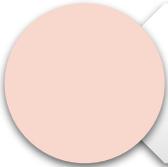


HTR-PM正常工况一回路典型 核素化学形态和化学反应研究

汇报人：郭静霓

导师：谢 锋 副教授

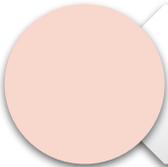
2025年5月18日



1. 研究背景



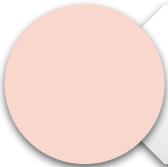
2. 计算方法



3. 研究成果

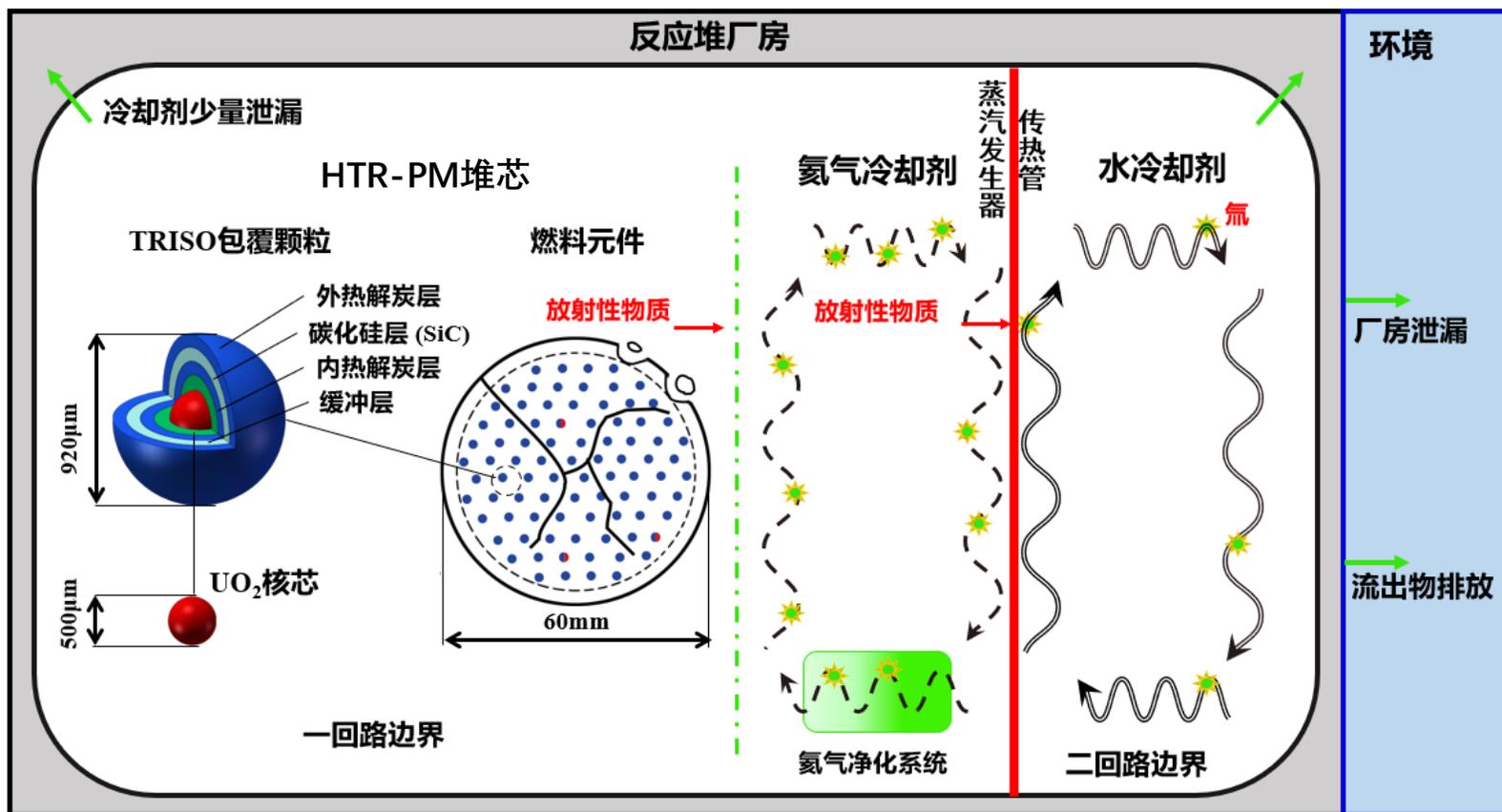


4. 讨论



5. 总结

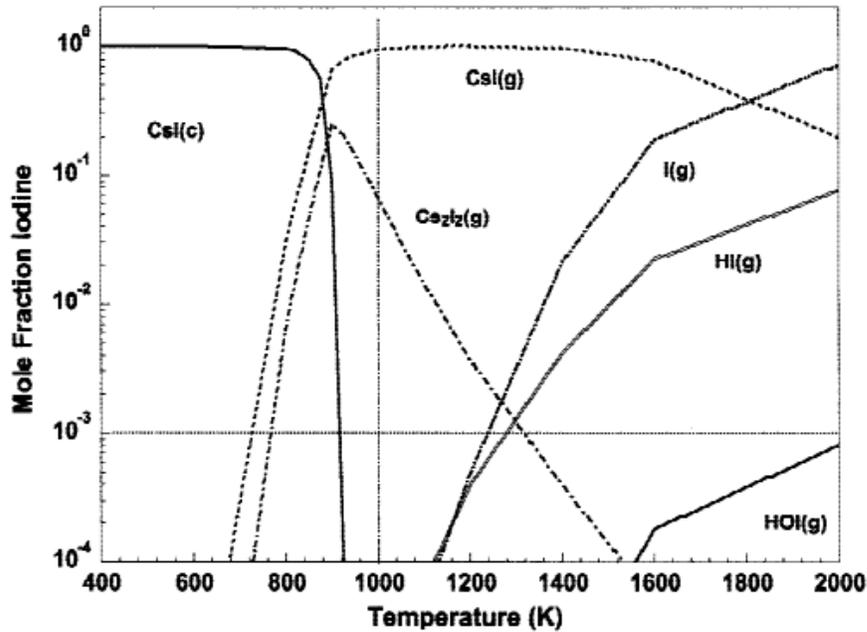
1. 研究背景



- 化学形态的研究：
- 理解反应堆严重事故的进程并控制其后果，充分掌握放射性物质的迁移行为。
 - 研究其在一回路向二回路的释放、在环境中的大气扩散、土壤迁移、食物链转移，进而实施有效的辐射监测和科学的剂量评估。

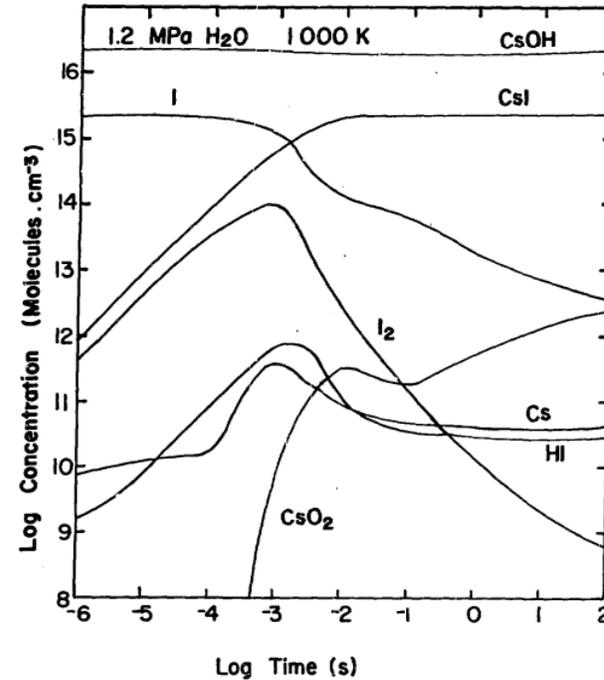
高温气冷堆放射性物质产生及迁移过程

1. 研究背景



碘的摩尔分数与温度的函数，
Cs:I=10, I:H₂O=2.5×10⁻⁵, P=1.2MPa, T=1000K,
直线代表安全分析的参考条件 (0.1%)

计算了CANDU中在LOCA事故后释放出的碘化合物种类和数量，测试了多种因素如碘浓度、氧分压和其他元素对碘化合物的影响。



将 $2.2 \times 10^{15} \text{atom} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的I释放到含有 $2.0 \times 10^{16} \text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的CsOH蒸汽中发生的化学变化

