

Сборник докладов Пятнадцатой Международной Школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова. IHISM`22. г. Окуловка, 03 - 09 июля 2022 г.

Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами



РОССИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР – ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ

Сборник докладов 15-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. Курдюмова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'22 JUNIOR



Окуловка, 03-09 июля 2022 г.

Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука

Саров 2023

Составители: А. А. Юхимчук, А. В. Бучирин, А. В. Ялышева

В40 Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'22 Junior : сб. докладов 15-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2023. – 330 с., ил.

ISBN 978-5-9515-0537-8

Сборник содержит доклады и лекции, представленные на 15-ю Международную школу молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM 22 Junior».

Материалы представлены по следующим темам: кинетика и термодинамика взаимодействия водорода с твердыми телами, включая эффекты радиогенного гелия; механические свойства и структурные превращения конструкционных материалов в среде водорода; гидриды и гидридные превращения; аппаратура и методы исследования.

Рекомендовано в качестве учебного пособия для студентов технических вузов и техникумов, изучающих влияние водорода и его изотопов на свойства конструкционных материалов.

> УДК 564.11 ББК 24.121

Редколлегия с большой благодарностью отмечает к.т.н. И. А. Алексеева, к.ф.-м.н. С. С. Ананьева, профессора, д.ф.-м.н. Л. Б. Беграмбекова, к.ф.-м.н. А. Н. Букина, профессора, д.х.н. В. Н. Вербецкого, А. С. Гнутова, А. Г. Голубинского, к.ф.-м.н. А. Н. Голубкова, к.ф.-м.н. Е. А. Денисова, профессора, д.ф.-м.н. Ю. В. Заику, Н. Т. Казаковского, к.т.н. В. Г. Клевцова, В. Ю. Королева, И. Л. Малкова, к.ф.-м.н. Р. К. Мусяева, д.т.н. И. Л. Растунову, профессора, д.х.н. М. Б. Розенкевича, к.ф.-м.н. А. А. Селезенева, к.ф.-м.н. В. Ф. Склярова, А. В. Стеньгача, профессора, д.т.н. А. Н. Чуканова, д.т.н. А. А. Юхимчука, взявших на себя нелегкий труд рецензирования представленных материалов.

ISBN 978-5-9515-0537-8

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'22 Junior

Окуловка, 03-09 июля 2022 г.

Организаторы

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»

ФГУП «РОССИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР – ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ»

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ПИЯФ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ФИЗИКИ И МАТЕМАТИКИ – НЦФМ



Международный программный комитет

Сопредседатели:

Илькаев Р. И. – почетный научный руководитель РФЯЦ-ВНИИЭФ, академик РАН Ковальчук М. В. – президент НИЦ «Курчатовский институт»

Заместители сопредседателей:

Воронин В. В. – д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Россия Хвостенко П. П. – д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт», Россия Юхимчук А. А. – д.т.н., ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия

Члены комитета:

Алексеев И. А. – к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Россия Беграмбеков Л. Б. – проф., НИЯУ МИФИ, Россия Вербецкий В. Н. – проф., МГУ, Россия Денисов Е. А. – к.ф.-м.н., доцент СПбГУ, Россия Заика Ю. В. – д.ф.-м.н., «КарНЦ РАН», Россия Калин Б. А. – проф., НИЯУ МИФИ, Россия Кутеев Б. В. – д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт», Россия Лифшиц А. И. – проф., СПбГУТ, Россия Магомедбеков Э. П. – к.х.н., РХТУ, Россия Нецкина О. В. – к.х.н., ИК СО РАН, Россия Писарев А. А. – проф., НИЯУ МИФИ, Россия Постников А. Ю. – к.т.н., ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», Россия Тажибаева И. Л. – проф., ИАЭ НЯЦ РК, Казахстан Хапов А. С. – к.т.н., ВНИИА им. Н. Л. Духова, Россия

Секретарь:

Голубева А. В. – к.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт», Россия Тел. +7 499 196 7100 (#6117), e-mail: Golubeva_AV@nrcki.ru

Организационный комитет

Сопредседатели:

Камболов М. А. – НИЦ «Курчатовский институт» Горчаков С. Е. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Москалев О. А. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»

Заместители сопредседателей:

Алексеев И. А., – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Бондаренко С. Д. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Максимкин И. П. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» Спицын А. В. – НИЦ «Курчатовский институт»

Члены комитета:

Ананьев С. С. – НИЦ «Курчатовский институт» Анфимова Т. А. – НИЦ «Курчатовский институт» Береснёв А. А. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Биниенко К. А. – НИЦ «Курчатовский институт» Бучирин А. В. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» Бобырь Н. П. – НИЦ «Курчатовский институт» Калоева Е. В. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Кузнецов В. П. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Новосельцев Д. С. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Петрова Н. Ю. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Русяева К. А. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Поляков М. С. – НИЦ «Курчатовский институт» Сенягина М. Н. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» Титорчук И. Г. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Феоктистова И. С. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» Чубова Н. М. – НИЦ «Курчатовский институт» Шека С. А. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Юхимчук А. А. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»

Секретарь:

Абрамец В. В. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Тел. 8 (81371) 4-68-17, e-mail: abramets_vv@pnpi.nrcki.ru Калоева Е. В. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ Тел. 8 (81371) 3-20-39, e-mail: kaloeva_ev@pnpi.nrcki.ru

Предисловие

В 2022 году в Новгородской области, Окуловском районе, с/п Березовикское, д. Забродье на территории б/о «Аленушка» проведена 15-я Международная школа по тематике «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'22 Junior». Следует отметить, что решение о проведении Международной школы было принято в 2004 году в г. Саров в ходе II Международного семинара с одноименным названием. Первые международные школы IHISM Junior были проведены в 2005 и 2006 годах на базе учебного центра «Урозеро» Карельского государственного университета под г. Петрозаводск (председатель локального организационного комитета профессор Ю. В. Заика) и стали очень популярны в среде молодых ученых, занимающихся водородной тематикой. С 2008 года Школа носит имя великого ученого и организатора, профессора Санкт-Петербургского государственного университета А. А. Курдюмова, стоявшего у истоков ее организации. Фиксированного места проведения Школы не существует – ее организаторами сразу же был выбран передвижной стиль проведения. За это время Школа проводилась: в Петрозаводске (2005, 2006 и 2016 гг.), Санкт-Петербурге (2007 г.), на теплоходе «Георгий Жуков» (2008 и 2012 гг.), в Сарове (2009, 2014 и 2019 гг.), Воронеже (2010 г.), Звенигороде (2011 г.), Москве (2015 г.), Протвино (2017 г.) и Гатчине (2021 г.).

На 15-й Международной школе «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM '22 Junior» были представлены общеобразовательные и специальные лекции ведущих специалистов, а также доклады молодых ученых по широкому кругу вопросов, связанных с тематикой Школы. Часть этих лекций и докладов публикуется в настоящем сборнике.

Оргкомитет благодарит за помощь в организации конференции и спонсорскую поддержку ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и Госкорпорацию «Росатом», Национальный центр физики и математики (НЦФМ), НИЦ «Курчатовский институт», Санкт-Петербургский институт ядерной физики (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ) за активное участие в организации Школы.

Оргкомитет

С Юбилеем! 85 лет



Беловодский Лев Федорович

Лауреат премии Правительства РФ, профессор, доктор технических наук, главный научный сотрудник

Родился 1 января 1938 г. в ст. Митрофановка Михайловского р-на Воронежской обл. В 1957 г. окончил горный техникум в Ростовена-Дону по специальности «Шахтное строительство». С 1957 по 1960 гг. служил в рядах Советской армии, капитан запаса. В 1969 г. окончил МИФИ по специальности «инженер-физик по автоматике и электронике». Молодым специалистом пришел на работу во ВНИИЭФ (г. Арзамас-16), где

до 2011 г. прошел путь от дозиметриста до заместителя начальника отделения КБ-1 по НИОКР.

Лев Федорович – доктор технических наук, профессор, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, академик Международной академии наук экологии, безопасности человека и природы, академик Нью-Йоркской академии наук, автор и соавтор более 400 публикаций и десятка изобретений.

Лев Федорович является создателем научных основ обеспечения безопасности работы с тритием в Российской Федерации. Под его руководством разработана принципиально новая, эффективная система очистки газов от трития, с внедрением которой радиоактивные выбросы специальных тритиевых производств в атмосферу были снижены в сотни раз. Особую известность Л. Ф. Беловодскому принесла монография «Тритий», которая сконцентрировала в себе полный спектр вопросов, связанных с использованием трития в различных областях науки и техники.

В качестве заместителя главного инженера по радиационной безопасности ВУС-605 Лев Федорович принимал активное участие в ликвидации последствий аварии на Чернобыльской атомной станции.

Лев Федорович стоял у истоков становления Международной конференции, а затем и Школы для молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM». Он принимает активное участие в работе и конференции, и Школы. Под его руководством защищено 13 диссертаций на соискание ученой степени кандидата технических наук, апробация работ которых проводилась в том числе на конференциях и школах IHISM. Он и в настоящее время уделяет большое внимание подготовке специалистов высшей квалификации. Область сегодняшних научных интересов Льва Федоровича – анализ рисков ядерных и радиационных аварий, путей их предупреждения и ликвидации последствий; выработка критериев безопасности термоядерных энергетических установок.

Поздравляем Льва Федоровича с 85-летием! Желаем крепкого здоровья, творческих успехов, счастья, благополучия и долгих лет жизни.

Приветственная речь почетного научного руководителя ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», академика РАН Р. И. Илькаева

Уважаемые коллеги!

Я рад приветствовать вас на традиционной Школе молодых ученых и специалистов, посвященной самой актуальной проблематике нашего времени – исследованиям, связанным с изотопами водорода. Как известно, изотопы водорода – это основа энергетики будущего, как термоядерной, так и чисто водородной. Я уже не говорю об оборонной составляющей: без трития, тритиевых технологий нельзя представить ни одну суверенную ядерную державу современности.

Хочу отметить, что в прошлом году было принято очень важное решение по созданию филиала МГУ в г. Саров и организации Национального центра физики и математики (НЦФМ). Одной из задач НЦФМ является проведение фундаментальных и прорывных прикладных исследований, которые способны обеспечить технологическое развитие нашей страны на годы и годы вперед. Важное место в структуре НЦФМ занимает блок, связанный с изотопами водорода, в рамках которого планируется проведение исследований по широкому спектру вопросов, начиная от создания мощного тритиевого источника нейтрино и изучению свойств этой частицы и заканчивая созданием Национального центра тритиевых технологий, который объединит в себе все существующие компетенции по работе с тритием. Надеюсь, что настоящая Школа внесет весомый вклад в творческое осмысление и обсуждение тех идей, которые лежат в основе научной программы НЦФМ.

Я хочу пожелать вам больших успехов в настоящих и будущих исследованиях. Мы ждем от вас отличных результатов, которые лягут в основу понимания тех вопросов, которые все еще стоят перед современной наукой.

Удачи вам, дорогие друзья!

СЕКЦИЯ 1

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ, ВКЛЮЧАЯ ЭФФЕКТЫ РАДИОГЕННОГО ГЕЛИЯ

УДК: 538.931 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_10

Рециркуляция изотопов водорода сверхпроницаемыми мембранами в термоядерных установках: мембраны из ванадиевого сплава с пониженной растворимостью водорода

В. Н. Алимов, А. О. Буснюк, С. Р. Кузенов, Е. Ю. Передистов, А. И. Лившиц

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург

euperedistov@yandex.ru

Для исследования явления сверхпроницаемости металлических мембран по отношению к надтепловым водородным частицам создана плазменно-мембранная установка СУПМЕМ-1. С помощью СУПМЕМ-1 исследован перенос водорода через мембрану из сплава V-6,5Pd при ее взаимодействии с молекулами Н2, атомами Н, полученными путем термической диссоциации молекул H₂ на накаленной металлической поверхности, и надтепловыми водородными частицами холодной водородной плазмы. Мембрана продемонстрировала сверхпроницаемость при взаимодействии с тепловыми атомами Н. При взаимодействии с холодной водородной плазмой сверхроницаемость наблюдалась, когда мембрана находилась под плавающим потенциалом. При отрицательном электрическом смещении мембранного образца наблюдалось падение потока, проникающего сквозь мембрану из водородной плазмы, обусловленное химическим и физическим ионным распылением. In situ декарбонизация мембранного образца в кислороде при температуре ≈1500 °С с последующим растворением кислорода в объеме мембраны сделали ее устойчивой к ионному распылению и, соответственно, сверхпроницаемой во всем исследованном диапазоне смещений относительно плазмы.

