

Разрабатываются также компоненты хранения и транспортировки водорода и его использования, утилизации и захоронения углекислого газа.

Выполнение НИОКР по ВТГР основывается на опыте разработок проектов, имеющейся базе знаний, сохранившейся кооперации по ключевым технологиям топлива, материалов и оборудования, развивающейся базе расчетных кодов.

Реализация разработок инвестиционного проекта в перспективе позволит Госкорпорации «Росатом» внести существенный вклад в декарбонизацию отечественной экономики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев-Степной Н.Н., Алексеев С.В., Петрунин В.В. и др. Атомный энерготехнологический комплекс с высокотемпературными газоохлаждаемыми реакторами для масштабного экологически чистого производства водорода из воды и природного газа. — Газовая промышленность, 2018, № 11, с. 94—102.
2. Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 1—8. М.: Энергоатомиздат, 1979—1988.
3. Пономарев-Степной Н.Н. Атомно-водородная энергетика. — Вестник Российской академии наук, 2021, т. 91, вып. 5, с. 484—498.
4. Гребенник В.Н., Кухаркин Н.Е., Пономарев-Степной Н.Н. Высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы — инновационное направление развития атомной энергетики. М.: Энергоатомиздат, 2008.
5. Долгополов В.Ю., Ломов И.В., Шаманин И.В. Введение в ядерно-водородную энергетику. Учебное пос. Томск, Томский политехн. ун-т, 2008.
6. Петрунин В.В., Кодочигов Н.Г., Дмитриев С.М. и др. Ядерные энергетические установки с высокотемпературными модульными газоохлаждаемыми реакторами. В 2-х т. Под общей ред. Н.Н. Пономарева-Степного. Нижний Новгород, Нижегородский гос. техн. ун-т, 2018.
7. Петрунин В.В., Фатеев С.А., Шешина Н.В. АЭС на базе ВТГР с парокислородной конверсией метана. — Бюл. Росэнергоатома, 2021, с. 24—29.
8. Пономарев-Степной Н.Н., Столяревский А.Я. Атомно-водородная энергетика — пути развития. — Энергия, 2004, вып. 1, с. 3—9.

Поступила в Редакцию 26.12.22

УДК 621.039.54

ЕСТЕСТВЕННОЕ ПОДАВЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ LiF—NaF—KF В ЖИДКОСОЛЕВОМ РЕАКТОРЕ

Шимкевич А.Л. (НИЦ «Курчатовский ин-т», г. Москва)
e-mail: shimkevich_al@nrcki.ru

Тройная эвтектика $(\text{LiF})_{0,465}(\text{NaF})_{0,115}(\text{KF})_{0,42}$ с температурой плавления $T_m = 727$ К предлагается в качестве базовой композиции быстрого жидкосолевого реактора и для пирохимического разделения актиноидов и лантаноидов благодаря невысокой температуре плавления, аномально большой растворимости радионуклидов, радиохимической устойчивости и физическим свойствам (электропроводность, вязкость и др.) [1, 2]. Однако коррозионная активность по отношению к конструкционным материалам вызывает сомнения относительно ее использования в жидкосолевом реакторе.

Вместе с тем коррозионная проблема решается просто: достаточно поддерживать на должном уровне раскисленное состояние расплава с помощью окислительно-восстановительной примесной пары, например, фторидов $\text{CrF}_3/\text{CrF}_2$ [3]. Иное дело — беспримесное подавление коррозионной активности жидкой соли. Это требует глубокого понимания физической при-

роды солевого расплава, в котором даже при высокой температуре нет свободных электронов. Поэтому его можно рассматривать как жидкий диэлектрик [4].

Это не противоречит утверждению, что жидкая соль электролит, и не исключает возможность рассмотрения LiF—NaF—KF в рамках зонной теории, с помощью которой можно объяснить многие свойства этого электролита изменением энергетических состояний валентных электронов [5]. Поскольку жидкие соли являются неупорядоченными структурами, валентные электроны в них локализуются, образуя разрешенные энергетические уровни в запрещенной зоне. Носителями этих уровней служат ионы электролита, так как равновесный электрон не может свободно существовать в нем и должен заселять какой-нибудь энергетический уровень в запрещенной зоне [6].

