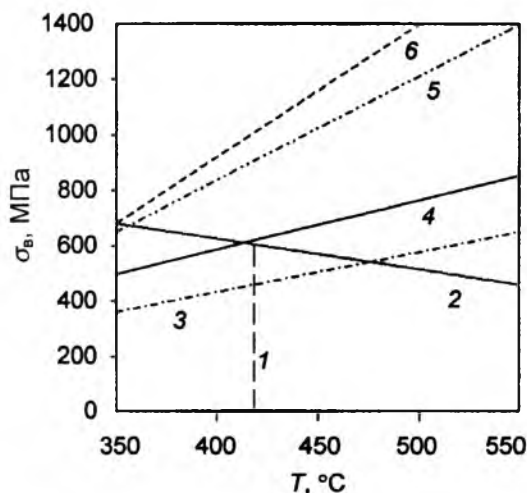




Р и с. 5. Диаграмма жидкометаллического охрупчивания стали 10Х9НСМФБ: 1 — граница зоны отсутствия проявления охрупчивания, температурный диапазон работы установки БРЕСТ-ОД-300; 2 — температурная зависимость прочности стали с высоким отпуском; 3 — граница появления жидкометаллического охрупчивания на образцах с надрезом радиусом 0,3 мм; 4 — граница появления жидкометаллического охрупчивания на гладких образцах; 5, 6 — 30%- и 50%-ное снижение относительного сужения гладких образцов соответственно

касаются в первую очередь длительной прочности, пластичности при кратковременном разрыве и сопротивления малоциклового усталости. Проявлению эффекта способствует наличие острого надреза и закалка стали. Степень изменения невелика и может быть уменьшена при конструировании и соблюдении режима термической обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

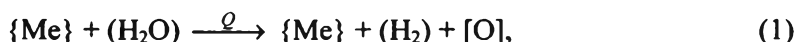
1. Горынин И.В., Карзов Г.П., Марков В.Г., Яковлев В.А. Конструкционные материалы для атомных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями в виде свинца и сплава свинец—висмут. — Металловедение и термическая обработка металлов, 1999, вып. 9, с. 20—23.
2. Баландин Ю.Ф., Марков В.Г. Конструкционные материалы для установок с жидкометаллическими теплоносителями. Л.: Судпромгиз, 1961. 207 с.
3. Брайент К., Бенерджи С. Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1988. 551 с.

УДК 621.039.534.6(063)

ТЕПЛОНОСИТЕЛИ СВИНЕЦ—ВИСМУТ И СВИНЕЦ В НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Грачев Н.С., Гулевский В.А., Иванов К.Д., Орлов Ю.И., Ягодкин И.В. (ГНЦ РФ — ФЭИ им. Лейпунского)

Физико-химическое взаимодействие теплоносителя с водой. Теплоносители свинец—висмут и свинец считаются относительно инертными по отношению к воде. В общем случае их химическое взаимодействие с водой можно представить уравнением



где Me — свинец или свинец—висмут; вид скобок здесь и далее характеризует состояние реагентов: { } — жидкое, < > — твердое, () — газообразное, [] — растворенное.

Продуктами реакции являются газообразный водород и растворенный кислород. Равновесное соотношение парциального давления водорода p_{H_2} и паров воды p_{H_2O} в процессе (1) зависит от температуры и содержания кислорода в теплоносителе и с использованием данных [1] может быть представлено термодинамической зависимостью

$$\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \frac{1}{a_O 10^{[A/T+B]}}, \quad (2)$$

где

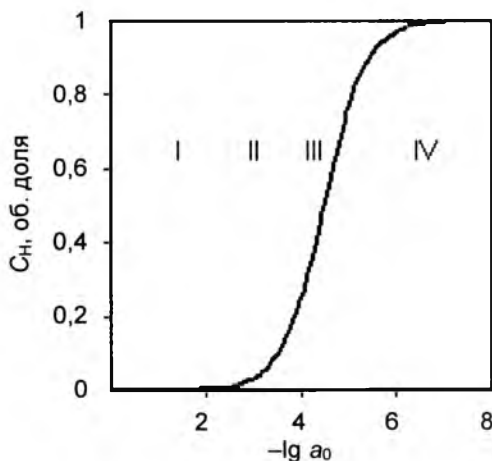
$$a_O = C_{[O]} / C_{[O]}^S. \quad (3)$$

Здесь T — температура, К; A, B — термодинамические константы; a_O — активность кислорода в расплаве свинца (свинца—висмута); $C_{[O]}, C_{[O]}^S$ — концентрация растворенного кислорода в расплаве в состоянии равновесия со смесью пар—водород и в состоянии насыщения соответственно.

