

ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НАКОПЛЕНИЯ ШЛАКОВ, ВОССТАНАВЛИВАЕМЫХ ВОДОРОДОМ, В ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ КОНТУРАХ СО СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ

В.В. Ульянов*, **М.М. Кошелев***, **В.С. Кремлёва***, **, **С.Е. Харчук***

* АО «ГНЦ РФ-ФЭИ»

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

** ИАТЭ НИЯУ МИФИ

249040, Калужская обл., г. Обнинск, Студгородок, 1

Р

Проведен расчетный анализ закономерностей накопления шлаков при взаимодействии свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей с газообразным кислородом. При окислении свинецсодержащих теплоносителей будет образовываться оксид свинца, образование оксида висмута маловероятно. При дозированной подаче газообразного окислителя в свинецсодержащие теплоносители можно избирательно окислять железо, хром и никель до их оксидов без образования шлака из твердого оксида свинца. Исследованы закономерности образования оксида свинца при взаимодействии свинецсодержащих теплоносителей с газообразным кислородом. Выявлено, что при взаимодействии с газообразным кислородом сплав свинца и висмута окисляется в 1,7 раза интенсивнее свинца, что объясняется наличием в сплаве висмута. Висмут окисляется интенсивнее и свинца, и сплава свинца с висмутом. Избыточное давление инертного газа при разгерметизации не предотвращает поступление в контур кислорода воздуха, а зависимость потока азота и кислорода в контур от потока аргона из контура близка к линейной независимо от состояния контура (холодный без теплоносителя, разогретый без теплоносителя, разогретый с циркулирующим теплоносителем). Кислород является химически активной примесью и поглощается контуром, поэтому важно контролировать азот в газовых объемах контуров реакторных и исследовательских установок со свинецсодержащими теплоносителями. Это позволит своевременно сигнализировать о поступлении кислорода в контур и провести необходимые мероприятия по исключению или уменьшению масштабов образования шлаков на основе оксидов свинца.

Ключевые слова: свинецсодержащий теплоноситель, шлаки на основе оксидов свинца, свинец, свинцово-висмутовая эвтектика, газообразный кислород, активность оксида свинца, энергия Гиббса, водородная очистка от шлаков, закономерность окисления, натекание на противодействие.

ВВЕДЕНИЕ

Выбор жидких металлов в качестве теплоносителей ядерных реакторов, сделанный А.И. Лейпунским в 40-х гг. XX в., объясняется их уникальными свойствами. При турбулентном течении жидкостей в трубах передача тепла осуществляется за счет турбулентного перемешивания потока и путём молекулярной теплопроводности теплоносителя. Жидкие металлы обладают лучшей по сравнению с другими теплоносителями молекулярной теплопроводностью. Это увеличивает долю переносимого за счёт теплопроводности тепла и обеспечивает лучшие теплопередающие свойства, что определяет преимущества жидких металлов как теплоносителей. Первой в качестве теплоносителя была опробована ртуть (реакторы Clementine в США и БР-2 в СССР). В дальнейшем теплоносителем гражданских реакторов на быстрых нейтронах был выбран натрий из-за меньшего времени удвоения топлива, а теплоносителем реакторных установок для кораблей малого водоизмещения и большой мощности была выбрана свинцово-висмутовая эвтектика, позволившая достичь таких удельных массогабаритных показателей, которые невозможны в установках с водяным теплоносителем [1 – 4]. Были созданы реакторные установки для атомной подводной лодки (АПЛ) К-27 и ее наземного стенда-прототипа 27/ВТ, реакторные установки с наземным стендом-прототипом КМ-1 для АПЛ проектов 705 и 705К соответственно [5, 6]. Общей для всех установок являлась петлевая схема размещения оборудования первого контура: активная зона, насосные агрегаты и парогенераторы соединялись трубопроводами, вспомогательные трубопроводы осуществляли слив протечек теплоносителя в буферные емкости, из которых теплоноситель возвращался в основной тракт циркуляции. Конструктивное оформление этой общей схемы было различным.

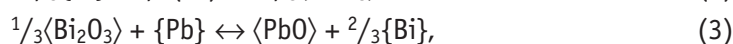
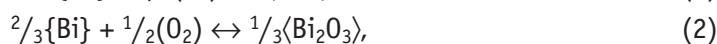
Недостаточная изученность свинцово-висмутового теплоносителя и господствовавшее на начальном этапе его освоения представление, что путем очистки теплоносителя от оксидов свинца со свободных поверхностей можно обеспечить чистоту всего циркуляционного контура, привели в 1968 г. к аварии на реакторной установке левого борта АПЛ К-27 и предаварийной ситуации на наземном стенде-прототипе 27/ВТ [7]. Аварийную лодку вывели из эксплуатации, исследованию физико-химических свойств теплоносителя уделили пристальное внимание, а для решения проблемы работоспособности свинцово-висмутовых контуров был создан комплекс мероприятий по обеспечению нормируемых показателей качества теплоносителя и чистоты поверхностей контуров. Выяснилось, что ключевой проблемой, приведшей к аварии на АПЛ К-27, были частые ремонты парогенераторов, сопровождавшиеся разгерметизацией первого контура и постоянным образованием оксидов свинца вследствие взаимодействия теплоносителя и кислорода воздуха. Отсутствие эффективного метода очистки первого контура привело к чрезмерному накоплению шлаков, их внезапному забросу в активную зону при повышении уровня мощности, вызвавшему резкое ухудшение теплоотвода и последующее плавление тепловыделяющих элементов.