CANDU堆计算结果表明，CsI和CsOH (<10秒)是系统中最重要物质，只有在Cs:I比值小于1的情况下，原子I才占据重要地位。

1. 研究背景与现状分析

Element	Relative mass (kg)	Possible chemical form
Xe	37.0	Xe
Kr	1.9	Kr
Cs	18.7	Cs(g) CsI Cs ₂ Ie Cs ₂ ZrO ₃ Cs ₂ UO ₄ /Cs ₂ UO _{3.5} Cs ₂ MoO ₄
I	1.8	CsI I I ₂
Te	3.6	Te ₂ (g) Cs ₂ Te Te Cs ₂ TeO ₃
Mo	22.1	[Mo] _{ss} Cs ₂ MoO ₄ MoO ₂
Ru	14.8	[Ru] _{ss} RuO ₃ (g)
Zr	25.5	ZrO ₂ Cs ₂ ZrO ₃ BaZrO ₃
Ba	8.7	BaO BaUO ₃ BaZrO ₃
Rare earths	64.0	Oxides

计算了水冷堆中包括I, Cs, Te, Ba, Sr, Mo, Ru, Zr及稀有金属的化学形态，基于氧势与温度的关系分析了核素体系的热力学性质。

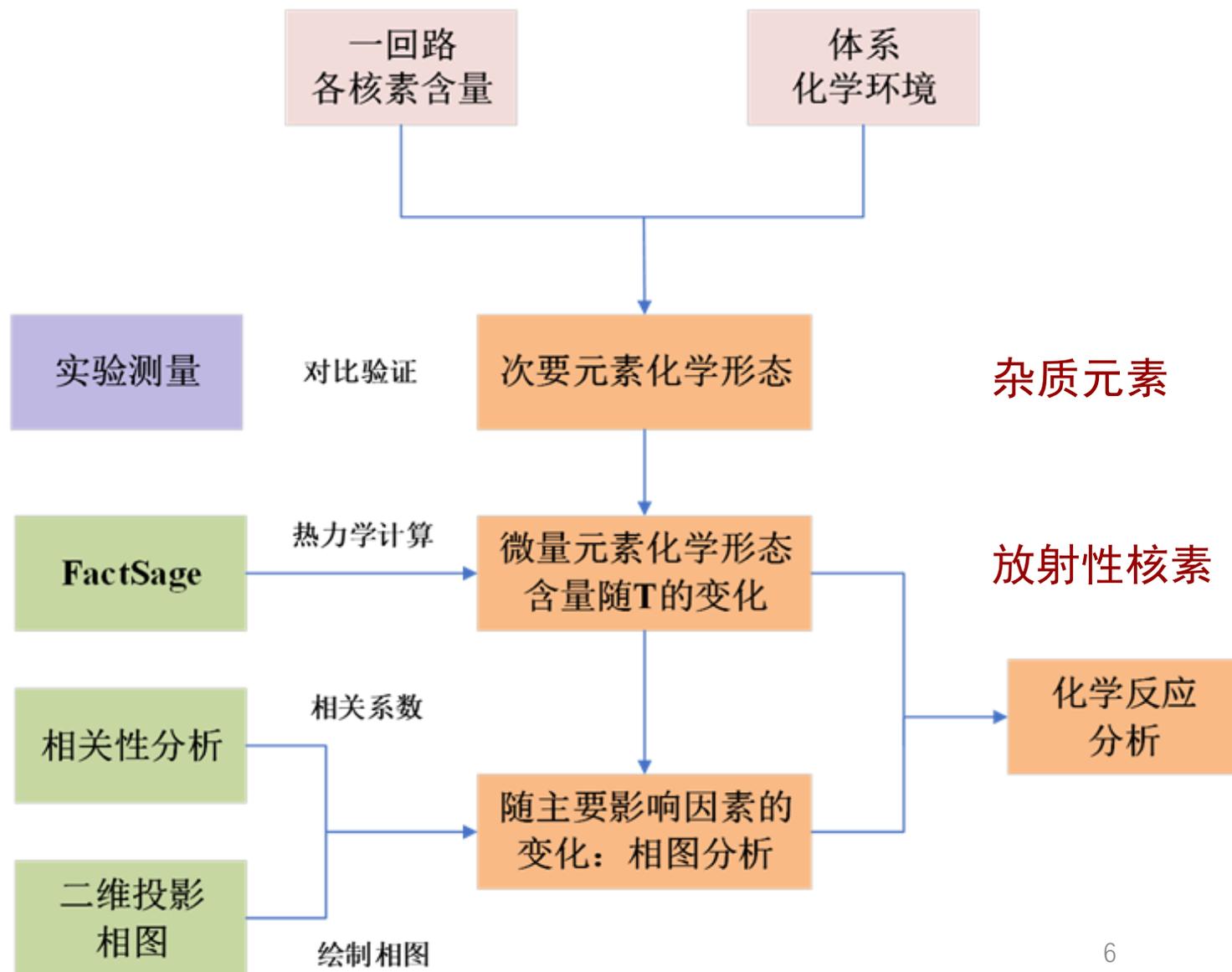
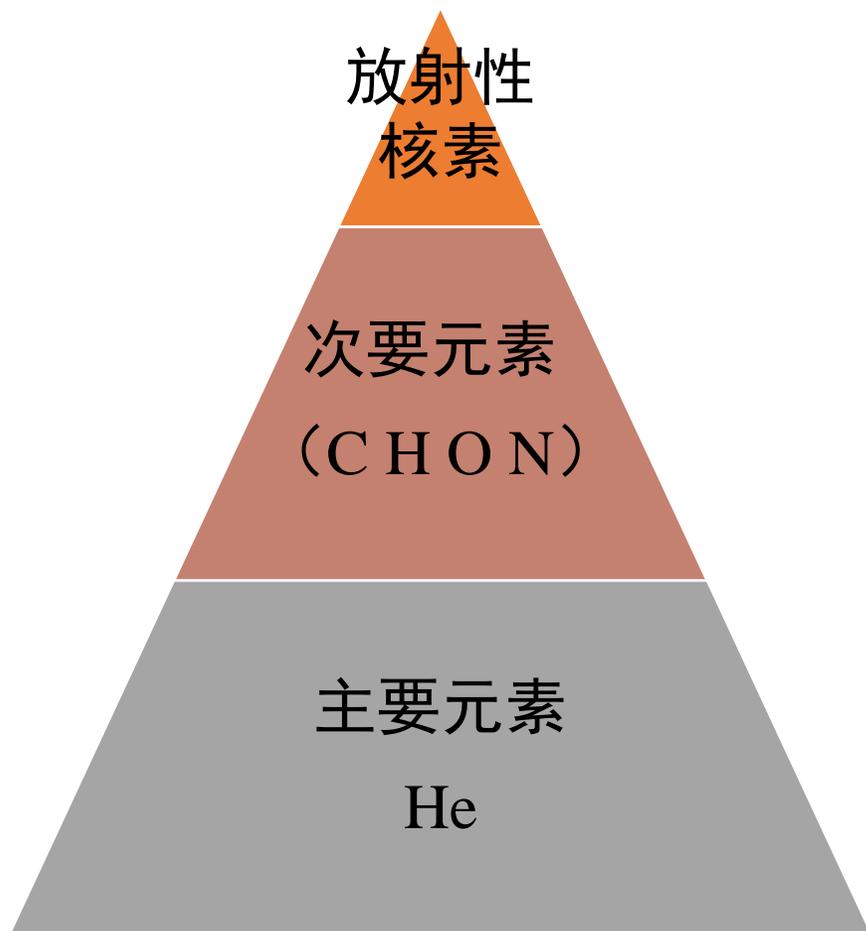
Chemical Forms in the Cs-Sr-Ag-I-O Five-Component System in the Condition of 750°C

Phase	Products
Gaseous	AgO, Cs, CsI, Cs ₂ I ₂ , CsO, Cs ₂ O, Cs ₂ O ₂ , I, O ₂
Nongaseous	CsO ₂ , Cs ₂ O, Cs ₂ O ₂ , Cs ₂ O ₃ , SrO, SrO ₂

Products	Amount (mol)
Cs ₂ O ₂	6.7×10^{-9}
Cs ₂ O	7.0×10^{-10}
CsO	2.0×10^{-10}
CsO ₂	2.1×10^{-5}
Cs ₂ O ₃	3.5×10^{-6}
Cs ₂ O ₂	9.0×10^{-8}
Cs ₂ O	6.5×10^{-9}
CsI	8.7×10^{-9}
Cs	3.7×10^{-11}

计算了HTR-PM中包括Cs-Sr-Ag-I-O五组分体系的热力学平衡结果，后续进行了进水和超压事故情形下体系化学形态的变化分析。

2. 计算方法



2. 计算方法

主要计算参数:

HTR-PM一回路氦气中元素含量

元素	含量 (mol)	元素	含量 (mol)
Kr	6.18E-08	Fe	3.88E-13
Xe	3.82E-07	Cr	3.73E-15
I	2.58E-10	Mn	1.81E-15
Sr	6.40E-13	Ni	3.33E-13
Cs	5.96E-10	Rb	7.93E-12
Ag	6.73E-12	C	9.09E-05
Co	1.75E-11	H	7.89E-05

