

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ЩЕЛОЧНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЯДЕРНЫХ И ТЕРМОЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

А.П. Сорокин, Ю.А. Кузина, Р.Ш. Асхадуллин, В.В. Алексеев

АО «ГНЦ РФ – ФЭИ»

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



Показано, что в результате освоения щелочных жидкометаллических теплоносителей (натрия, эвтектического сплава натрий-калий, лития, цезия) созданы научные основы их применения в ядерной энергетике. Представлены данные исследований теплофизических, нейтронно-физических и физико-химических свойств и характеристик различных щелочных жидкометаллических теплоносителей, содержания твердофазных и растворенных примесей в теплоносителях, массопереноса примесей в циркуляционных контурах со щелочными жидкометаллическими теплоносителями, разработки систем очистки от примесей и контроля содержания примесей в щелочных жидкометаллических теплоносителях. Щелочные жидкометаллические теплоносители рассматриваются как часть системы, содержащей конструкционный материал, контактирующий с теплоносителем, газовое пространство, компенсирующее температурное расширение теплоносителя. Состояние системы определяется физико-химическими свойствами компонентов системы. При этом теплоноситель и конструкционные материалы также представляют собой подсистемы, состоящие из основного материала, теплоносителя и примесей, содержащихся и в материале, и в теплоносителе. Показано, что для каждого щелочного жидкометаллического теплоносителя существует свой набор примесей, определяющих его технологию. Он зависит от физико-химических свойств раствора примесей и компонентов конструкционных материалов в теплоносителе. Сформулированы задачи дальнейших исследований щелочных жидкометаллических теплоносителей, которые вытекают из необходимости повышения экономичности, экологичности, надежности, безопасности и продления ресурса действующих и создаваемых ядерных энергетических установок. Щелочные жидкие металлы перспективны для использования в термоядерной энергетике не только как теплоносители, но и среды, воспроизводящие тритий. К ним относятся, прежде всего, литий и его эвтектический сплав со свинцом (17% ат. лития). Сравнивается возможность использования в качестве теплоносителя в бланкете международного термоядерного энергетического реактора лития и сплава лития со свинцом.

Ключевые слова: ядерные энергетические установки, термоядерные реакторы, щелочные жидкие металлы, физико-химические характеристики, массоперенос, контроль содержания примесей.

© А.П. Сорокин, Ю.А. Кузина, Р.Ш. Асхадуллин, В.В. Алексеев, 2022

ВВЕДЕНИЕ

Уже на начальной стадии освоения жидких металлов в качестве теплоносителей ЯЭУ потребовалось создание новой науки – физико-химических основ применения жидко-металлических теплоносителей, проведение исследований, необходимых для выбора и обоснования методов очистки теплоносителей, контроля за содержанием в них примесей, разработки всех технологий, учитывающих особенности эксплуатации ЯЭУ и оборудования жидкометаллических контуров, освоения методов их безопасной и эффективной эксплуатации и т.д.

Работы по физической химии и технологии жидкометаллических теплоносителей явились одними из приоритетных в теплофизическом коллективе ФЭИ, возглавляемом В.И. Субботиным, а в дальнейшем в коллективах других предприятий и конструкторских бюро атомной отрасли. Их развитию способствовало международное сотрудничество с Францией, Великобританией, США и другими странами, поддерживаемое А.И. Лейпунским и В.И. Субботиным.

Теоретические основы освоения технологии щелочных жидкометаллических теплоносителей в России были заложены систематизацией исследований в монографии Субботина В.И. и др. [1], в дальнейшем развиты в работах [2 – 4]. Итогом явилось создание научной школы «Тепломассоперенос, физическая химия и технология теплоносителей в энергетических системах». Не будет преувеличением утверждать, что эта школа представляет собой уникальное явление в рамках не только нашей страны, но и мирового сообщества [5].

Результаты этих исследований позволили разработать и практически реализовать аппараты и системы, обеспечившие успешную эксплуатацию принципиально новых ЯЭУ [6]. Щелочные жидкие металлы нашли применение или рассматриваются в качестве перспективных теплоносителей в ядерной и термоядерной энергетике: натрий, эвтектический сплав натрия и калия, литий, эвтектический сплав лития со свинцом, калий, цезий. К этому следует добавить, что рассматриваются и сплавы отдельных перечисленных выше металлов с небольшими добавками других металлов, например, сплавы натрия и свинца, свинца и калия и т. д. Ожидается, что такие сплавы будут иметь лучшие эксплуатационные характеристики.

Реализация стратегии двухкомпонентной атомной энергетики с замыканием топливного цикла с использованием реакторов на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем [7], обеспечение конкурентоспособности и сохранение приоритета, которым обладает Россия по АЭС с этими реакторами, требуют продолжения исследований использования новых проектно-конструкторских решений и сценариев развития аварийных процессов по проектам быстрых реакторов большой мощности, БН-ГТ и БН-ВТ.

Для космических ядерных энергоустановок выбраны литий и сплав натрия с калием эвтектического состава благодаря их ядерно-физическим и теплофизическим свойствам. Следует отметить, что эвтектический натрий-калиевый сплав как модельный теплоноситель также активно используется в ГНЦ РФ – ФЭИ для исследований по теплообмену в оборудовании со свинцовым и свинцово-висмутовым теплоносителями.