С учетом уравнений (2) и (3) и данных [1] было получено уравнение для определения доли водорода в равновесной пароводородной смеси для свинцово-висмутового теплоносителя:

$$\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O} + p_{H_2}} = \frac{1}{a_O 10^{[2063/T+2,13]} + 1}. \quad (4)$$

Зависимость (4) представлена на рис. 1 для температуры 873 К. В диапазоне активности кислорода в теплоносителе от уровня насыщения ($a_O = 1$) до $a_O \sim 10^{-3}$ водород при взаимодействии пара с расплавом не образуется (область I). В этой области расплавы свинца и свинца—висмута инертны по отношению к воде. Область II — переходная с малым равновесным содержанием водорода. В области III можно ожидать образования заметного количества водорода. В диапазоне малой активности кислорода (область IV) в равновесной газовой фазе будет преобладать водород. Последняя область характеризуется повышенным агрессивным воздействием расплавов свинца и свинца—висмута на конструкционную сталь. Это воздействие обусловлено восстановлением оксидных пассивационных покрытий на стали, присутствующих на поверхности при более высокой активности кислорода в расплаве.



Р и с. 1. Зависимость равновесной концентрации водорода от активности кислорода в расплаве свинец—висмут при 873 К

Смесительные прямоточные парогенераторы. Смесительные теплообменные аппараты по сравнению с рекуперативными имеют такие важные преимущества, как простота конструкции, отсутствие теплопередающих поверхностей,

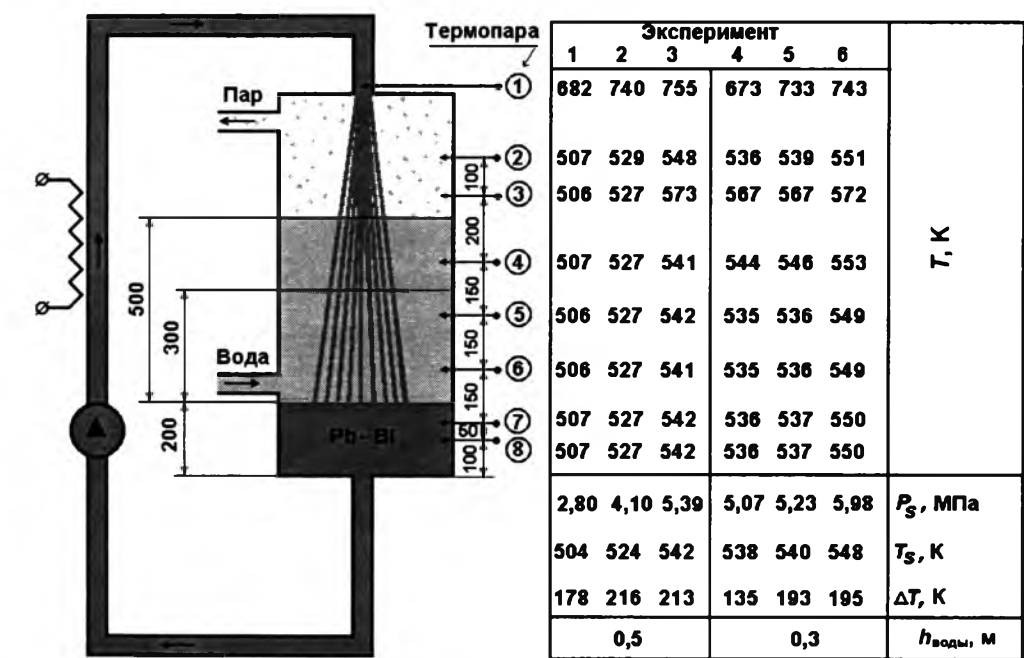
подверженных коррозии, загрязнению, термической усталости и вибрационным воздействиям, повышенная эффективность за счет большой поверхности теплообмена в единице объема, меньшее гидравлическое сопротивление [2, 3].