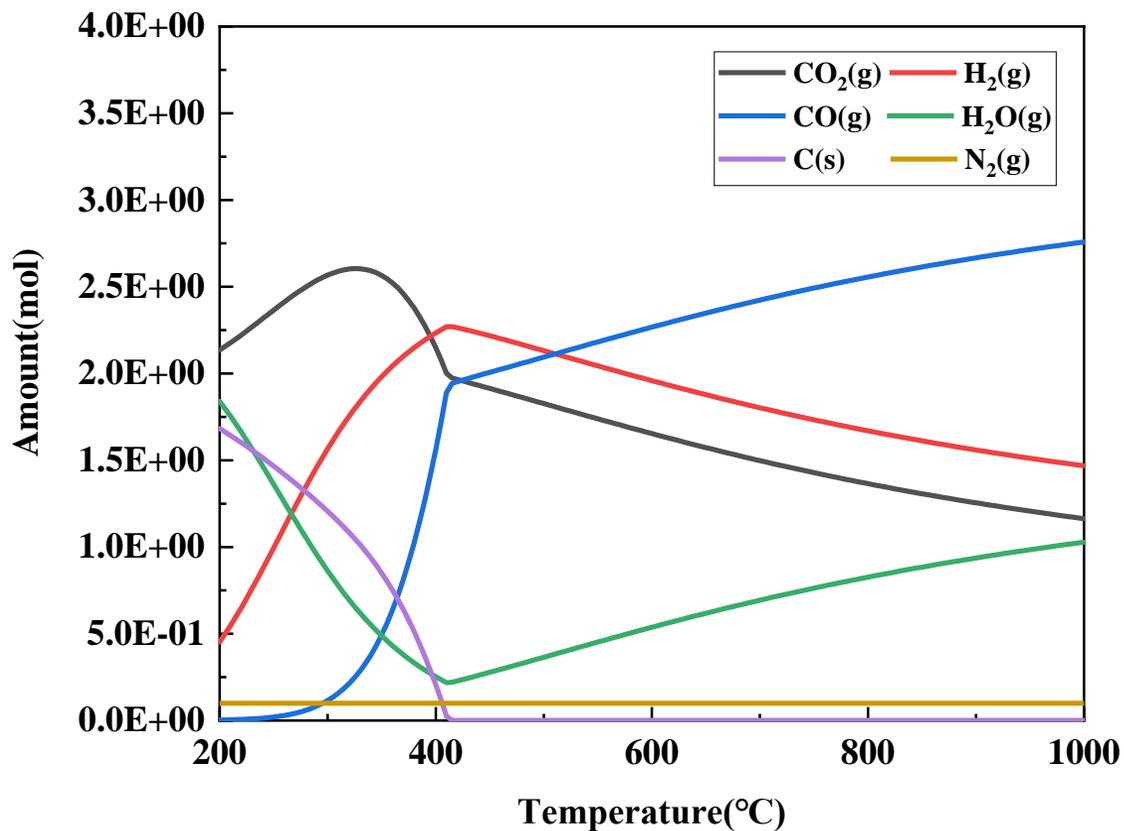
一回路中变量的参考工况和变化范围

变量	参考工况	变化范围
T (°C)	250 or 750	200-1000
P (MPa)	5	2-8
n(C) (mol)	3.92	0-30.75
n(H) (mol)	4.99	0-60
n(O) (mol)	6.11	0-34.5
n(N) (mol)	0.2	0-3

3. 研究结果



次要元素计算结果和实验结果的比较



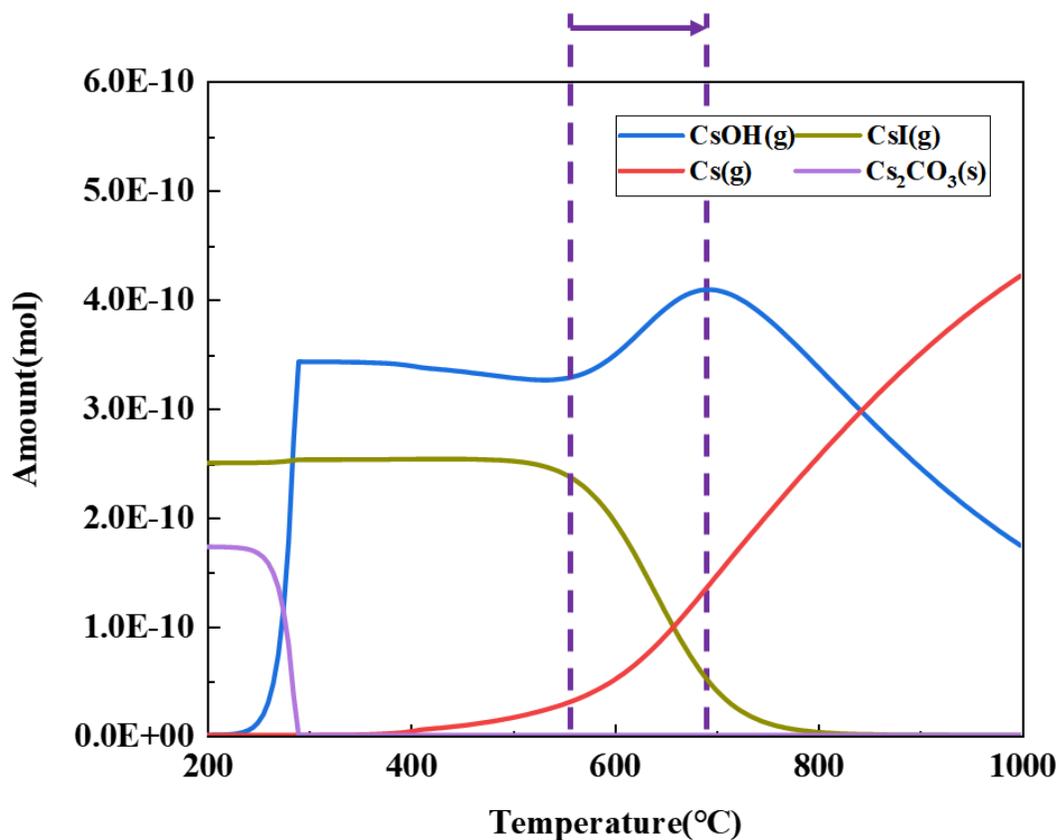
FactSage理论计算杂质相对含量和实验结果的对比
(括号中为实验测量结果)

	C	H	O	N
H ₂		90% (66%)		
O ₂			0% (0%)	
N ₂				100% (100%)
CH ₄	0% (5%)	0% (24%)		
CO	42% (42%)		26% (28%)	
CO ₂	58% (53%)		70% (69%)	
H ₂ O		10% (10%)	4% (2%)	

