

ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ШЛАКОВ, ВОССТАНАВЛИВАЕМЫХ ВОДОРОДОМ, В ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ КОНТУРАХ СО СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ¹

© 2021 г. В. В. Ульянов^а, *, М. М. Кошелев^а, Ю. А. Тепляков^а

^аГосударственный научный центр РФ – Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, пл. Бондаренко, д. 1, г. Обнинск, Калужская обл., 249033 Россия

*e-mail: vulyanov@ippe.ru

Поступила в редакцию 21.01.2021 г.

После доработки 21.01.2021 г.

Принята к публикации 17.02.2021 г.

Проведен термодинамический анализ процессов накопления шлаков при взаимодействии свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей с газообразными окислителями. Показано, что при окислении свинецсодержащих теплоносителей будет образовываться оксид свинца, образование же оксида висмута маловероятно. Расчетным путем определена возможность избирательного окисления железа, хрома и никеля до их оксидов без образования шлака из твердого оксида свинца при дозированной подаче газообразного окислителя в свинецсодержащие теплоносители. Выявлено, что при воздействии водяного пара на свинецсодержащие теплоносители образование твердого оксида свинца маловероятно. Расчет показал, что для создания условий образования твердого оксида свинца необходимо извлекать образующийся водород из водяного пара до соотношения 1 : 20000 и менее. Исследованы закономерности образования оксида свинца при разгерметизации контура со свинецсодержащим теплоносителем и их взаимодействии с кислородом воздуха. Согласно результатам эксперимента, наибольшее количество твердого PbO образуется при контакте с кислородом не заполненного теплоносителя контура, охлажденного до температуры окружающей среды. Непродолжительная разгерметизация контура в горячем состоянии привела к образованию меньшей массы PbO, наличие или отсутствие теплоносителя в контуре на массу образовавшегося PbO повлияло незначительно. Исследована возможность образования твердого PbO при микротечи парогенератора в стенде ТТ-2М с теплоносителем Pb–Bi. В условиях эксперимента получить твердый оксид свинца не удалось, а достигнутое предельное содержание растворенного оксида свинца оказалось в 550 раз меньше концентрации насыщения.

Ключевые слова: реакторная установка, циркуляционный контур, свинцовый теплоноситель, свинцово-висмутовый теплоноситель, восстанавливаемые водородом шлаки, микротечи парогенераторов, водородная очистка

DOI: 10.1134/S0040363621100076

Исследования по обоснованию расплавов тяжелых металлов и их сплавов в качестве теплоносителей реакторных установок были начаты в 40-х годах XX в. В роли возможных кандидатов рассматривались ртуть, олово, свинец, висмут, эвтектический сплав свинца с висмутом [1, 2]. В США от использования таких расплавов отказались, а в СССР начали проектировать реакторные установки, охлаждаемые свинцово-висмутовой эвтектикой, для кораблей малого водоизмещения и большой мощности [3], т.е. с удельными

массогабаритными показателями, которые невозможно достичь в установках с водяным теплоносителем [4]. Были созданы реакторные установки для атомной подводной лодки (АПЛ) проекта 645 и ее наземного стенда-прототипа 27/ВТ, реакторные установки и наземный стенд-прототип КМ-1 для АПЛ проектов 705 и 705К [5]. У всех установок была петлевая компоновка I контура, что упрощает их обслуживание и ремонт, но существенно снижает надежность.

Недостаточная изученность свойств свинцово-висмутового теплоносителя и господствовавшее на начальном этапе его освоения представление, что путем очистки теплоносителя от оксидов свинца со свободных поверхностей можно обеспе-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области в рамках научного проекта № 19-48-400003.

Таблица 1. Состав шлаков, образовавшихся при эксплуатации исследовательских стэндов

Номер образца шлака	Содержание элемента в шлаке, % (по массе)					
	O	Pb	Bi	Fe	Cr	Ni
1	2.4	51.6	46.4	4×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}
2	3.9	51.9	42.1	2.6×10^{-2}	2.4×10^{-2}	1.2×10^{-3}
3	3.5	55.9	39.5	4.2×10^{-1}	1.5×10^{-1}	9.5×10^{-2}
4	2.6	75.3	18.6	6×10^{-1}	1×10^{-2}	5×10^{-2}

чить требуемую чистоту циркуляционного контура, привели в 1968 г. к аварии на установке левого борта АПЛ проекта 645 и предаварийной ситуации на наземном стенде-прототипе 27/ВТ [6]. Аварийную лодку пришлось вывести из эксплуатации, а для решения проблемы работоспособности свинцово-висмутовых контуров разработали комплекс мероприятий по обеспечению нормируемых показателей качества теплоносителя и чистоты поверхностей контуров. Выяснилось, что ключевой проблемой были частые и длительные ремонты парогенераторов, сопровождавшиеся разгерметизацией I контура и постоянным образованием шлаков на основе оксидов свинца. Отсутствие эффективного метода очистки I контура в итоге привело к чрезмерному накоплению шлаков, их внезапному забросу в активную зону при повышении уровня мощности реактора, вызвавшему резкое ухудшение теплоотвода и последующее плавление тепловыделяющих элементов.