В литературе рассматриваются четыре вида жидкометаллических теплоносителей, которые могут представлять интерес для термоядерных установок [4]. Это чистый литий и его сплав со свинцом эвтектического состава (17% ат. лития, температура эвтектической точки 235°C), сплав свинца и висмута эвтектического состава (44% ат. свинца, температура эвтектической точки 125°C) и сплав лития и олова эвтектического состава (5% ат. лития, температура эвтектической точки 232°C). Из них последние два сплава лишь один – два раза упоминаются в литературе. В то же время первые два теплоносителя рассматриваются как перспективные теплоносители термоядерных установок по ряду причин, к которым относятся радиационная стойкость, отличные теплосе-

редающие свойства и пр. Также они являются бримерным материалом, воспроизводящим в радиационных полях термоядерной установки тритий, участвующим в реакции синтеза в термоядерной установке. Несомненный интерес представляет тройной сплав свинца, висмута и лития.

Значительный вклад в направление работ, связанное с использованием щелочных металлов в ядерной и, особенно, термоядерной энергетике, внес профессор М.Н. Арнольдов, автор более 100 научных публикаций, обобщенных в монографиях [1, 3, 8].

В материалах, относящихся к международному термоядерному энергетическому реактору ИТЭР (ITER), теплоносителем и бримерным материалом определен сплав лития и свинца. По-видимому, нужно тщательно сравнить преимущества и недостатки каждого из этих теплоносителей.

Созданный в ГНЦ РФ – ФЭИ комплекс стендов обеспечил выполнение поставленных задач для реакторов на быстрых нейтронах с натриевым (БОР-60, БН-350, БН-600, БН-800) и натрий-калиевым теплоносителями для космических аппаратов БУК, ТОПОЛЬ, ТОПАЗ, а также подготовлен к выполнению экспериментального обоснования инновационных технических решений для проектов ЯЭУ нового поколения [9].

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

Теплофизические свойства жидкометаллических теплоносителей обобщены в монографиях, например, [10, 11]. Щелочные жидкие металлы имеют высокую температуру кипения и не требуют большого давления для предотвращения их закипания (табл. 1). Вследствие хорошей теплопроводности, обусловленной электронной проводимостью, щелочные жидкие металлы характеризуются высокими коэффициентами теплообмена, что обеспечивает приемлемые температурные режимы работы поверхностей теплообмена при высокой плотности теплового потока.

Таблица 1

Теплофизические свойства жидких металлов при температуре 500 °С

Расплав	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$R_{пл}, \text{кДж/кг}$	$R_{кип}, \text{кДж/кг}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$C_p, \text{Дж/(кг}^\circ\text{C)}$	$\lambda, \text{Вт/(м}^\circ\text{C)}$	$\nu \cdot 10^{-8}, \text{м}^2/\text{с}$	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{м}^2/\text{с}$	$Pr \cdot 10^{-3}$
Литий (Li)	180,5	1347	66,3	19400	486	4178	49,98	59,2	25,6	2,3
Натрий (Na)	97,8	883	113	3870	883	1262	66,34	25,9	62,86	4,624
Калий (K)	63,6	774	61,4	1983	739	763	41,9	24		3,2
Na-K (22%Na + 78%K)	-12,5	784	96	2540	751,9	871,9	26,2	23,4	40,1	5,86
Na-KCs	-78	–	–	–	1235	384	13,7	15,4	–	5,3
Цезий (Cs)	28,5	678	15,73	495,9	1597	220	18,5	12,8	–	2,1
Свинец (Pb)	327,4	1745	25	860	10470	147,3	15,45	17,62	9,82	17,8
Висмут (Bi)	271,4	1533	50,15	857	9854	150	14,2	13		13,5
Pb-Bi (44,5% Pb + +55,5% Bi)	125,0	1638	39	860	10050	145	14,2	13,6	9,7	14,7
* Pb-Li (83% Pb + 17% Li)	235,0	–	33,9	–	9500	190	13,2	18,8	–	21,8
* Данные по сплаву Pb-Li приведены для температуры 300 °С [7]; $R_{пл}$ – теплота плавления; $R_{кип}$ – теплота испарения; ρ – плотность; C_p – теплоемкость; λ – теплопроводность; ν – кинематическая вязкость; α – температуропроводность										

Натрий благодаря комплексу его свойств выбран теплоносителем для промышленных и исследовательских ядерных энергетических установок. Натрий-калиевый сплав вследствие низкой температуры плавления ($-12,5^{\circ}\text{C}$) при сравнительно удовлетворительных ядерно-физических и теплофизических свойствах выбран в качестве теплоносителя для космических установок.

По сравнению со сплавом лития со свинцом литий практически по всем теплофизическим свойствам имеет существенное преимущество – низкая плотность, высокая температура кипения, низкая активация при прохождении активной зоны и т.д. [3, 11]. Также это выражается в меньшем перепаде давления на прокачку (значит, меньших механических нагрузках на первую стенку), лучших теплопередающих свойствах, более высоком термическом к.п.д. и т.д. Недостатком сплава по сравнению с литием является более высокая температура плавления: у сплава – 235°C , а у лития – $180,5^{\circ}\text{C}$).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

В результате проведенных в ФЭИ исследований обоснован комплексный подход к изучению щелочных жидкометаллических теплоносителей как сложной многокомпонентной гетерогенной системы, состояние которой определяется взаимодействием теплоноситель - примеси - конструкционные (технологические) материалы - защитный газ, определены основные примеси, влияющие на работоспособность ЯЭУ со щелочными жидкометаллическими теплоносителями (табл. 2).