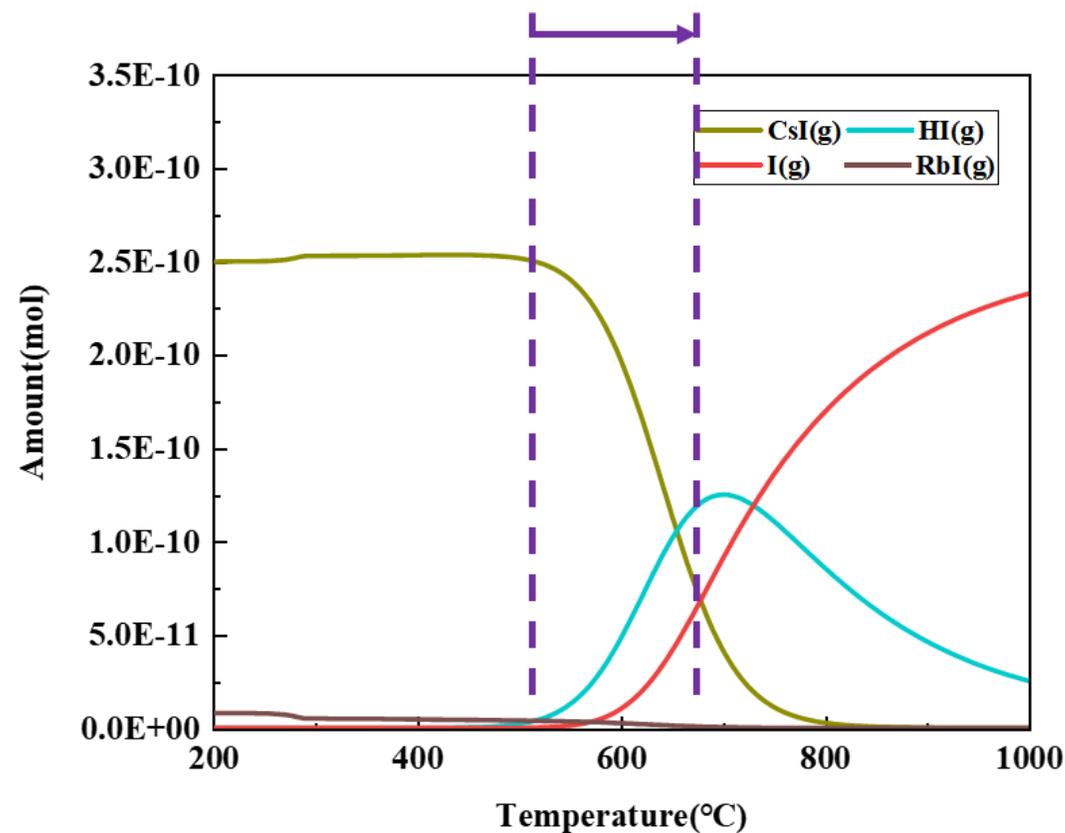
HTR-PM一回路中C, H, O, N元素的主要化学形态随温度的变化

3. 研究结果

➤ 在温度超过550°C时，发生了CsI(g)的大量减少和Cs(g)的快速产生，在这一阶段发生了CsI(g)的分解反应，I元素形态变化图也证实了这一结论。

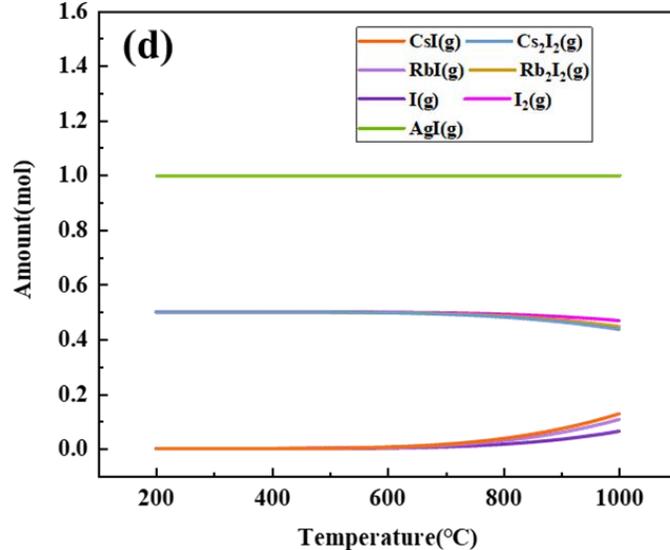
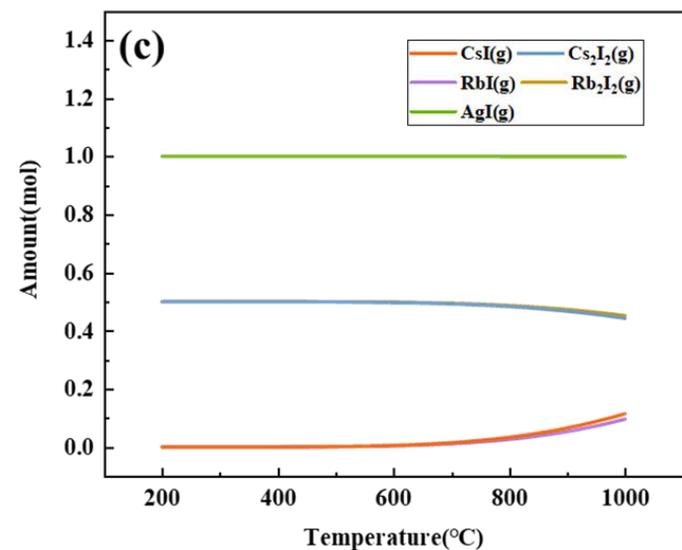
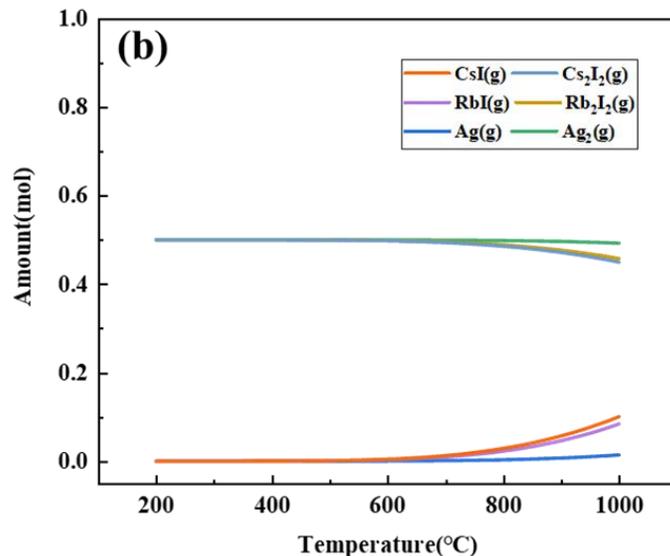
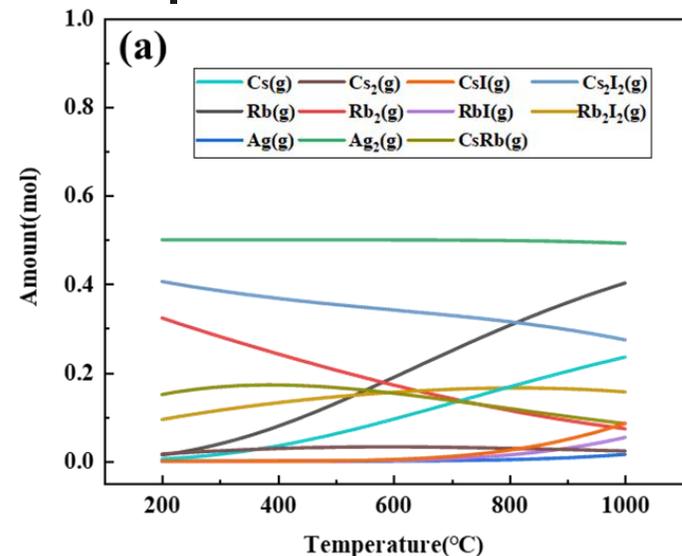


