

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ВИСМУТА ВОДОРОДОМ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕХНОЛОГИИ УДАЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ КОНТУРОВ С ТЯЖЕЛЫМИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ

**И.И. Иванов, В.М. Шелеметьев, Р.Ш. Асхадуллин**

*АО «ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского»*

*249033 Калужская обл., г. Обнинск, пл. Бондаренко, 1*



В рамках проекта по разработке методов удаления водорода и трития из циркуляционных контуров реакторных установок с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями была исследована кинетика восстановления оксида висмута водородом в интервале температур 425 – 500 °С и концентраций водорода 25 – 100 об.%. Кинетические характеристики исследуемой реакции определяли путем непрерывного измерения концентрации водяного пара (продукта реакции) в смесях водорода и гелия, прошедших через обогреваемую реакционную емкость с образцом оксида висмута. Концентрацию водяного пара измеряли с помощью термокондуктометрического детектора. Обработку полученных зависимостей степени восстановления оксида висмута от времени (при варьировании условий реакции) проводили методом аффинного преобразования по времени. Показано, что процесс восстановления протекает в кинетическом режиме, механизм восстановления един во всем исследованном интервале температур. Лимитирующей стадией реакции является адсорбция водорода на поверхности образца оксида висмута. Зависимость степени восстановления от времени с удовлетворительной точностью определяется уравнением Ерофеева при величине показателя степени  $n = 1$ . Величина энергии активации реакции равна  $92,8 \pm 1,9$  кДж/моль. Скорость реакции восстановления прямо пропорциональна концентрации водорода в его смеси с инертным газом.

**Ключевые слова:** тяжелые жидкометаллические теплоносители, ядерная безопасность, водород, тритий, водородная очистка ТЖМТ, дожигатель водорода, оксид висмута, кинетика восстановления, термокондуктометрический анализ, метод аффинного преобразования по времени, уравнение Ерофеева.

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия ведутся интенсивные разработки быстрых реакторных установок гражданского назначения с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (ТЖМТ) – свинцом Рb и эвтектическим сплавом свинца с висмутом Рb-Bi. Как

© *И.И. Иванов, В.М. Шелеметьев, Р.Ш. Асхадуллин, 2019*

Pb, так и сплав Pb-Bi имеют ряд преимуществ среди теплоносителей для реакторных установок – прежде всего малые сечения захвата быстрых нейтронов, относительно низкие температуры плавления и высокие температуры кипения, высокая теплопроводность [1, 2].

Вместе с тем имеются некоторые трудности, связанные с применением Pb и Pb-Bi в качестве теплоносителей. Одна из главных проблем – взаимодействие этих теплоносителей с кислородом, который может попадать в циркуляционный контур как при загрузке теплоносителя, так и в процессе эксплуатации установки при наличии негерметичности [3, 4]. При взаимодействии ТЖМТ с кислородом образуется оксид свинца [5], который при избыточном количестве кислорода (больше линии насыщения свинца) образует шлаки, ухудшая циркуляцию теплоносителя и теплообмен в активной зоне и парогенераторах.

Для очистки циркуляционного контура от шлаков на основе PbO разработан метод водородной регенерации, заключающийся в подаче смесей водорода с инертным газом на поверхность и в объём теплоносителя [3, 6]. При взаимодействии водорода с PbO происходит восстановление свинца из него, продуктом реакции является водяной пар. Мелкодисперсная фаза в потоке теплоносителя обеспечивает большую площадь взаимодействия шлаков с водородом. В результате совместного действия этих двух механизмов происходит эффективная очистка контура от шлаков.

После проведения водородной регенерации некоторое количество водорода остается в газовом контуре. Также водород может накапливаться в контуре при течах парогенераторов за счет взаимодействия поступающего водяного пара с растворенными в теплоносителе примесями (прежде всего железа) [6]. Как показал недавний опыт (авария на АЭС Фукусима) водород представляет серьезную угрозу для безопасности из-за возможности взрыва при смешении с воздухом (при разгерметизации контура). Кроме того, при облучении материалов первого контура происходит образование радиоактивного изотопа водорода (трития). Возникает необходимость очистки защитного газа первого контура от водорода.

На основании анализа различных методов удаления водорода из газовых сред специалисты ГНЦ РФ-ФЭИ предложили проводить очистку защитного газа от водорода путем пропускания газа через специальное устройство, содержащее нагретый оксид свинца PbO или оксид висмута  $Bi_2O_3$  [7]. Эти вещества целесообразно использовать, поскольку в случае попадания в теплоноситель при аварии они не вызывают существенных изменений его физико-химических свойств. При взаимодействии с PbO или  $Bi_2O_3$  водород окисляется с образованием воды, которая удаляется путем конденсации в холодной зоне контура.

Для выбора оптимальных условий эксплуатации устройства очистки газа от водорода (температура, скорость расхода газа через устройство, время очистки) необходимы данные по кинетике взаимодействия PbO и  $Bi_2O_3$  с водородом.

