

# 高温气冷堆用石墨材料的腐蚀实验与软件模拟

魏明辉, 孙喜明\*

(清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

**摘要:** 在高温气冷堆进水进空气事故下, 空气和水蒸气会与堆内的石墨材料发生化学腐蚀反应, 从而可能影响反应堆的安全。为研究高温气冷堆内石墨材料的氧化腐蚀特性, 本文利用气相色谱法实验测量了 IG-110 石墨在不同温度和不同气体组分分配比情况下的腐蚀速率及腐蚀产物, 并利用 THERMIX/REACT 软件对整个石墨腐蚀过程进行了模拟。研究表明: 反应温度对石墨腐蚀的影响最为显著, 腐蚀速率随着温度的升高而增大, 同时随着温度升高, CO 与 CO<sub>2</sub> 的含量比也逐渐增大。通过与实验结果对比分析, 验证了 THERMIX/REACT 软件用于高温气冷堆安全分析的可靠性。

**关键词:** 高温气冷堆; 石墨腐蚀; THERMIX/REACT

**中图分类号:** TL342

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-6931(2013)09-1620-04

**doi:** 10.7538/yzk.2013.47.09.1620

## Experiment and Simulation of Graphite Oxidation for HTR

WEI Ming-hui, SUN Xi-ming\*

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** In air or water ingress accident of the high temperature gas-cooled reactor (HTR), the corrosion of graphite components is inevitable result from oxygen and water steam ingress, that may affect the reactor safety. Oxidation progress and the gas products of IG-110 nuclear graphite were studied using gas chromatograph. The numerical simulations were carried out by THERMIX/REACT software. The results show that temperature has a marked impact on IG-110 graphite oxidation. As well as the content proportion of CO to CO<sub>2</sub>, oxidation amount increases with temperature. The application of THERMIX/REACT for HTR safety analysis is validated by comparisons of the results of experimental and numerical simulation.

**Key words:** high temperature gas-cooled reactor; graphite oxidation; THERMIX/REACT

高温气冷堆使用石墨作为慢化剂、反射层的结构材料, 在发生进水事故和进空气事故工况下, 水和氧气会与石墨发生氧化腐蚀反应, 可能影响反应堆安全<sup>[1]</sup>。因此很有必要针对高温

气冷堆专用的石墨材料进行氧化腐蚀实验研究和计算分析。

本文针对高温气冷堆采用的型号为 IG-110 的石墨进行氧化腐蚀实验, 实验温度、压力和气

收稿日期: 2012-04-09; 修回日期: 2012-05-21

基金项目: 高温气冷堆重大专项资助项目(zx06901)

作者简介: 魏明辉(1988—), 男, 辽宁葫芦岛人, 硕士研究生, 核科学与工程专业

\* 通信作者: 孙喜明, E-mail: xmsun@tsinghua.edu.cn

氛等参数与高温气冷堆进空气事故相近。利用 THERMIX/REACT 软件进行数值模拟,并与实验结果进行对比,从而验证 THERMIX/REACT 软件应用于高温气冷堆的可靠性。

1 实验方案

1.1 实验样品

本实验样品采用东洋碳素公司生产的 IG-110 型石墨,石墨球样品的直径为 6 mm,石墨球的性质列于表 1<sup>[2]</sup>。

表 1 IG-110 型石墨性质  
Table 1 Property of IG-110 graphite

| 密度/<br>(g·cm <sup>-3</sup> ) | 抗压强度/<br>MPa | 导热率/<br>(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) | 孔隙率/<br>% | 杂质<br>质量分数            |
|------------------------------|--------------|-----------------------------------------------|-----------|-----------------------|
| 1.75                         | 70.5         | 116                                           | 21.6      | <2.0×10 <sup>-5</sup> |

1.2 实验方法

利用石英管式高温反应炉进行腐蚀反应,并利用气相色谱进行石墨腐蚀的测量。实验流程如图 1 所示。其中,为保证入口气体的充分预热,石英反应管采用 3 段加热方法进行加热。用氮气、氧气质量流量计(七星华创公司 D07-19B 型,精度 1%)控制入口气体的浓度和流量,用气相色谱仪(北京普析公司 GC-1100 型)的 TCD 热导池检测器检测出口气体浓度,检测灵敏度大于 6 000 mV·mL/mg。