Cs元素各化学形态含量随温度的变化情况



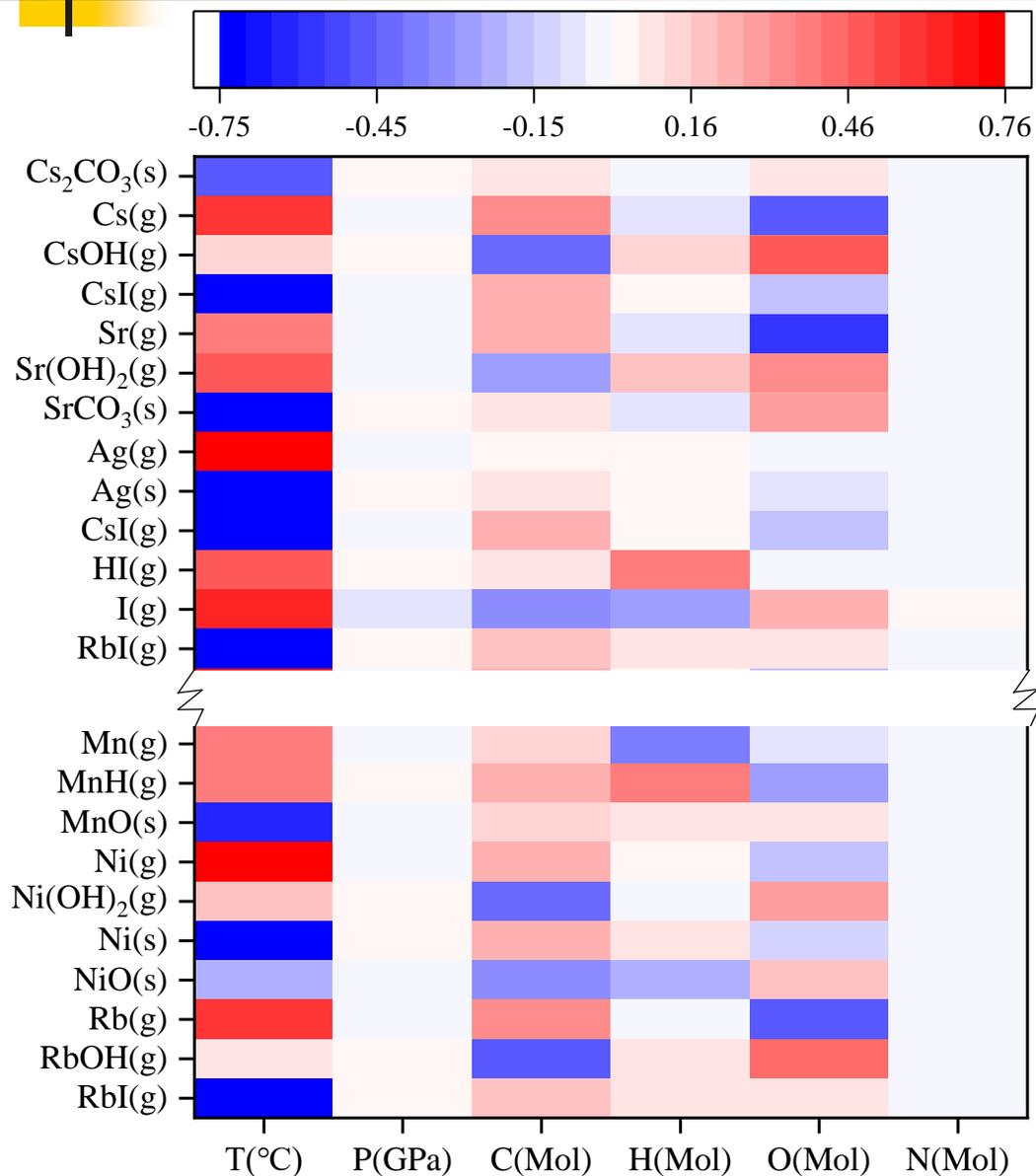
I元素各化学形态含量随温度的变化情况 9

3. 研究结果

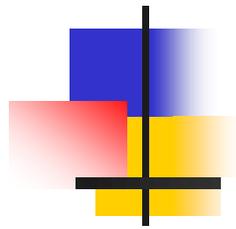


- 实际上，对于元素 I，它可以分别与 Cs、Rb 和 Ag 形成碘化物。
- 当Cs:I:Ag:Rb比值为 1:1:1:1 时，Cs和Rb主要以单质、碘化物和二聚体的形式存在。
- 然而，在 1:2:1:1 的比率下，仅有Cs和Rb形成碘化物，表明 AgI(g) 的生成是不利的。
- AgI(g) 仅在 Cs:I:Ag:Rb 比率为 1:3:1:1 和 1:4:1:1 的情况下形成，进一步证实了 Cs 和 Rb 比 Ag 更容易与 I 反应。
- 形成碘化物的顺序： $CsI(g) > RbI(g) > AgI(g)$ 。

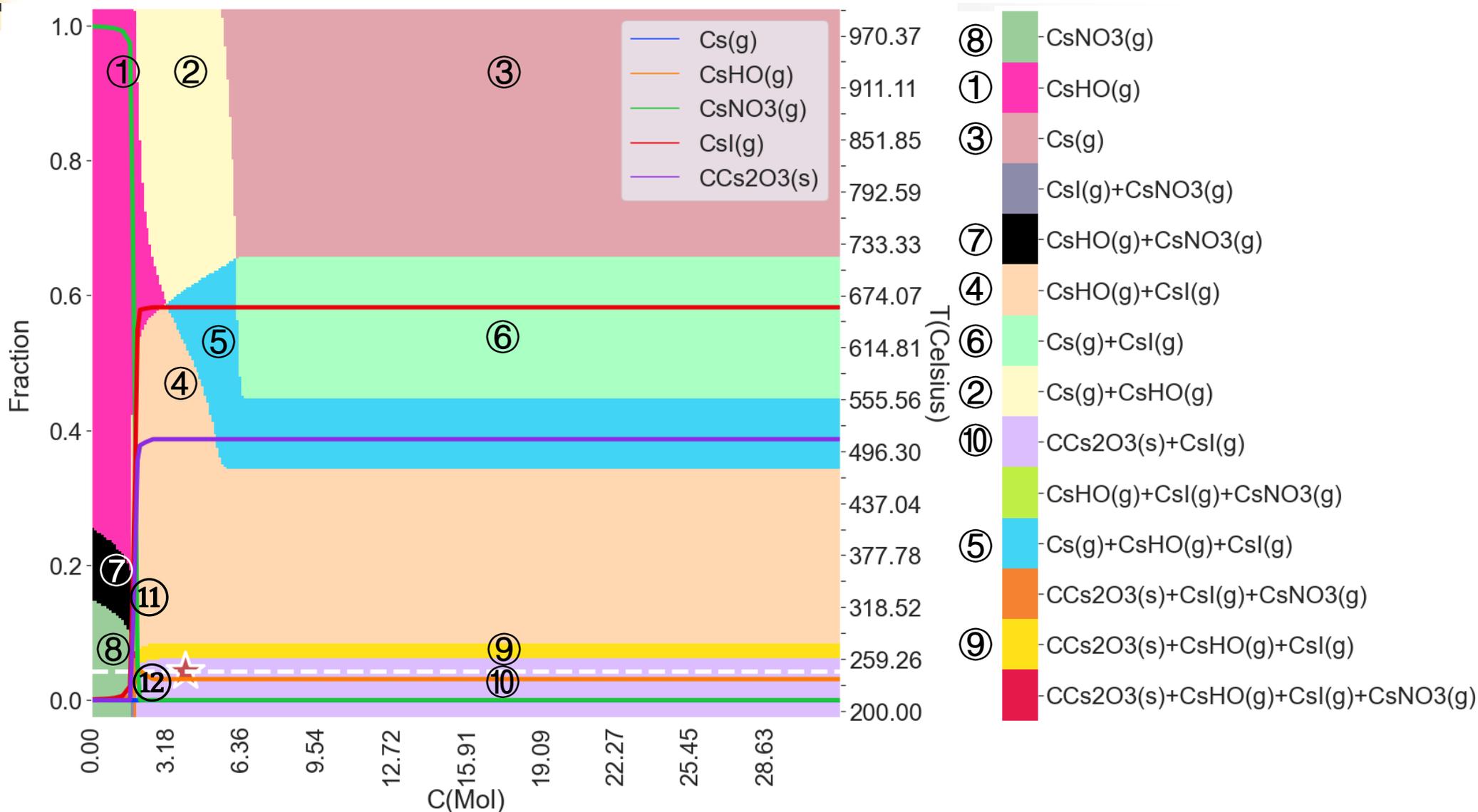
4. 讨论



- 温度对核素化学形态的影响最大，而压力和 N 含量的影响可以忽略不计。
- 相关性分析表明，不同的 C 含量主要影响 Cs、Co、Fe、Cr、Ni 和 Rb 的化学形态；
- H 含量主要影响 I、Mn 和 Cr 的化学形态；
- O 含量主要影响 Cs、Sr、Co、Fe、Cr 和 Rb 的化学形态。