Инертное поведение расплавов свинца и свинца—висмута в диапазоне высокой активности кислорода (область I) указывает на возможность передачи тепла от теплоносителя к воде путем прямоконтактного смешения без участия твердой разделительной теплопередающей стенки. Варианты такого способа передачи тепла схематически представлены на рис. 2.

Модель парогенератора с принудительной циркуляцией и расплава, и воды (пара) тепловой мощностью до 500 кВт в режиме с генерацией пара отработала 750 ч. Жидкий свинец—висмут температурой 573—773 К подавали через насадки с отверстиями диаметром 1—4 мм со скоростью 1—6 м/с. Расход воды составлял 0,026—0,084 кг/с. Давление воды на входе изменялось от 2 до 6 МПа. Перегрев пара достигал 137 К.

Модель парогенератора с принудительной циркуляцией жидкого свинца—висмута и естественной циркуляцией воды—пара тепловой мощностью до 14 кВт отработала в режиме с генерацией пара 1230 ч. Расплав температурой 493—773 К подавали через насадки диаметром 4 мм со скоростью 1—3,5 м/с. Давление пара на выходе изменялось от 1,48 до 6 МПа. Представленные на рис. 2 результаты показывают, что температура воды почти равна температуре расплава. Это означает, что тепловая энергия жидкого свинца—висмута, проходящего через слой воды высотой 0,3 и 0,5 м, расходуется на ее испарение.

Таким образом, экспериментально показано, что теплообмен при непосредственном контакте воды и свинцово-висмутового теплоносителя характеризуется высокой эффективностью. Перепад температуры теплоносителя в кожухотрубном ис-



Р и с. 2. Схема экспериментальной модели прямоконтактного парогенератора и распределение температуры по высоте

парителе парогенератора БН-600 длиной 15 м составляет $\Delta T_{\text{Na}} \sim 130$ К, испытанной модели смесительного парогенератора со слоем воды 0,3 м при сопоставимой скорости теплоносителя $\Delta T_{\text{Pb-Bi}} \sim 240$ К.

Прямоконтактные испарители. Испарение жидких сред при прямоконтактном подводе тепла расплавом свинец—висмут или свинца путем смешения имеет существенное преимущество. В прямоконтактных аппаратах отсутствует твердая теплопередающая стенка, следовательно, фактически отсутствует тепловая блокировка продуктами взаимодействия. В некоторых случаях это преимущество может иметь большое значение, например, при опреснении соленой морской воды или перегонке нефти. Возможны различные варианты организации процесса — как с неполным упариванием жидкости, так и с ее выпариванием до сухого остатка.

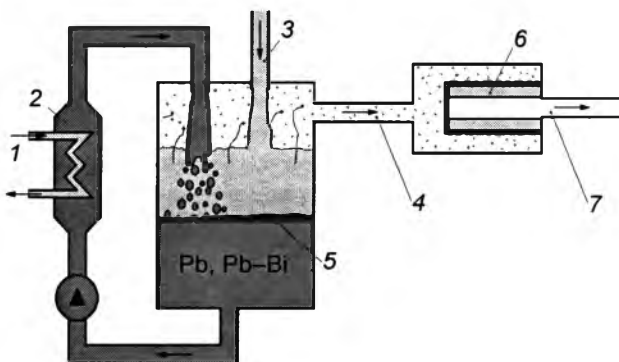
На рис. 3 показан один из вариантов прямоконтактных испарителей. Принципиальным моментом, отличающим данное устройство от парогенераторов, является наличие специальной системы очистки паровой фракции от аэрозольных частиц, а также системы отвода твердых или жидких продуктов перегонки со свободной поверхности расплава.