Ко времени начала эксплуатации реакторных установок АПЛ проектов 705 и 705К уже был накоплен значительный опыт по обращению со свинцово-висмутовым теплоносителем, поэтому в результате их эксплуатации ни одна из девяти реакторных установок не была выведена из строя вследствие чрезмерного шлаконакопления [7] при общей наработке 80 реакторо-лет и «ходовых» режимах около 20 реакторо-лет [8]. Однако условия работы и конструктивные особенности тех реакторных установок существенно отличались от современных требований и представлений, заключающихся в баковой компоновке и длительной работе с достижением максимального коэффициента использования установленной мощности. Все это вызывает сомнения у ряда специалистов в возможности длительной эксплуатации контуров со свинецсодержащими теплоносителями без накопления шлаков, а следовательно, и в экономически оправдан-

ной перспективности использования контуров с вышеуказанными теплоносителями в целом [9, 10]. Поэтому результаты исследований закономерностей накопления шлаков на основе оксида свинца в циркуляционных контурах установок со свинецсодержащими теплоносителями, приведенные в статье, важны для решения комплексной проблемы безопасного и экономически оправданного обращения со свинцовым и свинцово-висмутовым теплоносителями в условиях реакторных установок.

РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ С ГАЗООБРАЗНЫМ КИСЛОРОДОМ

По отношению к газообразному кислороду свинцовый и свинцово-висмутовый теплоносители представляют сложную термодинамическую систему. При малом содержании кислорода в теплоносителе его свойства подобны сильным раскислителям – хрому или железу, а в состоянии насыщения реакция с газообразным кислородом приводит к образованию твердого оксида свинца. Такое свойство может быть использовано для селективного окисления в теплоносителе примесей, имеющих большее сродство к кислороду, с их переводом из растворенного во взвешенное состояние. Однако неконтролируемое взаимодействие свинецсодержащих теплоносителей с газообразным кислородом может приводить к образованию и накоплению шлаков на основе оксидов теплоносителя. Это подтверждается термодинамическим анализом реакций взаимодействия компонентов теплоносителя с газообразным кислородом:



где $\{Pb\}$, $\{Bi\}$ – жидкие свинец и висмут; (O_2) – газообразный кислород; $\langle PbO \rangle$, $\langle Bi_2O_3 \rangle$ – твердые оксиды свинца и висмута. Уравнения (2), (3) имеют практический смысл для свинцово-висмутовой эвтектики, а в свинцовом теплоносителе возможно протекание только реакции (1). Движущая сила реакций определяется фактическим изменением энергии Гиббса ΔG для конкретных условий взаимодействия, называемой также изобарно-изотермическим потенциалом [11]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K, \quad (4)$$

где ΔG^0 – стандартное изменение энергии Гиббса (при активностях твердых и жидких веществ, равных единице, и давлении газообразного кислорода, равного $1 \cdot 10^5$ Па), Дж/моль; T – температура, К; $R = 8,314$ Дж/(моль·К); K – константа равновесия, определяемая отношением произведения активностей продуктов реакций (1) – (3) к произведению активностей (давлений) исходных реагентов анализируемых реакций. Значения ΔG^0 для оксидов свинца и висмута определяется уравнениями [12]

$$\Delta G^0_{обр.PbO} = -219003 + 100,4 \cdot T, \quad (5)$$

$$\Delta G^0_{обр.Bi_2O_3} = -622411 + 313,8 \cdot T, \quad (6)$$

Для реакции (3) значение ΔG^0 определяется из уравнения

$$\Delta G^0_{р.3} = \Delta G^0_{обр.PbO} - \frac{1}{3}\Delta G^0_{обр.Bi_2O_3}. \quad (7)$$

Активности свинца и висмута в свинцово-висмутовой эвтектике [13] вычисляются в соответствии с зависимостями

$$\lg a_{Pb} = -98/T - 0,32, \quad (8)$$

$$\lg a_{Bi} = -64/T - 0,23. \quad (9)$$

При равновесии $\Delta G = 0$, поэтому для реакции (3) значение стандартного изменения энергии Гиббса будет выражаться уравнением

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln [a_{\text{PbO}} \cdot a_{\text{Bi}}^{2/3} / (a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{1/3} \cdot a_{\text{Pb}})]. \quad (10)$$

Преобразуя (10) при помощи (7) – (9), можно получить связь между a_{PbO} и $a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ в зависимости от температуры в состоянии равновесия, приведенной на рис. 1. Видно, что в диапазоне температур от 350 до 650°C равновесие может быть достигнуто при существенно большей активности PbO по сравнению с активностью Bi_2O_3 . Практически это означает, что на каждую молекулу Bi_2O_3 в растворе будет приходиться от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^7$ молекул PbO. Если есть условия для образования твердого PbO, то активность Bi_2O_3 в растворе примерно в 10 раз меньше насыщения.

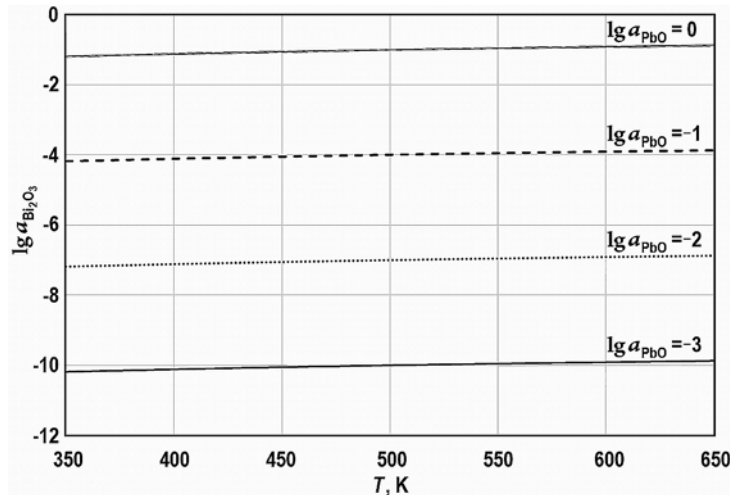


Рис. 1. Равновесная зависимость активностей оксидов свинца и висмута от температуры для свинцово-висмутового теплоносителя