4. 讨论-4.1 T-C含量的影响



Cs元素化学形态随温度和C含量变化情况

4. 讨论-4.1 T-C含量的影响

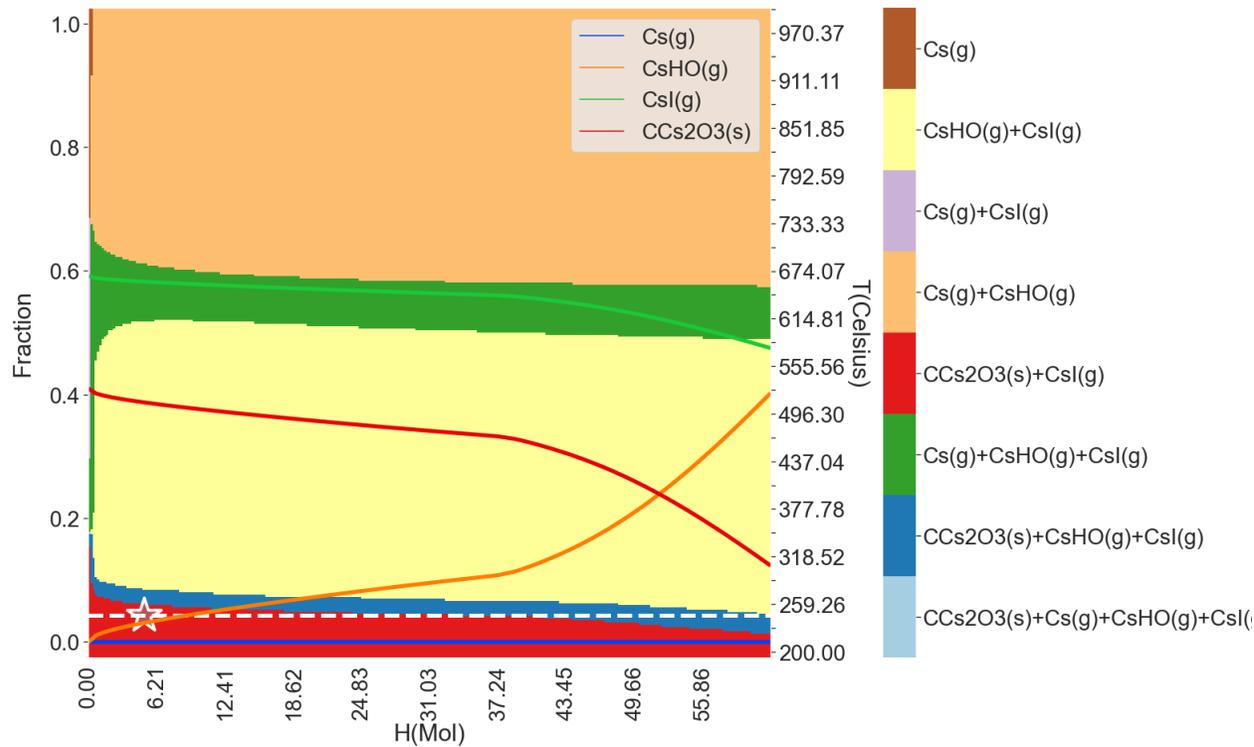
Cs元素化学形态随温度和C含量变化情况

	相组成变化区域	变化过程
C含量增多	①→②→③	$\text{CsOH(g)} \rightarrow \text{Cs(g)} + \text{CsOH(g)} \rightarrow \text{Cs(g)}$
	①→④→⑤→⑥	$\text{CsOH(g)} \rightarrow \text{CsOH(g)} + \text{CsI(g)} \rightarrow \text{Cs(g)} + \text{CsOH(g)} + \text{CsI(g)} \rightarrow \text{Cs(g)} + \text{CsI(g)}$
	⑦→⑪→④	$\text{CsOH(g)} + \text{CsNO}_3\text{(g)} \rightarrow \text{CsOH(g)} + \text{CsI(g)} + \text{CsNO}_3\text{(g)} \rightarrow \text{CsOH(g)} + \text{CsI(g)}$
温度升高	$0 < C < 3\text{mol}$ ⑧→⑦→①	$\text{CsNO}_3\text{(g)} \rightarrow \text{CsOH(g)} + \text{CsNO}_3\text{(g)} \rightarrow \text{CsOH(g)}$
	$3 < C < 6\text{mol}$ ⑩→⑨→④→⑤→②	$\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{(s)} + \text{CsI(g)} \rightarrow \text{Cs}_2\text{CO}_3\text{(s)} + \text{CsOH(g)} + \text{CsI(g)} \rightarrow \text{CsOH(g)} + \text{CsI(g)}$ $\rightarrow \text{Cs(g)} + \text{CsOH(g)} + \text{CsI(g)} \rightarrow \text{Cs(g)} + \text{CsOH(g)}$
	$6 < C < 30.75\text{mol}$ ⑩→⑨→④→⑤→⑥→③	$\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{(s)} + \text{CsI(g)} \rightarrow \text{Cs}_2\text{CO}_3\text{(s)} + \text{CsOH(g)} + \text{CsI(g)} \rightarrow \text{CsOH(g)} + \text{CsI(g)}$ $\rightarrow \text{Cs(g)} + \text{CsOH(g)} + \text{CsI(g)} \rightarrow \text{Cs(g)} + \text{CsI(g)} \rightarrow \text{Cs(g)}$