Ко времени ввода в эксплуатацию реакторных установок для АПЛ проектов 705 и 705К уже был накоплен значительный опыт по обращению со свинцово-висмутовым теплоносителем, поэтому с 1975 по 1996 г. ни одна из девяти реакторных установок не была выведена из строя вследствие чрезмерного шлакообразования [7]. Тем не менее, 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 многих специалистов в возможности длительной эксплуатации контуров со свинецсодержащими теплоносителями без накопления шлаков, а следовательно, и сомнения в экономически оправданной перспективности использования контуров с такими теплоносителями в целом [8, 9].

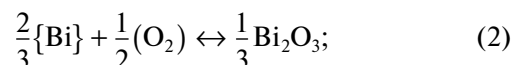
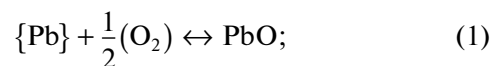
Результаты исследований масштабов шлакообразования в контурах установок со свинецсодержащими теплоносителями, приведенные в настоящей статье, важны для решения комплексной про-

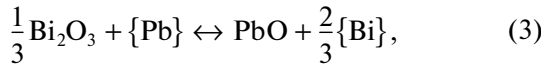
блемы безопасного и экономически оправданного обращения со свинцовым и свинцово-висмутовым теплоносителями в циркуляционных контурах реакторных установок.

РАСЧЕТНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ШЛАКОНАКОПЛЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ С ГАЗООБРАЗНЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Шлаком [10] следует считать неперекачиваемую связнодисперсную систему со связующим из оксида свинца, заполненную неокисленным теплоносителем и оксидами металлов с большим, чем у свинца, сродством к кислороду, достаточно прочную и не разрушаемую, например, прогревом до 500°C. Состав различных шлаков, образовавшихся при эксплуатации циркуляционных контуров со свинцово-висмутовым теплоносителем, приведен в табл. 1 [11]. Пересчет содержания кислорода на оксид свинца показывает, что количество PbO составляет в этих шлаках от 33 до 54% (по массе), остальное – в основном, компоненты теплоносителя. Образование оксида свинца в свинецсодержащих теплоносителях возможно только при попадании в них кислородсодержащих соединений, в первую очередь кислорода воздуха, при разгерметизации контура. Не следует исключать возможность образования оксида свинца при взаимодействии теплоносителя с водяным паром, попадающим вследствие микротечей парогенераторов. Образование же оксида свинца путем восстановления оксида железа, являющегося защитным покрытием сталей, невозможно из-за большего сродства железа к кислороду [12].

Взаимодействие газообразного кислорода со свинецсодержащими теплоносителями может протекать по следующим реакциям:





где $\{\text{Pb}\}$, $\{\text{Bi}\}$ – жидкие свинец и висмут; (O_2) – газообразный кислород; PbO , Bi_2O_3 – твердые оксиды свинца и висмута.

Реакции (2) и (3) характерны для свинцово-висмутового теплоносителя, в свинцовом же теплоносителе протекает реакция (1). Движущая сила реакций определяется фактическим изменением энергии Гиббса ΔG , называемой также изобарно-изотермическим потенциалом [12]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K, \quad (4)$$

где ΔG^0 – стандартное изменение энергии Гиббса при активностях твердых и жидких веществ равных 1 и давлении кислорода 1×10^5 Па, Дж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная; K – константа равновесия, равная отношению произведения активностей продуктов реакций (1)–(3) к произведению активностей (давлений) исходных реагентов этих реакций.

Значение ΔG^0 у оксидов свинца и висмута можно рассчитать по формулам [13]

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{обр. PbO}}^0 &= -219003 + 100.4T, \\ \Delta G_{\text{обр. Bi}_2\text{O}_3}^0 &= -622411 + 313.8T. \end{aligned}$$

Для реакции (3) значение ΔG^0 определяется по соотношению

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{обр. PbO}}^0 - \frac{1}{3} \Delta G_{\text{обр. Bi}_2\text{O}_3}^0. \quad (5)$$

Активности свинца и висмута в расплаве свинцово-висмутовой эвтектики a_{Pb} и a_{Bi} вычисляются по зависимостям [14]

$$\lg a_{\text{Pb}} = -98/T - 0.32; \quad (6)$$

$$\lg a_{\text{Bi}} = -64/T - 0.23. \quad (7)$$

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, поэтому для реакции (3) значение стандартного изменения энергии Гиббса будет выражаться формулой

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{\text{PbO}} a_{\text{Bi}}^{2/3}}{a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{1/3} a_{\text{Pb}}}. \quad (8)$$

Здесь a_{PbO} – активность оксида свинца, чаще называемая термодинамической активностью растворенного кислорода; $a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ – активность оксида висмута.

Преобразуя (8) с помощью (5)–(7), можно получить связь между логарифмами активностей a_{PbO} и $a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ в зависимости от температуры в состоянии равновесия, которая приведена на рис. 1

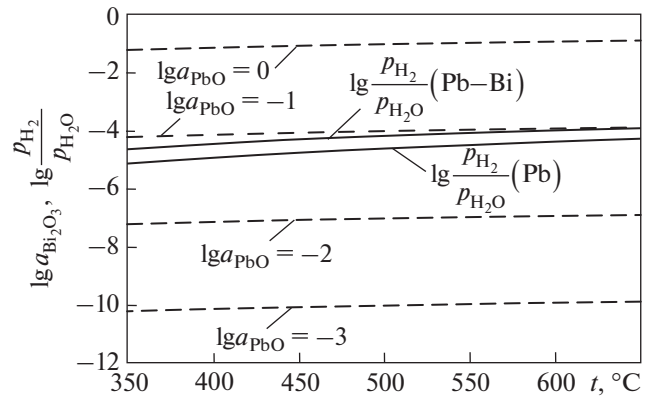


Рис. 1. Температурные зависимости логарифмов активности оксида висмута в свинцово-висмутовом теплоносителе, а также отношений парциальных давлений водорода и водяного пара в свинцово-висмутовом и свинцовом теплоносителях

(штриховые линии). Из этого рисунка 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 приходится от 10^3 до 10^7 молекул PbO . Если есть условия для образования PbO в твердой фазе, то активность Bi_2O_3 в растворе примерно в 10 раз меньше необходимой для насыщения.