Кинетика восстановления свинца из PbO водородом исследовалась нами в [8, 9]. Ранее в [10, 11] исследовалась кинетика восстановления водородом висмута из его оксида. Однако результаты этих исследователей относительно качественных и количественных характеристик кинетики процесса (лимитирующая стадия реакции, энергия активации) сильно отличаются, что обуславливает актуальность данной работы.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **Методика эксперимента**

Исследование кинетики восстановления образцов оксида висмута водородом проводилось на установке, схема которой приведена на рис. 1. Основными элементами установки являются реакционная камера 1, хроматограф 2, газовые линии из

нержавеющей стали 3 и система регистрации сигнала 4. Правая часть реакционной камеры оборудована нагревателем 5, внутри камеры расположены алундовая лодочка 6 для образцов оксида висмута и поршень 7. Образец оксида висмута помещался в лодочку, расположенную в левой необогреваемой части реакционной камеры, затем через нее пропусклся поток водорода из баллона 8 с постоянным расходом 50 мл/мин, а правая часть камеры разогревалась до рабочей температуры. Затем лодочка с образцом с помощью поршня 7 перемещалась в правую, обогреваемую часть реакционной камеры. Образующаяся в результате реакции смесь водорода и водяного пара по обогреваемой газовой линии 3 поступала на хроматограф модели ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности 2, где определялся ее состав. Регистрируемый сигнал с детектора по теплопроводности прямо пропорционален концентрации паров воды в газе.

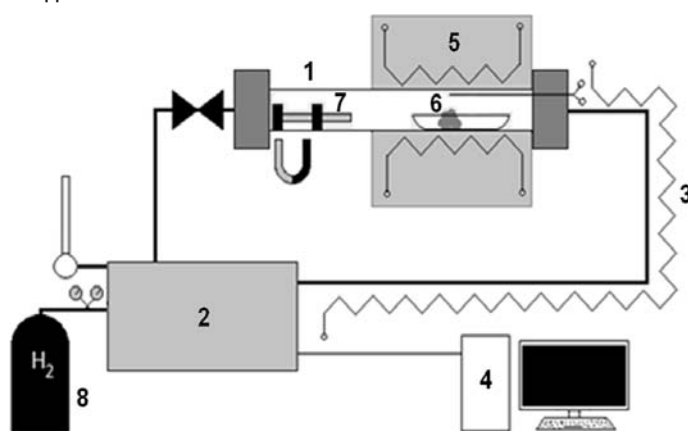


Рис. 1. Схема установки для исследования кинетики восстановления оксида висмута водородом: 1 – реакционная камера; 2 – хроматограф; 3 – обогреваемая газовая линия; 4 – блок регистрации сигнала; 5 – печь; 6 – лодочка с образцом и термопарой; 7 – кварцевый поршень; 8 – баллон с водородом

В ходе экспериментов температура в реакционной камере контролировалась с помощью термопары типа «хромель-алюмель» с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Перед проведением экспериментов термопара калибровалась во всем исследуемом температурном диапазоне, отклонение показаний термопары от истинного значения температуры не превышало  $2^\circ\text{C}$  и учитывалось при расчетах.

В экспериментах использовался оксид висмута в виде порошка квалификации «ч. д. а.» по ГОСТ 10216-75. Размер частиц варьировался от нескольких микрон до нескольких десятков микрон, кристаллы имели компактную форму. Следует отметить, что степень чистоты образца и форму его кристаллов важно учитывать, поскольку кинетика гетерогенных реакций очень сильно зависит от этих параметров [12]. Наличие влаги в образце оксида висмута приводило к появлению пика на начальном участке регистрируемой кинетической кривой и существенно искажало форму этого участка, поэтому перед восстановлением порошок оксида висмута подвергался прокаливанию в алундовом тигле в муфельной печи 1 ч при  $500^\circ\text{C}$ . Согласно [13], нагревание единственной устойчивой при нормальных условиях  $\alpha$ -формы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при  $500^\circ\text{C}$  как в инертной атмосфере, так и на воздухе не приводит к изменению состава и кристаллической структуры образца. Нами установлено, что при прокаливании происходит удаление основной части влаги из образца, и обусловленный ее присутствием пик не регистрируется.

Для определения зависимости скорости восстановления оксида висмута от объемной концентрации водорода в газе в реакционную камеру вместо чистого водорода подавались смеси водорода с гелием. Гелий был выбран в качестве инертного «раз-

бавителя», поскольку для анализа содержания влаги в газе, прошедшем через реакционную камеру, использовался детектор по теплопроводности (встроенный в хроматограф); гелий имеет величину теплопроводности, близкую к таковой для водорода, и поэтому не оказывает существенного влияния на чувствительность детектора и линейность зависимости сигнала детектора от содержания влаги. Газы подавались из баллонов с постоянным расходом через ротаметры, смешивались, и полученная смесь заданного состава подавалась в реакционную емкость и на канал сравнения детектора по теплопроводности. Суммарный расход газа через реакционную емкость составлял в каждом эксперименте 50 мл/мин. Ротаметры калибровали во всем диапазоне изменения расходов газов (0 – 50 мл/мин) по пенному расходомеру. Погрешность определения расхода газа составляла  $\pm 1$  мл/мин.