Состояние примесей в теплоносителях изучалось с использованием термодинамических расчетов для равновесной системы, а также массообменных процессов в контурах ЯЭУ. В опытах широко использовались специально разработанные методики (активометрия кислорода (ЭХЯ), диффузионные мембраны, пробоотборники). Получены данные о формах существования примесей в теплоносителях, их равновесных концентрациях, растворимостях (кислород, водород, углерод, азот в литии и др.), кинетике реакций, протекающих в таких системах. Для натрия и сплава натрий-калий – это кислород, водород, углерод и их соединения, включая продукты реакции натрия с воздухом, водой и углеводородами (машинным маслом), продукты коррозии конструкционных материалов при длительной эксплуатации реакторов (Fe, Cr, Ni, Mn, Mg), радионуклиды, включая тритий, азот в защитном газе.

Процессы физхимии и технология для натриевого и натрий-калиевого теплоносителей различаются. Это связано, во-первых, с двухкомпонентностью этого теплоносителя, во-вторых, со значительной вероятностью образования сложных форм совместного присутствия в сплаве примесей кислорода и водорода (гидроксидные формы), кислорода и углерода (карбонатные формы), а также с образованием сложных двойных оксидов компонентов сплава и элементов конструкционных материалов.

Для лития наряду с перечисленными выше примесями одной из опасных примесей является азот, который может находиться в теплоносителе в значительных количествах и отрицательно влиять на его эксплуатационные характеристики. Химико-термодинамические расчеты показали, что в расплавленном литии неметаллические примеси находятся, в основном, в виде оксида, нитрида, карбида и гидрида, оксидов кальция и бериллия и т. д.

Накоплен значительный, но тем не менее недостаточный для полного описания системы информационный материал о растворимости различных примесей в жидких металлах, их взаимном влиянии на растворимость, кинетике реакций, протекающих в теплоносителях, диффузионных константах, структуре расплавов и формах существования примесей в них. На основании полученных данных и изучения коррозии конструкционных материалов в теплоносителях обосновано допустимое содержание примесей в теплоносителях и защитном газе. Для кислорода, углерода, водорода, азота оно определяется коррозией, а для газообразных продуктов деления, цезия, стронция – радиацион-

ной обстановкой в реакторной установке и за ее пределами [12, 13].

Таблица 2

Примеси в щелочных металлических теплоносителях

Расплав	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$R_{пл}, \text{кДж/кг}$	$R_{кип}, \text{кДж/кг}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$C_p, \text{Дж/(кг}\cdot\text{K)}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{K)}$	$\nu \cdot 10^{-8}, \text{м}^2/\text{с}$	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{м}^2/\text{с}$	$Pr \cdot 10^{-3}$
Литий (Li)	180,5	1347	66,3	19400	486	4178	49,98	59,2	25,6	2,3
Натрий (Na)	97,8	883	113	3870	883	1262	66,34	25,9	62,86	4,624
Калий (K)	63,6	774	61,4	1983	739	763	41,9	24		3,2
Na-K (22%Na + 78%K)	-12,5	784	96	2540	751,9	871,9	26,2	23,4	40,1	5,86
Na-KCs	-78	–	–	–	1235	384	13,7	15,4	–	5,3
Цезий (Cs)	28,5	678	15,73	495,9	1597	220	18,5	12,8	–	2,1
Свинец (Pb)	327,4	1745	25	860	10470	147,3	15,45	17,62	9,82	17,8
Висмут (Bi)	271,4	1533	50,15	857	9854	150	14,2	13		13,5

По мере углубления этих исследований было показано, что важнейшую роль в процессах, протекающих в теплоносителях, играют не только простейшие формы соединений примесей с теплоносителями (оксиды, нитриды, карбиды, гидриды), но и сложные образования, такие как двойные окислы и двойные нитриды, гидроксиды, карбонаты.

Физико-химические свойства сплава лития со свинцом изучены хуже, чем лития. Более того, некоторые сведения по этим свойствам для сплава просто недостаточны или неточны.

МАССОПЕРЕНОС В КОНТУРАХ СО ЩЕЛОЧНЫМИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ

С использованием результатов расчётно-теоретических и экспериментальных исследований предложены и обоснованы модели и коды, позволяющие описать поведение водорода, углерода, гидроксида, карбоната, тепло- и массоперенос и физико-химические процессы в неизотермических контурах ЯЭУ: MASKA-LM, TURBO-FLOW, TRICOD [14].

Предложены модели гомогенного (водород, тритий) и гетерогенного (продукты коррозии конструкционных материалов) массопереноса в натриевых контурах. На их основе разработаны компьютерные коды для расчета массопереноса трития в трехконтурной ЯЭУ с натриевым теплоносителем, включая выход трития в окружающую среду. Расчёты показали, что основное количество трития накапливается в холодных ловушках.

При нормальных режимах эксплуатации теплоноситель не только переносит примеси по контуру, но и играет важную роль в процессах взаимодействия с конструкционными материалами и взвесями (рис. 1).

Полученные результаты подтверждают низкую скорость коррозии конструкционных материалов в натрии при рабочих концентрациях кислорода и водорода. Но при истечении воды в натрий в ПГ в устье канала истечения и вблизи него эти условия не выполняются. Показано, что при этом скорость коррозии на порядки превышает коррозию при нормальных условиях эксплуатации.

В последние годы получены новые экспериментальные данные по фундаментальным физико-химическим закономерностям массообмена в высокотемпературной неизотермической системе «конструкционные материалы - натрий - примеси» в диапазоне температур 600 – 800°C [15].