1. Введение

1.1. Что такое сверхпроницаемые мембраны (СПМ)?

Металлические мембраны макроскопической толщины могут быть сверхпроницаемыми для водородных частиц, если их энергия (кинетическая, химическая или внутренняя) превышает ~1 эВ [1]. Это означает, что практически вся та часть падающего потока надтепловых водородных частиц, которая не претерпевает кинетического отражения от поверхности, проходит сквозь

мембрану независимо от ее толщины и температуры. В случае атомов водорода с тепловыми скоростями (они по сравнению с молекулами имеют избыточную химическую энергию 2,25 эВ) эта часть составляет ~20 % [2, 3], а в случае более энергетичных водородных частиц (например, ускоренных ионов) эта доля близка к единице [3, 4]. Таким образом, проницаемость металлической мембраны приближается к пределу – проницаемости отверстия в тонкой стенке той же площади.

СПМ практически непроницаемы для любых других газов, включая Не, а также для обычных тепловых молекул водорода (H₂, D₂, T₂).

СПМ способны автоматически сжимать проникающий водород на порядки величины.

Важным преимуществом СПМ является ее полная совместимость с тритием (отсутствие движущихся частей, требующих смазки, отсутствие органических жидкостей и т. п.). Работа СПМ с тритием проверялась экспериментально специально для демонстрации возможности применения таких мембранных технологий в ТЯР [5, 6].

1.2. Возможное применение СПМ в термоядерных устройствах

Сверхпроницаемые мембраны (СПМ) имеют ряд преимуществ для их применения в термоядерных устройствах. Это: 1) максимально возможная скорость откачки надтеплового водорода с возможностью работы при плотности потока до ~ 10^{19} см⁻²·c⁻¹; 2) работа в стационарном режиме; 3) 100 %-ная селективность проникновения водорода (включая тритий) по отношению ко всем другим газам, включая Не; 4) автоматическое сжатие проникающего водорода на порядки величины; 5) малое накопление водорода (трития); 6) отсутствие каких-либо движущихся частей; 7) способность работать в широком диапазоне температур (от 20 до ~1000 °C); 8) возможность работы в сильном магнитном поле. Пункты 1–3, 5, 6 кажутся особенно важными для работы с тритием.

Откачка энергетичных водородных частиц (нейтралов) с помощью СПМ непосредственно в области рабочей и диверторной плазмы может быть применена для управления потоками частиц (particle control) и, соответственно, режимами работы термоядерной установки [7, 8].

Другое направление применений СПМ – откачка, компрессия и отделение D/T смеси от He в топливном цикле ТЯР. Здесь СПМ открывают возможность короткоциклового (т. е. непосредственно за дивертором) отделения D/T смеси от He и ее автоматического возвращения обратно в рабочую плазму, минуя тритиевый завод [4, 9–14]. Такая схема, известная также как «прямой внутренний рециклинг» (direct internal recycling, DIR) [13, 14], предлагалась для ИТЭР [9–12] в качестве альтернативы варианту рециклинга D/T с помощью криогенной откачки, который был предпочтен и реализуется в настоящее время. Однако для постИТЭРовских ТЯР, в которых планируемый расход трития существенно выше, чисто криогенное решение едва ли возможно из-за неприемлемого накопления трития [13, 14]. Поэтому предлагается большую часть D/T смеси отделять от He и рециркулировать с помощью СПМ, расположенной непосредственно за дивертором [9–14]. В идеальном случае СПМ, расположенная в непосредственной близости от дивертора (рис. 1), могла бы откачивать надтепловые водородные частицы (энергетические нейтралы), поступающие прямо из дивертора [7, 8]. В этом случае рециклинг D/T с помощью СПМ не требует ни каких-либо существенных дополнительных устройств, ни затрат энергии. Однако ближайшее поколение ТЯР (включая ТРТ [24]) будет еще представлено экспериментальными установками, и режимы работы дивертора в них будут варьироваться. Следовательно, дивертор не может служить пока единственным источником надтеплового водорода, обеспечивающего работу СПМ, и предполагается установка второй, более удаленной СПМ (рис. 1), обеспеченной собственным генератором надтеплового водорода [9–14, 24]. Таким генератором может служить, например, горячая металлическая поверхность («атомизатор»), на которой происходит диссоциация молекул D₂ и T₂ на атомы [5, 6, 9–11, 15, 16, 23, 24], либо холодная водородная плазма [12, 14, 17–23].



Рис. 1. Концептуальная схема короткоциклового отделения D/T от He с помощью СПМ

Возвращаясь к собственно СПМ, следует сказать о материалах, наиболее подходящих для их изготовления. Хотя явление сверхпроницаемости было продемонстрировано с мембранами из целого ряда переходных металлов и сплавов [3], с точки зрения обеспечения максимальной плотности проникающего потока и возможности работы при высокой температуре наиболее подходящими являются металлы 5-й группы (V, Nb and Ta) [3, 15]. Поэтому именно из Nb и V были сделаны СПМ, предназначенные для демонстрации их применимости в УТС [5–10, 15].

Однако металлы 5-й группы (включая ванадий) обладают высокой растворимостью водорода, что может приводить к заметному накоплению трития в СПМ, если они работают при недостаточно высокой температуре. В этом смысле важно иметь возможность управлять растворимостью водорода в материале мембраны путем его легирования.

Целью данной работы было получение и исследование явления сверхпроницаемости с мембранным образцом из *сплава* ванадия (V-Pd), обладающего пониженной по сравнению с чистым V растворимостью водорода. В статье также уделяется внимание описанию недавно созданной плазменно-мембранной установки СУПМЕМ-1, впервые использованной в данном экспериментальном исследовании.

2. Сверхпроницаемые мембраны и накопление в них трития

2.1. Принцип работы и основные соотношения

Основные представления о явлении сверхпроницаемости иллюстрирует потенциальная диаграмма системы *водород – металлическая мембрана* (рис. 2, для определенности построена для V) [3, 25].



Рис. 2. Диаграмма потенциальной энергии системы *водород – ванадиевая мембрана*. За нулевой энергетический уровень принята энергия атома Н в молекуле H₂

Важной особенностью этой потенциальной диаграммы является потенциальный барьер Е_{пи} на входной поверхности. Этот барьер препятствует диссоциативной абсорбции молекул H₂ и ассоциативному (в виде H₂) выделению поглощенных атомов водорода. Барьер Е_{ги} является труднопреодолимым препятствием для абсорбции тепловых молекул H2, и мембрана практически непроницаема для них. Надтепловые водородные частицы, обладающие избытком энергии (кинетической, внутренней или химической), могут свободно входить в металл, несмотря на барьер. В металлической решетке они быстро «остывают», и теперь барьер $E_{ru} - E_b$ (рис. 2) «отражает» их обратно в решетку при попытках десорбироваться в газ. Если барьер достаточно высок, а температура металла достаточно низка («условие сильного отражения» [1, 3]), растворенные атомы H с большей вероятностью достигнут выходной стороны мембраны путем диффузии, чем десорбируются обратно. Абсорбированные атомы Н отражаются также и от барьера на выходной поверхности $E_{rd} - E_b$ (рис. 2) и таким образом многократно пересекают мембрану путем случайных диффузионных блужданий. В результате абсорбированные атомы Н «забывают» свое исходное положение и десорбируются налево или направо в зависимости только от относительной высоты поверхностного барьера. Если E_{ru} > E_{rd}, то большая часть имплантированных частиц водорода пройдет через мембрану независимо от температуры и толщины мембраны. Также очевидно, что концентрация поглощенных атомов водорода практически постоянна по толщине мембраны в этом режиме проницаемости.

Для понимания физико-химической природы следует иметь в виду, что барьер отсутствует в случае атомарно-чистой поверхности переходных металлов ($E_{ru} = 0$) [3, 26–28], но появляется на «реальной» металлической поверхности, т. е. на поверхности, покрытой монослоем неметаллической примеси (см. вставку на рис. 2) [2, 3, 26]. Такой примесный монослой остается на поверхности металла в результате растворения многоатомных пленок (например, оксидов) в объеме металлического образца при его нагревании в вакууме. Такой остаточный примесный монослой отличается особой термической и химической стабильностью [3, 26]. Если температура не слишком низкая, этот неметаллический монослой находится в динамическом равновесии с примесью, растворенной в объеме металла (явление поверхностной сегрегации) [26], благодаря чему такое монослойное покрытие может сохраняться в условиях распыления энергичными частицами водорода [29].

Напомним несколько соотношений, которые определяют основные технически значимые свойства СПМ [3, 15].

Прежде всего это максимальная плотность потока *j*, возможная в режиме сверхпроницаемости. Здесь важно то, что термическое выделение абсорбированных атомов водорода в газ при не самой высокой температуре (T < 1000 °C) возможно только в составе молекул, т. е. через барьеры E_{ru} и E_{rd} переходят *пары* абсорбированных атомов. Вероятность такого рекомбинативного выделения пропорциональна концентрации абсорбированных атомов водорода *c* [1, 2] (а десорбируемый поток пропорционален c^2). Поскольку с ростом плотности проникающего потока *j* растет *c*, способность барьера E_{ru} отражать абсорбированные атомы Н обратно в металл уменьшается и при достаточно высокой *j* вероятность обратного выделения в газ становится равной вероятности достижения абсорбированным атомом противоположной границы мембраны, перенос водорода в режиме сверхпроницаемости плотность потока должна быть существенно, в режиме сверхпроницаемости плотность потока должна быть существенно ниже. Согласно [3] это ограничение выражается как

$$j \ll \frac{K^2 D^2}{L^2 z \alpha_u},\tag{1}$$

где *K*, *D* – константа растворимости и коэффициент диффузии водорода в металле (сплаве) соответственно, *L* – толщина СПМ, α_u – вероятность диссоциативной абсорбции молекулы H₂ на входной стороне СПМ за одно столкновение с поверхностью, *z* – газокинетический коэффициент. Далее (рис. 2) [3]:

$$K = K^* \exp{-\frac{\Delta H}{RT}},\tag{2}$$

$$D = D^* \exp{-\frac{E_D}{RT}},$$
(3)

$$\alpha_u = \alpha_u^* \exp{-\frac{E_{ru}}{RT}},\tag{4}$$

где ΔH – энтальпия растворения водорода в металле (сплаве) (рис. 2), E_D – энергия активации диффузии атома H (рис. 2), а K^* , D^* и α_u^* – соответствующие предэкспоненциальные множители. С учетом формул (2)–(4) (см. также рис. 2) получаем:

$$j \ll \frac{(K^*D^*)^2}{L^2 z \alpha_u^*} \exp \frac{2(E_{ru} - E_b)}{RT}.$$
 (5)

Другим важным параметром является максимальное давление водорода p_d на выходной стороне мембраны которое способна обеспечить СПМ при заданных проникающем потоке j ($j \le j_{max}$) и температуре благодаря упомянутой выше способности компримировать проникающий водород. Если при стационарном проникающем потоке полностью прекратить отвод водорода с выходной стороны СПМ, его давление на выходной стороне будет расти до значения [25]

$$p_{d\max} = \frac{j}{z\alpha_u},\tag{6}$$

при котором обратный поток термолизованного молекулярного водорода, проникающего сквозь СПМ с выходной стороны, сравняется с прямым потоком. При $p_{d \max}$ СПМ-откачка, разумеется, равна 0 и, соответственно, рабочее выходное давление p_d должно быть существенно ниже, т. е.

$$p_d \ll \frac{j}{z\alpha_u} \tag{7}$$

или, с учетом (4),

$$p_d \ll \frac{j}{z\alpha_u^*} \exp \frac{2E_{ru}}{RT}.$$
(8)

При стационарном режиме работы в СПМ установится практически постоянная по толщине [1–3] концентрация абсорбированного водорода [25]:

$$c = \sqrt{\frac{p_{d \max}/p_{d} + \alpha_{d}/\alpha_{u}}{1 + \alpha_{d}/\alpha_{u}}} \sqrt{p_{d}} K .$$
⁽⁹⁾