#### Методика обработки результатов измерений

Рассматриваемая реакция восстановления  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  водородом определяется уравнением



Основной кинетической характеристикой рассматриваемой гетерогенной реакции является зависимость степени восстановления  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  от времени  $\alpha$  (кинетическая кривая). Степень восстановления  $\alpha$  равна выраженному в процентах отношению массы прореагировавшего  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  к начальному значению массы  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ :

$$\alpha = 100 \cdot m_{\text{Vi}_2\text{O}_3} / m^0_{\text{Vi}_2\text{O}_3}. \quad (2)$$

Как уже говорилось, регистрируемый сигнал с детектора по теплопроводности прямо пропорционален массовой концентрации паров воды в газе:

$$I = h \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3)$$

где  $I$  – ток детектора, мА;  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  – массовая концентрация водяных паров, г/л;  $h$  – коэффициент пропорциональности.

Умножая концентрацию водяного пара на величину расхода газа через установку  $V$  (л/ч), можно получить скорость образования воды  $v_{\text{H}_2\text{O}}$ , г/ч:

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = I \cdot V / h. \quad (4)$$

Масса воды, выделившейся к моменту времени  $t$ , может быть определена из соотношения

$$m_{\text{H}_2\text{O}}(t) = \int_0^t \frac{V \cdot I(t)}{h} dt. \quad (5)$$

В соответствии со стехиометрией реакции (1) масса прореагировавшего  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  определяется соотношением

$$m_{\text{Vi}_2\text{O}_3}(t) = M_{\text{Vi}_2\text{O}_3} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} / (3 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (6)$$

где  $M_{\text{Vi}_2\text{O}_3}$  и  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  – молярные массы  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  и воды соответственно. Подставляя (5) в (6), с учетом (2) можно получить выражение для зависимости степени восстановления  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  от времени:

$$\alpha(t) = 100 \cdot M_{\text{Vi}_2\text{O}_3} \cdot \int_0^t \frac{V \cdot I(t)}{h} dt / (3 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m^0_{\text{Vi}_2\text{O}_3}). \quad (7)$$

Для сравнения форм кинетических кривых, определения энергии активации реакции и зависимости скорости реакции от парциального давления водорода использовался метод аффинного преобразования по времени [8, 9]. Он состоит в изменении масштаба по времени для одной из зависимостей степени восстановления от времени, приводящем к совмещению с другой зависимостью степени восстановления от

времени, полученной в иных условиях (при другой температуре или другом парциальном давлении водорода). Преобразование происходит путем умножения времени  $t$  в уравнении кинетической кривой на коэффициент аффинного преобразования  $f$ . Величина коэффициента аффинного преобразования для двух кинетических кривых при данном значении степени восстановления может быть найдена по формуле

$$f_{\alpha} = t_{1,\alpha} / t_{2,\alpha}, \quad (8)$$

где  $\alpha$  – степень восстановления;  $t_{i,\alpha}$  – время, за которое в случае  $i$ -й кривой достигается степень восстановления  $\alpha$ .

Значения коэффициентов аффинного преобразования для разных степеней восстановления могут несколько отличаться, например, в силу погрешности измерения при регистрации сигнала с детектора. Можно рассчитать среднее значение коэффициента аффинного преобразования для двух кинетических кривых, которое использовалось в данной работе:

$$f = \int_0^{100} \frac{t_1(\alpha)}{t_2(\alpha)} d\alpha / 100. \quad (9)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### Термодинамика процесса восстановления

Величина энергии Гиббса реакции (1) определяется соотношением

$$\Delta G_m^0 = 3\Delta G_{m, H_2O}^0 - \Delta G_{m, Bi_2O_3}^0 + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_{H_2O} / p_{H_2}), \quad (10)$$

где  $T$  – температура (в кельвинах). Согласно [13, 14],  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  является термодинамически стабильной формой оксида висмута в исследованном диапазоне температур 425 – 500°C, поэтому величина энергии Гиббса образования этой формы  $Bi_2O_3$  использовалась в расчетах. На основании данных по температурным зависимостям энергии Гиббса образования  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  [15] и воды [16] из уравнения (10) рассчитана энергия Гиббса реакции (1):

$$\Delta G_m^0, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = -886,4 - 0,1278 \cdot T + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_{H_2O} / p_{H_2}). \quad (11)$$

Критерием установления термодинамического равновесия в системе является равенство нулю энергии Гиббса реакции. Отсюда с использованием (11) можно получить критерий установления равновесия реакции (1):

$$p_{H_2O} / p_{H_2} = \exp[(886,4 + 0,1278 \cdot T) / (3 \cdot R \cdot T)]. \quad (12)$$

