, while the denitrification rate is significantly higher.

Key Words: Aluminum Ash, Hydrolysis, Solvent, Denitrogenation

收稿日期:2020-11-09;**修改稿收到日期:**2021-01-18
基金项目:新疆维吾尔自治区科技厅重点研发计划资助项目(2020B02007);国家自然科学基金资助项目(51661031,51861033)
第一作者简介:贺永东,男,1965 年出生,教授,乌鲁木齐(830046),E-mail:hydongq@126.com
引用格式:贺永东,李颜凌,马斌,等. 湿法工艺对二次铝灰无害化脱氮的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(6):679-683.
HE Y D, LI Y L, MA B, et al. Effect of wet process onharmless nitrogen removal from secondary Al ash[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(6):679-683.

在 2 500~2 950 ℃ 区间为典型的液相分离区,液相 1 号主要富含单质 Fe 和一定量的 UO₂,少量的单质 U、Zr;液相 2 号主要富含 UO₂、ZrO₂ 和一定量的单质 U、Zr,极少量的单质 Fe。

参 考 文 献

[1] SANG M A, JIN H S, KIM J Y, et al. Experimental investigation on molten pool representing corium composition at Fukushima Daiichi nuclear power plant[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 478: 164-171.

[2] SONG J H, MIN B T, HONG S W, et al. An investigation on the physical and chemical behaviors of fuel debris during severe accident progression[J]. Progress in Nuclear Energy, 2018, 106: 345-356.

[3] KANG K H, PARK R J, HONG S W, et al. An experimental study on layer inversion in the corium pool during a severe accident [J].Nuclear Engineering and Design, 2014, 278: 163-170.

[4] BAKARDJIEVA S, BARRACHIN M, BECHTA S V, et al. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA[J]. Progress in Nuclear Energy, 2010, 52: 84-96.

[5] CARDON C, LE TELLIER R, PLAPP M. Modelling of liquid phase segregation in the Uranium-Oxygen binary system [J]. Calphad, 2016, 52: 47-56.

[6] MASANORI F A, SHIGEYUKI T, MITSUHIRO H. Development of thermodynamic database for U-Zr-Fe-O-B-C-FPs system [J]. Nuclear Science and Technology, 2005, 42(8): 706-716.

[7] FUKASAWA M, TAMURA S, HASEBE M. Development of thermodynamic database for U-Zr-Fe-O-B-C-FPs system[J]. Journal of Nuclear Science & Technology, 2005, 42(8): 706-716.

[8] CHEVALIER P Y, FISCHER E, CHEYNET B. Progress in the thermodynamic modelling of the O-U-Zr ternary system[J]. Calphad, 2004, 28(1): 15-40.

(编辑:张正贺)