Следовательно, образование твердого Bi_2O_3 в свинцово-висмутовой эвтектике термодинамически необосновано, а при анализе процессов окисления кислородом и накопления шлаков основное значение имеет реакция (1) не только для свинцового, но и для свинцово-висмутового теплоносителей. Движущая сила реакции образования оксида свинца (1), соответствующая отрицательному значению ΔG , увеличивается при уменьшении активности оксида свинца. Уравнение (4) для реакции (1) преобразуется к виду

$$\Delta G = \Delta G^0_{\text{обр. PbO}} + R \cdot T \cdot \ln [a_{\text{PbO}} / (a_{\text{Pb}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2})], \quad (11)$$

где P_{O_2} – парциальное давление кислорода в зоне реакции, атм; a_{Pb} – активность свинца (для свинцового теплоносителя $a_{\text{Pb}} = 1$); a_{PbO} – активность оксида свинца, часто называемая термодинамической активностью растворенного кислорода.

На рисунке 2 приведена зависимость (11) при переменном значении a_{PbO} , постоянном значении a_{Pb} , температуре 420°C (среднесмешанная температура на входе в активную зону в наиболее проработанном проекте реактора со свинецсодержащим теплоносителем типа БРЕСТ [14]) и соответствующем воздуху парциальном давлении кислорода $0,21 \cdot 10^5$ Па. Видно, что при уменьшении активности оксида свинца в свинецсодержащих теплоносителях от 1 до $1 \cdot 10^{-6}$ возможность протекания процесса окисления возрастает, так как величина энергии Гиббса уменьшается. Из рисунка видно, что в определенных условиях изменения энергии Гиббса при окислении свинецсодержащих теплоносителей и стандартные изменения энергии Гиббса при окислении железа, никеля или хрома совпадают. Это означает, что в точках совпадений окисление свинецсодержащих теплоносителей и окисление металла из состава конструкционной стали равновероятны. Например, окисление свинцового теплоносителя при $a_{\text{PbO}} \geq 1 \cdot 10^{-6}$ и окисление железа с образованием твердого оксида железа ($a_{\text{Fe}} \approx a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \approx 1$) имеют одинаковое термодинами-

ческое обоснование. Существенное увеличение активности растворенного оксида свинца в свинецсодержащих теплоносителях приведет к более глубокому окислению примеси железа до оксида железа. В этом случае достижение термодинамического равновесия потребует выполнения следующих условий: при $a_{\text{PbO}} \gg 1 \cdot 10^{-6}$, $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \approx 1$, но $a_{\text{Fe}} \ll 1$. Образование твердого оксида никеля может происходить при активности оксида свинца $a_{\text{PbO}} \geq 1 \cdot 10^{-2}$.

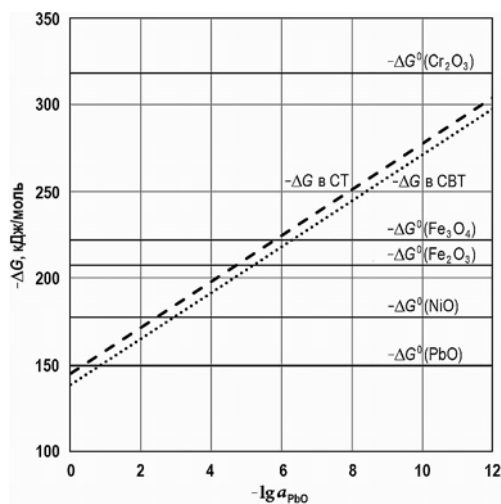


Рис. 2. Зависимость фактического изменения энергии Гиббса от активности растворенного оксида свинца в свинцовом ($-\Delta G$ в СТ) и свинцово-висмутовом ($-\Delta G$ в СВТ) теплоносителях при окислении газообразным кислородом воздуха при температуре 420°C

Источником металлических примесей в циркулирующем теплоносителе являются, в основном, конструкционные материалы, а большинство этих примесей (Fe, Cr, Ni и др.) могут быть окислены с образованием соответствующих твердых оксидов в условиях недонасыщенного по кислороду свинецсодержащего теплоносителя, т.е. без образования твердого оксида свинца. Следовательно, можно ожидать, что обеспечивая в теплоносителе умеренный запас растворенного оксида свинца, можно избирательно окислять примеси металлов до их оксидов в твердой фазе, выводя примеси из контура без образования шлака на основе оксида свинца.