Согласно уравнению (12), равновесное отношение парциальных давлений водяного пара и водорода для реакции (1) равно  $2,23 \cdot 10^{24}$  при температуре 425°C и  $1,59 \cdot 10^{22}$  при 500°C. При меньших значениях этого отношения величина энергии Гиббса реакции (1) принимает отрицательное значение, и реакция идет самопроизвольно. Это справедливо для условий экспериментов данной работы, поскольку максимальное зарегистрированное парциальное давление образующегося при восстановлении  $Bi_2O_3$  водяного пара не превышало 0,1 атм (при 500°C и парциальном давлении водорода 1 атм в начальный момент восстановления), в то время как минимальное создаваемое парциальное давление водорода составляло 0,26 атм. Восстановление  $Bi_2O_3$  должно быть полным, что подтверждается непосредственным измерением массы образцов до и после восстановления с точностью  $\pm 0,005$  г, измерение показало, что оксид висмута полностью восстанавливался до металлического висмута во всех экспериментах.

### Кинетика процесса восстановления

Вначале необходимо рассмотреть влияние толщины слоя восстанавливаемого порошка  $Bi_2O_3$  и разогрева образца в ходе реакции восстановления на скорость реак-

ции. Было установлено, что толщина слоя порошка в алундовой лодочке не влияет на кинетику процесса восстановления. Так, изменение массы навески от 0,25 до 1 г с сохранением протяженности и ширины слоя порошка (1,5 и 1,0 см соответственно) не повлияло на вид зависимости степени восстановления от времени при температуре 500 °С, поэтому можно считать, что стадия диффузии реагентов (продуктов реакции) через слой порошка не лимитирует скорость реакции [17]. Необходимо отметить, что образующийся в ходе реакции восстановления  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  водяной пар также не влияет на скорость реакции, поскольку при изменении массы навески  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  меняется количество выделяющегося в ходе реакции водяного пара, что однако не вызывает расхождений по форме кинетических кривых, полученных для навесок разной массы.

Для выявления влияния теплового эффекта реакции восстановления на температуру образца проведено восстановление 1 г  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  водородом при 500 °С, при этом в центр образца помещалась термопара в тонкостенном алундовом чехле. Не зарегистрировано отклонения температуры образца от рабочей температуры печи, что позволяет считать влияние тепловыделения в ходе реакции на скорость реакции пренебрежимо малым.

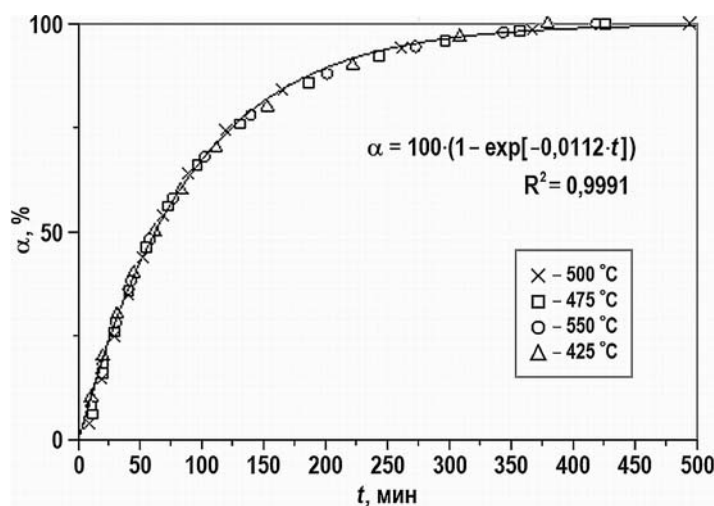


Рис. 2. Зависимости степени восстановления  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  от времени, полученные при различных значениях температуры и совмещенные аффинным преобразованием по времени с зависимостью, полученной при 425 °С. Сплошная линия – аппроксимация полученных зависимостей экспоненциальной функцией ( $R^2$  – коэффициент достоверности аппроксимации)

На рисунке 2 представлены зависимости степени восстановления  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  от времени, полученные для различных значений температуры восстановления. Все зависимости совмещены аффинным преобразованием по времени с зависимостью для температуры восстановления 425 °С; на графике также приведено уравнение аппроксимирующей кривой для этой температуры. В общем случае уравнение аппроксимирующей кривой имеет вид

$$\alpha(t) = 100(1 - \exp[-k \cdot t]), \quad (13)$$

где  $k$  – коэффициент, зависящий от температуры, парциального давления водорода и качественных характеристик образца  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (удельная поверхность, структура поверхности кристаллов).