В случае достаточно сильной благоприятной асимметрии СПМ, а именно при

$$\alpha_d / \alpha_u >> 1, \tag{10}$$

выражение для с упрощается:

$$c = \sqrt{\frac{p_{d \max}}{p_d} \frac{\alpha_u}{\alpha_d}} + 1\sqrt{p_d} K,$$
(11)

а при еще более сильной благоприятной асимметрии, когда

$$\alpha_d / \alpha_u >> p_{d \max} / p_d , \qquad (12)$$

становится

$$c \approx \sqrt{p_d K} \tag{13}$$

или, с учетом (2),

$$c \approx \sqrt{p_d} K^* \exp{-\frac{\Delta H}{RT}}.$$
 (14)

2.2. Удержание трития в СПМ при короткоцикловом отделении D/T от Не

С помощью полученных соотношений может быть найдена площадь СПМ, требуемая для откачки D/T в термоядерном устройстве и накопления трития в СПМ. Если общий поток D_2/T_2 в выхлопе ТЯР равен *J*, а плотность потока, проходящего через СПМ, равна *j*, то площадь СПМ *S*_{SPM} необходимая для откачки из выхлопного потока основной доли D_2/T_2 , равна

$$S_{SPM} = \frac{J}{j},\tag{15}$$

а общее количество трития, накопленного в СПМ, составляет

$$G \approx 0.5cS_{SPM}L, \qquad (16)$$

где коэффициент 0,5 учитывает тот факт, что тритий составляет половину D/T, накопленного в СПМ. Для СПМ с сильной благоприятной асимметрией (12) с учетом (14) и (15)

$$G \approx 0.5cS_{SPM}L = 0.5L\frac{J}{j}\sqrt{p_d}K = 0.5L\frac{J}{j}\sqrt{p_d}K^*\exp\frac{|\Delta H|}{RT}.$$
 (17)

Как видно из (15) и (17), значения S_{SPM} и G уменьшаются с увеличением плотности проникающего потока *j* пропорционально 1/j. Соответственно, целесообразно увеличить *j* в той мере, в какой это возможно с точки зрения, во-первых, скорости генерации надтеплового водорода и, во-вторых, сохранения режима сверхпроницаемости, т. е. выполнение условия (1). Что касается генерации надтеплового водорода, непосредственно в комбинации с СПМ из чистых V и Nb были применены термическая диссоциация молекул H₂ на горячей металлической поверхности [5, 6, 15, 16] и генерация в водородной плазме [13, 14, 17–21, 29]. Оба метода позволили достичь *j* масштаба 10^{17} H₂/(см²·с) в режиме сверхпроницаемости [15, 17]. Покажем, что это находится в соответствии с условием сверхпроницаемости (1). Для оценок, относящихся к D/T, используем константу растворимости K_V и коэффициент диффузии *протия* в ванадии D_V [30]:

$$K_{\rm V} = 2 \cdot 10^{-6} \exp \frac{33 \, \text{кДж/моль}}{RT} \, (\text{H/M}) / \Pi a^{0.5},$$
 (18)

$$D_{\rm V} = 3,5 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{5,0\,{\rm \kappa} \,{\rm Д} \,{\rm ж/MOJL}}{RT}\right) {\rm cm}^2/{\rm c} \,. \tag{19}$$

Полагая $\alpha_u \approx 10^{-4}$ (типичное значение для V с растворенным в нем О при T = 400-700 °C [31]), из (1) получаем, что для осуществления сверхпроницаемости ванадиевой мембраны толщиной L = 0,01 см должно быть:

$$j \ll 5.10^{19} \,\mathrm{H}_2/(\mathrm{см}^2 \cdot \mathrm{c})$$
 при 600 °С, (20)

$$j \ll 2.10^{19} \,\mathrm{H_2/(cm^2 \cdot c)}$$
 при 700 °C. (21)

Таким образом, в случае СПМ из чистого ванадия условие сверхпроницаемости (1) выполняется для плотности проникающего потока масштаба 10^{17} H₂/(см²·c) с хорошим запасом.

Принимая $j = 10^{17}$ H₂/(см²·с), оценим, какие требуются S_{SPM} для конкретных термоядерных установок и какие при этом получаются G в случае СПМ из чистого V толщиной 0,01 см. Например, полагая для ИТЭР J = 170 м³ Па/с = 4,5·10²² (D₂/T₂)/с, получаем $S_{SPM} = 45$ м². Имея в виду, что работа СПМ в схеме короткоциклового отделения D/T от He (разд. 1, рис. 1) предполагается в диапазоне давлений 10⁻⁴ –10⁻¹ Торр [12–14, 18], для оценки G положим выходное давление $p_d = 1$ Торр (133 Па). В таком случае с помощью (17) и (18) получим G = 3,0g и 1,7g при 500 °C и 600 °C соответственно.

В постИТЭРовских устройствах, где расход D/T предполагается на порядок выше [13, 14], накопление трития в СПМ соответственно возрастет и может стать непренебрежимым. К тому же, может оказаться целесообразным работать при более высоком выходном давлении, p_d (т. е. более высоком давлении в контуре короткоцикловой рециркуляции) и/или при более низкой температуре, когда, согласно (17), G дополнительно возрастает.

Согласно (17) снижение растворимости водорода в материале (снижение *K*) ведет к снижению *G*, а при фиксированном *G* – к возможности снизить температуру или повысить выходное давление D/T, но при этом, согласно (1), резко (пропорционально K^2) ужесточается ограничение плотности потока. Например, снижение *G* в \approx 3 раза было бы достаточно значимым для указанных выше целей. Но будет ли мембрана из такого материала сохранять сверхпроницаемость при технически достижимой плотности потока $\approx 10^{17}$ H₂/(см²·с)? Для ответа на этот вопрос следует еще учесть, что в условие (1) входит не только константа растворимости водорода *K*, но и коэффициент диффузии *D*, который при легировании ванадия, как правило, снижается. Конкретно при легировании ванадия палладием следует ожидать снижения *D* приблизительно вдвое [32], и с учетом этого следует вместо (20) и (21) использовать в $\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)^2$ более жесткое ограничение. Таким образом, для СПМ из сплава

должно быть:

$$j \ll 1,4 \cdot 10^{18} \,\mathrm{H_2/(cm^2 \cdot c)}$$
 при 600 °C, (22)

$$j \ll 1,0.10^{18} \,\mathrm{H_2/(cm^2 \cdot c)}$$
 при 700 °C. (23)

Как можно видеть, запас еще есть, но снижать К более чем в 3 раза едва ли имеет смысл, если, конечно, не иметь в виду гипотетическую возможность существенного снижения вероятности диссоциативной абсорбции α_u (см. (4) и рис. 2) в случае ванадия и его сплавов (например, в случае Nb α_u оказывается ниже более чем на порядок [26]).

2.3. Ванадиевые сплавы с пониженной растворимостью водорода

Задача легирования ванадия заключается в том, чтобы оптимально снизить растворимость водорода, но по возможности сохранить характерный для ванадия высокий коэффициент диффузии водорода (см. (19)). Для этого сплав должен представлять собой разупорядоченный раствор легирующего элемента, замещающего ванадий и, следовательно, имеющего ту же, что и ванадий, ОЦК-решетку.

Растворимость водорода была исследована в ряде бинарных ОЦК V-кМе сплавов (к – концентрация легирующего металла в сплаве, ат. %) [33– 36]. Результаты этих исследований можно обобщить эмпирической формулой

$$K_{\rm V-\kappa Me} = K_{\rm V}^* \exp\left(\frac{\Delta H_{\rm V} + q_{\rm Me}\kappa}{RT}\right),\tag{24}$$

где $K_{V-\kappa Me}$ – константа растворимости водорода в сплаве V-кМе, K_V^* – предэкспоненциальный множитель для чистого ванадия (согласно (18) $K_V^* = 2 \cdot 10^{-6} (H/M) / \Pi a^{0.5}$), ΔH_V – молярная энтальпия растворения водорода в чистом ванадии, q_{Me} – эмпирический коэффициент для данного легирующего элемента. Эмпирическая формула (24) выражает тот факт, что при легировании ванадия снижение $K_{V-\kappa Me}$ происходит за счет роста энтальпии растворения (пропорционального к),тогда как предэкспоненциальный (энтропийный) множитель не изменяется (заметим, что ΔH_V – отрицательная величина, $\Delta H_V = -33$ кДж/моль).

Оказалось, что одним из элементов, наиболее эффективно снижающих растворимость водорода в ОЦК-сплавах ванадия, является Pd ($q_{Pd} = 1087 \frac{\kappa \Box w}{\text{моль ат.}\%}$)

[33, 34], вот почему в качестве материала СПМ в данной работе был выбран сплав V–Pd. Соответственно, относительное снижение растворимости водорода при легировании ванадия палладием выражается как

$$\frac{K_{\rm V-\kappa Me}}{K_{\rm V}} = \exp\left(\frac{1087 \cdot \kappa \left(\frac{\kappa \Delta \kappa}{MO \pi b}\right)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{130\kappa}{T}\right).$$
(25)

Температурная зависимость $\frac{K_{V-\kappa Me}}{K_V}$ представлена на рис. 3. Как можно

видеть, желаемое снижение растворимости в ≈ 3 раза достигается при содержании ≈ 7 ат. % Pd в сплаве.



Рис. 3. Влияние легирования ванадия палладием на растворимость водорода в зависимости от температуры

3. Эксперимент

3.1. Схема мембранно-плазменного эксперимента. Установка СУПМЕМ-1

На рис. 4 представлена концептуальная схема мембранно-плазменной установки СУПМЕМ-1, предназначенной для исследования явления сверхпроницаемости и сверхпроницаемых мембран (СПМ). Схема в значительной мере подобна той, которая использовалась в более ранних работах [17, 29], с тем важным отличием, что новая установка является сверхвысоковакуумной. Это особенно важно для исследований сверхпроницаемости, в которых ключевую роль играет возможность управления состоянием поверхностей мембранного образца.

Установка состоит из следующих основных частей (рис. 4): вакуумной камеры входа (I), вакуумной камеры выхода (II), вакуумной камеры массспектрометра (III), узла мембраны (IV), системы откачки (V), системы водяного охлаждения (VI), генератора плазмы (VII), магнитной системы (VIII), системы напуска газов (IX), системы питания (X), системы сбора информации (XI). Все вакуумные камеры и коммуникации изготовлены из нержавеющей стали 12Х18Н9Т. Все фланцевые соединения уплотняются медными прокладками. Максимальная температура прогрева установки 400 °C (за исключением датчиков давления и вентилей).

Установка монтируется на механической раме-основании.



Рис. 4. Схема установки СУПМЕМ-1. Основные части установки, перечисленные выше, помечены римскими цифрами и выделены пунктирными рамками (кроме частей I и II): 1 – трубчатая мембрана из сплава ванадия, 2 – керамический изолятор, 3 – откачное отверстие проводимостью 4 л/с, 4 – высокоамперный ввод, 5 – смотровое окно, 6 – пирометр; IG – ионизационный датчик давления, PG – датчик давления Пирани, Ваг – датчик давления «Баратрон», ТМН – турбомолекулярный насос, ФН – форвакуумный насос, ЛМС – ловушка масляная сорбционная

Электрически изолированная прямонакальная трубчатая мембрана диаметром 6 мм разделяет две сверхвысоковакуумные камеры таким образом, что внешняя сторона трубчатой мембраны обращена во входную камеру, а внутренняя – в выходную. При проведении мембранного эксперимента в непрерывно откачиваемую с помощью ТМН входную камеру поступает поток H_2 , J_{H2} , и в результате устанавливается входное давление водорода P_u . Проникающий через мембрану водород поступает в непрерывно откачиваемую с помощью ТМН выходную камеру и создает в ней давление P_d , измерение которого при известной скорости откачки дает величину проникающего потока (скорость откачки определяется известной проводимостью откачной трубки).

Во входной камере вдоль ее *водоохлаждаемых* стенок установлены 5 прямонакальных нитей из танталовой проволоки (на рис. 4 показана одна из нитей), которые имеют два назначения: служат для генерации атомов водорода путем термической диссоциации молекул H_2 [5, 6, 15, 16] и являются катодами дугового разряда, генерирующего холодную водородную плазму в неоднородном (multicusp) магнитном поле [17, 29, 37].