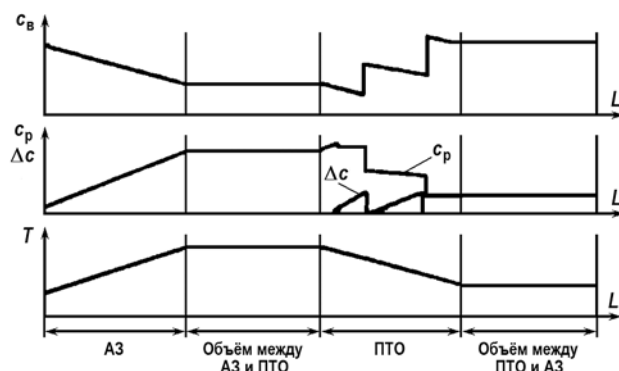


Рис. 1. Качественная схема массопереноса примесей по контуру ЯЭУ: c_v — концентрация взвешенной фазы в натрии; c_p — концентрация растворенной примеси; Δc — плотность отложений на поверхности гидравлического тракта; T — температура теплоносителя; L — координата по длине циркуляционного контура; ПТО — промежуточный теплообменник

Литий обладает большей коррозионной активностью, чем натрий, но менее коррозионно активен, чем сплав лития со свинцом (по некоторым данным — на порядок). Коррозионная активность лития изучена в большем объеме, чем сплава [3].

Имеющиеся данные показывают, что интенсивная коррозия сталей в сплаве начинается после некоторого инкубационного периода продолжительностью около тысячи часов. По-видимому, за это время оксидные слои на стали, сдерживающие свинцовую коррозию, восстанавливаются литиевым компонентом сплава.

Установлено, что взвешенные (нерастворимые) примеси перераспределяются по сечению потока и в значительной степени концентрируются на стенках в зонах малых скоростей (застойных зонах).

ОЧИСТКА ОТ ПРИМЕСЕЙ И КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЩЕЛОЧНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ

Одно из необходимых условий длительной безаварийной эксплуатации ЯЭУ — глубокая очистка их от растворённых и нерастворённых в теплоносителях примесей. Разработаны методы физической, химической и комплексной очистки циркулирующих теплоносителей. Для практического использования рекомендованы холодные (ХЛ) [2] и химические или горячие (геттерные) ловушки (ГЛ) [16], а для очистки от цезия углеродные ловушки.

Холодные ловушки. Основным средством очистки натрия, сплава натрий-калий и лития выбраны ХЛ. Для современных ЯЭУ концентрации кислорода и водорода в натрии и сплаве натрий-калий, обеспечиваемые при очистке примесей (оксид, гидрид, гидроксид натрия и частично другие примеси) ХЛ, гарантируют расчётные теплогидравлические параметры и низкую скорость коррозии конструкционных материалов (стали, высоконикелевые стали).

За счет изучения теплогидравлических и массообменных процессов в ХЛ создано научное обоснование для их разработки для БОР-60, БН-350 и БН-600. Так, при времени пребывания натрия в ХЛ более 15 мин, коэффициент удержания примесей в ХЛ оказывается близок к единице. Минимальная концентрация кислорода и водорода в натрии после очистки равна их растворимости при температуре на выходе из ХЛ (120 – 150°C). При такой температуре растворимости кислорода и водорода составляют 3 – 5 и 0,02 – 0,05 млн⁻¹ соответственно. Ёмкость по примесям (одна из важнейших эксплуатационных характеристик) отечественных ХЛ в 3 – 5 раз превышает лучшие зарубежные аналоги. ХЛ эффективно очищают натрий от продуктов его взаимодействия с водой.

Для постоянной и периодической очистки литиевого теплоносителя успешно использовались ХЛ примесей проточного и диффузионного типов. Для лития и сплава натрий-

калий минимальные температуры в ХЛ равны 200 и 80°C соответственно. При таких режимах литий был очищен до концентраций $5 \cdot 10^{-4}\%$ масс. кислорода, $5 \cdot 10^{-4}\%$ масс. водорода и $1 \cdot 10^{-3}\%$ масс. азота и концентраций кислорода и водорода в натрий-калиевом сплаве $1 \cdot 10^{-3}\%$ масс. и $10^{-5}\%$ масс. соответственно [3].

В литературе нет данных о допустимом содержании углерода в литии. Но из опыта работы следует, что концентрация углерода в литии, очищенном ХЛ, обычно не превышает 5 млн^{-1} .

Особого внимания потребовало создание ХЛ для реактора большой мощности с его однобаковой конструкцией [17]. Предложена и обоснована принципиально новая комбинированная система очистки от примесей для высокотемпературной ЯЭУ для производства водорода с температурой натриевого теплоносителя $\sim 900^\circ\text{C}$, учитывающая всевозможные режимы эксплуатации [18].

Горячие ловушки. Более глубокая очистка теплоносителей, необходимая при использовании в высокотемпературных установках ниобия, вольфрама, ванадия, тантала и их сплавов, достигается ГЛ. Термодинамическими расчетами обоснован выбор геттеров для очистки от примесей щелочных жидкометаллических теплоносителей (натрий, натрий-калий, литий): от кислорода – кальций, бериллий, от азота – цирконий, титан, бериллий, от углерода – титан, цирконий, ниобий, от водорода (третия) – лантан, кальций, церий. Экспериментально обоснованы температурные и гидродинамические режимы геттерной очистки теплоносителей.

В реакторах на быстрых нейтронах возможна эксплуатация ГЛ как в стояночных режимах с помощью подогрева натрия на входе в ГЛ, так и в режиме «скоростной очистки», при которой производится очистка теплоносителя с одновременным переходом из стояночного режима на номинальный режим [16]. Учитывая необходимость очистки натрия от взвесей (продуктов коррозии конструкционных материалов) специальными фильтрами, целесообразно рассмотреть возможность совмещения этих фильтров с ГЛ.