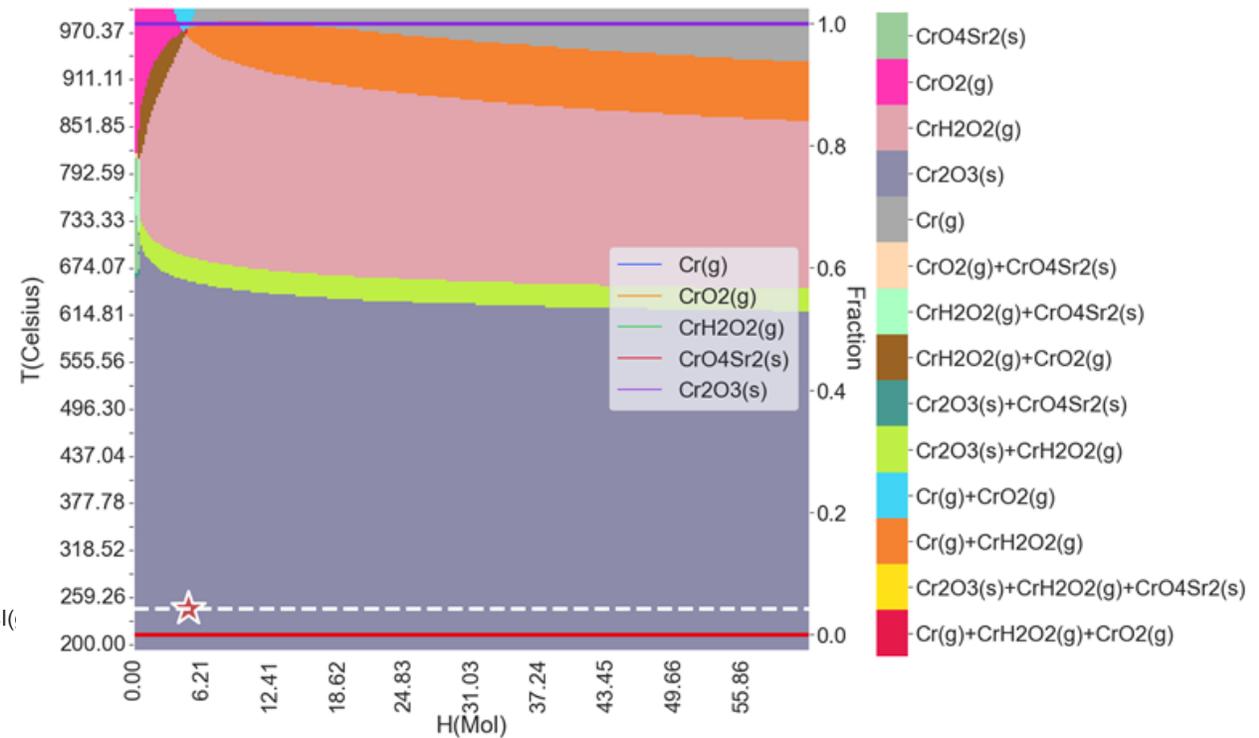
4. 讨论-4.2 T-H含量的影响



➤ Cr、Mn 和 I 受H含量影响最大，其次是 Fe、Co 和 Ni，最后是 Cs、Sr、Rb 和 Ag。



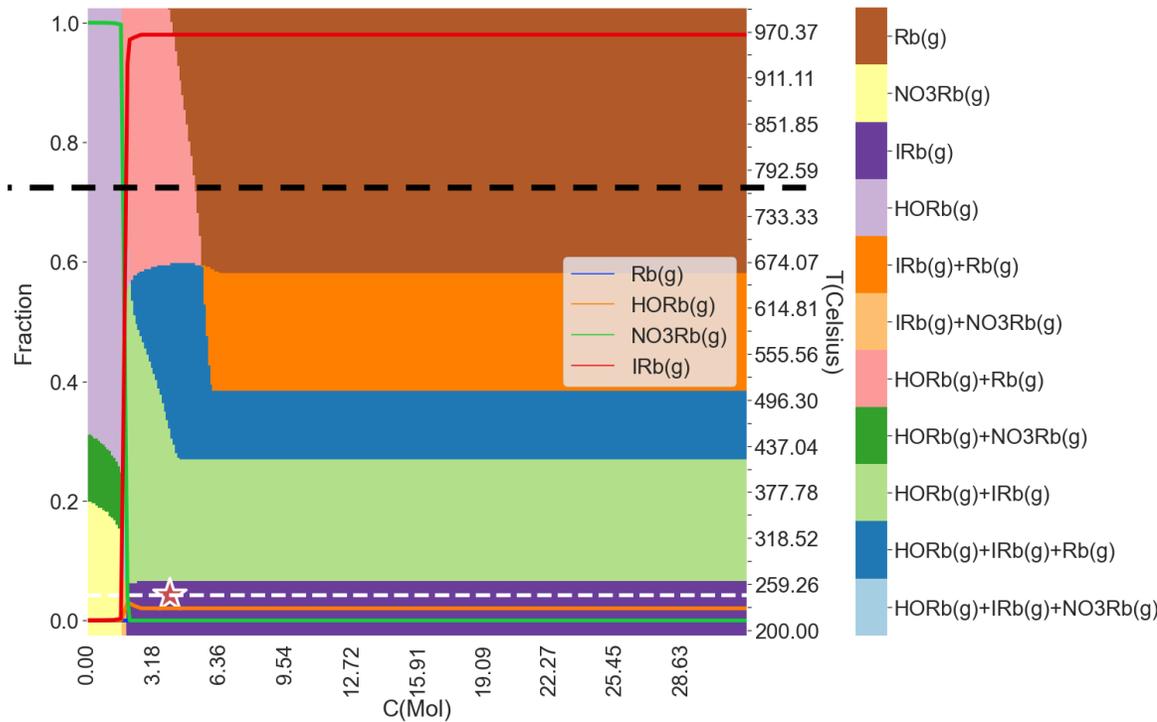
Cs元素的T-H变化图



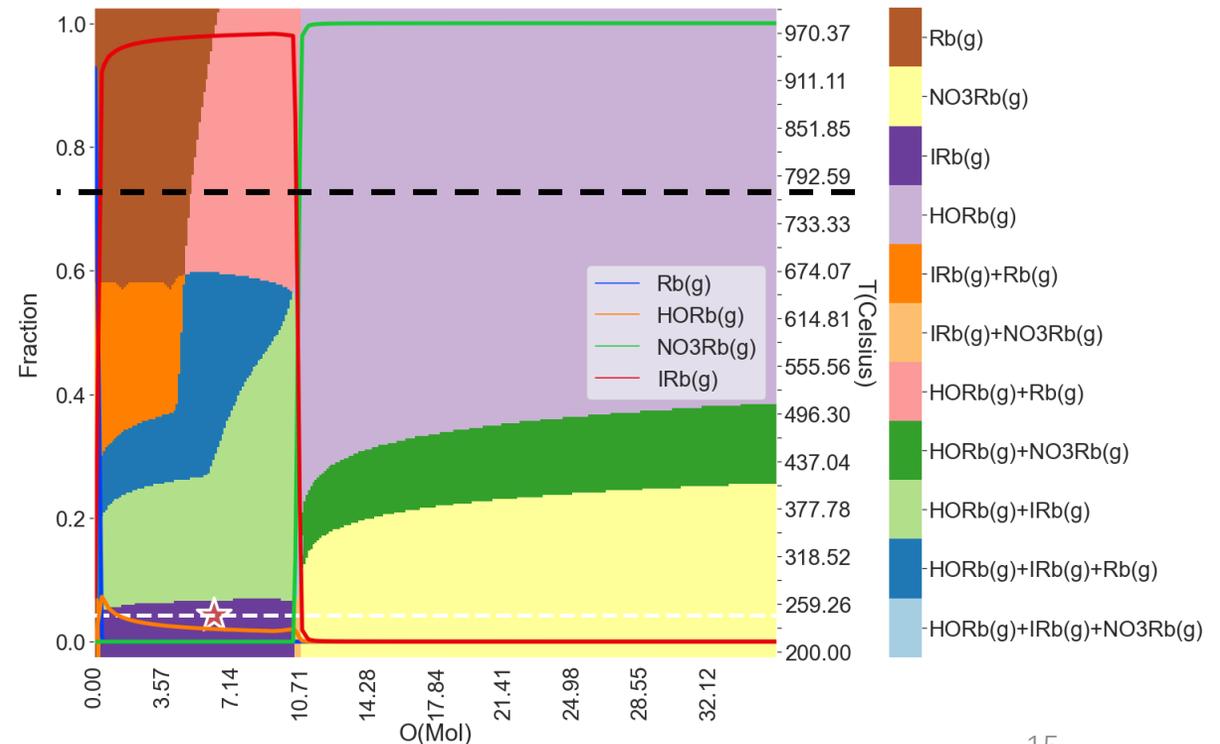
Cr元素的T-H变化图

4. 讨论-4.3 T-O含量的影响(以Rb为例)

- 所有元素的T-O相图和T-C相图呈现**镜像对称**关系。
- **低温时一条相分界线**, $n(C)=3\text{mol}$, $n(O)=10.7\text{mol}$;
- **高温时两条相分界线**, $n(C)=3\text{mol}$ 和 $n(C)=6\text{mol}$, $n(O)=6\text{mol}$ 和 $n(O)=10.7\text{mol}$ 。



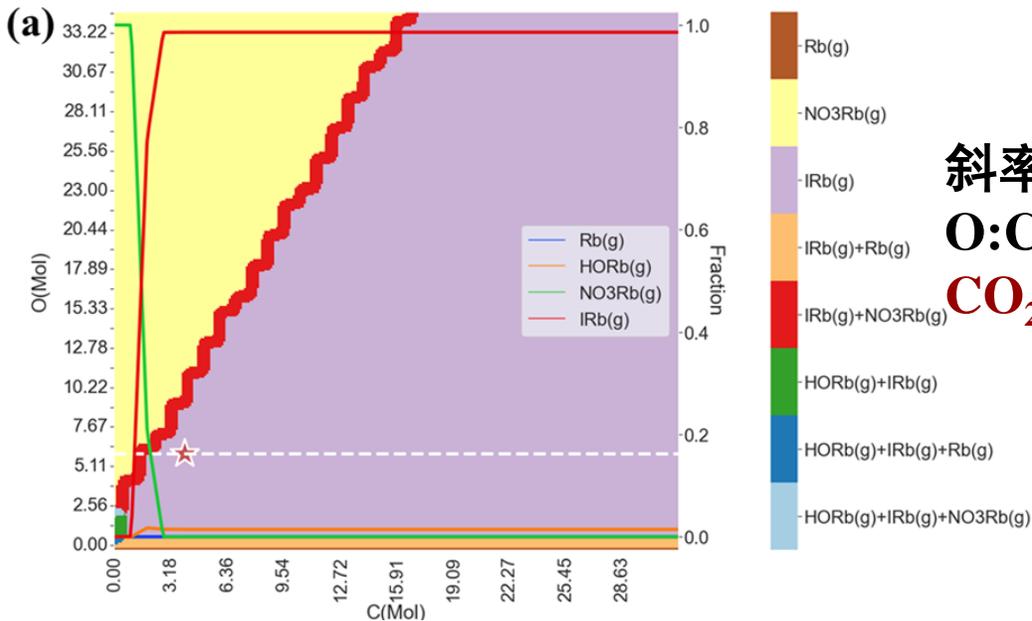
Rb元素的T-C变化图



Rb元素的T-O变化图

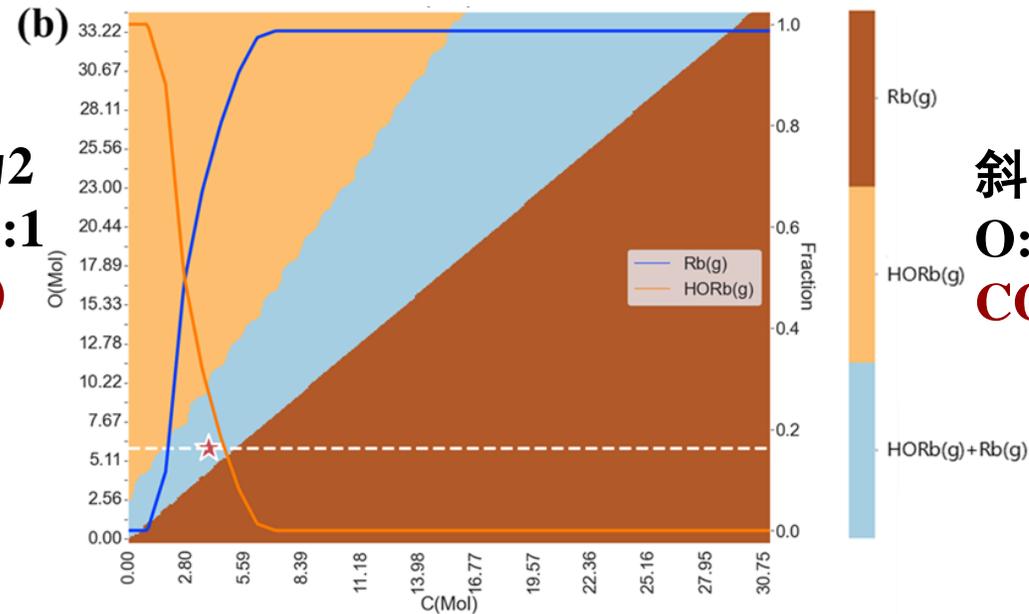
4. 讨论-4.4 C-O含量的影响

- T-C的相分界线受参考条件下的O含量(6.11mol)制约。
- T-O的相分界线由参考条件下能与O形成化合物的C(3.92mol)和H(4.99mol)元素含量决定。
- 微量元素的化学形态受到次要元素化学形态的影响。



Rb元素的C-O变化图(250°C)