Таким образом, образование Bi_2O_3 в твердой фазе в свинцово-висмутовой эвтектике термодинамически не обосновано, а при анализе процессов окисления кислородом и накопления шлаков основное значение имеет реакция (1) не только для свинцового, но и для свинцово-висмутового теплоносителя. Движущая сила реакции образования оксида свинца (1), соответствующая отрицательному значению ΔG , увеличивается при уменьшении активности оксида свинца. Тогда формула (4) для реакции (1) преобразуется к виду

$$\Delta G = \Delta G_{\text{обр. PbO}}^0 + RT \ln \frac{10^{2/5} a_{\text{PbO}}}{a_{\text{Pb}} p_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad (9)$$

где p_{O_2} – парциальное давление кислорода в зоне реакции, Па; a_{Pb} – активность свинца, для свинцового теплоносителя равная 1.

На рис. 2 приведена зависимость (9) 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 [15]) и парциальном давлении кислорода 0.21×10^5 Па (парциальное давление

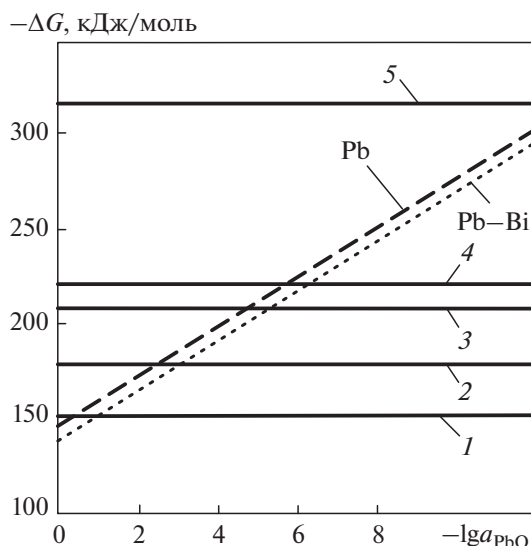


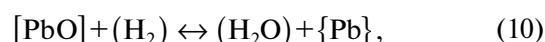
Рис. 2. Зависимость фактического изменения энергии Гиббса от активности растворенного оксида свинца при окислении газообразным кислородом воздуха при температуре 420°C в свинцовом (Pb – штриховая линия) и свинцово-висмутовом (Pb–Bi – пунктирная линия) теплоносителе. Стандартное изменение энергии Гиббса $-\Delta G^0$: 1 – PbO; 2 – NiO; 3 – Fe₂O₃; 4 – Fe₃O₄; 5 – Cr₂O₃

кислорода в воздухе). Видно, что при уменьшении активности оксида свинца в свинецсодержащих теплоносителях возможность протекания процесса окисления возрастает, так как фактическое изменение энергии Гиббса (штриховая и пунктирная линии) уменьшается. Из рис. 2 также видно, что при определенных условиях фактическое изменение энергии Гиббса при окислении свинецсодержащих теплоносителей и стандартные изменения энергии Гиббса при окислении железа, никеля или хрома совпадают (т.е. линии 1–5 пересекают штриховую и пунктирную линии). Это означает, что в точках пересечения окисление свинецсодержащих теплоносителей и окисление металла, входящего в состав конструкционной стали, равновероятны. Например, окисление свинцового теплоносителя при активности оксида свинца примерно 10^{-6} и окисление железа с образованием твердого оксида железа ($a_{Fe} \approx a_{Fe_3O_4} \approx 1$) равновероятны.

Увеличение активности растворенного оксида свинца в свинецсодержащих теплоносителях приводит к более глубокому окислению примеси железа до оксида железа. Данные факторы имеют важное значение не только при анализе процессов накопления шлаков, но и при разработке технологии поддержания содержания кислорода в теплоносителе, так называемой “кислородной” технологии регулирования, т.е. “подпитки” тепло-

носителя растворенным кислородом, чтобы его концентрация оставалась в определенном диапазоне [16]. Нижняя граница этого диапазона определяется сохранением пленок на конструкционных материалах для предотвращения жидкометаллической коррозии, верхняя граница – отсутствием условий для образования шлаковых отложений в холодных участках контура. Таким образом, благодаря созданию в теплоносителе запаса растворенного оксида свинца можно избирательно окислять примеси большинства металлов (Fe, Cr, Ni и др.) до их твердых оксидов, выводя примеси из контура без образования твердого оксида свинца.

Взаимодействие водяного пара со свинецсодержащими теплоносителями при микротечках парогенераторов происходит по реакции



где $[PbO]$ – растворенный в теплоносителе оксид свинца; (H_2) , (H_2O) – газообразные водород и водяной пар; $\{Pb\}$ – жидкий свинец.