Прямая видимость между горячей поверхностью танталовых нитей и мембранным образцом отсутствует, и атомы водорода, образованные на поверхности нити, могут попадать на образец лишь после хотя бы одного столкновения со стенками вакуумной камеры. В среднем до своей рекомбинации атомы H сталкиваются со стенкой несколько раз и, соответственно, атомарный водород имеет температуру близкую к температуре стенок водоохлаждаемой камеры. Таким образом, атомарный водород является тепловым в том смысле, что кинетическая энергия атомов H соответствует температуре стенки (тогда как их химическая энергия, равная 2,25 эВ, на порядки величины превосходит тепловую, следовательно, «тепловые» атомы H – это надтепловые частицы, по отношению к которым возможна сверхпроницаемость [5, 6, 15, 16]).

Вдоль стенок входной камеры снаружи (рис. 5) установлены постоянные магниты (Sm-Co), которые создают неоднородное магнитное поле в пристеночной области и тем самым обеспечивают возможность зажигания разряда *низкого* давления (начиная с $\approx 0,1$ Па) между горячими танталовыми катодами и стенкой вакуумной камеры (анодом) [17, 29, 37]. В этом разряде образуется холодная водородная плазма, которая заполняет камеру и взаимодействует с мембранным образцом.

Благодаря тому, что мембранный образец электрически изолирован, на него может быть подано электрическое смещение относительно плазмы, тем самым может контролируемо варьироваться энергия падающих ионов (начиная от ≈ 1 эВ).

Другая особенность данного эксперимента заключается в том, что нагрев мембранного образца осуществляется его прямым накалом [17, 18, 26, 29]. Это обеспечивает следующие преимущества и возможности:

• отсутствует внешний нагреватель, который может являться источником примесей, осаждаемых на одну из сторон мембранного образца, что может иметь критическое значение в исследованиях явления сверхпроницаемости, за которое, как сказано выше, отвечает специальное состояние входной и выходной поверхностей мембраны;

• температура образца может варьироваться от комнатной и вплоть до самых высоких температур, ограниченных лишь точкой плавления. Благодаря этому не только расширяется диапазон температур, в котором проводится исследование транспорта водорода, но и становится возможным *in situ* обработки мембранного образца как в сверхвысоком вакууме [2, 3], так и в контролируемой среде химически активных газов [2, 3, 26, 29, 31], включая контролируемое введение и удаление примесей О [26, 31], С [29, 31], удаление напыленных/перепыленных в процессе эксперимента материалов [18], термическую и химическую активацию [2, 3, 26, 31].

Установка СУПМЕМ-1 позволяет проводить следующие исследования:

1. Определять проницаемость мембраны по отношению к обычному молекулярному водороду (molecule driven permeation, PDP) в зависимости от T_m , P_u а также α_u и E_{ru} (свойства барьера варьируются путем контролируемой модификации монослойного покрытия мембраны, см. ниже).

2. Исследовать проницаемость (сверхпроницаемость) мембраны при взаимодействии с тепловым атомарном водородом (atom driven permeation, ADP) в зависимости от T_m , P_u и *j*.

3. Исследовать проницаемость (сверхпроницаемость) мембраны при взаимодействии с холодной водородной плазмой (plasma driven permeation, PDP) в зависимости от T_m , P_u и j, а также от параметров плазмы (в первую очередь, от плотности). Мембранный образец находится под плавающим потенциалом.

4. Исследовать проницаемость (сверхпроницаемость) мембраны при взаимодействии с ионами водорода в зависимости от энергии ионов в диапазоне от ≈ 1 эВ до нескольких кэВ, варьируя при этом T_m , а также α_u и E_{ru} . Мембранный образец взаимодействует с холодной водородной плазмой, энергия падающих ионов варьируется электрическим смещением, подаваемым на образец.

5. Определять максимальную компрессию проникающего водорода. Для этого откачка выходной камеры прекращается, и проникающий водород накапливается в выходном объеме до такого давления, при котором обратный поток молекул через мембрану становится равным прямому потоку, обусловленному взаимодействием мембраны с атомами или плазмой. Максимальная компрессия может быть определена в зависимости от T_m , P_u , j, а также α_u и E_{ru} .

6. Демонстрировать мембранную рециркуляцию водорода. Для этого входная камера соединяется с выходной (рис. 4), ее откачка прекращается, и сжатый мембраной водород возвращается обратно во входную камеру.

Фотография СУПМЕМ-1 представлена на рис. 5.



Рис. 5. Фото СУМПЕМ-1: а – общий вид, б – вид на плазму и нагретый образец мембраны через оптическое окно, в – входная вакуумная камера с секционированной системой водяного охлаждения, г – магнит Sm-Co, прикрепленный к стенке камеры между двумя секциями водяного охлаждения

3.2. Генератор плазмы

Общая концепция образования холодной водородной плазмы низкого давления, заполняющей входную камеру, дана в работах [37, 38]. Водородная плазма генерируется в разряде с горячим катодом в неоднородном (multicusp) магнитном поле.



Рис. 6. Образец прямонакальной мембраны из сплава V-6,5Pd: слева – образец, подготовленный к установке и подключению токовводов; справа – образец, установленный в СУПМЕМ-1; 1 – мембрана, 2, 3 – верхний и нижний токоподводы соответственно

Неоднородное магнитное поле создавалось 10-ю постоянными Sm-Co магнитами в виде стержней длиной 22 см и прямоугольным сечением 9×13 мм, расположенных вокруг цилиндрической камеры и закрепленных на ее внешней стороне по образующей (рис. 5). Магниты обращены внутрь камеры попеременно северным и южным полюсами. Входная камера охлаждалась водой, а для размещения магнитов как можно ближе к стенке камеры рубашка водяного охлаждения была разбита на 10 отдельных секций, между которыми магниты крепились непосредственно к тонкой стенке камеры (рис. 5, g, z).

Пять омически нагреваемых нитей из Та (диаметром 0,8 мм и длиной 150 мм) служат катодами. Каждая нить расположена в медианной плоскости между двумя соседними магнитами и нагревается независимо от отдельного трансформатора. Для предотвращения напыления материала катода на мембранный образец установлены экраны из молибденовой фольги, находящиеся под плавающим потенциалом. Плазма генерируется электрическим разрядом между катодами и стенкой камеры, служащей анодом. Типичное анодное напряжение 50–70 В. Ток разряда варьируется накалом катодов и при данной площади танталовых катодов может достигать 10 А. Разряд устойчиво горит при давлении водорода 0,1 Па и выше. Генерируемая первичными (термоэмиссионными) электронами водородная плазма, а также надтепловые

нейтральные водородные частицы, включая атомы H, растекается по всему объему входной камеры. Плотность созданной таким образом плазмы составляет порядка $10^{10}-10^{11}$ см⁻³, ее электронная температура ~0,6 эВ [17, 37, 38].

3.3. Мембранный образец

3.3.1. Конструкция.

Мембранный образец из сплава V-6,5 ат. % Рd изготовлен компанией ООО «МЕВОДЭНА» (https://mevodena.su/).

Мембранный образец имеет форму трубки, заглушенной с одного конца (форму, подобную пробирке). Длина трубчатой мембраны составляет 121 мм, диаметр 6,1 мм, толщина стенки 150 мкм. Ее внешняя сторона является входной стороной мембраны, а внутренняя – выходной. Водород проникает внутрь трубчатой мембраны и через ее открытый конец поступает в выходную вакуумную камеру (см. рис. 4).

Как было сказано выше важную роль играет омический нагрев мембраны, позволяющий варьировать температуру мембраны от комнатной вплоть до точки плавления. Электрический ток вводится в вакуумную камеру по сильноточным вакуумным вводам, два из которых служат для нагрева собственно трубчатой мембраны, а третий – для организации дополнительной цепи нагрева конструкционных элементов, к которым прикреплена мембрана, с целью выравнивания температуры мембраны по ее длине. Ток подается к мембране по гибким токоподводам (см. рис. 6), изготовленным из никеля, молибдена и ванадия. Непосредственно к трубчатой мембране примыкают части токоподводов, изготовленных из ванадиевой фольги толщиной 150 мкм.

С помощью керамической вставки мембранный образец был электрически изолирован от заземленной вакуумной камеры, благодаря этому она могла быть электрически смещена относительно земли и, следовательно, относительно плазмы, потенциал которой равен потенциалу стенки камеры [17, 38].

Температура мембраны от 350 °С и выше измерялась пирометром (см. рис. 4) по излучению, исходящему *изнутри* трубчатой мембраны (близкому к излучению абсолютно черного тела).

3.3.2. Предварительная обработка.

Возможность высокотемпературного нагрева мембранного образца в сверхвысоком вакууме позволяет легко растворить исходную оксидную пленку (это происходит в случае ванадия уже при $T \ge 500$ °C [39]), оставив на поверхности термостабильный монослой О, который и создает необходимый для сверхпроницаемости барьер диссоциативной абсорбции молекул H₂ E_{ru} (см. рис. 2). С учетом того, что температура образца в процессе исследования может достигать 1000 °C, первое состояние образца (St. 1) было получено его прогревом в сверхвысоком вакууме до 1000 °C.

Предварительное исследование образца показало, что хотя мембрана в состоянии St. 1 обладает сверхпроницаемостью по отношению к атомам и ионам водорода с тепловыми скоростями, при взаимодействии с более энергичными водородными частицами, способными распылять поверхность, сверхпроницаемость разрушается и проникающий поток резко падает. Поэтому предпринята дополнительная предварительная обработка мембранного образца с целью получить состояние мембраны St. 2, обладающее сверхпроницаемостью, в том числе и в условиях распыления. Согласно исследованиям, проведенным ранее с мембранам из чистых Nb и V [26, 29, 31], для этого следует по возможности ускорить динамический обмен между атомами О на поверхности и в объеме металла (сплава). Такому обмену в чрезвычайной степени препятствуют пленки приповерхностного карбида [29], и если таковые имеются, от них следует освободиться в первую очередь. С другой стороны, этот обмен тем быстрее, чем выше концентрация О, растворенного в объеме металла [26, 29, 31], следовательно, полезно растворить в образце дополнительный кислород. Соответствующие процедуры детализированы ниже.



Рис. 7. Процедура растворения О

Декарбонизация производится путем удаления С в составе СО [29]. Для того чтобы провести этот процесс, образец должен содержать некоторый избыток О относительно С. Сначала в образце растворялось некоторое количество О. Для этого во входную камеру, непрерывно откачиваемую с известной скоростью, напускался поток О₂ и в результате устанавливалось давление O₂ масштаба 10^{-3} Па, измеряемое квадруполем (рис. 7). Затем образец нагревался до ≈ 900 °C и наблюдалось падение давления O₂ (см. рис. 7), обусловленное его поглощением в образец. Дозу поглощенного О легко определить из этого эксперимента, конкретно для проведения декарбонизации в мембранный образец было введено $\approx 0,15$ ат. % О.

Далее производится декарбонизация образца с предварительно растворенным в нем О. Температура образца повышается путем постепенного увеличения тока нагрева (рис. 8), при этом наблюдается выделение СО с помощью квадруполя (рис. 9). Как можно видеть, при $T \approx 1100$ °C наблюдаются два явления: резко растет выделение СО (рис. 9) и одновременно при неизменном токе накала заметно вырастает температура образца (см. рис. 8, 9). Далее в течение часовой выдержки скорость выделения СО существенно падает (см. рис. 9). После этого ток накала постепенно понижается (см. рис. 8, 9), при этом оказывается, что при тех же значениях тока температура выше, чем до выделения СО (верхняя ветвь, рис. 8), т. е. мембранный образец меньше излучает, следовательно, в результате декарбонизации его поверхность стала светлее.



Рис. 8. Зависимость температуры мембраны от тока нагрева в процессе обезуглероживания. ● – первая декарбонизация, ▲ – повторная декарбонизация

Тем не менее могут оставаться сомнения относительно того, истощением запасов какой примеси (С или О) обусловлено падение скорости выделения СО (см. рис. 9).

Эти сомнения обусловлены тем, что что при температуре 1350 °С, до которой нагревался образец для декарбонизации, потеря растворенного О возможна не только в результате выделения СО, но и в результате испарения оксидов ванадия [30]. Для ответа на поставленный вопрос в образец было введено дополнительно 0,4 ат. % О, и эксперимент по высокотемпературному нагреву образца был повторен. При этом, однако, уже не произошло ни дополнительного снижения коэффициента черноты (синие треугольники на рис. 8), ни сравнимого с представленным на рис. 9 выделения СО. Таким образом, можно заключить, что основное количество С, изначально содержавшееся в образце, удалено. Оценка, основанная на данных рис. 9, дает, что всего из образца удалено $\approx 1,0\cdot10^{19}$ СО, что составляет $\approx 0,5\cdot10^{18}$ атомов С на 1 см² поверхности образца.