Выражение (13) формально соответствует уравнению Ерофеева при величине показателя степени  $n = 1$  [18]:

$$\alpha(t) = 100(1 - \exp[-k \cdot t^n]). \quad (14)$$

В работе [19] отмечается, что уравнение, аналогичное (13), приближенно описывает кинетику восстановления  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  монооксидом углерода на начальной стадии. В противоположность этим данным в работе [11] для интервала температур от 350 до 500°C найдена линейная зависимость степени восстановления  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  водородом от времени, но реакция проводилась только до степени восстановления 2 – 8 %.

Скорость гетерогенной химической реакции прямо пропорциональна первой производной от степени восстановления по времени [17]. Дифференцируя уравнение (13) по времени, с учетом (2) находим выражение для зависимости скорости восстановления  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  от времени проведения восстановления:

$$v_{\text{Bi}_2\text{O}_3}(t) = m^0_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \cdot k \cdot \exp[-k \cdot t], \quad (15)$$

где  $v_{\text{Bi}_2\text{O}_3}(t)$  – скорость восстановления  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , г/ч. Таким образом, скорость восстановления  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и, в соответствии с уравнением реакции (1), скорость удаления водорода из защитного газа экспоненциально убывает во времени. Величину коэффициента  $k$  для данных условий восстановления можно определить математической обработкой данных, строя зависимость  $d\alpha/dt(\alpha)$ . Тангенс угла наклона полученной линейной зависимости равен искомому значению  $k$ .

Удовлетворительное совмещение кинетических кривых в ходе аффинного преобразования по времени позволяет полагать, что механизм восстановления  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  одинаков во всем исследуемом диапазоне температур [17], и перейти к определению энергии активации реакции восстановления. Энергию активации определяли методом аффинного преобразования по времени, поскольку величина среднего значения коэффициента аффинного преобразования прямо пропорциональна коэффициенту  $k$  уравнений (13) и (15) [8, 17].

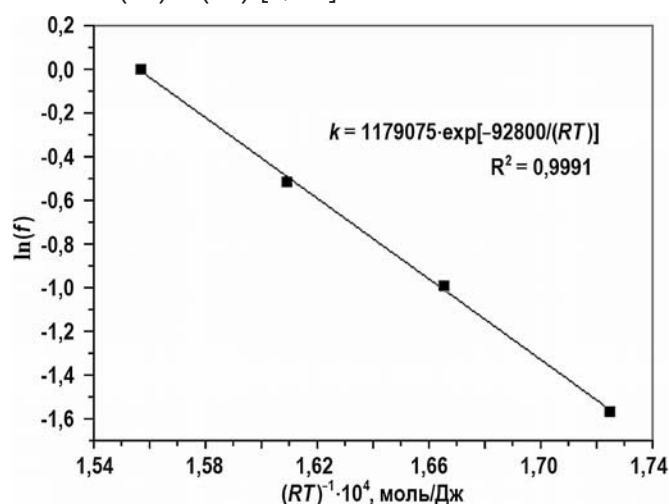


Рис. 3. Зависимость  $\ln(f)$  от  $(RT)^{-1}$  для восстановления порошка оксида висмута водородом.  $T$  – в кельвинах ( $R^2$  – коэффициент достоверности аппроксимации)

Зависимость логарифма коэффициента аффинного преобразования от обратной температуры приведена на рис. 3. Найденное значение энергии активации составляет  $92,8 \pm 1,9$  кДж/моль. Близкое значение энергии активации найдено в работе [11] (90 кДж/моль). Согласно [20], при протекании процесса в кинетическом режиме величина энергии активации принимает значение более 42 кДж/моль и потому можно считать, что и в случае исследуемой в данной работе реакции восстановление происходит в кинетическом режиме. Значение энергии активации, найденное в работе [10] для интервала температур восстановления 300 – 450°C, сильно отличается от приведенных величин и равно 41,6 кДж/моль; авторы делают заключе-

ние, что реакция восстановления оксида висмута водородом протекает в смешанном режиме. Исходя из полученных данных, можно записать уравнение для зависимости коэффициента  $k$  от температуры:

$$k(T) = b \cdot \exp[-92800/(R \cdot T)], \quad (16)$$

где  $b$  – коэффициент, зависящий от парциального давления водорода в газе, величины удельной поверхности образца и структуры поверхности;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура (в кельвинах).

Для определения зависимости скорости реакции восстановления оксида висмута от концентрации водорода в газе проводили восстановление  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  смесями «гелий-водород» с объемным содержанием водорода 26, 52, 76 и 100 %. Полученные зависимости степени восстановления от времени удовлетворительно совмещаются аффинным преобразованием по времени.