Из уравнения (11) следует, что окисление свинецсодержащих теплоносителей термодинамически обосновано до очень малых парциальных давлений кислорода. Например, образование твердого оксида свинца в свинцовом теплоносителе при температуре 420°C возможно при давлении кислорода не меньше $3,02 \cdot 10^{-18}$ Па. Поэтому в случае разгерметизации циркуляционного контура со свинецсодержащим теплоносителем газообразный кислород воздуха будет взаимодействовать с теплоносителем по реакции (1) и приводить к состоянию насыщения с последующим образованием твердого PbO. Состав шлаков, образовавшихся при эксплуатации циркуляционных контуров со свинцово-висмутовым теплоносителем, приведен в табл. 1 [15]. Пересчет содержания кислорода на оксид свинца показывает, что PbO составляет от 33 до 55 %мас. Остальное составляют компоненты теплоносителя и конструкционных сталей. Отличие наблюдалось только для шлаков из стенда 27/ВТ, в состав которых входило чуть меньше 2 %мас. магния, что связано с экспериментом по защите конструкционных материалов стенда коррозионно-стойкой пленкой из магниево-циркониевой лигатуры. В теплоноситель был введен Mg, имеющий большее сродство к кислороду, чем Pb и Bi, но его присутствие вызвало генерацию водорода за счет химического взаимодействия с влагой, присутствовавшей в первом контуре из-за постоянной течи парогенератора. Это вынудило отказаться от завершения эксперимента, но введенный в теплоноситель магний постепенно вышлак-

вывался в виде оксида магния, образуя нерастворимый невосстанавливаемый водородом шлак.

Таблица 1

Состав шлаков, образовавшихся при эксплуатации исследовательских стендов

Место образования шлака	Содержание элементов в шлаке, %мас.					
	O	Pb	Bi	Fe	Cr	Ni
Стенд ТТ-2М, тупиковый участок трубопровода	2,4	51,6	46,4	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Стенд СВТ-3М, внутренняя стенка проточного трубопровода	3,5	55,9	39,5	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$
Стенд испытаний насосов ВНИИАМ, внутренняя стенка бака насоса	3,9	51,9	42,1	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Стенд испытаний насосов ВНИИАМ, внутренняя стенка напорного трубопровода	6,5	76,0	14,2	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Стенд-прототип 27/ВТ, коллектор на входе в активную зону	3,6	63,4	24,8	1,8	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ С ГАЗООБРАЗНЫМИ КИСЛОРОДОМ

Авторам приходилось сталкиваться с исследованиями по химии свинецсодержащих теплоносителей, в которых эксперименты проведены в свинцово-висмутовой эвтектике, и полагая, что по своим свойствам она близка к свинцу, полученные результаты обобщаются на оба теплоносителя [16, 17]. Достоверных литературных данных о всеобъемлющей допустимости такого обобщения не нашлось, поэтому, учитывая малую изученность окисления свинца и висмута на воздухе [18] и отсутствие данных по сравнительному окислению свинецсодержащих теплоносителей, было решено исследовать закономерности сравнительного окисления свинецсодержащих теплоносителей.

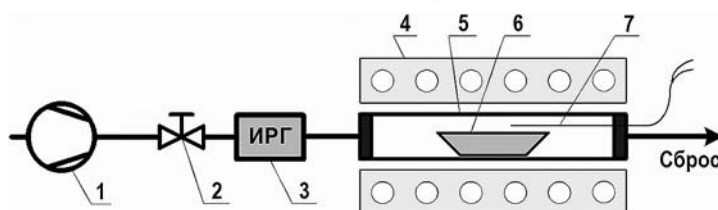


Рис. 3. Схема установки исследования закономерностей окисления свинецсодержащих теплоносителей: 1 – компрессор; 2 – вентиль; 3 – индикатор расхода газа; 4 – печь; 5 – реакционная камера; 6 – тигель с образцом; 7 – термопара

Закономерности окисления свинца и свинцово-висмутовой эвтектики изучались на установке, схема которой приведена на рис. 3. Основным узлом установки является реакционная камера 5, внутри которой размещается алундовый тигель 6 с исследуемыми образцами металла или сплава. Реакционная камера оборудована термопарой 7 типа «хромель-алюмель» с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ и размещена в электрической печи 4, позволяющей управляемо поддерживать температуру от 20 до 700°C . Компрессор 1 позволяет продувать через реакционную камеру воздух, а вентиль 2 и индикатор расхода газа 3 – контролировать расход газовых смесей через реакционную камеру. Измерения массы

образцов металла проводилось лабораторными весами с точностью $\pm 0,01$ г.

Эксперименты проводились в два этапа: на первом сравнивалось окисление свинца и сплава из равных массовых долей свинца и висмута, на втором этапе сравнивалось окисление свинца, висмута и сплава из равных массовых долей свинца и висмута. Использовались свинец С0 по ГОСТ 3778-98, висмут Ви1 по ГОСТ 10928-90.

Методика проведения экспериментов первого этапа:

- 1) взвешивание исходного образца свинца и тигля, определение площади поверхности образца свинца;
 - 2) помещение образца свинца в тигле в реакционную камеру, подъем температуры до $535 \pm 5^\circ\text{C}$;
 - 3) включение компрессора, продувание реакционной камеры воздухом в течение заданного времени (1, 1.5, 1.5, 3, 14, 2 ч);
 - 4) выключение компрессора, охлаждение реакционной камеры;
 - 5) взвешивание образца свинца;
 - 6) повторение пунктов 2 – 5;
 - 7) повторение пунктов 1 – 5 с образцом сплава свинца и висмута.
- Полученная закономерность приведена на рис. 4.