Константа равновесия для (10) имеет вид

$$K_p = (a_{Pb} p_{H_2O}) / (a_{PbO} p_{H_2}),$$

где p_{H_2O} и p_{H_2} – парциальные давления водяного пара и водорода.

При равновесии значение стандартного изменения энергии Гиббса для реакции (10) будет определяться формулой

$$\Delta G^0 = -29079 - 41.7T = -RT \ln \frac{a_{Pb} p_{H_2O}}{a_{PbO} p_{H_2}}.$$

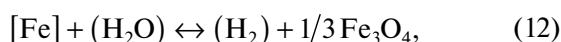
Зависимость равновесной активности оксида свинца в свинецсодержащих теплоносителях от температуры, активности свинца и парциальных давлений водорода и водяного пара имеет следующий вид:

$$\lg a_{PbO} = \lg \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + \lg a_{Pb} - 1519/T - 2.18. \quad (11)$$

Из (11) следует, что при взаимодействии свинецсодержащих теплоносителей с газовой смесью с определенным соотношением водорода и водяного пара (см. рис. 1) можно достичь активности оксида свинца равной единице, т.е. создать условия для образования твердого оксида свинца. При возникновении микротечи из парогенератора в теплоноситель всегда будет поступать водяной пар с потенциалом, достаточным для образования твердого оксида свинца, но в процессе взаимодействия часть пара, окислив теплоноситель, преобразуется в водород. Из соотношения (11) следует, что для образования твердого оксида свинца в диапазоне 400–450°C, характерном для температуры теп-

лоносителя на выходе из парогенератора, необходимо, чтобы в газовой смеси на одну молекулу водорода приходилось не менее 30 тыс. молекул водяного пара при микротечах воды в свинцовый теплоноситель (не менее 80 тыс., если теплоноситель свинцово-висмутовый). Поэтому для образования твердого оксида свинца из теплоносителя должен непрерывно эвакуироваться образующийся водород, а теплоноситель при этом должен быть очищенным от примеси железа.

Железо имеет большее сродство к кислороду по сравнению со свинцом и висмутом, поэтому при микротечи воды в теплоноситель сначала будет окисляться растворенное железо с выделением дополнительного водорода, блокирующего создание условий для образования твердого оксида свинца, по реакции



где $[\text{Fe}]$ – растворенное в теплоносителе железо; (H_2) , (H_2O) – газообразные водород и водяной пар; Fe_3O_4 – твердый оксид железа.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ШЛАКОНАКОПЛЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ С ГАЗООБРАЗНЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Авторы провели два эксперимента в циркуляционном контуре стенда ТТ-2М с теплоносителем Pb–Bi. Схема контура приведена на рис. 3. В первом эксперименте исследовали взаимодействие свинцово-висмутового теплоносителя с кислородом воздуха, во втором имитировали микротечь парогенератора с попаданием в объем теплоносителя водяного пара.

Кислород воздуха может окислять свинецсодержащий теплоноситель по трем сценариям, которые были смоделированы в первом эксперименте:

перемещение теплоносителя из контура в накопительную емкость, охлаждение контура до температуры окружающей среды, разгерметизация контура, проведение технологических операций, герметизация контура, разогрев контура, перемещение теплоносителя в контур (сценарий *a*);

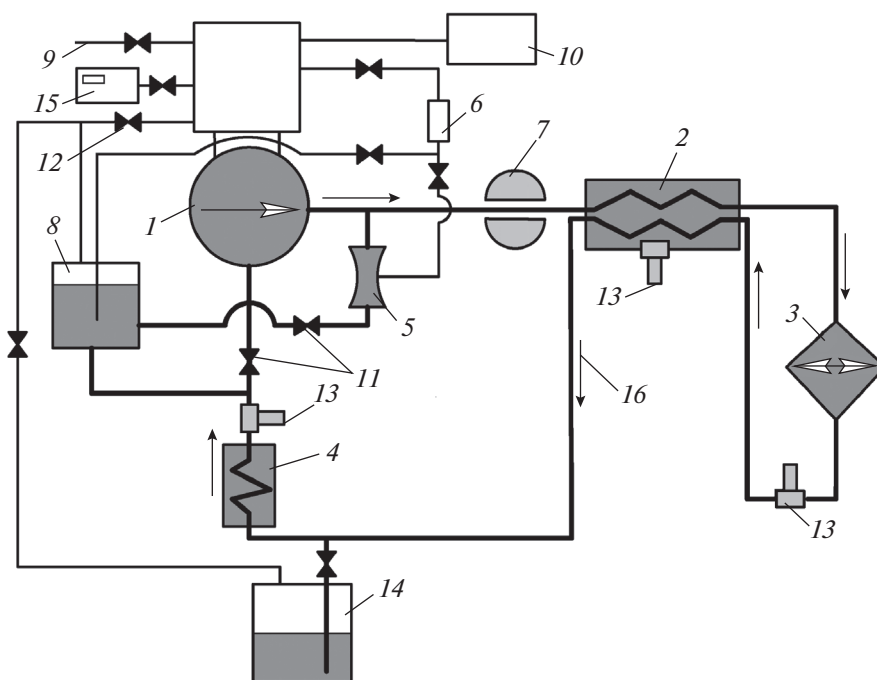


Рис. 3. Принципиальная схема циркуляционного контура стенда ТТ-2М.