Экспериментальные исследования [4] подтвердили, что в прямоконтактных системах опреснения соленой воды можно получать конденсат высокого качества, не уступающий требованиям к питьевой воде. Был также успешно испытан метод прямоконтактного испарения нефти в жидкометаллическом свинцово-висмутовом теплоносителе с получением соответствующих газообразных, жидких и твердых продуктов перегонки.

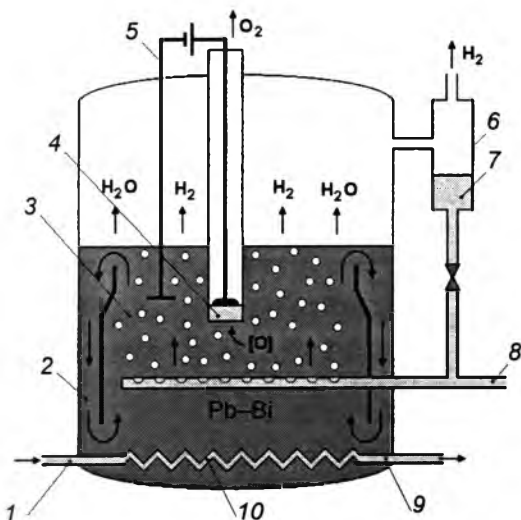
Выводом из экспериментальных исследований является то, что метод прямоконтактного испарения жидких сред в жидкометаллическом теплоносителе позволяет получать продукты перегонки с высокой степенью очистки. Это достигается за счет использования специальной системы очистки паровой фракции от аэрозольных частиц и системы отвода твердых или жидких продуктов перегонки со свободной поверхности расплава.

Высокотемпературный электролиз воды. Из рис. 1 следует, что при определенном содержании кислорода в расплаве (области III, IV) доля образующегося по реакции (1) водорода будет существенна. Для непрерывного получения водорода необходимо отводить растворенный кислород из теплоносителя. В противном случае в результате повышения его активности в теплоносителе процесс взаимодействия перейдет в область I. Для отвода растворенного кислорода из расплава и получения при этом газообразного кислорода могут быть использованы электрохимические кислородоионные насосы на основе специальных керамических мембран [5].

На рис. 4 представлен один из вариантов устройства для электролиза воды с использованием тепла и электричества от ЯЭУ. Отвод кислорода из расплава поддерживается пропусканием электрического тока через мембрану с кислородоионной проводимостью. При этом на мембране протекает реакция



Р и с. 3. Схема организации процесса испарения жидких сред методом прямого контакта с жидким металлом: 1 — подвод тепла; 2 — теплообменник; 3 — морская вода, нефть; 4 — газообразные продукты с аэрозолями; 5 — твердые продукты; 6 — фильтр с плазмохимической мембраной; 7 — очищенные газообразные продукты на разделении и конденсацию



Р и с. 4. Схема организации процесса высокотемпературного электролиза воды: 1 — теплоноситель от ЯЭУ; 2 — «холодный» свинец—висмут; 3 — «горячий» свинец—висмут; 4 — кислородный насос с керамической мембраной; 5 — подача электроэнергии к кислородному насосу от ЯЭУ; 6 — холодильник; 7 — конденсат; 8 — вход воды; 9 — теплоноситель к ЯЭУ; 10 — теплообменник

что имеет очевидные преимущества. Например, при увеличении температуры на 200 К доля образующегося водорода возрастает примерно в 2 раза.

Получение водорода из метана. Водород из метана может быть получен путем термического разложения или конверсии по реакциям

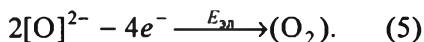


Обе реакции протекают с увеличением молей газообразных компонентов, поэтому результат взаимодействия зависит от общего давления в системе.

Термодинамические расчеты для реакции термического разложения метана, выполненные с учетом данных [6], показывают, что при общем давлении в системе ~0,1 МПа и умеренной температуре (850—920 К) равновесная концентрация водорода достигает уровня 80—90% по объему (рис. 5).