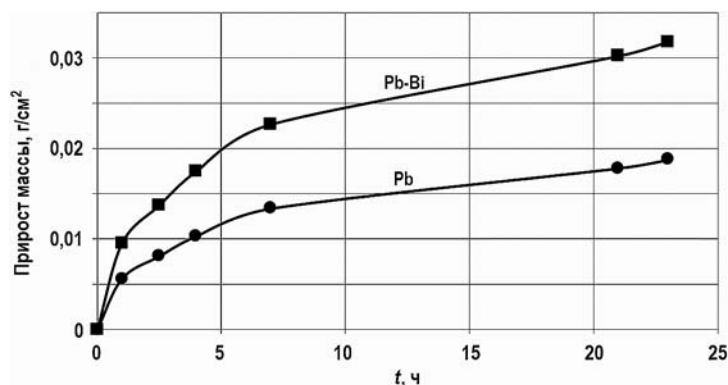


Рис. 4. Закономерность окисления свинца и свинцово-висмутовой эвтектики на воздухе при температуре $T = 535^\circ\text{C}$

Видно, что применительно к условиям эксперимента, сплав свинца и висмута окисляется на воздухе примерно в 1,7 раза интенсивнее, чем свинец. Для установления причины выявленной закономерности во втором этапе экспериментов исследовался также образец висмута.

Методика проведения экспериментов второго этапа:

- 1) взвешивание исходного образца свинца (висмута, сплава и висмута) и тигля, определение площади поверхности образца свинца;
- 2) помещение образца свинца в тигле в реакционную камеру, подъем температуры до $420 \pm 5^\circ\text{C}$;
- 3) включение компрессора, продувание реакционной камеры воздухом 19 ч;
- 4) выключение компрессора, охлаждение реакционной камеры;
- 5) взвешивание образца свинца;
- 6) повторение пунктов 1 – 5 при температуре $535 \pm 5^\circ\text{C}$.

После окончания эксперимента все исследованные образцы металлов были восстановлены водородом аналогично [19], что позволило определить массу поглощенного образцами кислорода по массе выведенной воды. Полученные значения сошлись с точностью до $\pm 0,01$ г с результатами взвешивания образцов, что подтверждает их достоверность. Температуры экспериментов были выбраны с учетом известных данных о наиболее проработанном проекте реактора со свинецсодержащим теплоносителем типа БРЕСТ [14]: среднесмешанная температура теплоносителя на

входе в активную зону составляет 420°C, а на входе в парогенераторы – 535°C.

Таблица 2

Закономерность окисления свинца, висмута и сплава из равных массовых долей свинца и висмута при температурах 420 и 535°C за 19 ч

Поток азота в контур, л/ч	Поток аргона из контура, л/ч	Температура, °С	Наличие теплоносителя в контуре
0,013	0,4	19	Нет
0,051	1,7	240	Нет
0,085	2,5	320	Есть
0,175	5,5	19	Нет

Результаты второго этапа эксперимента приведены в табл. 2. Видно, что сплав свинца и висмута окисляется интенсивнее свинца из-за наличия в нем висмута. Висмут же окисляется заметно интенсивнее как свинца, так и сплава свинца с висмутом. Интенсивность окисления оценивалась по массе поглощенного кислорода, приведенной к площади поверхности взаимодействия расплава с кислородом воздуха. Применительно к условиям реакторной установки в случае разгерметизации при перегрузке элементов активной зоны, сопоставляя площади поверхностей взаимодействия свинца с кислородом в лабораторной установке и свободной поверхности теплоносителя РУ БРЕСТ, можно ожидать, что за 19 ч взаимодействия с воздухом первый контур поглотит 13 кг газообразного кислорода, что соответствует 185 кг твердого оксида свинца.

Учитывая, что для проведения ряда работ разгерметизация контура неизбежна, например, при упоминавшейся выше перегрузке элементов активной зоны, высказываются предложения об уменьшении попадания воздуха в контур за счет обеспечения поддержания избыточного давления инертного газа в контуре, т.е. организации течи газа из контура в атмосферу. Похожие решения реализованы в ряде областей, например, при регулировании фронта испарения многоатомных жидкостей [20], но эффект Кнудсена, наличие термодиффузии и бародиффузии [21] позволяют предполагать возможность натекания в этом случае атмосферных газов на противодавление.

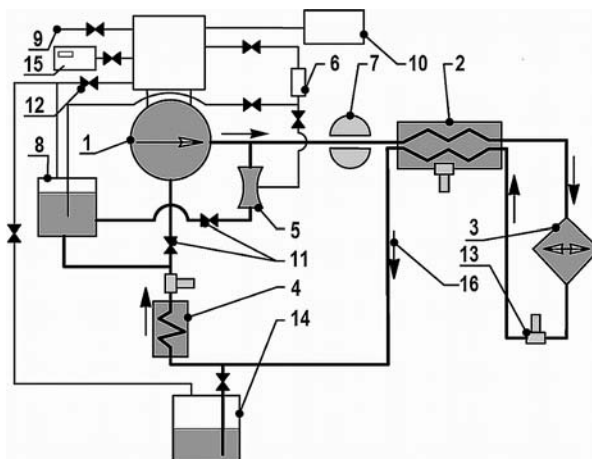


Рис. 5. Схема циркуляционного контура теплоносителя ТТ-2М: 1 – циркуляционный насос; 2 – рекуперативные теплообменные аппараты; 3 – нагреватель, имитирующий активную зону; 4 – холодильник, имитирующий парогенератор; 5 – эжектор для ввода газовых смесей в теплоноситель; 6 – генератор водяного пара; 7 – индикатор расхода теплоносителя; 8 – компенсатор изменения объема теплоносителя; 9 – подключение газового контура к системе подачи газов и вакууму; 10 – система контроля состава газа; 11 – жидкометаллические вентили; 12 – газовые вентили; 13 – датчики активности кислорода из диоксида циркония; 14 – накопительная емкость для хранения и плавления теплоносителя; 15 – индикатор расхода газа; 16 – направление течения теплоносителя

Экспериментальная оценка натекания на противодавление проведена на стенде ТТ-2М (рис. 5) путем ослабления прокладки во фланце специально организованного тупикового газового трубопровода с индикатором расхода газа, чем достигалась негерметичность контура с контролируемой течью аргона из контура.