Электронная заселенность уровней определяется положением уровня Ферми ϵ_F в запре-

щенной зоне электролита, в которой он может перемещаться [4]. Если уровень Ферми ϵ_F приближается к дну зоны проводимости, то жидкая соль становится восстановителем, так как в ней возрастает концентрация электронных доноров. Если он находится недалеко от валентной зоны, то увеличивается содержание активных акцепторов, готовых принять электрон, т.е. соль становится окислителем.

Таким образом, положение уровня Ферми ϵ_F в запрещенной зоне является мерой окислительно-восстановительного потенциала, необходимого для подавления коррозионной активности LiF—NaF—KF .

Зонная структура LiF—NaF—KF . Важной особенностью диэлектриков, включая любую соль, является широкая запрещенная зона ϵ_g . LiF—NaF—KF — типичный пример такого соединения [7]. Экспериментальное значение ϵ_g , равное 7,5 эВ для кристалла, наряду с другими характеристиками его компонентов приведено в таблице. В ней также дано нижнее значение $\epsilon_{M^0} \geq 6,45$ эВ для локальных энергетических уровней металлических компонентов $M^0 = \text{K, Li, Na}$ (рис. 1), которые заселяются электронами по катодной реакции [3]

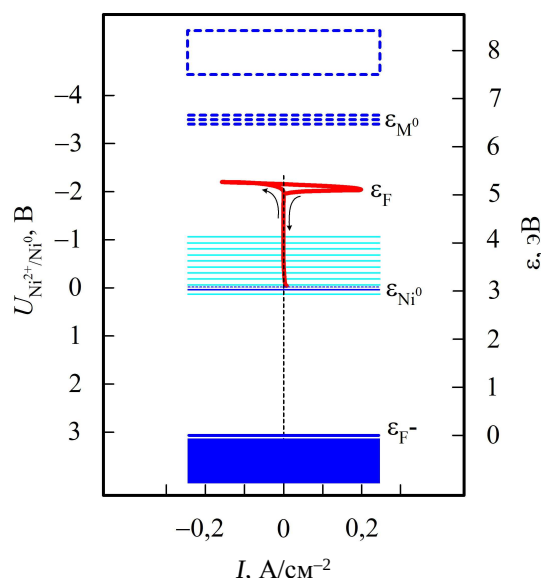


Параметры исследуемых систем [7—10]

Система	T_m , К		Эвтектика		Фторид*	
	фторид	металл	T_m , К	[M], моль	ϵ_g , эВ	ϵ_{M^0} , эВ
LiF—Li	1121	452	1120	0,01	13,4	10,4
NaF—Na	1268	370	1263	0,03	11,7	11
KF—K	1131	337	1122	0,05	6,64	—
LiF—NaF—KF—M**	727	452***	<720	0,09	7,5	6,45

*Точкой отсчета значений является вершина валентной зоны (см. рис. 1).
 **Эвтектика натрия и калия ($T_m = 261$ К) образует микроэмульсию с жидким литием [11].
 *** $M = 0,55\text{K} + 0,34\text{Na} + 0,11\text{Li}$.

Согласно формуле (1) получаем мольную долю $[M^0]$ нейтральных атомов калия и лития с малым вкладом натрия в жидкой соли как занятые электронами локальные уровни ϵ_{M^0} (см. рис. 1) и перемещаем уровень Ферми ϵ_F в запрещенной зоне, следуя уравнению [12]



Р и с. 1. Энергетический уровень электрона ϵ в зонной структуре LiF—NaF—KF с подвижным уровнем Ферми ϵ_F (—) как циклическая (↔) вольтамперограмма серебряного рабочего электрода при 873 К в чистом расплаве при скорости сканирования потенциала $U_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}$ относительно никелевого электрода сравнения 100 мВ/с [3]; — зона проводимости; — валентная зона; ... — вакантные электронные уровни; — занятые электронами уровни никеля и фтора; — электронные уровни $\{\epsilon_{M^0}\}$ элементов конструкционных материалов

$$\epsilon_F = \epsilon_{M^0} + k_B T \ln([M^0]/[K^+]), \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — температура; $[K^+] = 0,42$ — мольная доля катионов калия в расплаве [8]. Тогда уровень Ферми ϵ_F становится измеряемой величиной:

$$\epsilon_F = \epsilon_{\text{Ni}^0} + e^- U_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}. \quad (3)$$

Здесь ϵ_{Ni^0} — электронный уровень никеля в расплаве LiF—NaF—KF ; e^- — заряд электрона; $U_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}$ — окислительно-восстановительный потенциал соли [13].