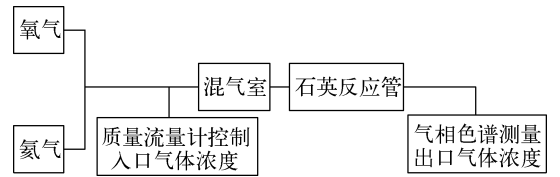


图 1 石墨腐蚀实验方案示意图  
Fig. 1 Scheme of graphite corrosion measuring devices

实验温度为 400~1 100 ℃,气体流量为 125~500 mL/min,O<sub>2</sub> 分压为 20.2 kPa,总压力为 101 kPa。石墨球随机堆叠于石英反应管中,用于模拟球床堆芯。每次实验均在氮气保护下加热至实验温度,待温度稳定后通入高纯氮、氧混合气体,进行氧化腐蚀反应。每次实验持续 8 h。

2 实验结果与讨论

2.1 腐蚀时间的影响

石墨与氧气的氧化反应如下:  
 $C + O_2 = CO_2 \quad \Delta H = -393.5 \text{ kJ/mol} \quad (1)$   
 $C + CO_2 = 2CO \quad \Delta H = 171.5 \text{ kJ/mol} \quad (2)$   
 $C + 1/2O_2 = CO \quad \Delta H = -110.55 \text{ kJ/mol} \quad (3)$   
随着腐蚀时间的延长,氧化反应不断在石墨球外表面与内部孔道中进行,石墨的氧化燃烧不断增加,改变了石墨球外部形貌及内部孔径大小,进而对石墨球的氧化速率造成影响。由于氧化初期孔隙率会随着反应的进行而不断增加,利于反应气体在石墨内的扩散,因此氧化速率增大。当腐蚀作用持续至某一阶段后,孔隙相互交织连通形成大孔道,使比表面积开始减小,导致氧化速率减小;当上述两过程的作用暂时达到平衡时,比表面积保持不变,出现短暂平稳的区间<sup>[3]</sup>。

以流量 200 mL/min、O<sub>2</sub> 分压 20.2 kPa 为例,图 2 示出在 10~120 min 测量时间段内,反应装置出口处的剩余 O<sub>2</sub> 浓度的变化。结果证明,在低温区域 400~550 ℃,反应中 O<sub>2</sub> 始终处于过量的状态,即可保证在该温度区间内的氧化速率快慢取决于化学反应速率本身,不受 O<sub>2</sub> 浓度的控制。另外,在实验中所涉及的温度区间内,出口处气体的浓度基本上都能在 60 min 内达到稳定,而在 60 min 后出口处 O<sub>2</sub> 浓度虽也较为平稳,但各温度下均出现浓度上升趋势,说明反应后期石墨球的形貌已发生改变,不适合进行数据的测量。综合考虑,本实验中所涉及到的气体浓度均为反应 60 min 时的测量数据。

2.2 温度对石墨腐蚀的影响

通过实验测得 IG-110 石墨球腐蚀产物与

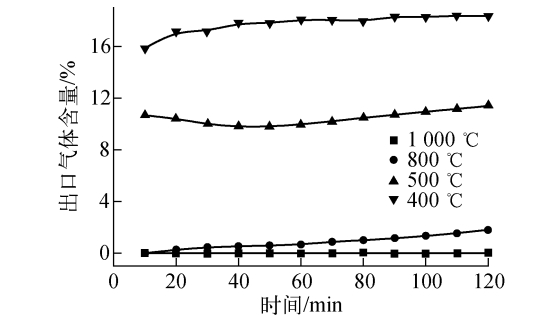


图 2 O<sub>2</sub> 剩余浓度随时间的变化  
Fig. 2 O<sub>2</sub> residual concentration changing with time

反应时间的关系。以流量 200 mL/min、O<sub>2</sub> 分压 20.2 kPa 为例,在高纯氮气保护下升温至指定温度,然后开始连续通入含 20% O<sub>2</sub> 的氦气流,稳定后测量出口处的气体成分,结果如图 3 所示。

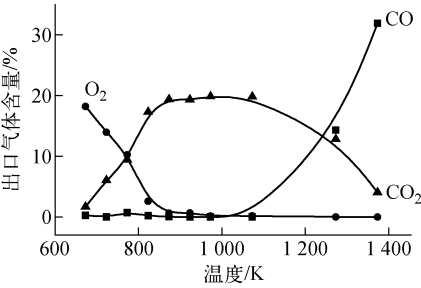


图 3 不同温度下生成气体的组分  
Fig. 3 Gas composition under different temperatures

从图 3 可发现,在 400~550 ℃内,反应中 O<sub>2</sub> 大幅过量,主要发生反应(1),气体产物以 CO<sub>2</sub> 为主,CO 微量可忽略。在 600~900 ℃温