Очистка от радионуклидов. Исследования распределения радионуклидов по объёму штатных ХЛ реакторов БР-5 и БОР-60 выявили их способность накапливать радионуклиды. Показано, что отношение равновесных объёмных активностей до и после очистки равно для ^{131}I – 100, ^{65}Zn – 7,1, $^{137}, ^{134}\text{Cs}$ – 1,5, ^{60}Co и ^{124}Sb – 1,3, а для остальных нуклидов – 1 (отсутствие очистки). Радиоактивные изотопы йода удерживаются и распадаются в ловушке. Улавливание изотопов цезия в ХЛ, в основном, обусловлено его осаждением на незашлакованных углеродных примесях, накопленных в ловушке.

Для эффективной очистки натрия от цезия был предложен и обоснован метод сорбционной очистки с использованием графитовых материалов (графиты марки ГМЗ, ЗБМ и ГМЗ-6). Компактные адсорберы одноразового использования устанавливаются в активной зоне вместо ТВС или сборки бокового экрана [19].

Контроль содержания примесей. При обосновании требований к методам контроля примесей в теплоносителях и защитном газе по оперативности, диапазону концентрации, чувствительности учитываются не только необходимость обеспечения условий для длительной безаварийной работы промышленных установок и их прототипов, поддержания радиационной обстановки и минимизации дозовых нагрузок, но и необходимость обеспечения экспериментальных работ.

Разработаны различные конструкции пробоотборников и методики анализа проб теплоносителей на водород, кислород, различные формы углерода, металлические примеси. Лучшие результаты по точности и чувствительности анализов были получены с пробоотборником-дистиллятором. Он был использован для контроля примесей в сплаве натрий-калий. Пределы обнаружения составляют по кислороду (оксидная, гидроксидная и карбонатная формы) – 2 млн^{-1} , по углероду (нелетучие формы) – 4 млн^{-1} , азоту (нитридные формы) – $1,6 \text{ млн}^{-1}$, хлоридам – 2 млн^{-1} .

Среди оперативного контроля примесей в натрии основное внимание было уделено

пробковому индикатору, датчикам с диффузионными мембранами (никель для водорода, Армко для углерода) и электрохимическим методам.

Обоснован выбор материалов, температурных и гидродинамических режимов для контроля термодинамической активности кислорода, водорода, углерода в натрии методом равновесных образцов-стандартов (РОС). Доказана возможность применения этого метода к другим теплоносителям.

Для разработанных в ФЭИ кислородных электрохимических ячейках (ЭХЯК) изучены характеристики, проведены испытания на экспериментальных натриевых стендах [20]. Приборы этого типа использовались на экспериментальных установках с натрий-калиевым сплавом и с литием. Имеющийся опыт указывает на перспективность использования электрохимического метода для контроля содержания кислорода и в других средах.

Большое внимание было уделено изучению процессов при истечении щелочного металла из контуров. Полученные результаты показали, что внутренние причины для быстрого образования крупных дефектов отсутствуют. Это подтверждается и многолетним опытом эксплуатации таких установок. Тем не менее, в проектах ЯЭУ с щелочными металлами учитывается возможность течей. Опыт эксплуатации отечественных быстрых реакторов показал, что принятые и внедренные технические решения обеспечивают надежную защиту от горения натрия.

Разработаны методы и средства очистки и контроля чистоты лития. Сформулированы требования к содержанию примесей в литии. Испытано разнообразное оборудование литиевых циркуляционных контуров [1, 3, 4].

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ РАБОТ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ЩЕЛОЧНЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

Дальнейшее развитие технологии щелочных жидких металлов должно быть сосредоточено на решении вопросов, которые условно можно разделить на три группы:

- процессы, протекающие при нормальных условиях эксплуатации, которые определяют динамику поведения примесей в контурах ЯЭУ;
- события, которые могут привести к аномальным ситуациям, развивающимся в аварийные;
- получение фундаментальных данных о физико-химических процессах для тройных и более сложных систем в натрии, необходимых для обоснования моделей, закладываемых в коды.

Основными направлениями исследований характеристик щелочных жидкометаллических теплоносителей являются

- изучение физико-химического взаимодействия компонентов конструкционных материалов и примесей в жидких металлах, растворимости, адгезионных, диффузионных и дисперсных характеристик сложных жидкометаллических гетерогенных систем теплоноситель - примеси - конструкционные материалы - защитный газ и поведение таких систем;
- исследование влияния процессов коагуляции в циркуляционных контурах на изменение дисперсного состава;
- изучение механизма и кинетики образования и распада сложных оксидов и углеродных соединений в условиях неизотермического контура;
- исследование процессов массопереноса и накопления трития в контурах реакторов на быстрых нейтронах;
- изучение сепарации взвесей в различных участках натриевого контура, вынос их из участков с различной геометрией, массопереноса в газовых полостях натриевых контуров, взаимодействие вероятных теплоносителей третьего (второго) контура с натрием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имеющийся опыт освоения щелочных жидкометаллических теплоносителей позволяет считать, что они по праву занимают свою нишу в ядерной энергетике наравне с водным теплоносителем. Однако нельзя считать, что все задачи решены и остаётся лишь тиражировать накопленный опыт при создании новых реакторных установок.

Перечисленные металлы и сплавы освоены далеко не в равной степени. В наибольшей степени освоены и используются натрий в промышленных или экспериментальных ЯЭУ и эвтектический сплав натрия и калия в ЯЭУ космического назначения. Литиевый теплоноситель осваивается применительно к термоядерным установкам. Некоторые из щелочных металлов и их сплавов вообще не освоены.