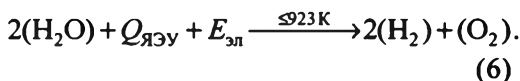
Получение водорода по реакции конверсии (8) в целом требует более высокой температуры (рис. 6). Однако уже при 940 К и исходном давлении метана $p_{\text{CH}_4} = 0,05$ МПа концентрация водорода достигает приемлемого уровня ~50% по объему. При этом степень превращения метана, определяемая как отношение $(p_{\text{CH}_4}^{\text{нач}} - p_{\text{CH}_4}^{\text{кон}}) / p_{\text{CH}_4}^{\text{нач}}$, составляет ~85%. Максимум концентрации водорода в равновесной смеси обеспечивается при исходном соотношении метана и водяного пара, равном 1:2.

Схема организации процесса получения водорода из метана путем прямого контакта с расплавом свинца или свинца—висмута представлена на рис. 7. Для подвода тепла используется теплообменник металл—металл, где в качестве

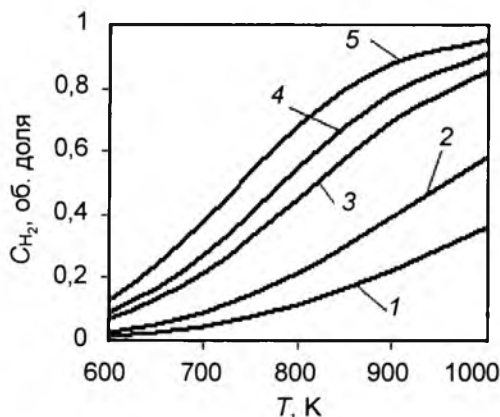


Интенсивность отвода кислорода $Q_{\text{O}_2} = f(I) = f(U/R)$ увеличивается с повышением тока, который зависит от сопротивления мембраны. В последних разработках получены образцы керамической мембраны со значительно меньшим по сравнению с имеющимися аналогами сопротивлением, что облегчает отвод кислорода из расплава.

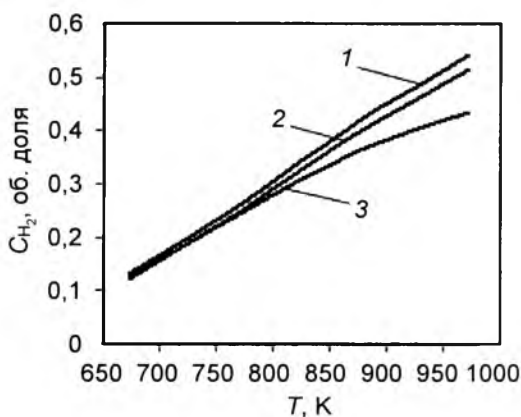
Суммарно реакции (1) и (5) отражают высокотемпературный электролиз воды



От обычного промышленного электролиза воды ($T_{\text{раб}} \leq 373$ К) процесс (6) отличается высокой температурой,

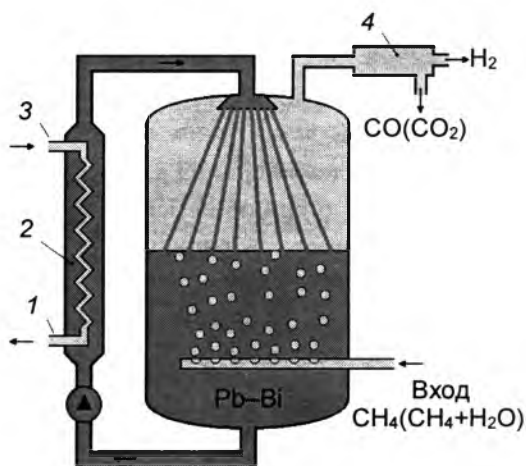


Р и с. 5. Зависимость равновесной концентрации водорода от температуры и давления 1 (1), 0,5 (2), 0,2 (3), 0,15 (4), 0,1 МПа (5)



Р и с. 6. Зависимость равновесной концентрации водорода от температуры и соотношения давления метана ($p_{CH_4}^{нач} = 0,05$ МПа) и водяного пара в исходной смеси 1:2 (1), 1:3 (2), 1:0,5 (3)

теплоносителя первого контура может применяться свинец, свинец—висмут или натрий. Метан (или смесь метана и водяного пара) поступает в нижнюю часть реакционной емкости с теплоносителем через барботажную решетку. За счет диспергирования нагретого расплава в верхней части реакционной емкости и барботаж газобразных реагентов через слой остывающего расплава увеличивается поверхность контакта фаз и интенсифицируется теплообмен. На выходе газовой смеси из реакционной емкости установлено разделительное устройство для отделения твердофазного дисперсного углерода от газовой фазы (реакция термического разложения) или водорода и углекислого газа (реакция конверсии).