Рис. 9. Десорбция СО при нагреве образца мембраны

Поскольку при повторной попытке декарбонизации образец опять нагревался до 1350 °C, по крайней мере частично растворенный О мог быть

потерян в результате испарения оксидов ванадия [30]. Поэтому для того, чтобы была уверенность в том, что в образце содержится достаточное количество растворенного О, было абсорбировано еще 0,9 ат. % О, но при этом температура уже не поднималась выше 1000 °C.

В результате было сформировано второе состояние образца St. 2, отличающееся от состояния St. 1 тем, что образец был декарбонизирован и содержал специально растворенный кислород в количестве от 1 до 1,3 ат. %.

4. Результаты эксперимента и их обсуждение

4.1. Взаимодействие мембраны с тепловыми молекулами, тепловыми атомами H и холодной водородной плазмой

Все данные, представленные в разделе 4.1, относятся к мембранному образцу из сплава V–6,5 Pd в состоянии St. 2 (декарбонизированному с растворенным O). На рис. 10 представлена температурная зависимость плотности потока водорода, проникающего через мембрану при ее взаимодействии с тепловыми молекулами H_2 (molecule driven permeation, MDP), атомами H с кинетической энергией, соответствующей температуре стенки вакуумной камеры (atom driven permeation, ADP), и холодной водородной плазмой (plasma driven permeation, PDP).

4.1.1. Проникающий поток при взаимодействии мембраны с тепловыми молекулами H₂ (MDP).

Плазмы в этом эксперименте нет, а танталовые нити выдерживаются при несколько повышенной температуре, чтобы они не поглощали слишком много водорода, но их температура заведомо ниже, чем требуется для сколько-нибудь заметной диссоциации молекул H₂ (≈500 °C). Давление водорода во входной камере составляет 3,5·10⁻³ Торр. Левая ось на рис. 10 – это температурная зависимость вероятности диссоциативной абсорбции молекул H₂, α_u , найденная из данных по плотности проникающего потока как $\alpha_u = 0.5 j/zP_{up}$ [1–3]

в предположении, что входная и выходная поверхности идентичны, т. е. $\alpha_u = \alpha_d$.



Рис. 10. Температурная зависимость плотности проникающего потока при взаимодействии мембраны с молекулярным водородом (MDP), тепловыми атомами водорода (ADP) и водородной плазмой (PDP)

Как можно видеть, α_u весьма сильно зависит от *T* и в данном интервале *T* α_u может быть выражена как (сравни с (4)):

$$\alpha_u = 0,012 \exp{-\frac{4420}{T}}.$$
 (26)

В представляющем интерес интервале температур (500–900 °C) величина α_u по масштабу составляет 10^{-4} , что типично для чистого ванадия с растворенном в нем О [39], но более, чем на порядок превышает значения α_u , характерные для Nb [26, 39] и Та [39]. Согласно приведенной выше оценке (разд. 2.2) $\alpha_u \approx 10^{-4}$, что позволяет рассчитывать на возможность сверхпроницаемости вплоть до самых высоких технически достижимых плотностей проникающего потока ($\approx 10^{17}$ H₂/cm².c), хотя с точки зрения достижения более высокой степени компрессии было бы полезно получить более низкие значения α_u (см. уравнение (7)).

4.1.2. Проникающий поток при взаимодействии мембраны с атомами H с кинетической энергией, соответствующей температуре стенки вакуумной камеры (ADP).

Представленная на рис. 10 температурная зависимость ADP получена при взаимодействии мембраны с атомами H, образованными при термической дисссоциации молекул H₂ на поверхности танталовых нитей, нагретых до 1950 °C при давлении водорода $3,5\cdot10^{-3}$ Topp (напряжение между нитями и стенкой камеры не подается, плазма не образуется).

В отличие от MDP, имеющей характерную экспоненциальную зависимость от температуры (уравнение (26)), ADP демонстрирует *независимость* от T, которая является одним из наиболее характерных признаков сверхпроницаемости (разд. 2.1, [1–3]).

Как можно видеть, плотность потока водорода, проникающего при ADP, значительно выше, чем при MDP. Однако для сравнения потоков при ADP и MDP необходимо также учитывать, что концентрация атомов H в газе значительно ниже концентрации молекул H_2 . Для самой грубой оценки можно исходить из того, что площадь поверхности нитей, образующих атомы H, примерно в 200 раз меньше площади поверхности стенки камеры, на которой атомы рекомбинируют в молекулы (можно добавить еще рекомбинацию на поверхности различных компонентов внутри камеры, например на токоподводах, рис. 6).

4.1.3. Проникающий поток при взаимодействии мембраны с холодной водородной плазмой (PDP).

Данные по PDP, представленные на рис. 10, были получены при напряжении разряда 82 В, токе разряда 2,5 А и давлении водорода 3,5·10⁻³ Торр. В этом эксперименте мембранный образец находился под плавающим потенциалом.

Как можно видеть, PDP демонстрирует такую же независимость от температуры мембраны, как и ADP. Это свидетельствует о том, что также и при PDP имеет место сверхпроницаемость в отношении надтепловых водородных частиц, образованных в плазме (включая в этом случае не только атомы с тепловыми скоростями, но также и ионы H⁺, H2⁺, H3⁺ [17]). С другой стороны, если мембрана сверхпроницаема, она служит своего рода детектором потока падающих на нее надтепловых водородных частиц. Поэтому наблюдаемое при включении плазмы увеличение плотности проникающего потока показывает, насколько эффективна генерация надтепловых водородных частиц в плазме конкретного типа.

Надтепловые водородные частицы в разряде с горячим катодом производятся в результате неупругих столкновений термоэмиссионных электронов, ускоренных разрядным напряжением, с молекулами H₂ [40]. Следует ожидать, что число надтепловых водородных частиц, образуемых в единицу времени, пропорционально термоэмиссионному току, а значит, измеряемому току разряда. В таком случае следует ожидать, что и поток водорода через СПМ должен быть пропорционален разрядному току, как это наблюдалось в экспериментах с подобным генератором плазмы и СПМ из Nb во всем исследованном диапазоне проникающих потоков (вплоть до $\approx 10^{17} \text{ H}_2/(\text{см}^2\cdot\text{c})$ [17].

На рис. 11 представлена зависимость плотности проникающего потока от тока разряда (в эксперименте разрядный ток варьировался путем изменения накала катодов). Как можно видеть, плотность проникающего потока растет с ростом тока разряда (тока термоэмиссии), но все-таки этот рост несколько более медленный, чем пропорциональный. Причиной, может быть то, что при достигнутой плотности проникающего потока ($\approx 1,5\cdot 10^{16} \text{ H}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{c})$) условие (1) выполняется уже в недостаточной степени для мембраны из сплава ванадия со сниженными *K* и *D* и к тому же с довольно высоким значением $\alpha_u = 1\cdot 10^{-4}$ при 650 °C. В результате с ростом проникающего потока вероятность проникновения надтепловых водородных частиц начинает еще не сильно, но уже заметно снижаться.



Рис. 11. Зависимость плотности проникающего потока от тока разряда

Для того чтобы мембрана из сплава ванадия с пониженной растворимостью водорода оставалась вполне сверхпроницаемой с ростом плотности проникающего потока вплоть до $\approx 10^{17} \text{ H}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{c})$ (как это наблюдалось для СПМ из Nb [17]), согласно (1) необходимо существенно снизить α_u . Заметим, что в случае чистых Nb и Ta этой проблемы нет: при растворенном в них 1 ат. % О при 700 °C $\alpha_u = 1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ соответственно [31]. Однако в случае V и, повидимому, его сплавов (как это видно на примере V–6,5Pd) растворение О существенно менее эффективно снижает α_u , чем в случае Nb и Ta [31]. Повидимому, для V и его сплавов следует искать другие элементы (не O), замедляющие кинетику диссоциативного растворения и рекомбинативного выделения водорода. Заметим при этом, что V и его сплавы предпочтительны для применений в ТЯР благодаря низкой наведенной активности.

Отметим также, что во всем представленном на рис. 10, 11 диапазоне температур и потоков поток водорода, проникающий при взаимодействии мембраны с плазмой, генерируемой разрядом низкого давления с горячим катодом, был достаточно стабильным (по крайней мере, в течение нескольких часов, пока шел эксперимент). Учитывая ключевую роль состояния поверхности мембраны (см. раздел 2), эта стабильность работы СПМ в плазме хотя и наблюдалась ранее [17], заслуживает особого внимания, поскольку возможны плазменный перенос и переосаждение материалов, с которыми плазма взаимодействует (это могут быть С, О, различные элементы, входящие в состав нержавеющей стали, токоподводы, керамика и т. д.).

4.2. Эффекты ионного распыления

Экспериментальные данные, представленные на рис. 10, 11, относятся к состоянию мембранного образца St. 2, которое получено из исходного состояния St. 1 путем его декарбонизации и растворения ≈1 % О. Целью этой обработки было именно достижение устойчивости СПМ к любым воздействиям способным повредить монослой неметаллической примеси на поверхности СПМ, и в первую очередь к распылению водородными частицами, имеющими для этого достаточную энергию.

Эксперименты с холодной водородной плазмой предоставляют прекрасную возможность для исследования взаимодействия мембраны с ионами водорода варьируемой энергии [29, 41]. Преимущество плазменного эксперимента (по сравнению, например, с ионно-пучковой методикой [42]) состоит прежде всего в том, что путем электрического смещения мембранного образца можно управлять энергией падающих ионов, начиная уже с ≈ 1 эВ и таким образом исследовать в том числе эффекты химического распыления. Другое преимущество – весьма высокая плотность потока бомбардирующих ионов (масштаба нескольких мA/см² [29, 41]).

Пример эволюции потока проникновения, вызванной изменением отрицательного смещения, подаваемого на мембрану в состоянии St. 1, представлен на рис. 12. Видно, что каждое изменение напряжения смещения вызывает изменение проникающего потока с последующим установлением его нового значения (характерное время этого процесса ≈ 10 с).

Результаты экспериментов с электрическим смещением, проведенных по схеме на рис. 12, представлены на рис. 13. Зависимость проникающего из плазмы потока (PDP) от напряжения смещения показана для двух состояний мембранного образца: St. 1 и St. 2. Проникающий из плазмы поток (PDP) J_{perm} нормирован на максимальный поток PDP J_{perm} маблюдаемый в этом эксперименте.



Рис. 12. Влияние электрического смещения на поток, проникающий через мембрану в состоянии St. 1 при взаимодействии с плазмой (PDP): поведение во времени

Когда образец мембраны находился под плавающим потенциалом, он демонстрировал сверхпроницаемость в обоих состояниях (как это показано на рис. 10 для St. 2). Однако мембрана в состоянии St. 1, подвергнутая только предварительному нагреву в вакууме (см. разд. 2), оказалась достаточно чувствительной к ионной бомбардировке, проявляя специфическое немонотонное поведение PDP (рис. 12 и 13). При смещении –6 В наблюдается хорошо выраженный минимум (см. рис. 12, 13), который сменяется максимумом в области смещений от –30 до –50 В (см. рис. 13), а дальнейшее увеличение отрицательного смещения приводит к резкому падению PDP (см. рис. 13).



Рис. 13. Зависимость стационарного потока PDP от напряжения электрического смещения мембранного образца в состояниях St. 1 и St. 2. Поток PDP *J*_{perm} нормирован на максимальный поток PDP *J*_{perm} _{max}, наблюдаемый в данном эксперименте

Перед обсуждением этих экспериментальных результатов следует отметить, что падающий ионный поток представляет собой смесь трех видов ионов: H^+, H_2^+, H_3^+ с преобладанием H_2^+, H_3^+ [29]. Соответственно, хотя энергия падающих ионов (выраженная в эВ) и соответствует напряжению смещения, средняя энергия на один протон, имеющая значение в задачах распыления, меньше в 2–3 раза. Диапазон напряжения смещения 0 эВ < U_{bias} < 50 эВ соответствует энергии ионов, которая ниже порога физического распыления, включая распыление легких частиц (например, О). Соответственно, механизм немонотонного воздействия смещения на PDP в этом диапазоне напряжений смещения имеет химическое происхождение, т. е. это химическое распыление монослоя неметаллической примеси (скорее всего, образованного О), ответственного за барьер (E_{ru} , см. рис. 2), требуемый для сверхпроницаемости.