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, выполненные из диоксида циркония; 14 – накопительная емкость для хранения и плавления теплоносителя; 15 – индикатор расхода газа; 16 – направление течения теплоносителя

Таблица 2. Количество адсорбированного кислорода в контуре стенда ТТ-2М

Номер опыта	Давление p_{O_2} , Па		Объем адсорбированного O_2 V , dm^3
	исходное	конечное	
1	21000	6540	62.18
2	21000	12400	36.98
3	21000	15560	23.39

разгерметизация контура, проведение технологических операций в присутствии расплавленного теплоносителя, герметизация контура (сценарий *б*);

перемещение теплоносителя из контура в накопительную емкость, разгерметизация контура, проведение технологических операций без теплоносителя при температуре более $350^\circ C$, герметизация контура, перемещение теплоносителя в контур (сценарий *в*).

При сценарии *а* контакта кислорода воздуха с теплоносителем не происходит. В ходе проведения технологических операций кислород адсорбируется поверхностями контура. При заполнении контура теплоносителем кислород десорбируется и образует шлаки, окисляя теплоноситель.

Значение адсорбции кислорода определяли следующим образом: контур, не заполненный теплоносителем, вакуумировали; подавали в контур воздух до 10^5 Па, затем в контур добавляли аргон для повышения давления до 2×10^5 Па; регистрировали изменение содержания кислорода и азота в контуре по показаниям хроматографа “Кристалл-5000” до стабилизации парциального давления кислорода p_{O_2} . По разнице между поданным и стабилизированным парциальными давлениями кислорода определяли объем адсорбированного кислорода (общий объем контура составляет $430 dm^3$ газа при нормальных условиях). Далее указанные операции повторяли трижды, что позволило получить количество адсорбированного в контуре кислорода V (табл. 2) при комнатной температуре. Используя уравнение Фрейндлиха [17], выявили, что изменение параметра V , dm^3 (при нормальных условиях), может быть описано зависимостью

$$V = 0.07 p_{O_2}^{0.772}, \quad (13)$$

из которой следует, что при разгерметизации стенда ТТ-2М на воздухе он может адсорбировать $150 dm^3$ кислорода (при нормальных условиях), что соответствует 3 кг шлаков из PbO. Для их восстановления с помощью водородной очистки потребуется не менее $300 dm^3 H_2$ (при нормальных условиях). Такая очистка была проведена по окон-

чании эксперимента для оценки достоверности результатов, при этом потребовалось $372 dm^3 H_2$ (при нормальных условиях).

Суть водородной очистки свинецсодержащих теплоносителей заключалась в реализации реакции (10) при температуре $420^\circ C$ и вводе восстановительной смеси непосредственно в объем теплоносителя. Окончание процесса очистки на стенде ТТ-2М происходило при уменьшении скорости срабатывания водорода до $0.1 dm^3/ч$ (при нормальных условиях) и менее. Учитывая, что часть водорода теряется при отборе газа на анализ, а загруженный из накопительной емкости теплоноситель мог содержать незначительное количество твердого PbO, можно говорить о достоверности зависимости (12) для условий эксперимента.

После окончания водородной очистки газовую смесь в стенде ТТ-2М заменили на аргон, прекратили циркуляцию теплоносителя и провели имитацию ремонтных работ в соответствии со сценарием *б*. Теплоноситель оставался в контуре, его температура составляла $368 \pm 21^\circ C$. Через 2 ч установили циркуляцию теплоносителя, загерметизировали контур, заменили газ на смесь $Ag-H_2-H_2O$, провели водородную очистку для определения массы образовавшегося твердого PbO. В ходе водородной очистки израсходовали $80.8 dm^3$ водорода (при нормальных условиях), т.е. вывели 0.8 кг твердого PbO.

Далее авторы провели имитацию ремонтных работ в соответствии со сценарием *в*. Теплоноситель переместили из контура в накопительную емкость, газовую смесь заменили на аргон, разгерметизировали контур. Температура поверхностей составляла $332 \pm 19^\circ C$. Через 2 ч контур загерметизировали, переместили теплоноситель из накопительной емкости в контур, установили циркуляцию теплоносителя, заменили газ на смесь $Ag-H_2-H_2O$, провели водородную очистку для определения массы образовавшегося твердого PbO. В ходе водородной очистки израсходовали $60.6 dm^3$ водорода (при нормальных условиях), т.е. вывели 0.6 кг твердого PbO. Температура при имитации сценария *в* была на $36^\circ C$ меньше, чем при имитации сценария *б*, поэтому можно пола-

Таблица 3. Количество образующегося оксида свинца и содержание шлаков при трех сценариях разгерметизации циркуляционного контура

Сценарий	Количество образующегося PbO, кг	Содержание шлаков, % (по массе)
<i>a</i>	4500	0.0400
<i>b</i>	332	0.0030
<i>в</i>	900	0.0085

гать, что при реализации сценариев *b* и *в* образуется сопоставимая масса твердого PbO.

Следует пояснить выбор длительности имитации разгерметизации контура в разогретом состоянии. Опыт эксплуатации контуров со свинецсодержащими теплоносителями показал, что скорость образования твердого PbO при попадании в контур газообразного кислорода имеет близкую к экспоненциальной зависимость от времени: в первые 20–30 с весь попадающий в зону реакции кислород образует PbO; спустя 8–10 мин скорость образования PbO уменьшается в 10–15 раз по сравнению с первоначальной. Спустя 30 мин скорость образования PbO в 700–900 раз меньше первоначальной; через 1 ч и более образование PbO происходит непрерывно со скоростью меньшей, чем чувствительность используемых приборов. Поэтому авторы решили ограничиться длительностью 2 ч при имитации сценариев *b* и *в*, так как при увеличении времени проведения эксперимента до 10 ч результаты были бы близки к полученным за 2 ч эксперимента.