В результате исследований сформулирована концепция, согласно которой теплоноситель рассматривается как одна из составляющих многокомпонентной, гетерогенной единой термодинамической системы: конструкционные материалы - защитный газ - примеси. Многокомпонентность системы зависит от источников примесей, а гетерогенность определяется не только сосуществованием трёх фаз (защитный газ, теплоноситель, конструкционный материал), но и присутствием взвесей в теплоносителе и аэрозолей в защитном газе.

Ключевой точкой технологии любых жидкометаллических теплоносителей является содержание и состояние примесей в теплоносителе. Имеющийся опыт показывает, что технология жидкометаллических систем должна минимизировать коррозию конструкционных материалов и изменение их служебных характеристик, исключить появление в потоке теплоносителя избыточных фаз.

Из сравнения результатов, полученных для лития и сплава лития со свинцом, следует, что литий исследован значительно больше, чем сплав. По большинству позиций литий более предпочтителен, чем сплав. Разработаны методы и средства очистки и контроля чистоты лития, сформулированы требования к содержанию примесей в литии. Литий менее коррозионно активен, чем сплав. Исследования технологии сплава как теплоносителя практически не проводились. Вместе с тем отрицательной ключевой чертой лития является его более высокая, чем у сплава, химическая активность, пожароопасность.

Важной позицией являются магнитогидродинамические эффекты в реакторе с магнитным удержанием плазмы. Необходимы исследования в этом направлении, включая конструктивные решения, поиски изолирующих покрытий.

По-видимому, для ЯЭУ будущего перспективно продолжение работы по обоснованию негорящего теплоносителя. Показано, что сплав Na+Pb 10 мол. % не горит «в луже» при 700°C. Необходимо доказать пассивное взаимодействие этого сплава при струйном истечении в атмосферу, экспериментально подтвердить ожидаемую из физико-химических соображений низкую коррозионную активность, при положительных результатах изучить технологию, теплофизические свойства и возможность снижения нижнего уровня рабочей температуры.

Литература

1. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. – М.: Атомиздат, 1970. – 296 с.
2. Козлов Ф.А., Волчков Л.Г., Кузнецов Э.К., Матюхин В.В. Жидкометаллические теплоносители ЯЭУ. Очистка от примесей и их контроль. / Под ред. Ф.А. Козлова. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 128 с.
3. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н., Мосин А.А., Тарбов А.А. Литий. – М.: ИздАТ, 1999. – 263 с.
4. Арнольдов М.Н., Логинов Н.И. Жидкометаллические теплоносители термоядерных установок. / Сб. докл. Межотраслевой тематической конференции «Теплогидравлические аспекты безопасности ЯЭУ с реакторами на быстрых нейтронах (Теплофизика

- 2005)». Доклад № 3.19. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2005. – 7 с.
5. Ефанов А.Д., Козлов Ф.А., Рачков В.И., Сорокин А.П., Черноног В.Л. Научная школа ГНЦ РФ – ФЭИ «Тепло- и массоперенос, физическая химия и технология теплоносителей в энергетических системах». / Науч.-техн. сб. «Итоги научно-технической деятельности института ядерных реакторов и теплофизики за 2014 г.» под ред. А.П. Сорокина, А.А. Труфанова, Т.Н. Верещагиной. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2015. – С. 24-51.
6. Рачков В.И., Арнольдов М.Н., Ефанов А.Д. и др. Использование жидких металлов в ядерной, термоядерной энергетике и других инновационных технологиях. // Теплоэнергетика. – 2014. – № 5. – С. 20-30. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040363614050087>.
7. Пономарев-Степной Н.Н. Двухкомпонентная ядерная энергетическая система с замкнутым ядерным топливным циклом на основе БН и ВВЭР. // Атомная энергия. – 2016. – Т. 120. – Вып. 4. – С. 183-191. Электронный ресурс: http://elib.biblioatom.ru/text/atomnaya-energiya_t120-4_2016/go,3/ (дата доступа 30.01.2022).
8. Асхадуллин Р.Ш., Арнольдов М.Н., Игнатьев В.В. Жидкие металлы и солевые растворы в термоядерной энергетике. – М.: ИздАТ, 2021. – 160 с.
9. Теплофизическая стендовая база атомной энергетики России и Казахстана. / Под ред. В.А. Першукова, А.В. Архангельского, О.Е. Кононова, А.П. Сорокина. – Саров: ФГУП «РФЯЦ – ВНИИЭФ», 2016. – 160 с.
10. Кириллов П.Л., Терентьева М.И., Денискина Н.Б. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. / Уч.-справ. пособ. под общ. ред. проф. П.Л. Кириллова, изд. 2-е. – М.: ИздАт, 2007. – 194 с.
11. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е. и др. Теплофизические свойства щелочных металлов. – М.: Издательство стандартов, 1970. – 488 с.
12. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. – М.: Наука, 1988. – 263 с.
13. Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals. / Ed. R.W. Ohse. – Oxford: Blackwell Scientific Publ., 1985. – 987 p.
14. Алексеев В.В., Сорокин А.П., Кузина Ю.А. Моделирование массопереноса продуктов коррозии стали в контурах с натрием. // Атомная энергия. – 2019. – Т. 127. – Вып. 5. – С. 246-250.
15. Козлов Ф.А., Алексеев В.В., Сорокин А.П. Развитие технологии натрия как теплоносителя быстрых реакторов // Атомная энергия. – 2014. – Т. 116. – Вып. 4. – С. 228-234. Электронный ресурс: http://elib.biblioatom.ru/text/atomnaya-energiya_t116-4_2014/go,49/ (дата доступа 30.01.2022).
16. Козлов Ф.А., Коновалов М.А., Сорокин А.П. Очистка геттерами жидкометаллических систем с натриевым теплоносителем от кислорода. // Теплоэнергетика. – 2016. – № 5. – С. 63-69. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040363616050040>.
17. Алексеев В.В., Ковалёв Ю.П., Калякин С.Г., Козлов Ф.А., Кумаев В.Я., Кондратьев А.С., Матюхин В.В., Пирогов Э.П., Сергеев Г.П., Сорокин А.П., Торбенкова И.Ю. Системы очистки АЭС с реактором БН-1200. // Теплоэнергетика. – 2013. – № 5. – С. 1-12.
18. Козлов Ф.А., Калякин С.Г., Сорокин А.П., Алексеев В.В., Труфанов А.А., Коновалов М.А., Орлова Е.А. Особенности технологии очистки от примесей высокотемпературного натриевого теплоносителя в быстром реакторе для производства водорода и других инновационных применений. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2016. – № 4. – С. 114-124. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2016.4.11>.
19. Чечёткин Ю.В., Кизин В.Д., Поляков В.И. Радиационная безопасность АЭС с быстрым реактором и натриевым теплоносителем. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 124 с.
20. Блохин В.А., Борисов В.В., Камаев А.А. и др. Датчики для внутриреакторного контроля водорода и кислорода в натрии // ВАНТ. Серия: «Ядерно-реакторные константы». – 2017. – Вып. 4. Электронный ресурс: <https://vant.ippe.ru/year2017/4/thermal-physics-hydrodynamics/1403-1.html> (дата доступа 30.01.2022).