度区间内,入口 O<sub>2</sub> 基本完全消耗,全部转化为 CO<sub>2</sub>,说明该阶段石墨的氧化反应不仅受到温度的影响,还受入口气体中 O<sub>2</sub> 含量的限制。当温度为 1 000~1 100 ℃时,由于在高温下化学反应速率加快,装置内的 O<sub>2</sub> 迅速耗尽,造成了中间产物 CO<sub>2</sub> 和石墨 C 远远过量,使反应朝有利于生成 CO 的方向进行,最终气体产物以 CO 为主<sup>[4-5]</sup>。

2.3 氧气含量的影响

气体流量对石墨腐蚀主要有两方面的影响。1) 大气体流量能够减小气固接触面上的浓度边界层厚度,有利于反应气体向石墨体内部扩散,即推迟了反应进入扩散传递的温度起始点,如图 4 所示。随着流量由 125、250 mL/min 增至 500 mL/min,生成产物 CO、CO<sub>2</sub> 浓度相同时的温度由 986、1 027.52 ℃提高到 1 064.61 ℃。2) 加大流量相当于减少了单位气体反应中石墨的质量,所以在一定时间内,同等质量石墨球在大流量下反应稳定区间更短,反应速率的变化更快<sup>[6]</sup>,如图 5 所示。

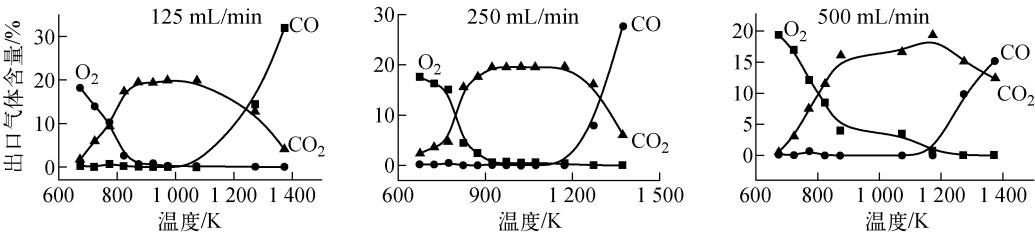


图 4 不同流量对 IG-110 腐蚀出口处气体组成的影响  
Fig. 4 Effect of different inflow rates on outlet gas composition

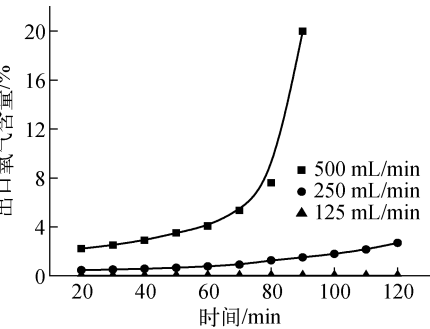


图 5 流量对 IG-110 腐蚀出口 O<sub>2</sub> 剩余浓度的影响  
Fig. 5 Effect of different inflow rates on outlet oxygen concentration

3 软件模拟结果与讨论

THERMIX/REACT 程序是联邦德国

Jülich 核研究中心开发的,专门用于高温气冷堆热工水力分析的二维瞬态分析程序,其中 THERMIX 用于反应堆温度场计算,REACT 用于流道内的气体流动和化学反应的计算,两程序耦合起来可计算高温气冷堆在进水进气事故下的石墨腐蚀情况。

THERMIX/REACT 程序中关于石墨与氧气在 IPDR 反应区发生化学反应的腐蚀速率公式<sup>[7]</sup>为:

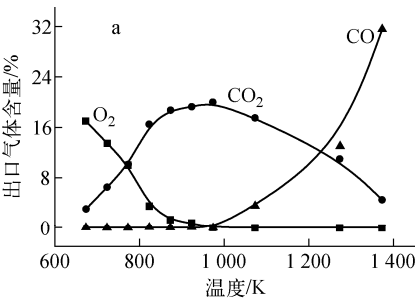
$$r = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)^s p_{ED} f_1(B) f_2(p_{GES}) / \left(1 + k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)^s p_{ED}^{0.5} + k_{03} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)^s p_{Prod}^{0.5}\right)$$