При переносе полученных результатов на условия наиболее проработанной на сегодняшний день реакторной установки БРЕСТ-300 со свинецсодержащим теплоносителем [15, 18] методом масштабирования (площадь свободной поверхности теплоносителя составляет для стенда ТТ-2М 0.3 м², для БРЕСТ-300 – около 125 м²; площадь поверхностей, контактирующих с теплоносителем, составляет 10 м² для стенда ТТ-2М и примерно 15000 м² для БРЕСТ-300) были установлены количество образующегося PbO и содержание шлаков при трех сценариях разгерметизации циркуляционного контура, которые указаны в табл. 3. При определении содержания шлаков полагалось, что масса теплоносителя в I контуре анализируемой реакторной установки составляет примерно 10 600 т.

Полученные результаты показывают, что любые действия по разгерметизации циркуляционного контура со свинецсодержащим теплоносителем должны проводиться со специальным перегрузочным оборудованием, предотвращающим

попадание кислорода в контур. При отсутствии перегрузочного оборудования все действия следует выполнять без эвакуации из контура разогретого теплоносителя. Применительно к исследовательским контурам, которые регулярно охлаждаются до температуры окружающей среды, целесообразно проводить их разогрев с использованием вакуумных насосов, непрерывно удаляющих десорбирующийся кислород.

Суммарная масса образовавшихся шлаков при любом сценарии разгерметизации контура не является чрезмерной. При проведении водородной очистки теплоносителя после каждого сценария разгерметизации все шлаки могут быть химически разрушены, а свинец восстановится и может быть возвращен в теплоноситель.

Микротечь парогенератора с попаданием в объем теплоносителя водяного пара авторы также имитировали на стенде ТТ-2М. Для этого его заполнили теплоносителем при температуре $430 \pm 10^\circ\text{C}$, установили циркуляцию теплоносителя, провели водородную очистку контура до концентрации растворенного в теплоносителе оксида свинца около $10^{-9}\%$ (по массе).

Связь между активностью (измеряемым параметром) и концентрацией растворенного в теплоносителе оксида свинца определяли по соотношению [19]

$$a_{\text{PbO}} = C/C_S, \quad (14)$$

где C – концентрация растворенного оксида свинца (встречается термин “концентрация растворенного кислорода”), % (по массе); C_S – концентрация насыщения теплоносителя растворенным оксидом свинца. Эту концентрацию, % (по массе), можно рассчитать по формулам из [12]:

для Pb

$$\lg C_S = 3.44 - 5240/T;$$

для Pb–Bi

$$\lg C_S = 1.2 - 3400/T.$$

Затем авторы обеспечили в контуре стенда ТТ-2М неизотермический режим: в районе нагревателей (см. рис. 3) температура теплоносителя составляла $525 \pm 5^\circ\text{C}$, в районе холодильника – $430 \pm 10^\circ\text{C}$. Водяной пар в теплоноситель подавали из генератора водяного пара через эжектор. Расход водяного пара регулировали изменением температуры в генераторе водяного пара, увеличивая его от 0.3 до 5.1 г/ч. Парциальное давление водяного пара определяли по температуре в генераторе водяного пара, парциальное давление водорода – по показаниям хроматографа “Кристалл-5000”. Активность оксида свинца измеряли

Таблица 4. Параметры проведения эксперимента по имитации микротечи парогенератора на стенде ТТ-2М

Область	Средняя температура в месте ввода H_2O , °C	Средний расход H_2O в Pb–Bi, г/ч	p_{H_2O}/p_{H_2}
I	425	0.3	3
II	425	1.6	43
III	434	5.2	121

с помощью датчика активности кислорода, размещенного после холодильника. Длительность эксперимента составила 87 ч. На рис. 4 показано изменение концентрации растворенного оксида свинца во времени. Римскими цифрами на рисунке выделены три области, для которых характерны параметры, представленные в табл. 4.

Парциальное давление водорода постоянно росло вследствие реакции (12), поэтому газовый объем контура периодически продували аргоном, при этом водород удалялся и, следовательно, снижалось его давление.

Из полученных результатов видно, что авторам не удалось искусственно создать соотношение давлений водяного пара и водорода в газовой смеси, которое могло бы теоретически привести к образованию твердого PbO. Это подтверждает расчеты, что позволяет сделать следующий вывод: небольшое содержание водорода в газовой смеси не приводит к образованию твердого PbO. Из рис. 4 видно, что реально достигнутая концентрация растворенного оксида свинца в 2–9 раз меньше рассчитанной по формулам (11) и (14). Это подтверждает другой вывод термодинамических расчетов о том, что растворенное в теплоносителе железо, обладая большим сродством к кислороду по сравнению со свинцом, первым прореагирует с водяным паром по реакции (12), при этом содержание водорода в газовой смеси увеличится.