Примечательно, что именно кинетическая энергия налетающих ионов водорода играет ключевую роль в этом химическом процессе. Действительно, добавление всего нескольких эВ к энергии поступательного движения ионов водорода приводит к значительному уменьшению потока PDP (см. рис. 12, 13), в то время как гораздо большая энергия, которая выделяется при нейтрализации ионов при их столкновеним с поверхностью, не влияет.

 $U_{bias} \approx -50$ эВ соответствует порогу физического распыления легких примесей (предположительно О), а падение потока PDP, вызванное дальнейшим увеличением отрицательного напряжения смещения, является результатом соответствующего увеличения коэффициента распыления.

Предполагается, что причиной падения PDP под действием ионного распыления является нарушение монослойного покрытия О и, как следствие, нарушение симметрии мембраны, т. е. условия $\alpha_u \approx \alpha_d$, в сторону преимущественного выделения поглощенного водорода обратно через входную поверхность, т. е. $\alpha_u > \alpha_d$.

Примечательно, что при распылении PDP не стремится к 0, а устанавливается определенное значение PDP при каждом конкретном значении напряжения смещения (см. рис. 12). Это означает, что существует механизм, который динамически поддерживает монослой О. Этот механизм представляет собой динамический обмен атомами О между объемом мембранного образца и поверхностью. Благодаря этому распыление не полностью удаляет атомы О с поверхностью. Благодаря этому распыление не полностью удаляет атомы О с поверхности, а генерирует лишь определенное количество кислородных вакансий в дополнение к определенному количеству *равновесных* вакансий, всегда присутствующих в кислородном монослое при данной температуре и полном количестве О в образце. Поскольку кислородные вакансии служат активными центрами диссоциативно-ассоциативных процессов при поглощении/выделении водорода, появление дополнительных (к равновесным) вакансий ускоряет эти процессы и, следовательно, выделение водорода обратно через входную поверхность.

Приведенное выше объяснение подтверждается тем, что поток PDP самопроизвольно восстанавливается при снижении скорости распыления (см. временной интервал, начинающийся от 120 с на рис. 12). Более подробно различные аспекты PDP при распылении обсуждались в работах [29, 41].

На основании исследований [29, 41] можно предположить, что причиной чувствительности PDP к ионному распылению в случае состояния мембранного образца мембраны St. 1 является недостаточная скорость обмена атомами О между объемом мембраны и поверхностью, что может быть вызвано как подповерхностным карбидным слоем, так и недостаточной концентрацией О, растворенного в объеме мембранного образца. Таким образом, как было сказано выше, чтобы сделать мембрану устойчивой к распылению, ее подвергали специальной обработке: обезуглероживанию и легированию ≈1 ат. % О. Таким образом сформировалось состояние St. 2. Как можно видеть (см. рис. 13), эти средства привели к цели: мембрана в состоянии St. 2 продемонстрировала стабильную сверхпроницаемость из плазмы во всем исследованном диапазоне напряжений смещения.

Заключение

Плазменно-мембранная установка СУПМЕМ-1 создана для исследования явления сверхпроницаемости металлических мембран по отношению к надтепловым водородным частицам. С помощью СУПМЕМ-1 исследован перенос водорода через мембрану из сплава V-6,5Pd при ее взаимодействии с молекулами водорода, атомами водорода, полученными путем термической диссоциации молекул на накаленной металлической поверхности, и надтепловыми водородными частицами холодной водородной плазмы. Мембрана из ванадиевого сплава продемонстрировала сверхпроницаемость при взаимодействии с тепловыми атомами Н. При взаимодействии с холодной водородной плазмой сверхпроницаемость наблюдалась, когда мембрана находилась под плавающим потенциалом. При подаче на мембранный образец отрицательного электрического смещения наблюдалась немонотонная зависимость проникающего потока от напряжения смещения с минимумом при – 6 В, максимумом в области от - 30 до - 50 В и резким падением при дальнейшем росте напряжения отрицательного смещения. Эти эффекты обусловлены химическим и физическим ионным распылением монослоя О на входной поверхности мембраны. In situ декарбоницация мембранного образца в кислороде при температуре ≈1500 °C с последующим растворением кислорода в объеме мембраны сделали ее устойчивой к ионному распылению и, соответственно, сверхпроницаемой во всем исследованном диапазоне смещений мембранного образца относительно водородной плазмы.

Список литературы

1. Livshits A. I. // Vacuum. 1979. Vol. 29, N 3. P. 103 [https:// doi.org/10.101 6/S0042-207X(79)80450-9].

2. Livshits A. I., Metter I. M., Samartsev A. A. Interaction of a Deuterium Atomic Beam with a Palladium Membrane // Sov. Phys. Tech. Phys. 1976. Vol. 21. P. 848–854.

3. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A. Physico-Chemical Origin of Superpermeability-Large-Scale Effects of Surface Chemistry on «Hot» Hydrogen Permeation and Absorption in Metals // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 170, N 1. P. 74–94 [https://doi.org/10.1016/0022-3115(90)90329-L].

4. Лившиц А. И., Ноткин М. Е., Пистунович В. И., Самарцев А. А., Буснюк А. О., Дорошин А. Ю. Сверхпроницаемость по отношению к быстрым и термическим водородным частицам и ее возможное применение в управляемом термоядерном синтезе // Изв. АН. Сер. физич. 1994. Т. 58, № 3. С. 162–167.

5. Musyaev R. K., Lebedev B. S., Grishechkin S. K., Yukhimchuk A. A., Busnyuk A. A., Notkin M. E., Samartsev A. A., Livshits A. I. Tritium superpermeability: experimental investigation and simulation of tritium recirculation in «Prometheus» setup // Fusion Sci. Technol. 2005. Vol. 48, N 1. P. 35–38 [https://doi.org/10.13182/FST05-A874].

6. Musyaev R. K., Yukhimchuk A. A., Lebedev B. S., Busnyuk A. A., Notkin M. E., Samartsev A. A., Livshits A. I. Study of hydrogen isotope superpermeation through vanadium membrane on «Prometheus» setup // Fusion Sci. Technol. 2008. Vol. 54. P. 523–535 [https://doi.org/10.13182/FST08-A1868].

7. Nakamura Y., Sengoku S., Nakahara Y., Suzuki N., Suzuki H., Ohyabu N., Busnyuk A., Notkin M. E., Livshits A. I. Deuterium pumping experiment with superpermeable Nb membrane in JFT-2M tokamak // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 278, N 2. P. 312–319 [https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00243-3].

8. Ohyabu N., Komori A., Akaishi K., Inoue N., Kubota Y., Livshits A. I., Noda N., Sagara A., Suzuki H., Watanabe T., Motojima O., Fujiwara M., Iiyoshi A. Innovative Divertor Concepts for LHD // J. Nucl. Mater. 1995. Vol. 220–222. P. 298–301 [https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00432-3].

9. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., Busnyuk A. O., Doroshin A. Yu., Pistunovich V. I. Superpermeability to Fast and Thermal Hydrogen Particles: Applications to the Pumping and Recycling of Hydrogen Isotopes // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 159. P. 196–198 [https://doi.org/10.1016/S0022-3115(06)80023-1].

10. Livshits A. I., Notkin M. E., Pistunovich V. I., Bacal M., Busnyuk A. O. Superpermeability: Critical Points for Applications in Fusion // J. Nucl. Mater. 1995. Vol. 220–222. P. 259–263 [https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00424-2].

11. Livshits A. I., Samartsev A. A., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Alimov V. N., Yuchimchuk A. A., Musyaev R. K., Hatano Y., Matsuyama M. Selective Pumping of D/T in Fusion Device Exhausts by Superpermeable Membranes (Invited) // Proc. 8th Int. Conf. on Tritium Science and Technology. Rochester, USA, 2007.

12. Livshits A. I., Yuchimchuk A. A. Short Way Separation of D/T from He with Superpermeable Membranes in the Post-ITER Devices // Proc. 11th Int. Conf. on Tritium Science and Technology. Charleston, USA, 2016.

13. Day Chr., Butler B., Giegerich T., Lang P. T., Lawless R., Meszaros B. Consequences of the Technology Survey and Gap Analysis on the EU DEMO R&D Programme in Tritium, Matter Injection and Vacuum // Fusion Eng. Des. 2016. Vol. 109–111. Part A. P. 299 [https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.03.008].

14. Hanke S., Day Ch., Giegerich Th., Igitkhanov J., Kathage Y., Luo X., Varoutis S., Vazquez Cortes A., Hdrtl T., Busniuk A., Livshits A., Merli S., Schulz A., Walker M., Baumgartner K., Hofmann J. Progress of the R&D programme to develop a metal foil pump for DEMO // Fusion Eng. and Des. 2020. Vol. 161. P. 111890.

15. Livshits A. I., Ohyabu N., Notkin M. E., Alimov V., Suzuki H., Samartsev A., Solovyev M., Grigoriadi I., Glebovski A., Busnyuk A., Doroshin A., Kamatsu K. Application of Superpermeable Membranes in Fusion: The Flux Density Problem and Experimental Progress // J. Nucl. Mater. 1997. Vol. 241–243, N 1. P. 1203 [https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)80221-8].

16. Livshits A. I., El Balghity F., Bacal M. Dissociation of hydrogen molecules on metal filaments in H⁻ ion sources // Plasma Sources Sci. Technol. 1994. Vol. 3, N 4. P. 465–472 [https://doi.org/10.1088/0963-0252/3/4/003].

17. Livshits A. I., Sube F., Solovyev M. N., Notkin M. E., Bacal M. Plasma Driven Suprerpermeation of Hydrogen through Group Va Metals // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 84, N 5. P. 2558–2564 [https://doi.org/10.1063/1.368418].

18. Hanke S., Day C., Giegerich T., Igitkhanov J., Kathage Y., Luo X., Varoutis S., Vazquez Cortes A., Härtl T., Busniuk A., Livshits A., Merli S., Schulz A., Walker M., Baumgärtner K., Hofmann J. Progress of the R&D program to develop a Metal Foil Pump for DEMO // Fusion Eng. and Des. 2020. Vol. 161. P. 111890 [https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111890].

19. Skovoroda A. A., Svishchov V. S., Spitsyn A. V., Stolyarov V. L., Pustovoit Yu. M., Borman V. D., Kulikauskas V. S., Shipilin A. M. Plasma-driven superpermeation of hydrogen through Nb membranes: bulk effects // J. of Nucl. Mater. 2002. Vol. 306. P. 232–240 [https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01324-7].

20. Cherkez D. I., Spitsyn A. V., Golubeva A. V., Chernov V. M. Deuterium permeation through the low-activated V–4Cr–4Ti alloy under plasma irradiation // Nucl. Materials and Energy. 2020. Vol. 23. P. 100756 [https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100756].

21. Hao Dong Liu, Hai-Shan Zhou, Guang-Nan Luo, Peng-Fei Zheng. The influence of deuterium ions on the deuterium permeation and retention behavior in V-4Cr-4Ti alloy under plasma loading // J. of Nucl. Mater. 2021. Vol. 554 [https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153071].

22. Mundschau M. V., Xie Xiaobing, Evenson C. R. Superpermeable Hydrogen Transport Membranes. 4th chapter // Nonporous Inorganic Membranes / Ed. by A. F. Sammells, M. V. Mundschau. 2006. P. 107–138 [https://doi.org/10.1002/3527608796.ch4].

23. Zheludkevich M. L., Gusakov A. G., Voropaev A. G., Kozyrski E. N., Raspopov S. A. «Superpermeability» and «pumping» of atomic hydrogen through palladium membranes // J. of Membrane Sci. 2008. Vol. 320. P. 528–532 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.045].

24. Карпов Д. А., Иванов А. Г., Лившиц А. И., Драничников А. Н. Система вакуумной откачки токамака ТРТ // Физика плазмы. 2021. № 47(12). С. 1152–1169 [https://doi.org/10.31857/S0367292121120027].

25. Livshits A. I., Hatano Y., Watanabe K. Superpermeability in fusion technology: tritium accumulation and compression // Fusion Sci. and Tech. 2002. Vol. 41. P. 882–886 [https://doi.org/10.13182/FST02-A22711].