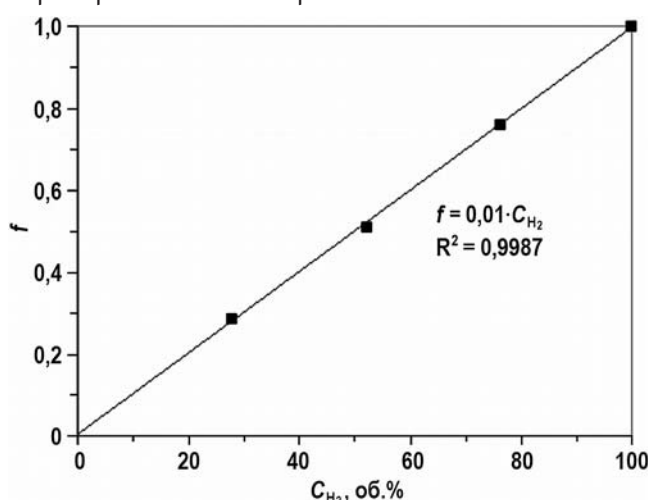


Рис. 4. Зависимость коэффициента аффинного преобразования  $f$  от объемной концентрации водорода  $C_{\text{H}_2}$  при температуре восстановления оксида висмута  $500^\circ\text{C}$  ( $R^2$  – коэффициент достоверности аппроксимации)

Зависимость скорости восстановления (пропорционального ей коэффициента аффинного преобразования) от объемной концентрации водорода хорошо описывается прямой линией, проходящей через начало координат (рис. 4). Таким образом, скорость восстановления прямо пропорциональна концентрации водорода. Отсюда для коэффициента  $b$  можно записать выражение

$$b = c \cdot p_{\text{H}_2}, \quad (17)$$

где  $c$  – постоянная для данного образца  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  величина, зависящая от его удельной поверхности и структуры поверхности; ее можно определить, рассчитав значение коэффициента  $k$  для произвольной зависимости  $d\alpha/dt(\alpha)$ , полученной при температуре  $T$  и парциальном давлении водорода  $p_{\text{H}_2}$ , и используя соотношения (16) и (17). Так, используя найденное для исследуемого образца  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  при температуре  $425^\circ\text{C}$  и  $p_{\text{H}_2} = 100$  кПа значение  $k = 1,87 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , находим  $c = 0,0164 \text{ c}^{-1}\text{Па}^{-1}$ .

Аналогичная уравнению (17) зависимость найдена в работе [10]. Полученная зависимость в соответствии с общими представлениями о кинетике гетерогенных процессов [17] указывает на то, что лимитирующей стадией реакции является адсорбция водорода на поверхности  $\text{Vi}_2\text{O}_3$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована кинетика восстановления оксида висмута водородом. Энергия активации процесса восстановления равна  $92,8 \pm 1,9$  кДж/моль, т.е. скорость реак-



ции сильно зависит от температуры. В силу этого процесс очистки газа циркуляционного контура от водорода целесообразно вести при повышенной температуре – около 500°C. Зависимость степени восстановления оксида висмута от времени описывается уравнением Ерофеева при величине степенного коэффициента  $n = 1$ . Скорость восстановления линейно зависит от парциального давления водорода в газе. Результирующее кинетическое уравнение, полученное обобщением соотношений (13), (16) и (17), имеет следующий вид:

$$\alpha(t, T, p_{H_2}) = 100 \cdot \{1 - \exp[-c \cdot p_{H_2} \cdot \exp(-92800/(R \cdot T)) \cdot t]\}. \quad (18)$$

Найденное кинетическое уравнение будет в дальнейшем использоваться для расчета и оптимизации устройства очистки газа от водорода в циркуляционном контуре с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями.

### Литература

1. Orlov Yu. I., Efanov A. D., Martynov P. N., Gulevsky, V. A., Papovyants A. K., Levchenko Yu. D., Ulyanov V. V. Hydrodynamic problems of heavy liquid metal coolants technology in loop-type and mono-block-type reactor installations. // Nuclear Engineering and Design. – 2007. – Vol. 237. – PP. 1829-1837.
2. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies. – Vienna: Nuclear Energy Agency, 2007. – 691 p.
3. Ricapito I., Fazio C., Benamati G. Preliminary studies on PbO reduction in liquid Pb-Bi eutectic by flowing hydrogen. // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – Vol. 301. – PP. 60-63.
4. Niu F., Candalino R., Li N. Effect of oxygen on fouling behavior in lead-bismuth coolant systems. // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 366. – PP. 216-222.
5. Kondo M., Okubo N., Irisava E., Komatsu A., Ishikawa N., Tanaka T. Oxidation characteristics of lead-alloy coolants in air ingress accident. Proc. of the V<sup>th</sup> International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems, INES-5 (Tokyo, Japan, October 31 – November 2, 2016). – PP. 386-394.
6. Martynov P. N., Gulevich A. V., Orlov Yu. I., Gulevsky V. A. Water and hydrogen in heavy liquid metal coolant technology. // Progress in Nuclear Energy. – 2005. – Vol. 47. – PP. 604-615.
7. Иванов К. Д., Нуязов С.-А. С., Чепоров П. Ю. Селективное удаление водорода и трития из защитного газа РУ с тяжелыми теплоносителями. / Сб. трудов конф. «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях (ТЖМТ-2013)». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2013. – С. 437-440.
8. Иванов И. И., Шелеметьев В. М., Ульянов В. В., Тепляков Ю. А. Кинетика восстановления водородом свинца из его оксидов ромбической и тетрагональной модификации. // Кинетика и катализ. – 2015. – № 3. – С. 1-5.
9. Ivanov I. I., Shelemet'ev V. M., Ulyanov V. V., Storozhenko A. N., Skobejev D. A. Studies on nickel effect on kinetics of lead reduction from its oxide by hydrogen. // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2016. – Vol. 7. – PP. 1700-1709.
10. Chernogorenko V. B., Lynchak K. A. Production of bismuth powder by the reduction of bismuth oxide with a mixture of molecular and atomic hydrogen. // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1973. – Vol. 12. – No. 5. – PP. 360-362.
11. Beres J., Bruckman K., Haber J., Janas J. Kinetics of reduction of bismuth molybdate catalysts in hydrogen. // Bulltin de l'Academie Polonaise des Sciences, Serie des Sciences Chimiques. – 1972. – Vol. 20. – PP. 813-819.
12. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
13. Risold D., Hallstedt B., Gauckler L. J., Lukas H. L., Fries S. G. The bismuth-oxygen system. // Journal of Phase Equilibria. – 1995. – Vol. 16. – PP. 223-234.
14. Oniyama E., Wahlbeck P. G. Phase equilibria in the bismuth-oxygen system. // Journal of Physical Chemistry B. – 1988. – Vol. 102. – PP. 4418-4425.
15. Jacob K. T., Mansoor A. K. Gibbs energy of formation of bismuth (III) oxide. // Thermochemica