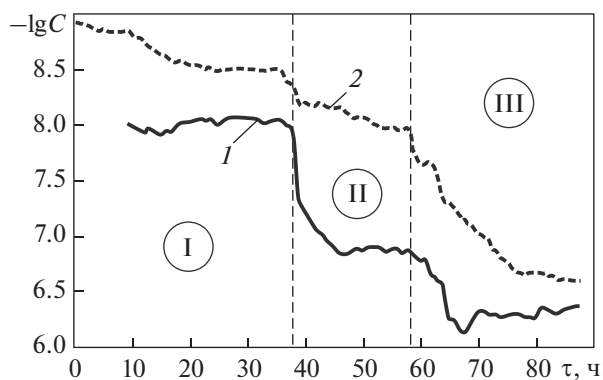


Рис. 4. Изменение фактической (1) и ожидаемой (2), рассчитанной по формулам (11) и (14), концентрации (логарифма концентрации) растворенного оксида свинца при имитации микротечи парогенератора

Тем не менее, из-за возможной путаницы в терминологии высказывались предположения [8], что при микротечах парогенераторов в свинецсодержащих теплоносителях уменьшается концентрация растворенного кислорода, но растет концентрация оксида свинца (это одно и то же, как видно из термодинамических расчетов).

Для подтверждения отсутствия твердого PbO в контуре стенда ТТ-2М авторы настоящей работы провели водородную очистку после окончания имитации микротечи парогенератора, в ходе которой израсходовали менее 2 дм³ водорода (при нормальных условиях). Объем теплоносителя в стенде ТТ-2М составляет 150 дм³, т.е. с учетом формулы (14) для раскисления теплоносителя от насыщения растворенным оксидом свинца до $C = 1 \times 10^{-6}\%$ (по массе) потребуются 4.4 дм³ водорода (при нормальных условиях).

ВЫВОДЫ

1. Расчетный анализ процессов накопления шлаков при взаимодействии свинцового и свинцово-висмутового теплоносителей с газообразными окислителями показал, что согласно законам термодинамики при окислении свинецсодержащих теплоносителей будет образовываться оксид свинца, тогда как образование оксида висмута маловероятно.

2. При дозированной подаче газообразного кислорода в свинецсодержащие теплоносители можно избирательно окислять железо, хром и никель до их оксидов без образования твердого оксида свинца. При воздействии водяного пара на такие же теплоносители образование твердого оксида свинца маловероятно. Для создания условий получения твердого оксида свинца необходимо извлекать водород из водяного пара до соотношения 1 : 20000 и менее.

3. Имитация разгерметизации контура со свинецсодержащим теплоносителем и последующим его взаимодействием с кислородом воздуха показала, что наибольшее количество шлака образуется при контакте не заполненного теплоносителем контура, охлажденного до температуры окружающей среды. Непродолжительная разгерметизация контура как с теплоносителем, так и без него в го-

рячем состоянии приводит к образованию меньшего количества шлака.

4. Любые действия, связанные с разгерметизацией циркуляционного контура со свинецсодержащим теплоносителем, следует проводить без дренажа теплоносителя. Разогрев и заполнение циркуляционных контуров со свинецсодержащими теплоносителями необходимо осуществлять с использованием вакуумных насосов, непрерывно удаляющих десорбирующийся кислород.

5. Суммарная масса образующихся шлаков при любом сценарии разгерметизации контура не является чрезмерной. Их можно удалить, проводя водородную очистку теплоносителя после каждой разгерметизации.