26. Hatano Y., Watanabe K., Livshits A., Busnyuk A., Alimov V., Nakamura Y., Hashizume K. Effects of bulk impurity concentration on the reactivity of metal surface: sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127. P. 204707-1-13 [https://doi.org/10.1063/1.2804874].

27. Christmann K. Interaction of hydrogen with solid surfaces // Surf. Sci. Rep. 1988. Vol. 9. P. 1–163 [https://doi.org/10.1016/0167-5729(88)90009-X].

28. Livshits A. I., Samartsev A. A. Reaching of the Maximum Values of the Sticking Coefficient and Permeation Probability for the Hydrogen–Palladium Membrane System // Sov. Phys. Tech. Phys 1979. Vol. 49. P. 1365–1366.

29. Livshits A. I., Alimov V. N., Notkin M. E., Bacal M. Hydrogen superpermeation resistant to ion sputtering // Appl. Phys. A. 2005. Vol. 80. P. 1661 [https:// doi.org/10.1007/s00339-004-2595-0].

30. Gase und Kohlenstoff in Metallen / Ed. by E. Fromm, E. Gebhardt. – Berlin: Springer, 1976. P. 747.

31. Hatano Y., Busnyuk A., Alimov V., Livshits A., Nakamura Y., Matsuyama M. Influence of oxygen on permeation of hydrogen isotopes through Group 5 metals // Fusion Sci. and Tech. 2008. Vol. 54. P. 556–559 [https://doi.org/ 10.13182/FST08-A1869].

32. Alimov V. N., Bobylev I. V., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. Yu., Livshits A. I. Hydrogen transport through the tubular membranes of V-Pd alloys: Permeation, diffusion, surface processes and WGS mixture test of membrane assembly // J. Membr. Sci. 2018. Vol. 549. P. 428–437 [https://doi.org/10.1016/ j.memsci.2017.12.017].

33. Suzuki A., Yukawa H. Quantitative Evaluations of Hydrogen Diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) Alloy Membranes Based on Hydrogen Chemical Potential Membranes // Membranes. 2021. Vol. 11, N 67. P. 1–20 [https://doi.org/10.3390/membranes11010067].

34. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. U., Livshits A. I. Substitutional V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: hydrogen solubility at 150–400 °C // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. P. 19682–19690 [https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.122].

35. Nishimura C., Komaki M., Amano M. Hydrogen permeation characteristics of vanadium-nickel alloys // Mater. Trans. 1991. Vol. 32(5). P. 501–507 [https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.501].

36. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Kuzenov S. R., Peredistov E. U., Livshits A. I. Substitutional V-Fe alloys for the membranes permeable to hydrogen: hydrogen solubility at 250–450 °C, global effect of alloying // J. of Membrane Sci. 2022. Vol. 644. P. 120159 [https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.122].

37. Bacal M., Wada M. Negative ion source operation with deuterium // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. Vol. 29. P. 033001 [https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab6881].

38. Ccurteille C., Bruneteau J., Valckx F. P. G., Siedziewski Z., Bacal M. Primary electron drift in a volume hybrid multicusp H^- ion source // Rev. Sci. Instrum. 1993. Vol. 64. P. 3265 [https://doi.org/10.1063/1.1144288].

39. Hatano Y., Livshits A., Nakamura Y., Busnyuk A., Alimov V., Hiromi C., Ohyabu N., Watanabe K. Influence of oxygen and carbon on performance of superpermeable membranes // Fusion Eng. and Des. 2006. Vol. 81. P. 771–776 [https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.06.368].
40. Janev R. K., Langer W. D., Douglass Jr. E. Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas: Cross Sections and Reaction Rate Coefficients. – Springer Science & Business Media, 1987 [https://doi.org/10.1007/978-3-642-71935-6].

41. Livshits A. I., Alimov V. N., Notkin M. E., Bacal M. Hydrogen superpermeation resistant to ion sputtering // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 2656–2658 [https://doi.org/10.1063/1.1510961].

42. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., Grigoriadi I. P. Large-scale effects of H, O and O, on the absorption and permeation in Nb of energetic hydrogen particles // J. of Nucl. Mater. 1991. Vol. 178. P. 1–18 [https://doi.org/ 10.1016/0022-3115(91)90450-L].

УДК: 538.931 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_38

Транспорт водорода через мембраны из ОЦК бинарных сплавов V–Fe: проницаемость, диффузия, эффекты отступления от закона Сивертса

В. Н. Алимов, А. О. Буснюк, С. Р. Кузенов, Е. Ю. Передистов, А. И. Лившиц

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург

skuzenov@ya.ru

Мембраны из ванадиевых сплавов являются наиболее многообещающей альтернативой коммерчески доступным мембранам из палладиевых сплавов для получения сверхчистого водорода, а железо, как легирующий элемент для ванадиевых мембран, является наиболее оптимальным из-за его способности подавлять растворимость водорода в ванадии. В работе была исследована проницаемость и диффузия водорода в сплавах V-Fe мембранным методом в диапазоне давлений на входе мембран 0,1–0,8 МПа и температурах от 300 до 450 °С. Образцы мембран были изготовлены из ОЦК бинарных сплавов V-Fe с содержанием железа $0 \le \kappa \le 13,1$ ат. % и были покрыты Pd покрытием с входной и выходной сторон. Проницаемость по водороду всех исследованных образцов оказалась существенно выше, чем через палладиевую мембрану аналогичной толщины. Диффузия водорода в сплавах V-к Fe снижалась с ростом содержания легирующего элемента k и была ниже, чем в чистом ванадии. Проникающий поток водорода через мембраны рос пропорционально квадрату роста давления водорода на входе мембран даже в том диапазоне концентраций, где разность равновесных концентраций водорода между входной и выходной сторонами мембран стремилась к нулю. Подобное «нефикоподобное» поведение зависимости потока может быть обусловлено ростом коэффициента диффузии водорода в концентрированных растворах.

Введение

Плотные металлические мембраны обладают 100 %-ной селективностью к водороду при его извлечении из газовых смесей и являются альтернативой установкам короткоцикловой адсорбции (КЦА) и криогенным технологиям для получения особо чистого водорода, особенно в мобильных приложениях для энергоустановок киловаттных мощностей. Например, низкотемпературные топливные элементы (PEMFC [1, 2]) имеют высокие требования к чистоте водорода, и такие мембраны могут применятся для извлечения особо чистого водорода из продуктов конверсии углеводородных топлив с целью питания PEMFC. Другим важным применением металлических мембран является полупроводниковая промышленность, включая технологии MOCVD, которые имеют самые высокие требования по чистоте водорода [3]. В этом случае металлические мембраны могут быть использованы для доочистки технически чистого водорода в баллонах или получаемого с помощью электролиза воды [4].

Обычно для этой цели используют коммерческие мембраны из Pd сплавов (например, Pd–Ag) [5], однако на практике применение мембран из Pd сплавов довольно ограничено из-за их высокой стоимости и недостаточной производительности [6, 7]. Одним из путей преодоления этой проблемы является значительное снижение толщины Pd мембран. Например, палладиевые пленки толщиной в несколько микрон могут быть осаждены на пористые подложки из стекла [6, 7], керамики [8–11] или нержавеющей стали [12, 13]. Однако, несмотря на значительные успехи в этом направлении, селективность и длительная работоспособность таких осажденных мембран все еще являются проблематичными.

Альтернативной Pd сплавам как мембранным материалам являются металлы 5 группы (V, Nb и Ta) и их ОЦК-сплавы замещения. Транспорт водорода в решетке металлов 5 группы более чем на порядок выше, чем в любых других металлах [14–16], а в ванадии транскристаллический перенос водорода выше, чем в Nb и Ta. Для предотвращения коррозии этих металлов в химически активных газах и катализа диссоциативной абсорбции молекул H₂ и ассоциативной десорбции абсорбированных атомов Н поверхность мембран из металлов 5 группы должна быть покрыта тонким слоем палладия (от нескольких нм до нескольких мкм) [14–19].

Проблемой использования металлов 5 группы в качестве мембранного материала является высокая растворимость водорода в металлах 5 группы [14–19]. Даже в случае ванадия, имеющего меньшую растворимость водорода, чем Nb и Ta, концентрация растворенного водорода в V при давлениях водорода, представляющих практический интерес (более 0,1 МПа), и рабочих температурах 300–400 °C может превышать допустимый предел, при котором происходит водородное охрупчивание, и с этой точки зрения чистый V не является надежным мембранным материалом [22, 23].

Проблема высокой растворимости водорода в металлах 5 группы может быть решена их легированием. Для сохранения высоких значений диффузии водорода, сравнимых с диффузией водорода в V, сплавы должны иметь ОЦК решетку, как в чистом V, т. е. сплав должен представлять из себя неупорядоченный твердый раствор, в котором легирующие элементы замещают атомы в решетке V.

Такие сплавы в качестве возможного материала для мембран были изучены в работах [22–30]. Среди этих сплавов особое внимание привлекают ОЦК-сплавы замещения V–Fe. Во-первых, было найдено, что Fe [29, 30], как и Pd [22, 27], сильнее всего подавляют растворимость водорода в V среди всех

исследованных легирующих элементов. Во-вторых, диффузия водорода в ОЦК-сплавах V–Fe оказалась необычайно высокой – выше чем в чистом V [29, 30]. В конечном счете, мотивацией для систематического исследования транспорта в ОЦК-сплавах V–Fe было успешное создание прототипа высокопроизводительных мембран, способных работать в практических условиях, выполненных из ОЦК-сплавов V–Pd в виде самонесущих тонкостенных трубок, с нанесенным с наружной и внутренней сторон каталитическим палладиевым покрытием [27].

Цель этой работы – систематическое исследование транспорта водорода через мембраны из ОЦК-сплавов V–Fe, покрытых палладием в диапазоне температур 300–450 °C, давлений 0,1–0,8 МПа и концентрации растворенного водорода H/M до 0,5 с учетом влияния диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия и особенностей диффузии водорода в концентрированных растворах.

Теоретическое описание переноса водорода через трехслойные мембраны

Рассмотрим перенос водорода через мембрану из ОЦК-сплава V–кFе (κ – содержание железа в сплаве, ат. %) толщиной $L_{V-\kappa Fe}$ покрытую с обеих сторон слоями Pd-покрытия одинаковой толщины L_{Pd} . Молекулы H₂ диссоциативно абсорбируются в палладий с вероятностью α за одно столкновение. Связь стационарного потока H₂, проходящего через мембрану, с давлениями на входной P_{in} и выходной P_{out} сторонах мембраны может быть представлена в виде [14, 15, 34]

$$\sqrt{P_{\rm in} - \frac{j}{Z_{\rm H_2}\alpha}} - \sqrt{P_{\rm out} - \frac{j}{Z_{\rm H_2}\alpha}} - 2\left(\frac{2L_{\rm Pd}}{K_{\rm Pd}D_{\rm Pd}} + \frac{L_{\rm V-\kappa Fe}}{K_{\rm V-\kappa Fe}D_{\rm V-\kappa Fe}}\right) = 0, \qquad (1)$$

где $K_{\rm Pd}$, $K_{\rm V-\kappa Fe}$, $D_{\rm Pd}$, $D_{\rm V-\kappa Fe}$ – константы растворимости водорода и коэффициенты диффузии абсорбированных атомов Н соответственно; к – количество легирующего элемента, ат. %. Были приняты следующие значения $\alpha_{\rm in} = \alpha_{\rm out} = \alpha$, поскольку, во-первых, согласно имеющемуся опыту именно эти значения соответствуют адекватному порядку величины для типичных коэффициентов прилипания молекул H₂ к поверхности Pd для водородной среды [32, 33]; во-вторых, обе стороны мембраны имеют одинаковое палладиевое покрытие. $Z_{\rm H_2}$ – газокинетический коэффициент. Следует обратить внимание на то, что α , $K_{\rm Pd}$, $K_{\rm V-\kappa Fe}$, $D_{\rm Pd}$ и $D_{\rm V-\kappa Fe}$ являются функциями температуры T.