Acta. – 2016. – Vol. 630. – PP. 90-96.

16. *Wicks C.E. and Block F.E.* Thermodynamic properties of 65 elements – their oxides, halides, carbides and nitrides. – Washington, U.S. Govt. Print. Off., 1963. – 240 p.

17. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 399 с.

18. *Allnatt A.R., Jacobs P.W.M.* Theory of nucleation in solid state reactions. // Canadian Journal of Chemistry. – 1968. – Vol. 46. – PP. 111-116.

19. *Полывянный И.Р., Абланова А.Д., Батырбекова С.А., Сысоев Л.Н.* Металлургия висмута. – Алма-Ата: Наука, 1973. – 193 с.

20. *T. Havlik.* Hydrometallurgy. Principles and applications. – Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2008. – 207 p.

Поступила в редакцию 18.03.2019 г.

#### Авторы

Иванов Игорь Игоревич, младший научный сотрудник

E-mail: iivanov@ippe.ru

Шелеметьев Василий Михайлович, заместитель начальника лаборатории

E-mail: vshelemetev@ippe.ru

Асхадуллин Радомир Шамильевич, заместитель директора, доцент, канд. техн. наук

E-mail: raskhadullin@ippe.ru

UDC 621.039.58

## STUDY ON THE KINETICS OF BISMUTH OXIDE REDUCTION BY HYDROGEN AS APPLIED TO THE TECHNOLOGY OF REMOVING HYDROGEN FROM CIRCULATION CIRCUITS WITH HEAVY LIQUID METAL COOLANTS

Ivanov I.I., Shelemetyev V.M., Askhadullin R.Sh.

JSC «SSC RF-IPPE n.a. A.I. Leypunsky»

1 Bondarenko sq., Obninsk, Kaluga reg., 249033 Russia

#### ABSTRACT

As part of the project of developing methods for removing hydrogen and tritium from the circulation circuits of reactor plants with heavy liquid-metal coolants, the kinetics of bismuth oxide reduction by hydrogen in the temperature range 425–500°C and hydrogen concentration 25–100 vol.% has been investigated. The kinetic characteristics of the reaction under study were determined by continuously measuring the concentration of water vapor (reaction product) in mixtures of hydrogen and helium that passed through a heated reaction vessel with a sample of bismuth oxide. The concentration of water vapor was measured using a thermoconductometric detector. The obtained time dependences of the bismuth oxide reduction degree (with varying reaction conditions) were processed by the method of affine time transformation. Thermodynamic analysis showed that reduction process proceeds without any intermediate products, i.e., directly with metallic bismuth. It was also found that the reduction process ran in kinetic mode. All kinetic curves were combined successfully by the affine time transformation method; therefore, it can be assumed that the reduction mechanism is the same in the entire temperature range and hydrogen concentration range studied. The limiting stage of the reaction is the

adsorption of hydrogen on the surface of the bismuth oxide sample. The time dependence of the reduction degree is in good agreement with Yerofeev's equation of «nucleation and growth model» with  $n = 1$ . The reaction activation energy is  $92.8 \pm 1.9$  kJ/mol. The rate of the reduction reaction is directly proportional to the concentration of hydrogen in its mixture with an inert gas.

**Key words:** heavy liquid metal coolants, nuclear safety, hydrogen, tritium, hydrogen purification of HLHC, hydrogen afterburner, bismuth oxide, reaction kinetics, thermoconductometric analysis, affine time transformation method, equation of nucleation and growth model, Yerofeev's equation.