6. Предельно достигнутое содержание растворенного оксида свинца при имитации микротечи парогенератора в стенде ТТ-2М с теплоносителем Pb–Bi составило $C = 1 \times 10^{-6}\%$ (по массе), что в 550 раз меньше концентрации насыщения. Недостижимость концентрации насыщения, при которой возможно образование твердого PbO, авторы объясняют наличием растворенного в теплоносителе железа. Оно взаимодействует с водяным паром, образуя водород, который блокирует возможность образования твердого PbO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Weeks J.R.** Lead, bismuth, tin and their alloys as nuclear coolants // Nucl. Eng. Des. 1971. V. 15. P. 363–372. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(71\)90075-6](https://doi.org/10.1016/0029-5493(71)90075-6)
2. **Fleitman A., Weeks J.R.** Mercury as a nuclear coolant // Nucl. Eng. Des. 1971. V. 16. Is. 3. P. 266–278. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(71\)90015-X](https://doi.org/10.1016/0029-5493(71)90015-X)
3. **Полвека** в атомном машиностроении / Г.М. Антоновский, В.Е. Воронцов, И.С. Вотинцев, К.Н. Губанов, В.Я. Дунцев, Б.П. Клоков, Р.М. Крылов, Е.В. Кусмарцев, В.А. Маламуд, В.А. Маркелов, Э.Г. Новинский, В.В. Пахомов, Е.А. Помосов, Л.П. Смирнов, М.В. Смирнов, А.П. Тузов, Ю.П. Фадеев, О.А. Яковлев; под. ред. Ф.М. Митенкова. Н. Новгород: КиТиздат, 1997.
4. **Current** status and future developments in nuclear-power industry of the world / I. Pioro, R.B. Duffey, P.L. Kirillov, R. Pioro, A. Zvorykin, R. Machrafi // J. Nucl. Eng. Radiat. Sci. 2019. V. 5. Is. 2. P. 024001. <https://doi.org/10.1115/1.4042194>
5. **Безносков А.В., Бокова Т.А., Боков П.А.** Технологии и основное оборудование контуров реакторных установок, промышленных и исследовательских стендов со свинцовым и свинец-висмутовым теплоносителями: учеб. пособие. Н. Новгород: Литера, 2016.
6. **Hydrodynamic** problems of heavy liquid metal coolants technology in loop-type and mono-block-type reactor installations / Y.I. Orlov, A.D. Efanov, P.N. Martynov, V.A. Gulevsky, A.K. Papovyants, Y.D. Levchenko, V.V. Ulyanov // Nucl. Eng. Des. 2007. V. 237. Is. 15–17. P. 1829–1837. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2007.03.008>
7. **Технология** свинцово-висмутового теплоносителя на ЯЭУ первого и второго поколений / А.Д. Ефанов, К.Д. Иванов, П.Н. Мартынов, Ю.И. Орлов // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2007. № 1. С. 138–144.
8. **Митенков Ф.М.** Размышления о пережитом. М.: ИздАТ, 2004.
9. **Поплавский В.М.** Состояние и тенденции развития технологии быстрых реакторов // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2011. № 1. С. 5–15.
10. **Water** and hydrogen in heavy liquid metal coolant technology / P.N. Martynov, A.V. Gulevich, Yu.I. Orlov, V.A. Gulevsky // Prog. Nucl. Energy. 2005. V. 47. Is. 1–4. P. 604–615. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2005.05.063>
11. **Технология** тяжелых жидкометаллических теплоносителей свинец-висмут и свинец / А.В. Зродников, А.Д. Ефанов, Ю.И. Орлов, П.Н. Мартынов, В.М. Троянов, А.Е. Русанов // Атомная энергия. 2004. Т. 97. Вып. 2. С. 98–103.
12. **Handbook** on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies. OECD Nuclear Science Agency, 2015.
13. **Туровцева З.М., Кунин Л.Л.** Анализ газов в металлах. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
14. **Громов Б.Ф., Шматко Б.А.** Физико-химические свойства расплавов свинец-висмут // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 1996. № 4. С. 35–41.
15. **Реактор** на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем (БРЕСТ) / Ю.Г. Драгунов, В.В. Лемехов, А.В. Моисеев, В.С. Смирнов // Проблемы машиностроения и автоматизации. 2015. № 3. С. 97–103.
16. **Контроль** и регулирование содержания кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях для противокоррозионной защиты сталей / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, В.И. Рачков, А.Ю. Легких, А.Н. Стороженко, В.В. Ульянов, В.А. Гулевский // ТВТ. 2016. Т. 54. № 4. С. 595–604. <https://doi.org/10.7868/S0040364416040013>
17. **Зельдович Я.Б.** Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. М.: Наука, 1984.
18. **Гидродинамические** проблемы технологии ТЖМТ в РУ петлевой и моноблочной конструкций / В.А. Гулевский, Ю.И. Орлов, А.Д. Ефанов, П.Н. Мартынов, Ю.Д. Левченко, В.В. Ульянов // ВАНТ. Сер.: Физика ядерных реакторов. 2008. Вып. 4. С. 15–33. [М.: РНЦ “Курчатовский институт”.]
19. **Особенности** метрологической поверки датчиков активности кислорода в жидкометаллических теплоносителях / А.Н. Стороженко, М.Е. Чернов, В.М. Шелеметьев, Р.П. Садовничий, М.В. Балаханов, А.А. Уколов, Е.В. Давыдова, А.А. Стахеев // Измерительная техника. 2013. № 7. С. 67–70.

Research of Slag Accumulation Recovered by Hydrogen in Circulation Circuits with Lead-Containing Heat Carriers

V. V. Ulyanov^{a, *}, M. M. Koshelev^a, and Yu. A. Teplyakov^a

^a *Leipunsky Physics and Power Engineering Institute, Obninsk, Kaluga oblast, 249033 Russia*

**e-mail: zroichikov@eninnet.ru*

Abstract—A thermodynamic analysis into the processes of slag accumulation during interaction of lead and lead-bismuth coolants with gaseous oxidants was carried out. It is shown that the oxidation of lead-containing coolants will lead to the formation of lead oxide, while the formation of bismuth oxide is unlikely. The possibility of selective oxidation of iron, chromium, and nickel to their oxides without the formation of slag from solid lead oxide with a dosed supply of a gaseous oxidizer to lead-containing coolants has been determined by calculation. It was revealed that the formation of solid lead oxide is unlikely when water vapor acts on lead-containing coolants. The calculation showed that it is necessary to extract the formed hydrogen from water vapor to a ratio of 1 : 20000 or less in order to create conditions for the formation of solid lead oxide. The regularities of the formation of lead oxide during depressurization of a circuit with a lead-containing coolant and their interaction with atmospheric oxygen have been investigated. According to the results of the experiment, the largest amount of solid PbO is formed upon contact with oxygen in a circuit not filled with a coolant and cooled to ambient temperature. Short-term depressurization of the loop in the hot state led to the formation of a smaller mass of PbO, and the presence or absence of a coolant in the loop had an insignificant effect on the mass of the PbO formed. The possibility for the formation of solid PbO during a microleak of a steam generator in the TT-2M stand with a Pb–Bi coolant has been investigated. Under the experimental conditions, it was not possible to obtain solid lead oxide, and the achieved limiting content of dissolved lead oxide turned out to be 550 times less than the saturation concentration.

Keywords: reactor plant, circulation contour, lead coolant, lead-bismuth coolant, hydrogen-reduced slags, steam generator microleaks, hydrogen purification