Р и с. 7. Схема организации процесса получения водорода из метана: 1 — теплоноситель к ЯЭУ; 2 — теплообменник; 3 — теплоноситель от ЯЭУ; 4 — устройство разделения продуктов реакции

Разработка технологии получения синтез-газа (H_2+CO). Синтез-газ — ценный продукт переработки природного газа, использующийся в производстве разнообразного жидкого топлива и многих органических веществ. Его получение включает две стадии: окисление метана чистым кислородом до углекислого газа и водяного пара и взаимодействие полученных продуктов и метана с получением смеси водорода и угарного газа. Последняя реакция осуществляется на катализаторе при 1200—1300 К. Для получения чистого кислорода используются установки разделения воздуха. Азот является нежелательной примесью в кислороде из-за его отрицательного влияния на катализаторы, оборудование и другие материалы установки.

Рассматривается вариант производства синтетического газа без установок разделения воздуха. Технология основана на применении в качестве источника кислорода расплавленных оксидов металлов. При этом принципиальная схема процесса

преобразования исходного газа сводится к следующему. Жидкий металл окисляется кислородом воздуха по реакции $4\{\text{Pb}\} + 2(\text{O}_2) \rightarrow 4\{\text{PbO}\}$. Остальные компоненты воздуха выводятся из зоны реакции. Образовавшиеся по этой реакции жидкие оксиды приводят в контакт с метаном и осуществляют реакцию $(\text{CH}_4) + 4\{\text{PbO}\} \rightarrow (\text{CO}_2) + 2(\text{H}_2\text{O}) + 4\{\text{Pb}\}$. Продукты реакции углекислый газ и пары воды смешивают с метаном и в каталитическом процессе $3(\text{CH}_4) + 2(\text{H}_2\text{O}) + (\text{CO}_2) \rightarrow 8(\text{H}_2) + 4(\text{CO})$ получают требуемую газовую смесь водорода и угарного газа. В целом сложный цикл может быть представлен реакцией $4(\text{CH}_4) + 2(\text{O}_2) \rightarrow 8(\text{H}_2) + 4(\text{CO})$.

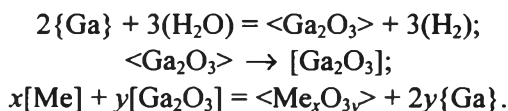
Как отмечалось, главным преимуществом разрабатываемой технологии является исключение дорогих установок разделения воздуха. К другим преимуществам можно отнести возможность проведения процессов при более низкой температуре и снижение выбросов в окружающую среду соединений азота.

В рамках реализации проекта обосновано применение в технологическом цикле свинца и свинца—висмута, предложены устройства для распределения потоков газа в реакторах, рекомендованы методы и устройства удаления паров металлов и их оксидов, экспериментально показана возможность использования в качестве конструкционных материалов при ≥ 1273 К некоторых оксидных керамик, создан лабораторный реактор для получения жидкого монооксида свинца и исследована реакция окисления свинца кислородом воздуха при ≥ 1273 К.

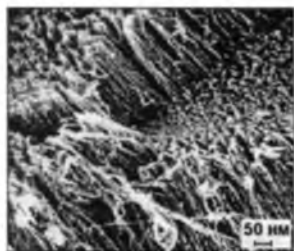
Синтез ультрадисперсных оксидов в расплавах галлия, свинца и свинца—висмута. Синтез ультрадисперсных оксидов [7] в указанных расплавах заключается в последовательном осуществлении двух стадий:

растворение в жидком металле-основе (Ga, Pb, Pb—Bi) металла-примеси (Me) с большим сродством к кислороду по сравнению с основой до концентрации не менее 0,1% по массе;

селективное окисление металла-примеси водяным паром, например, в галлии:



На рис. 8 представлен внешний вид полученных образцов ультрадисперсного оксида алюминия (аэрогель) и его микроструктура. К настоящему времени селективным окислением примесей получены ультрадисперсные оксидные соединения Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (аэрогель), In_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , MoO_3 , SnO_2 , ZnO . Размер структур-



Р и с. 8. Внешний вид и микроструктура образцов аэрогеля оксида алюминия

ных составляющих синтезированных образцов находится в пределах 5—200 нм. Небольшие добавки (до 2% по массе) аэрогеля оксида алюминия в конструкционные керамики и ядерные топливные элементы значительно повышают прочность и уменьшают температуру. Ультрадисперсный оксид индия показал

перспективность в качестве чувствительного элемента датчиков контроля газов в атмосфере (озона, хлора и др.). Некоторые полученные оксидные материалы уже используются в качестве высокоэффективных сорбентов примесей из газовых, жидких и жидкометаллических сред.

Таким образом, исследования подтверждают возможность эффективного применения жидкометаллических теплоносителей в прямоточных химико-технологических процессах. Целесообразно дальнейшее развитие начатых исследований как в нашей стране, так и в рамках международного сотрудничества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гулевский В.А., Мартынов П.Н., Орлов Ю.И., Чернов М.Е. Применение смесей водорода и водяного пара в технологии тяжелых теплоносителей. — В сб.: Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях. Обнинск, 1999, т. 2, с. 712—719.
2. Grachev N.S., Kirillov P.L., Martynov P.N. Mixing steam generators with liquid metals. — In: Proc. Intern. Symp. on Liquid—Liquid Two-Phase Flow and Transient Phenomena, Nov. 3—7, 1997, Antalya, Turkey, p. 76—78.
3. Grachev N.S., Kirillov P.L., Martynov P.N. Steam generators with direct contact between liquid metal and water. — In: The Ninth Intern. Conf. on Nuclear Thermal Hydraulics (NURETH-9), Oct. 3—8, 1999, San Francisco, California, USA, Report Log 055.
4. Мартынов П.Н., Иванов К.Д., Торутев В.А. и др. Проблемы создания прямоточных теплообменных аппаратов с использованием жидкометаллических расплавов на основе свинца. Тезисы докл. конф. «Использование жидких металлов в народном хозяйстве». Обнинск, 1993, с. 231.
5. Блохин В.А., Будылов Е.Г., Великанович Р.И. и др. Опыт создания и эксплуатации твердоэлектродных активометров кислорода в теплоносителе свинец—висмут. — В сб.: Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях. Обнинск, 1999, т. 2, с. 631—635.
6. Термодинамические константы индивидуальных веществ. Справочник. Под ред. В.П. Глушко. Т. 1. М.: Наука, 1978.
7. Асхадуллин Р.Ш., Мартынов П.Н., Симаков А.А. и др. Способ получения оксида алюминия. Патент РФ № 2150429. — Бюл. «Изобретения», 2000, т. 16, ч. II, с. 313.

УДК 621.039.546

ОПТИМИЗАЦИЯ КОНЦЕПТУАЛЬНЫХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ СВИНЦОВО-ВИСМУТОВОГО БЫСТРОГО РЕАКТОРА РБЕЦ-М

*Алексеев П.Н., Микитюк К.О., Васильев А.В., Фомиченко П.А.,
Щепетина Т.Д., Субботин С.А. (РНЦ «Курчатовский ин-т»)*

Разработка безопасного и экономичного быстрого реактора-размножителя — одна из важнейших задач при создании и оптимизации системы будущей масштабной ядерной энергетики. Поисковые исследования и НИОКР показали, что, не уходя слишком далеко от уже освоенной технологии и в приемлемые сроки, могут быть разработаны быстрые реакторы с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем, отвечающие требованиям масштабной энергетики наряду с традиционными быстрыми реакторами, охлаждаемыми натрием.

Одним из проработанных проектов быстрого реактора с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем является реакторная концепция РБЕЦ [1—3]. В проекте РБЕЦ тепловой мощностью 900 МВт, электрической 340 МВт, выполненном