Поступила в редакцию 02.02.2022 г.

Авторы

Сорокин Александр Павлович, главный научный сотрудник, доктор техн. наук

E-mail: sorokin@ippe.ru

Кузина Юлия Альбертовна, начальник отделения, кандидат техн. наук

E-mail: ukyzina@ippe.ru

Асхадуллин Радомир Шамильевич, начальник лаборатории, кандидат техн. наук

E-mail: rasashadullin@ippe.ru

Алексеев Виктор Васильевич, главный научный сотрудник, доктор техн. наук

E-mail: alexeev@ippe.ru

UDC 536.24+621.039.553.34

**STUDY INTO THE PHYSICAL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF ALKALI LIQUID METAL COOLANTS FOR NUCLEAR
AND THERMONUCLEAR POWER PLANTS**

Sorokin A.P., Kuzina Yu.A., Askhadullin R.Sh., Alekseev V.V.

IPPE JSC

1 Bondarenko Sq., 249033 Obninsk, Kaluga Reg., Russia

ABSTRACT

It is shown that, as the result of developing alkali liquid metal coolants, including sodium, eutectic sodium-potassium alloy, lithium and cesium, the scientific basis has been established for their application in nuclear power. The paper presents data from investigations of thermophysical, neutronic and physicochemical properties and characteristics of various alkali liquid metal coolants, the content of solid-phase and dissolved impurities in coolants, mass transport of impurities in circulation circuits with alkali liquid metal coolants, development of systems for removal of impurities, and control of the content of impurities in alkali liquid metal coolants. Alkali liquid metal coolants are considered as a part of a system that includes a structural material in contact with the coolant, and a gas space that compensates for the thermal expansion of the coolant. The state of the system is defined by the physicochemical properties of the system's components. And the coolant and the structural materials also represent subsystems consisting of a base material, a coolant and impurities contained both in the material and in the coolant. It has been shown that each alkali liquid metal coolant has its own set of impurities that define its technology. It depends on the physicochemical properties of the solution of the structural material impurities and components in the coolant. Objectives have been formulated for investigating further alkali liquid metal coolants, as stemming from the need to improve the efficiency, environmental friendliness, reliability and safety, and for extending the life of nuclear power plants in operation or under design. Alkali liquid metals are promising candidate materials for being used in thermonuclear power not only as the coolant but also as the tritium breeding medium. These include, primarily, lithium and its eutectic alloy with lead (17 at.% of lithium). The possibility for using lithium or a lithium-lead alloy as coolant in the blanket of the international thermonuclear power reactor is compared.

Key words: nuclear power plants, thermonuclear reactors, alkali liquid metals, thermophysical and physicochemical processes and characteristics, impurities, mass transport, codes, purification, control of impurity content.