Электронная фиксация предельного окисления LiF—NaF—KF . На рис. 1 видно, что локальный электронный уровень $\epsilon_{M^0} = 6,45$ эВ в запрещенной зоне находится ниже дна зоны проводимости на 1,05 эВ, локальный энергетический уровень ϵ_{F^-} — непосредственно над валентной зоной [7]. Эти энергетические уровни определяют ширину электрохимического окна расплава потенциалами гальванического извле-

чения металлического калия и выхода газообразного фтора из жидкой соли [12].

Верхний край этого окна обозначен резким ростом тока I на циклической вольтамперограмме при $U_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -2,1 \text{ В}$ в гальванической ячейке. Этот потенциал почти не зависит от температуры [14]. Нулевой ток на вольтамперограмме при сдвиге уровня Ферми ϵ_F выше уровня ϵ_{Ni^0} никеля, служащей электродом сравнения в гальванической ячейке, указывает на отсутствие других примесных элементов конструктивных материалов, предположительные электронные уровни $\{\epsilon_{M_i^0}\}$ которых в запрещенной зоне LiF—NaF—KF обозначены на рис. 1 областью $\equiv$.

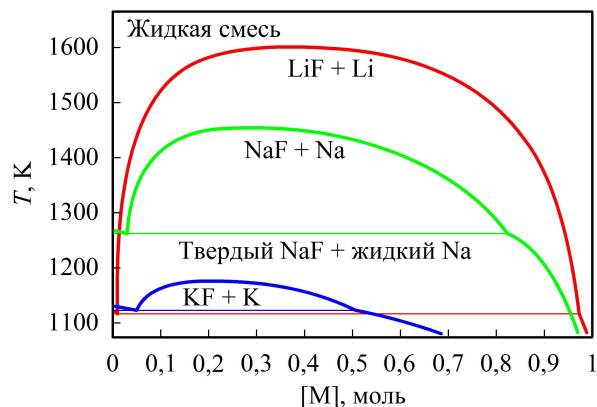
Из уравнений (2), (3) следует, что предельное значение уровня Ферми $\epsilon_F = 5,2 \text{ эВ}$ в запрещенной зоне обусловлено малой растворимостью в жидкой соли атомов металла $[M^0] < 10^{-6}$, при которой они начинают выделяться из солевого расплава в виде макроскопической фазы [15, 16]. Поэтому верхняя граница электрохимического окна LiF—NaF—KF , равная $U_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -2,1 \text{ В}$, определяет предел раскисления этой соли на уровне Ферми $\epsilon_F = 5,2 \text{ эВ}$. Он заметно превосходит уровень $\epsilon_F = 3,8 \text{ эВ}$, эквивалентный потенциалу $U_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,75 \text{ В}$, который оказался достаточным для подавления коррозии стали 316L, т.е. ее элементы имеют разрешенные электронные уровни $\{\epsilon_{M_i^0}\}$ ниже уровня Ферми $\epsilon_F = 3,8 \text{ эВ}$ и поэтому могут существовать в солевом расплаве только в виде атомов металла с растворимостью $[M_i^0] < 10^{-6}$, что подавляет коррозию стали [3].

Обсуждение результатов. Низкая растворимость $[M_i^0] < 10^{-6}$ атомов конструктивных металлов в расплаве LiF—NaF—KF обеспечивает их коррозионную защиту только при уровне Ферми ϵ_F в запрещенной зоне выше разрешенных электронных уровней всех компонентов ($\equiv$) конструктивного материала (см. рис. 1). Если уровень Ферми ϵ_F ниже некоторых из них, т.е. находится в области $\equiv$ на рис. 1, то эти компоненты будут растворяться в виде ионов до концентрации $[M_i^{+n}] > 10^{-2}$, вызывая коррозию конструктивного материала в жидкосолевом

реакторе [4]. Поэтому важно постоянно поддерживать низкий окислительный потенциал расплава LiF—NaF—KF , например, на установленном пределе раскисления этой соли $\epsilon_F = 5,2 \text{ эВ}$ (см. рис. 1).