В ходе эксперимента варьировали температуру, наличие или отсутствие теплоносителя в контуре, избыточное давление аргона в газовом контуре составляло от $1 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^4$ Па, а изменение состава газовой фазы при этом наблюдалось во всех режимах. Хроматографом «Кристалл-5000» контролировался состав газовой смеси в контуре. По изменению концентрации азота в контуре, общего давления газа и с учетом того, что общий объем контура составляет 430 л газа при нормальных условиях, определяли поток азота в контур. Полученные результаты сведены в табл. 3.

Зависимость потока азота в контур от потока аргона из контура близка к прямой пропорциональности, причем характер утекания аргона из контура и натекания азота в контур практически не изменялся вне зависимости от режима работы стенда (холодный без теплоносителя, разогретый без теплоносителя, разогретый с циркулирующим теплоносителем):

$$Q_{N_2} = 0.032 Q_{Ar}, \quad (12)$$

где Q_{N_2} , Q_{Ar} – потоки азота в контур и аргона из контура, соответственно, л/ч.

Таблица 3

Зависимость потока азота в контур от потока аргона из контура, температуры и наличия теплоносителя

Поток азота в контур, л/ч	Поток аргона из контура, л/ч	Температура, °С	Наличие теплоносителя в контуре
0,013	0,4	19	Нет
0,051	1,7	240	Нет
0,085	2,5	320	Есть
0,175	5,5	19	Нет

При температуре 19°С вместе с увеличением содержания азота в газовом контуре росло содержание кислорода в соотношениях, близких к соотношению азота и кислорода в воздухе. В то же время при температуре 240°С после кратковременного увеличения объемная доля кислорода уменьшалась и стабилизировалась на уровне 0,02%об. Характер изменения содержания кислорода в контуре при циркуляции в нем теплоносителя и температуре 320°С не изменился по сравнению с контуром без теплоносителя при температуре 240°С. Его объемная доля не превысила 0,02%об., что указывает на поглощение кислорода при повышенных температурах материалами контура и теплоносителем.

Таким образом, подтверждено натекание воздуха в контур на противодавление. Причем оценка натекания по азоту является более достоверной, чем по кислороду, из-за поглощения кислорода теплоносителем и поверхностями контура в разогретом состоянии. Сравнение натекания азота и кислорода в охлажденный контур подтвердили способность этих газов проникать через неплотности в контур на противодавление пропорционально их концентрациям в воздухе. Это позволяет оценивать натекание газообразного кислорода из воздуха в контур, если известно натекание азота:

$$Q_{O_2} = (Q_{N_2} \cdot C_{O_2}) / C_{N_2} = (Q_{N_2} \cdot 20.95) / 78.08 = 0.27 \cdot Q_{N_2}, \quad (13)$$

где Q_{N_2} , Q_{O_2} – потоки азота и кислорода в контур, л/ч; C_{O_2} , C_{N_2} – содержание кислорода и азота в воздухе, %.

Из соотношения (13) следует, что увеличение содержания азота в газовом кон-

туре является надежным свидетельством поступления в контур кислорода воздуха, в том числе в случае его поглощения теплоносителем и поверхностями контура.

ВЫВОДЫ

Исследованы закономерности накопления шлаков, восстанавливаемых водородом, в циркуляционных контурах со свинецсодержащими теплоносителями. В свинецсодержащих теплоносителях при контакте с газообразным кислородом будет образовываться оксид свинца, образование оксида висмута термодинамически не обосновано. Контролируемо обеспечивая в теплоносителе умеренный запас растворенного оксида свинца, можно избирательно окислять примеси металлов до их оксидов в твердой фазе, выводя примеси из контура без образования твердого оксида свинца.

При разгерметизации сплав свинца и висмута окисляется в 1,7 раза интенсивнее свинца, что объясняется наличием в сплаве висмута. Висмут окисляется интенсивнее и свинца, и сплава свинца с висмутом. Применительно к условиям реакторной установки БРЕСТ при перегрузке элементов активной зоны можно прогнозировать образование 185 кг твердого оксида свинца.

Избыточное давление инертного газа при разгерметизации не предотвращает поступления в контур атмосферного кислорода, в этом случае контроль азота в контуре позволит своевременно сигнализировать о поступлении кислорода в контур и, соответственно, провести необходимые мероприятия по исключению или уменьшению масштабов образования шлаков. Поэтому важно контролировать азот в газовых объемах контуров реакторных и исследовательских установок со свинецсодержащими теплоносителями.