REFERENCES

1. Subbotin V.I., Ivanovsky M.N., Arnoldov M.N. *Physical and Chemical Foundations of the Use of Liquid Metal Coolants*. Moscow. Atomizdat Publ., 1970, 296 p. (in Russian).
2. Kozlov F.A., Volchkov L.G., Kuznetsov E.K., Matyukhin V.V. *Liquid Metal Coolants for Nuclear Power Plants. Purification from Impurities and Their Control*. Ed. F.A. Kozlov. Moscow. Energoatomizdat Publ., 1983, 128 p. (in Russian).
3. Subbotin V.I., Arnoldov M.N., Ivanovskiy M.N., Mosin A.A., Tarbov A.A. *Lithium*. Moscow. Izdat Publ., 1999, 263 p. (in Russian).
4. Arnoldov M.N., Loginov N.I. Liquid Metal Coolants for Thermonuclear Installations. *Proc. of the Conference «Teplofizicheskie Aspekty Bezopasnosti YaEU s Reaktorami na Bystryh Neutronakh (Teplofizika – 2005)»*. Report No 3.19, 7 p. Obninsk. IPPE JSC Publ., 2005. (in Russian).
5. Efanov A.D., Kozlov F.A., Rachkov V.I., Sorokin A.P., Chernonog V.L. Scientific school of the SSC RF – IPPE «Heat and Mass Transfer, Physical Chemistry and Technology of Coolants in Power Systems». / In book *Itogi Nauchno-Tekhnicheskoy Deyatel'nosti Institute Yadernykh Reaktorov i Teplofiziki za 2014*. Eds. A.P. Sorokin, A.A. Trufanov, T.N. Vereshchagina. Obninsk. GNTs RF – FEI Publ., 2015, pp. 24-51 (in Russian).
6. Rachkov V.I., Arnoldov M.N., Efanov A.D., Kalyakin S.G., Kozlov F.A., Loginov N.I., Orlov Y.I., Sorokin A.P. Use of Liquid Metals in Nuclear and Thermonuclear Engineering, and in Other Innovative Technologies. *Teploenergetika*. 2014, no. 5, pp. 20-30; DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040363614050087> (in Russian).
7. Ponomarev-Stepnoi N.N. Two-Component Nuclear Power System with a Closed Nuclear Fuel Cycle Based on BN and VVER Reactors. *Atomic Energy*. 2016, v. 120, iss. 4, pp. 233-239; DOI: <https://doi.org/10.1007/s10512-016-0123-x>.
8. Askhadullin R.Sh., Arnoldov M.N., Ignat'ev V.V. *Liquid Metals and Salt Solutions in Thermonuclear Power Engineering*. Moscow. Izdat Publ., 2021, 160 p. (in Russian).
9. *Teplofizicheskaya Stendovaya Baza Atomnoy Energetiki Rossii i Kazakhstana*. Eds. V.A. Pershukov, A.V. Arkhangelsky, O.E. Kononov, A.P. Sorokin. Sarov. FGUP RFYaTs – VNIIEF, 2016, 160 p. (in Russian).
10. Kirillov P.L., Terent'eva M.I., Deniskina N.B. *Thermophysical Properties of Nuclear Power's Materials. Handbook for Universities*. Ed. prof. P.L. Kirillov. Moscow. Izdat, 2007, 194 p. (in Russian).
11. Shpil'rain E.E., Yakimovich K.A., Tot'skiy E.E. et al. *Thermophysical Properties of Alkali Metals*. Moscow. Izdatel'stvo Standartov Publ., 1970, 488 p. (in Russian).
12. Bystrov P.I., Kagan D.N., Krechetova G.A., Shpil'rain E.E. *Liquid Metal Coolants for Heat Pipes and Power Plants*. Moscow. Nauka Publ., 1988, 263 p. (in Russian).
13. *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals*. Ed. R.W. Ohse. Oxford. Blackwell Scientific Publ., 1985, 987 p.
14. Alekseev V.V., Sorokin A.P., Kuzina Yu.A. Modeling of the Mass Transfer of Steel Corrosion Products in Sodium Loop. *Atomic Energy*. 2020, v. 127, iss. 5, pp. 269-273; DOI: <https://doi.org/10.1007/s10512-020-00622-6>.
15. Kozlov F.A., Alekseev V.V., Sorokin A.P. Development of sodium coolant technology for fast reactors. *Atomic Energy*. 2014, v. 116, iss. 4, pp. 278-284; DOI: <https://doi.org/10.1007/s10512-014-9854-8>.
16. Kozlov F.A., Kononov M.A., Sorokin A.P. Purification of Liquid Metal Systems with Sodium Coolant From Oxygen Using Getters. *Thermal Engineering*. 2016, v. 63, no. 5, pp. 367-373, DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040601516050049>.
17. Alekseev V.V., Kovalev Yu.P., Kalyakin S.G., Kozlov F.A., Kumaev V.Ya., Kondratyev A.S., Matyukhin V.V., Pirogov E.P., Sergeev G.P., Sorokin A.P., Torbenkova I.Yu. Sodium

Coolant Purification Systems for a Nuclear Power Stations Equipped with a BN-1200 Reactor. *Thermal Engineering*. 2013, v. 60, no. 5, pp. 311-322; DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040601513050017>.

18. Kozlov F.A., Kalyakin S.G., Sorokin A.P., Alekseev V.V., Trufanov A.A., Konovalov M.A., Orlova E.A. Features of Technology of Purification from Impurities of High-Temperature Sodium Coolant in a Fast Reactor for Hydrogen Production and Other Innovative Applications. *Izvestiya Vuzov. Yadernaya Energetika*. 2016, no. 4, pp. 114-124; DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2016.4.11> (in Russian).

19. Chechyotkin Yu.V., Kizin V.D., Polyakov V.I. *Radiation Safety of Nuclear Power Plants with a Fast Reactor and Sodium Coolant*. Moscow. Energoatomizdat Publ., 1983, 124 p. (in Russian).

20. Blokhin V.A., Borisov V.V., Kamaev A.A., Kukharchuk O.F. Meshakin V.I., Pakhomov I.A., Poplavsky V.M., Suvorov A.A., Trufanov A.A. Sensors for Intra-Reactor Control of Hydrogen and Oxygen in Liquid Sodium. *VANT. Ser. Yaderno-Reaktornye Konstanty*. 2017, iss. 4. Available at: <https://vant.ippe.ru/en/year2017/4/thermal-physics-hydrodynamics/1388-1.html> (accessed Jan. 30, 2022) (in Russian).

Authors

Sorokin Alexander Pavlovich, Chief Researcher, Dr. Sci. (Engineering)

E-mail: sorokin@ippe.ru

Kuzina Yulia Albertovna, Head of Department, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: ukyzina@ippe.ru

Ashadullin Radomir Shamilievich, Head of Laboratory, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: rashadullin@ippe.ru

Alekseev Viktor Vasilievich, Chief Researcher, Dr. Sci. (Engineering)

E-mail: alexeev@ippe.ru