Вместе с тем низкая растворимость атомов калия и лития $[M^0] < 10^{-6}$ в расплаве противоречит фазовым диаграммам систем LiF—Li , NaF—Na , KF—K , показанным на рис. 2 [8]. Видно, что молярная доля металлического лития в жидкой смеси достигает 0,08 при 1500 К. Так же ведут себя системы NaF—Na и KF—K , но при более низкой температуре. Кроме того, эти смеси имеют эвтектики $(\text{LiF})_{0,99}\text{Li}_{0,01}$, $(\text{NaF})_{0,97}\text{Na}_{0,03}$, $(\text{KF})_{0,95}\text{K}_{0,05}$ с температурой плавления 1120, 1263 и 1122 К соответственно. Поэтому возникает вопрос: «Как объяснить очень низкую растворимость атомов металла в жидком фториде при их высокой концентрации в термодинамически устойчивой смеси, образующей прозрачную жидкость?» При этом твердая соль находится в стехиометрическом состоянии (металла нет), а на фазовой диаграмме есть область, где жидкий фторид и его металл не смешиваются (см. рис. 2).

Объяснением этого может быть предположение, что жидкая смесь является микроэмульсией фторида и его металла, распадающейся на две несмешивающиеся жидкости при некотором зависимом от температуры составе [17]. Действительно, квантово-механические расчеты электронных состояний модельной жидкости $(\text{KCl})_{0,97}\text{K}_{0,03}$ показывают, что нейтральные кластеры $(\text{K}^0)_n$ в ней легко обмениваются катионами калия K^+ с жидким хлоридом [18].



Р и с. 2. Фазовая диаграмма систем: LiF—Li (—), NaF—Na (—), KF—K (—) [8]; —, —, — температура выпадения твердого фторида; области выше этих линий — несмешивающиеся расплавы фторидов и их металлов

Такую кластеризацию в солевом расплаве можно объяснить компонентным фазовым переходом первого рода: электроны уже совершили этот переход, катионы все еще находятся в однофазном состоянии [19]. При этом микроэмульсия жидкого металла в ионном расплаве отличается от обычных эмульсий размером капелек металла (до 50 нм), что делает ее прозрачной, но сохраняющей металлические свойства [18, 20].

Итак, если три эвтектики $(\text{LiF})_{0,99}\text{Li}_{0,01}$, $(\text{NaF})_{0,97}\text{Na}_{0,03}$, $(\text{KF})_{0,95}\text{K}_{0,05}$ смешать в соотношении $(\text{LiF})_{0,465}(\text{NaF})_{0,115}(\text{KF})_{0,42}$ (см. таблицу), то можно естественным образом раскислить жидкую смесь до уровня $\epsilon_F = 5,2$ эВ, поскольку это состояние контролируется избытком металлических фаз, что предположительно обеспечит эффективное и постоянное подавление коррозионной активности LiF—NaF—KF в жидкосолевом реакторе. Для проверки этого предположения целесообразно экспериментально исследовать коррозионную активность такой смеси.

Выводы. Физические и химические свойства валентных электронов жидкой соли рассматриваются в рамках зонной теории. Показано, что перемещение уровня Ферми в запрещенной зоне солевого расплава эквивалентно изменению его окислительно-восстановительного потенциала. Это позволяет целенаправленно модифицировать соль как коррозионно-активный реагент.

В запрещенной зоне LiF—NaF—KF идентифицировано электрохимическое окно для циклической вольтамперометрии жидкой соли. Размер окна заметно меньше ширины запрещенной зоны из-за чрезвычайно малой растворимости атомов металлов в солевом расплаве.