Литература

1. *Pioro I., Duffey R.B., Kirillov P.L. et al.* Current Status and Future Developments in Nuclear-Power Industry of the World. // *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science.* – 2019. – Vol. 5. – No. 2. – P. 27; DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4042194>.
2. *Weeks J.R.* Lead, Bismuth, Tin and their Alloys as Nuclear Coolants. // *Nuclear Engineering and Design.* – 1971. – Vol. 15. – No. 4. – PP. 363-372.
3. *Fleitman A., Weeks J.R.* Mercury as a Nuclear Coolant. // *Nuclear Engineering and Design.* – 1971. – Vol. 16. – No. 3. – PP. 266-278.
4. *Антоновский Г.М., Воронцов В.Е., Вотинцев И.С. и др.* Полвека в атомном машиностроении. – Нижний Новгород: КиТиздат, 1997. – 303 с.
5. *Зродников А.В., Драгунов Ю.Г., Василенко В.А. и др.* Проблемы и подходы к обращению с отработавшим ядерным топливом жидкометаллических реакторов атомных подводных лодок. // *Известия вузов. Ядерная энергетика.* – 2007. – № 1. – С. 13-22.
6. *Безносос А.В., Бокова Т.А., Боков П.А.* Технологии и основное оборудование контуров реакторных установок, промышленных и исследовательских стендов со свинцовым и свинцово-висмутовым теплоносителями: Учебное пособие. – Нижний Новгород: Литера, 2016. – 488 с.
7. *Ефанов А.Д., Иванов К.Д., Мартынов П.Н., Орлов Ю.И.* Технология свинцово-висмутового теплоносителя на ЯЭУ первого и второго поколений. // *Известия вузов. Ядерная энергетика.* – 2007. – № 1. – С. 138-144.
8. *Громов Б.Ф., Орлов Ю.И., Тошинский Г.И., Чекунов В.В.* Ядерные энергетические установки с теплоносителем висмут-свинец. // *Атомная энергия.* – 1996. – Т. 81. – № 5. – С. 340-347.
9. *Митенков Ф.М.* Размышления о пережитом. – М.: Издательство по атомной технике, 2004. – 400 с.
10. *Поплавский В.М.* Состояние и тенденции развития технологии быстрых реакторов. // *Известия вузов. Ядерная энергетика.* – 2011. – № 1. – С. 5-15.
11. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.
12. *Туровцева З.М., Кунин Л.Л.* Анализ газов в металлах. – Москва-Ленинград: Издательство АН СССР, 1959. – 390 с.

13. Громов Б.Ф., Шматко Б.А. Физико-химические свойства расплавов свинец-висмут. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 1996. – № 4. – С. 35-41.
14. Драгунов Ю.Г., Лемехов В.В., Моисеев А.В., Смирнов В.С. Реактор на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем (БРЕСТ). // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2015. – № 3. – С. 97-103.
15. 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. – Iss. 1-4. – PP. 604-615.
16. Асхадуллин Р.Ш., Иванов К.Д., Шелеметьев В.М., Садовничий Р.П. Оценка интенсивности процессов окисления конструкционных сталей первого контура ЯЭУ с тяжелыми теплоносителями. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2011. – № 4. – С. 121-128.
17. Салаев С.В., Асхадуллин Р.Ш., Легких А.Ю. и др. Результаты исследований по расширению методических возможностей определения физико-химического состояния жидкометаллических теплоносителей на основе свинца. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2020. – № 1. – С. 98-106. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2020.1.10>
18. Белоусова Н.В., Денисов В.М., Истомин С.А. и др. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. – Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, 2004. – 288 с. ISSN 5-7691-1531-9.
19. 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.
20. Cercignani C. Numerical Study of the Strong Evaporation of a Binary Mixture. // Fluid Dynamics Research. – 1991. – Vol. 8. – Iss. 5-6. – PP. 175-187.
21. Теоретические основы хладотехники. Ч. 2. Теплообмен. / Под ред. Э.И. Гуйго. – М.: Колос, 1994. – 288 с.

Поступила в редакцию 20.01.2021 г.

Авторы

Ульянов Владимир Владимирович, ведущий научный сотрудник, канд. техн. наук
E-mail: vulyanov@ippe.ru.

Кошелев Михаил Михайлович, младший научный сотрудник
E-mail: mkoshelev@ippe.ru.

Кремлёва Владлена Сергеевна, инженер-исследователь, магистрант
E-mail: vskremlyova@ippe.ru.

Харчук Сергей Евгеньевич, научный сотрудник
E-mail: skharchuk@ippe.ru.

UDC 621.039.532

INVESTIGATIONS OF THE REGULARITIES OF THE ACCUMULATION OF SLAGS REDUCED BY HYDROGEN IN THE LOOPS WITH LEAD-CONTAINING COOLANTS

Ulianov V.V.*, Koshelev M.M.*, Kremlyova V.S.**, Kharchuk S.E.*

* JSC «SSC RF-IPPE n.a. A.I. Leypunsky»

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

** Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering, NRNU «MEPhI»

1 Studgorodok, Obninsk, Kaluga reg., 249040, Russia

ABSTRACT

Modern concepts of tank layout and long-term operation with the achievement of maximum installed capacity utilization require scientific confirmation of the safe and

economically sound handling of lead-containing coolants. The article presents a calculated analysis of the regularities of the accumulation of slags during the interaction of lead and lead-bismuth coolants with gaseous oxygen. Oxidation of lead-containing coolants leads to the formation of lead oxide, but the formation of bismuth oxide is unlikely. Metered supply of a gaseous oxidizer to lead-containing coolants makes it possible to selectively oxidize iron, chromium and nickel to their oxides without the formation of slag from solid lead oxide. The authors investigate the regularities of the formation of lead oxide during the interaction of lead-containing coolants with gaseous oxygen. It is found that, when interacting with gaseous oxygen, the lead-bismuth eutectic is oxidized 1.7 times more intensely than lead, which is explained by the presence of bismuth in the alloy. Moreover, bismuth is oxidized more intensely than lead and lead-bismuth eutectic. Excessive pressure of an inert gas during depressurization does not prevent air oxygen from entering the loop, and the dependence of the nitrogen and oxygen flow into the loop on the argon flow from the loop is close to linear regardless of the state of the loop (cold without coolant, heated without coolant, heated with circulating coolant). Oxygen is a chemically active impurity and is absorbed by the loop; therefore, it is important to control nitrogen in the gas volumes of the loops of reactor and research facilities with lead-containing coolants. Due to this, it will be possible to timely signal the supply of oxygen to the loop and take the necessary measures to eliminate or reduce the scale of the formation of slags based on lead oxides.