#### REFERENCES

1. Orlov Yu.I., Efanov A.D., Martynov P.N., Gulevsky V.A., Papovyants A.K., Levchenko Yu.D., Ulyanov V.V. Hydrodynamic problems of heavy liquid metal coolants technology in loop-type and mono-block-type reactor installations. *Nuclear Engineering and Design*. 2007, v. 237, pp. 1829-1837.
2. *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies*. Vienna. Nuclear Energy Agency, 2007, 691 p.
3. Ricapito I., Fazio C., Benamati G. Preliminary studies on PbO reduction in liquid Pb-Bi eutectic by flowing hydrogen. *Journal of Nuclear Materials*. 2002, v. 301, pp. 60-63.
4. Niu F., Candalino R., Li N. Effect of oxygen on fouling behavior in lead-bismuth coolant systems. *Journal of Nuclear Materials*. 2007, v. 366, pp. 216-222.
5. Kondo M., Okubo N., Irisava E., Komatsu A., Ishikawa N., Tanaka T. Oxidation characteristics of lead-alloy coolants in air ingress accident. *Proc. of the V<sup>th</sup> International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems, INES-5* (Tokyo, Japan, October 31 – November 2, 2016), pp. 386-394.
6. Martynov P.N., Gulevich A.V., Orlov Yu.I., Gulevsky V.A. Water and hydrogen in heavy liquid metal coolant technology. *Progress in Nuclear Energy*. 2005, v. 47, pp. 604-615.
7. Ivanov K.D., Niyazov S.-A.S., Chyoporov R.Yu. Selective removing of hydrogen and tritium from cover gas of nuclear facilities with heavy liquid metal coolants. *Proc. of the IV<sup>th</sup> International Conference «Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technologies»*. Obninsk. GNTs RF-FEI Publ., 2013, v. 2, pp. 437-440 (in Russian).
8. Ivanov I.I., Shelemet'ev V.M., Ulyanov V.V., Teplyakov Yu.A. Kinetics of the reduction of orthorhombic and tetragonal lead oxides to lead with hydrogen. *Kinetika i Katalyz*. 2015, v. 56, pp. 305-309 (in Russian).
9. Ivanov I.I., Shelemet'ev V.M., Ulyanov V.V., Storozhenko A.N., Skobeev D.A. Studies on nickel effect on kinetics of lead reduction from its oxide by hydrogen. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2016, v. 7, pp. 1700-1709.
10. Chernogorenko V.B., Lynchak K.A. Production of bismuth powder by the reduction of bismuth oxide with a mixture of molecular and atomic hydrogen. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1973, v. 12, no. 5, pp. 360-362.
11. Beres J., Bruckman K., Haber J., Janas J. Kinetics of reduction of bismuth molybdate catalysts in hydrogen. *Bulltin de l'Academie Polonaise des sciences, Serie des sciences chimiques*. 1972, v. 20, pp. 813-819.
12. Delmon B. *Kinetics of Heterogeneous Reactions*. Moscow. Mir Publ., 1972, 554 p. (in Russian).
13. Risold D., Hallstedt B., Gauckler L.J., Lukas H.L., Fries S.G. The bismuth-oxygen system. *Journal of Phase Equilibria*. 1995, v. 16, pp. 223-234.
14. Oniyama E., Wahlbeck P.G. Phase equilibria in the bismuth-oxygen system. *Journal of Physical Chemistry B*. 1988, v. 102, pp. 4418-4425.
15. Jacob K.T., Mansoor A.K. Gibbs energy of formation of bismuth (III) oxide. *Thermochimica Acta*. 2016, v. 630, pp. 90-96.

16. Wicks C.E. and Block F.E. *Thermodynamic Properties of 65 Elements – their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides*. Washington. U.S. Govt. Print. Off., 1963, 240 p.

17. Barret, P. *Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems*. Amsterdam. Elsevier, 1975, 399 p.

18. Allnatt A.R., Jacobs P.W.M. Theory of nucleation in solid state reactions. *Canadian Journal of Chemistry*. 1968, v. 46, pp. 111-116.

19. Polyvyanny I.R., Ablanova A.D., Batyrbekova S.A., Sysoyev L.N. *Metallurgy of Bismuth*. Alma-Ata. Nauka Publ., 1973, 193 p. (in Russian).

20. T. Havlik. *Hydrometallurgy. Principles and Applications*. Cambridge. Woodhead Publishing Ltd., 2008, 207 p.

#### **Authors**

Ivanov Igor Igorevich, Junior Researcher

E-mail: iivanov@ippe.ru

Shelemetyev Vasily Mikhailovich, Deputy Head of Laboratory

E-mail: vshelemetev@ippe.ru

Askhadullin Radomir Shamilievich, Deputy Director, Associate Professor,  
Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: raskhadullin@ippe.ru