Установлен предельный уровень раскисления LiF—NaF—KF , которого достаточно для подавления коррозионной активности расплава в жидкосолевом реакторе. Для поддержания этого уровня постоянно предлагается смешать три эвтектики $(\text{LiF})_{0,99}\text{Li}_{0,01}$, $(\text{NaF})_{0,97}\text{Na}_{0,03}$, $(\text{KF})_{0,95}\text{K}_{0,05}$ в соотношении $(\text{LiF})_{0,465}(\text{NaF})_{0,115}(\text{KF})_{0,42}$ и использовать такую смесь в реакторе.

Для проверки этого предложения следует экспериментально исследовать ингибиторные свойства такой смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Л.И., Серегин М.Б., Паршин А.П. и др. Выбор топливной соли для жидкосолевого реактора. — Атомная энергия, 2013, т. 115, вып. 1, с. 6—11.

2. Zvejskova R., Lisy F., Soucek P. Electrochemical separation studies of selected actinides and lanthanides in molten fluorides. — In: Proc. Intern. Conf. ATALANTE (Nimes), 2004, P1-67.
3. Qin Y., Zuo Y., Shen M. Corrosion inhibition of 316L stainless steel in $\text{FLiNaK—CrF}_3/\text{CrF}_2$ redox buffering molten salt system. — J. Chinese Soc. Corrosion Protection, 2020, v. 40, № 2, p. 182—190.
4. Shimkevich A. The Basics of Electrochemical Modifying of Liquid Dielectrics. Dusseldorf: LAMBERT Academic Publishing, 2017.
5. Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics. New York: Wiley, 1996.
6. Anderson P. Absence of diffusion in certain random lattices. — Phys. Rev., 1958, v. 109, № 5, p. 1492—1505.
7. Chaleff E. The Radiative Heat Transfer Properties of Molten Salts and Their Relevance to the Design of Advanced Reactors. Thesis for PhD Degree. The Ohio State University, 2016.
8. Bredig M. Mixtures of Metals with Molten Salts. ORNL-3391, 1963.
9. Wasada-Tsutsui Y., Tatewaki H. Electronic band structure of crystalline NaF: ionization threshold and excited states related to lattice defects. — Surface Sci., 2002, v. 513, № 1, p. 127—139.
10. Sommer Ch., Kruger P., Pollmann J. Optical spectra of alkali-metal fluorides. — Phys. Rev. B, 2012, v. 86, № 15, p. 155212(1—7).
11. Bale C. The Li—Na (Lithium—Sodium) system. — Bull. Alloy Phase Diagrams, 1989, v. 10, № 3, p. 265—268.
12. Shimkevich A. Introduction in the band theory of molten salts. — Phys. Lett. A, 2019, v. 383, № 11, p. 1207—1213.
13. Guo Sh., Shay N., Wang Ya. e.a. Measurement of europium (III)/europium (II) couple in fluoride molten salt for redox control in a molten salt reactor concept. — J. Nucl. Mater., 2017, v. 496, p. 197—206.
14. Chesser R., Guo Sh., Zhang J. Electrochemical behaviour of dysprosium and lanthanum in molten LiF—NaF—KF (FLiNaK) salt. — Ann. Nucl. Energy, 2018, v. 120, p. 246—252.
15. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавов металлов и солей. М.: Металлургия, 1987.
16. Grjotheim K., Ikeuchi H., Krogh-Moe J. The solution of alkaline earth metals in their molten halides. — Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, № 3, p. 985—990.
17. Shimkevich A. A true solubility versus the observed one for metal sodium in its molten chloride. — Chem. Phys., 2021, v. 540, p. 110975 (1—8).
18. Causo M., Ciccotti G., Montemayor D. e.a. An adiabatic linear path integral approach for quantum time correlation functions: electronic transport in metal—molten salt solutions. — J. Phys. Chem. B, 2005, v. 109, № 14, p. 6855—6865.
19. Ивановский М.Н., Морозов В.А., Пономарев-Степной Н.Н., Шимкевич А.Л. О компонентном фазовом переходе первого рода. — Атомная энергия, 1988, т. 65, вып. 5, с. 319—321.
20. Buceta D., Pineiro Y., Vazquez C. e.a. Metallic clusters: theoretical background, properties and synthesis in microemulsions. — Catalysts, 2014, v. 4, p. 356—374.

Поступила в Редакцию 24.12.22