式中: $k$  为反应速率常数; $E$  为活化能, J/mol; $^S p_{ED}$ 、 $^S p_{Prod}$  为石墨表面反应气体和生成物的分压; $f_1$ 、 $f_2$  为描述与压力和腐蚀程度相关的反应速率函数。

在本实验工况下, THERMIX/REACT 程序中的 C 与 O<sub>2</sub> 的反应参数列于表 2。

表 2 THERMIX/REACT 程序中 C 与 O<sub>2</sub> 的反应参数  
Table 2 Reaction factors of carbon and oxygen in THERMIX/REACT

| $k_{01}$ | $k_{02}$            | $k_{03}$ | $E_1/R/\%$ | $E_2/R/\%$ | $E_3/R/\%$ |
|----------|---------------------|----------|------------|------------|------------|
| 0.121    | $1.43\times10^{-2}$ | 0        | 9 768      | -141       | 0          |



对于流量 200 mL/min、O<sub>2</sub> 分压 20.2 kPa 工况,用 THERMIX/REACT 模拟得到温度对石墨腐蚀的影响与实验结果对比,如图 6 所示。

对于模拟结果与实验结果的差异,可能的原因如下:1) 实验时虽采用三段式恒温加热炉,但试验段内部温度还是有差异,在模拟计算时选用全场恒温条件,与真实实验环境略有出入;2) 实验装置中石英管水平放置,石墨球堆叠在石英管中央,实验时虽尽量保证其整齐放置,但难免滑落,导致中央的石墨区成非完整、紧致堆叠的圆柱,从而产生误差。

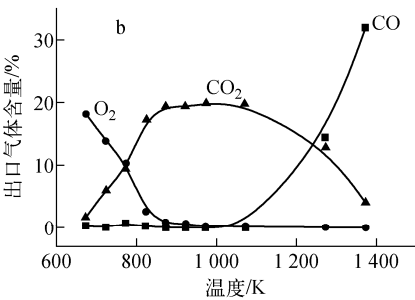


图 6 模拟结果(a)与实验结果(b)对比  
Fig. 6 Comparison between simulation (a) and experiment (b) results

4 结论

针对高温气冷堆内石墨在进水和进空气事故工况下的氧化腐蚀进行了实验测量和数值模拟。研究表明,在误差允许的范围内,实验结果与软件模拟结果一致,从而验证了 THERMIX/REACT 程序作为高温气冷堆系统分析软件的可靠性。

参考文献:

[1] BLANCHARD A. Irradiation damage in graphite due to fast neutrons in fission and fusion systems, IAEA-T ECDOC-1154[R]. Vienna: IAEA, 2000.

[2] LUO X W, ROBIN J C, YU S Y. Effect of temperature on graphite oxidation behavior[J]. Nuclear Engineering and Design, 2004, 227(3): 273-280.

[3] 雒晓卫,喻新利,于溯源. 高温气冷堆用石墨材料的氧化性能研究[J]. 核动力工程, 2007, 28(5):51-52.

LUO Xiaowei, YU Xinli, YU Suyuan. Research of graphite oxidation behavior in HTR[J]. Nu-

clear Power Engineering, 2007, 28(5): 51-52(in Chinese).

[4] 张世超,邱学良,马昌文. 天然石墨的氧化研究[J]. 材料工程,1997(8):31-32.

ZHANG Shichao, QIU Xueliang, MA Changwen. The oxidation behavior of the nature graphite[J]. Journal of Materials Engineering, 1997(8): 31-32(in Chinese).

[5] 雒晓卫,于溯源. HTR-10 中石墨材料氧化的估算[J]. 核动力工程,2007,28(6):67-70.

LUO Xiaowei, YU Suyuan. Assessment of graphite oxidation in HTR-10[J]. Nuclear Power Engineering, 2007, 28(6): 67-70(in Chinese).

[6] CHI S H, KIM G C. Comparison of the oxidation rate and degree of graphitization of selected IG and NBG nuclear graphite grades[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 381(1-2): 9-14.

[7] ZHENG Y H, STEMPNIEWICZ M M. Investigation of NACOK air ingress experiment using different system analysis codes[J]. Nuclear Engineering and Design, 2012, 251: 423-432.