Key words: lead-containing coolant, slags based on lead oxides, lead, lead-bismuth eutectic, gaseous oxygen, lead oxide activity, Gibbs energy, hydrogen purification from slags, oxidation pattern, backpressure flowing.

REFERENCES

1. Piore I., Duffey R.B., Kirillov P.L. et al. Current Status and Future Developments in Nuclear-Power Industry of the World. *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*. 2019, v. 5, no. 2, p. 27; DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4042194>.
2. Weeks J.R. Lead, Bismuth, Tin and their Alloys as Nuclear Coolants. *Nuclear Engineering and Design*. 1971, v. 15, no. 4, pp. 363-372.
3. Fleitman A., Weeks J.R. Mercury as a Nuclear Coolant. *Nuclear Engineering and Design*. 1971, v. 16, no. 3, pp. 266-278.
4. Antonovskiy G.M., Voroncov V.E., Votincev I.S. *Half Century in Nuclear Engineering*. N.Novgorod. KiTizdat Publ., 1997, 303 p. (in Russian).
5. Zrodnikov A.V., Dragunov Yu.G., Vasilenko V.A. Problems and Approaches to the Management of Spent Nuclear Fuel of Liquid Metal Reactors of Nuclear Submarines. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zawedeniy. Yadernaya Energetika*. 2007, no. 1, pp. 13-22 (in Russian).
6. Beznosov A.V., Bokova T.A., Bokov P.A. *Technologies and Main Equipment of the Loops of Reactor Plants, Industrial and Research Stands with Lead and Lead-Bismuth Coolants*. N.Novgorod. Litera Publ., 2016, 488 p. (in Russian).
7. Efanov A.D., Ivanov K.D., Martynov P.N., Orlov Yu.I. Lead-bismuth coolant technology at nuclear power plants of the first and second generations. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zawedeniy. Yadernaya Energetika*. 2007, no. 1, pp. 138-144 (in Russian).
8. Gromov B.F., Orlov Yu.I., Toshinsky G.I., Chekunov V.V. Nuclear Power Plants with Bismuth-Lead Coolant. *Atomnaya Energiya*. 1996, v. 81, no. 5, pp. 340-347 (in Russian).
9. Mitenkov F.M. *Reflections on the Experience*. Moscow. Izdatelstvo po Atomnoy Tekhnike Publ., 2004, 400 p. (in Russian).
10. Poplavsky V.M. State and Development Trends of Fast Reactor Technology. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zawedeniy. Yadernaya Energetika*. 2011, no. 1, pp. 5-15 (in Russian).

11. Weeks K.E., Block F.E. *Thermodynamic Properties of 65 Elements, their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides*. Moscow. Metallurgiya Publ., 1965, 240 p. (in Russian).
12. Turovtseva Z.M., Kunin L.L. *Analysis of Gases in Metals*. Moscow-Leningrad. Izdatelstvo AN SSSR Publ., 1959, 390 p. (in Russian)
13. Gromov B.F., Shmatko B.A. Physicochemical Properties of Lead-Bismuth Melts. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zawedeniy. Yadernaya Energetika*. 1996, no. 4, pp. 35-41 (in Russian).
14. Dragunov Yu.G., Lemekhov V.V., Moiseev A.V., Smirnov V.S. Lead-Cooled Fast Neutron Reactor (BREST). *Problemy Mashinostroeniya i Avtomatizatsii*. 2015, no. 3, pp. 97-103 (in Russian).
15. 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, iss. 1-4, pp. 604-615.
16. Askhadullin R.Sh., Ivanov K.D., Shelemetyev V.M., Sadovnichy R.P. Assessment of the Intensity of Oxidation Processes of Structural Steels of the Primary Circuit of Nuclear Power Plants with Heavy Heat Carriers. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zawedeniy. Yadernaya Energetika*. 2011, no. 4, pp. 121-128 (in Russian).
17. Salaev S.V., Askhadullin R.Sh., Legkikh A.Yu. Results of Research on Expanding the Methodological Capabilities of Determining the Physicochemical State of Liquid Metal Coolants based on Lead. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2020, no. 1, pp. 98-106; DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2020.1.10> (in Russian).
18. Belousova N.V., Denisov V.M., Istomin S. A. *Interaction of Liquid Metals and Alloys with Oxygen*. Ekaterinburg. Institut Metallurgii UrO RAN Publ., 2004, 288 p. ISSN 5-7691-1531-9 (in Russian).
19. Ivanov I.I., Shelemetyev V.M., Ulyanov V.V., Teplyakov Yu.A. Kinetics of the Reduction of Orthorhombic and Tetragonal Lead Oxides to Lead with Hydrogen. *Kinetika i Kataliz*. 2015, no 3, pp. 1-5 (in Russian).
20. Cercignani C. Numerical Study of the Strong Evaporation of a Binary Mixture. *Fluid Dynamics Research*. 1991, v. 8, iss. 5-6, pp. 175-187.
21. *Theoretical Foundations of Refrigeration Engineering. Part 2. Heat and Mass Transfer*. Moscow. Kolos Publ., 1994, 288 p. (in Russian).

Autors

Uliyanov Vladimir Vladimirovich, Leading Researcher, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: vulyanov@ippe.ru.

Koshelev Mikhail Mikhaylovich, Junior Researcher

E-mail: mkoshelev@ippe.ru.

Kremlyova Vladlena Sergeevna, Engineer, Master's Student

E-mail: vskremlyova@ippe.ru.

Kharchuk Sergey Evgenyevich, Researcher

E-mail: skharchuk@ippe.ru.