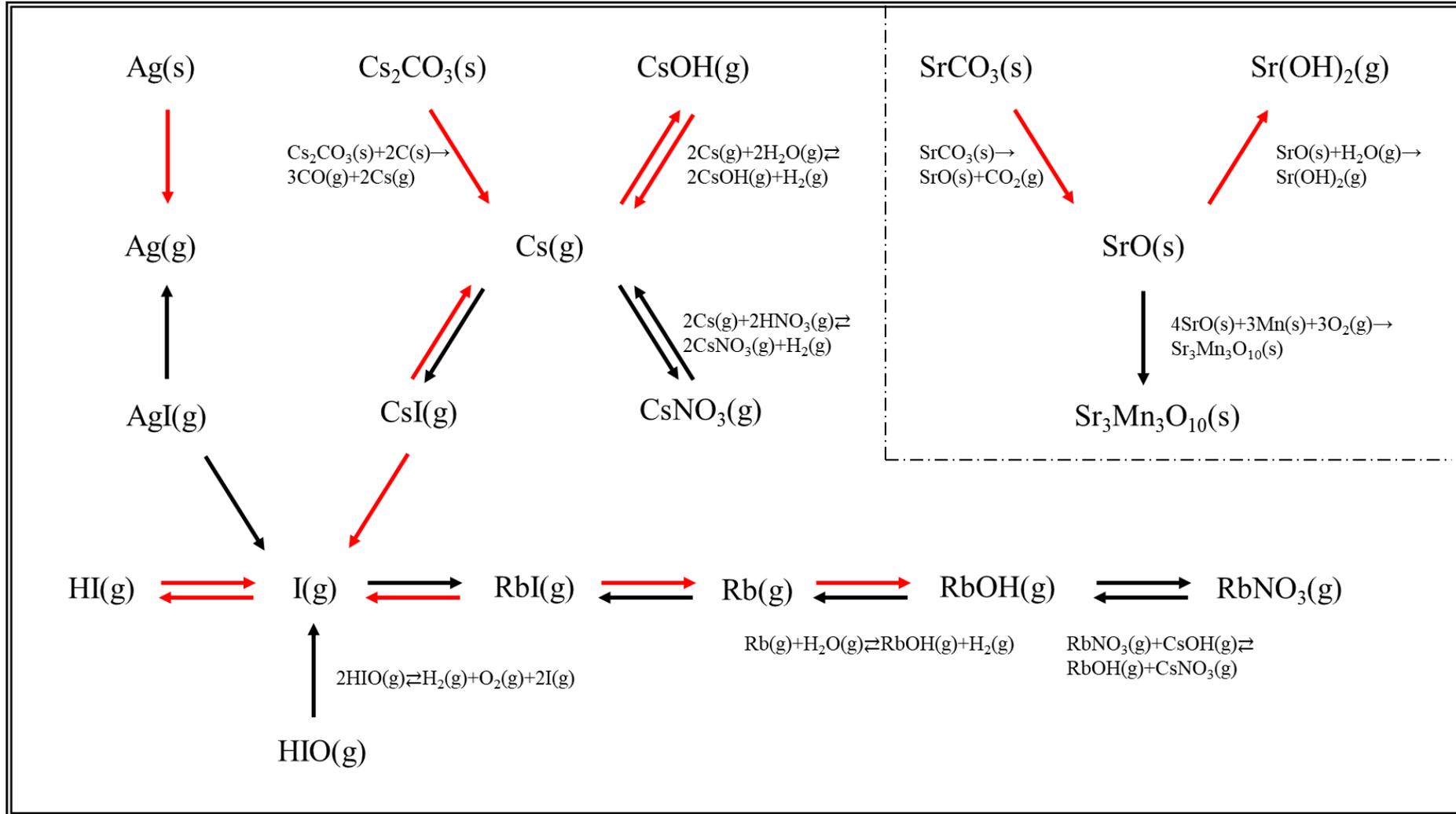
斜率为2
O:C=2:1
CO₂(g)



斜率为2和1
O:C=2:1和O:C=1:1
CO₂(g)和CO(g)

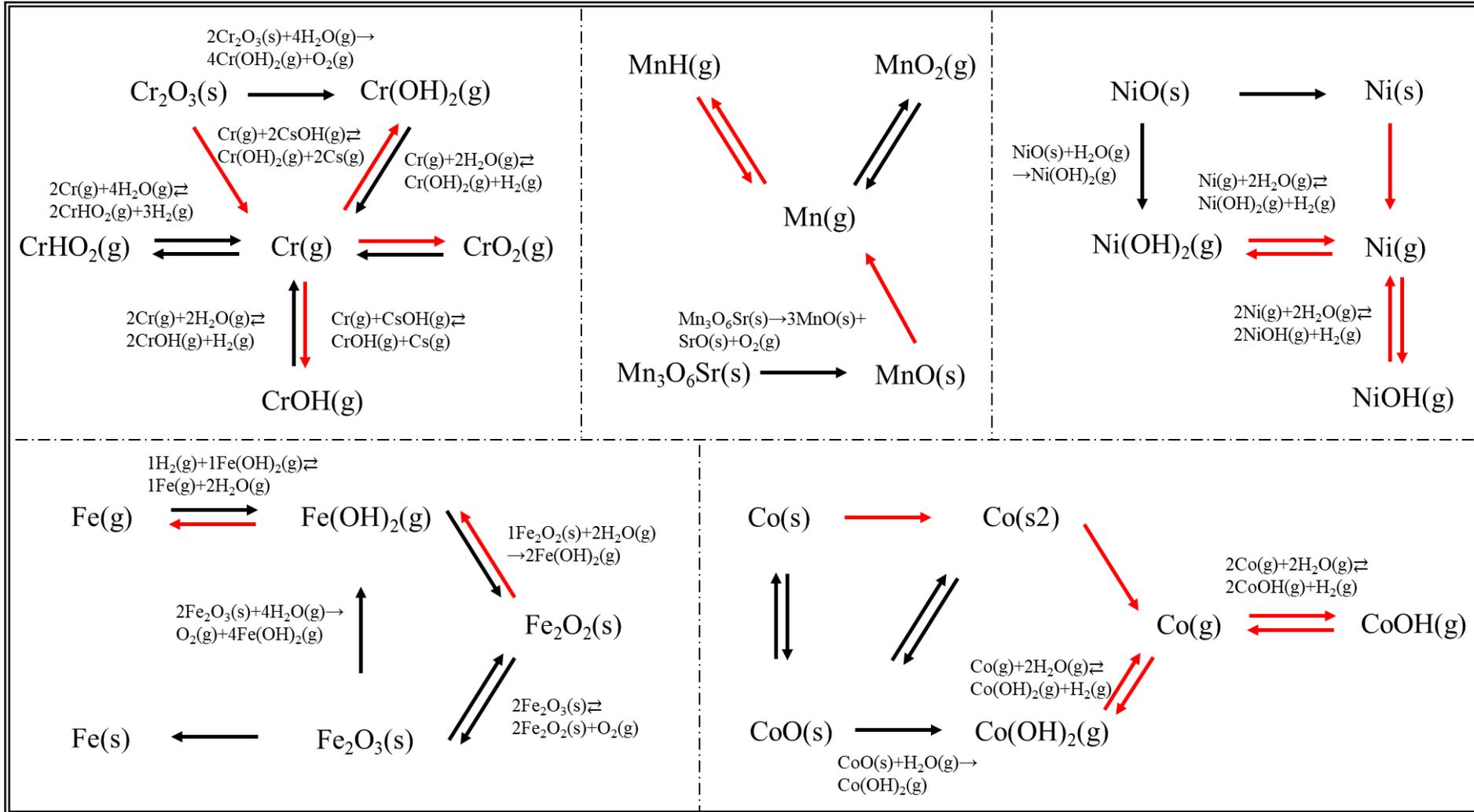
Rb元素的C-O变化图(750°C)

2.4 总结



Cs, Sr, Rb, Ag, I的主要化学形态及化学反应（红色代表在选定参考条件下发生的化学反应）

2.4 总结



Cr, Mn, Fe, Co, Ni的主要化学形态及化学反应（红色代表在选定参考条件下发生的化学反应）

2.4 总结

- Kr、Xe 和 N 在所有条件下都以 Kr(g) 、 Xe(g) 和 $\text{N}_2(\text{g})$ 的形式存在，而 Cs、Sr 和 Rb 除氢氧化物外形成 $\text{Cs}(\text{Sr})_x\text{CO}_3$ 和 $\text{Cs}(\text{Rb})\text{NO}_3$ 。Cr 和 Mn 主要以 $\text{Cr}(\text{Mn})_x\text{O}_y$ 、 $\text{Cr}(\text{Mn})(\text{OH})_y$ 和 $\text{Cr}(\text{Mn})_x\text{O}_y\text{Sr}_z$ 的形式存在，而 Fe、Co 和 Ni 主要形成氧化物和氢氧化物。
- Ag 和 I 主要分别以单质和碘化物的形式存在。Cs、Rb 和 Ag 都可以形成碘化物，与碘化合的能力为 $\text{CsI} > \text{RbI} > \text{AgI}$ 。
- 基于相关性分析，还系统讨论了温度、压力和杂质含量的影响。温度是最大的影响因素，而压力和 N 含量对化学状态的影响可以忽略不计。
- C 和 O 含量对典型核素的影响表现出镜像对称关系，其中相分界线的位置受体系中杂质元素形成的稳定化合物的数量和化学形态的影响。

谢谢大家！