Уравнение (1) справедливо, если концентрация растворенного водорода C находится в том диапазоне, где $D_{V-\kappa Fe}$ и $K_{V-\kappa Fe}$ не зависят от C и концен-

трация *С* связана с давлением водорода с помощью закона Сивертса в условиях равновесия:

$$C = K_{\rm V-\kappa Fe} P^{0,5} \,. \tag{2}$$

В случае, если проникающий поток определяется преимущественно диффузией через материал мембраны, то поток может быть выражен из уравнения в явном виде (1). Принимая во внимание, что α , $K_{\rm Pd}$, $K_{\rm V-\kappa Fe}$, $D_{\rm Pd}$ и $D_{\rm V-\kappa Fe}$ являются функциями температуры, случай ограничения потока объемной диффузией может быть представлен неравенством

$$\sqrt{P_{\rm in}}\alpha(T)Z_{\rm H_2}\left[\frac{2L_{\rm Pd}}{K_{\rm Pd}(T)D_{\rm Pd}(T)} + \frac{L_{\rm V-\kappa Fe}}{K_{\rm V-\kappa Fe}(\kappa,T)D_{\rm V-\kappa Fe}(\kappa,T)}\right] \gg 1.$$
(3)

Если неравенство (3) удовлетворено, проникающий поток может быть представлен упрощенно в явном виде:

$$j \approx 0.5 \left(\sqrt{P_{\text{in}}} - \sqrt{P_{\text{out}}}\right) \left[\frac{2L_{\text{Pd}}}{K_{\text{Pd}}(T)D_{\text{Pd}}(T)} + \frac{L_{\text{V}-\kappa\text{Fe}}}{K_{\text{V}-\kappa\text{Fe}}(\kappa,T)D_{\text{V}-\kappa\text{Fe}}(\kappa,T)}\right]^{-1}.$$
 (4)

В противоположном случае неравенства (3)

$$\sqrt{P_{\rm in}}\alpha(T)Z_{\rm H_2}\left[\frac{2L_{\rm Pd}}{K_{\rm Pd}(T)D_{\rm Pd}(T)} + \frac{L_{\rm V-\kappa Fe}}{K_{\rm V-\kappa Fe}(\kappa,T)D_{\rm V-\kappa Fe}(\kappa,T)}\right] \ll 1 \quad (5)$$

поток определяется преимущественно диссоциативно-ассоциативными процессами на поверхности каталитического покрытия; согласно (1) плотность проникающего потока может быть представлена как [34, 35]

$$j \approx 0.5\alpha(T) Z_{\rm H_2} \left(P_{\rm in} - P_{\rm out} \right). \tag{6}$$

Согласно вышесказанному уравнение (1) справедливо в том диапазоне концентраций растворенного в материале мембраны водорода, где: 1) выполняется закон Сивертса; 2) $D_{Pd}(T)$ и $D_{V-\kappa Fe}(\kappa,T)$ не зависят от *C*. Эти ограничения смягчаются при описании транспорта водорода через ОЦКсплавы V с пониженной растворимостью, поскольку легирование V в этом случае ведет к выполнению закона Сивертса в области концентрированных растворов [36], особенно при легировании Fe, вплоть до H/M \approx 0,4 [28]. Выполнение закона Сивертса ведет к независимости *D* от *C*. Фактически главной причиной зависимости *D* от *C* является отличие от 1 значения термодинамического фактора [37, 38]:

$$f = \frac{\partial \ln P^{0,5}}{\partial \ln C},\tag{7}$$

который при невыполнении закона Сивертса *f* ≠1. В отличии от таких входящих в уравнение (1) величин, как $D_{\rm Pd}(T)$ и $D_{\rm V-\kappa Fe}(\kappa,T)$, $K_{\rm Pd}$ и $K_{V-\kappa Fe}(\kappa,T)$, вероятность диссоциативного прилипания α к палладиевому покрытию не является фундаментальной характеристикой материала (Pd), поскольку α полностью определяется химическим состоянием поверхности [32-35]. Так, в случае атомарно-чистой поверхности палладия молекулы Н2 диссоциативно абсорбируются с вероятностью α , не зависящей от T и близкой к 1 [14, 32]. И напротив, в экспериментах при работе с мембранами, покрытыми Pd, не в условиях вакуума α сильно зависит от T и может изменяться в пределах от 10^{-6} до 10^{-3} [14, 15]. Как следует из неравенства (3), процессы на поверхности каталитического покрытия меньше влияют на транспорт водорода через мембрану при увеличении толщины мембраны или росте давлений *P*_{in} и *P*_{out}, а также если диффузионное сопротивление материала мембраны больше, чем у чистого ванадия, т. е. если $K_V D_V > K_{V-\kappa Fe} D_{V-\kappa Fe}$. Последний фактор растет при увеличении содержания легирующего элемента в ванадии. Олнако любом случае нельзя игнорировать в роль диссоциативноассоциативных процессов на поверхности палладия. Для условий нашего эксперимента зависимость $\alpha(T)$ была найдена эмпирически [34] и имеет вид

$$\alpha(T) = 0,6\exp\left(\frac{-50200\,\mathrm{Дж/моль}}{RT}\right).$$
(8)

Уравнение (8) позволяет, используя равенство (1), оценивать роль процессов на поверхности для каждого исследованного сплава в диапазоне 300– 450 °С. И хотя уравнение (8) отражает специфические условия нашего эксперимента, оно показывает рост влияния процессов на поверхности при снижении температуры на транспорт водорода [31]. Согласно (1) и неравенству (3) влияние диссоциативно-ассоциативных процессов особенно значимо в случае мембраны из чистого V или ОЦК-сплавов V, поскольку $K_V D_V$ возрастает при снижении температуры [15, 34].

Экспериментальная часть

Трубчатые образцы мембран из ОЦК-сплавов V-кFe были выполнены компанией ООО «Меводэна», содержание железа в образцах варьировалось от 3,5 до 13,1 ат. %. Номинальный состав и однородность для каждого сплава подтверждены путем измерения распределения концентрации Fe/V по каждо-

му образцу (поперек и вдоль) с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. На входную и выходную стороны мембраны химически осаждалось каталитическое покрытие из Pd [14, 15]. На рис. 1,*а* приведено изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа образца из сплава V-кPd с нанесенным с обеих сторон палладиевым покрытием. На рис. 1,*б* представлено увеличенное изображение защитнокаталитического покрытия, нанесенного химическим осаждением.



Рис. 1. Изображение поперечного шлифа ленточного образца Pd-(V-Fe)-Pd, полученное при помощи EDX. Светлые полосы по краям соответствуют палладиевому покрытию (а); изображение химически осажденного Pd покрытия, полученное с помощью электронной микроскопии (б)

Трубчатые мембраны из ОЦК-сплавов V–кFe были аналогичны мембранам из ОЦК-сплавов V–кPd, которые изучались в работах [22, 34]. Диаметр мембранных трубок 0,6 см, длина варьировалась от 10 до 27 см, толщина стенки мембран и слоя Pd покрытия представлены в табл. 1. Оба конца мембраны являются трубчатыми переходами из нержавеющей стали и с помощью аргонно-дуговой сварки герметично соединялись с основным материалом мембраны без использования уплотнений. Описание экспериментальной установки и процедуры проведения эксперимента приведены в работах [15, 22, 34].

Таблица 1

Состав сплава	Толщина стенки мембран- ных образцов (без Pd покрытия), мкм	Толщина Pd покрытия (на входной и выходной стороне толщина покрытия одинакова), мкм	
V-13,1Fe	140	1,70	
V-8,0Fe	155	1,75	
V-6,3Fe	150	1,90	
V-3,5Fe	145	1,00	

Параметры исследуемых мембранных образцов

Результаты и обсуждение

В данном разделе будет рассмотрен набор экспериментальных значений плотности стационарного потока H₂ через мембранные образцы из бинарных ОЦК-сплавов V–Fe и проанализированы экспериментальные значения для каждого образца.

На рис. 2 представлены изотермы плотностей проникающего потока H₂ через описанные выше мембраны при температурах 300, 350, 400 и 450 °C в зависимости от разности квадратных корней значений давлений на входе и выходе мембран ($P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}$), давление на выходе поддерживалось равным 0,1 МПа. Для сравнения значения плотностей проникающего потока H₂ в тех же координатах приведены экспериментальные значения плотности проникающего потока H₂ через мембрану из чистого Pd толщиной 140 мкм [42]. Кроме того, для сравнения величин потоков на рис. 2 показана изотерма *j* от ($P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}$) плотности потока H₂ через мембрану из V при T = 400 °C. Поток был рассчитан для толщины мембраны 140 мкм, экспериментальные значения *j* от ($P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}$) ванадиевой мембраны были получены в работе [34].



Рис. 2. Значения плотностей проникающего потока H₂ через мембраны Pd–(VкFe)–Pd (κ =3,5; 6,3; 8,0 и 13,1 ат. %), построенные в координатах ($\sqrt{P_{in}} - \sqrt{P_{out}}$) при P_{out} = const = 0,1 МПа и температурах T = 300, 350, 400 и 450 °C

Данные для плотности проникающего потока H_2 через мембрану Pd–V–Pd при 400 °C были получены в работе [34], данные по мембране из чистого Pd из работы [42] представлены для сравнения. Числа, указанные на графиках вблизи изотерм, отображают значения равновесных концентраций растворенного водорода на входных границах мембран (C_{in} выражены как атомное отношение H/M).

Два фактора могут усложнять анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 2: 1) диссоциативно-ассоциативные процессы на поверхности палладиевого покрытия, которые усложняют определение параметров, ответственных за транскристаллический перенос H в сплаве; 2) высокая концентрация растворенного водорода *C* в исследованном сплаве. Последствия второго фактора могут привести к зависимости $K_{V-\kappa Fe}(\kappa,T)$ и $D_{V-\kappa Fe}(\kappa,T)$ от *C*. Это делает проблематичным нахождение независимого $D_{V-\kappa Fe}(\kappa,T)$ от *C* и некорректным использование уравнений (1) и (4) для анализа данных, представленных на рис. 2.

Для наглядной демонстрации диапазона концентрации на рис. 2 цифрами обозначены значения концентраций растворенного водорода на входной стороне мембраны C_{in} для каждой изотермы j от ($P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}$) при нескольких значениях давления на входе P_{in} . Значения C_{in} были найдены из предположения приближенного равенства

$$C_{\rm in} \approx C_{\rm eq}$$
, (9)

где C_{eq} – равновесная концентрация растворенного водорода, взятая из экспериментальных данных о растворимости водорода в ОЦК-сплавах V–Fe (данные *PCT*) [28]. Предположение (9) справедливо, если стационарный поток H₂ через мембрану ограничен объемной диффузией, а не поверхностными процессами (это будет подробно показано ниже). Из *PCT*-данных работы [28] следует обратить внимание на тот факт, что закон Сивертса выполняется далеко за пределами области разбавленных растворов для всех ОЦК-сплавов V–кFe, если содержание железа в сплаве $\kappa \ge 7$ ат. %. То есть если закон Сивертса справедлив, то не только $K_{V-\kappaFe}$ не зависит от *C*, но также и $D_{V-\kappaFe}$ может быть независимым от *C* вплоть до очень высоких концентраций растворенного водорода, поскольку при выполнении закона Сивертса термодинамический фактор (7) равен 1.

Независимость $K_{V-\kappa Fe}$ и $D_{V-\kappa Fe}$ от C дает нам возможность использовать уравнение (1) для описания экспериментальных значений во всем исследуемом диапазоне давлений и температур, кроме случая описания потока водорода через слаболегированный сплав V–3,5Fe.

Экспериментальные изотермы, представленные на рис. 2 в координатах $(P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$, аппроксимируются прямыми линиями, идущими от начала координат для всех исследованных сплавов (включая сплав V–3,5Fe) при всех температурах. Таким образом, экспериментальные зависимости проникающего потока от давления удовлетворительно описываются уравнением (4), которое

следует из уравнения (1), в случае выполнения условия (3). Это указывает на то, что скорость переноса водорода через мембраны из исследуемых ОЦКсплавов V–Fe в основном определяется стадией переноса атомов H через материал мембраны (т. е. константой скорости проникновения $K_{V-\kappa Fe}D_{V-\kappa Fe}$) во всей области давлений и температур, в то время как диссоциативные/ ассоциативные процессы на поверхности палладиевого покрытия, определяемые вероятностью α диссоциативного поглощения молекул H₂, играют меньшую роль.

Таким образом, уравнение (4) может быть применено к анализу всех экспериментальных данных (за исключением относящихся к V–3,5Fe), включая данные по плотности проникающего потока *j* при максимальной *C*, для нахождения константы скорости проникновения водорода $K_{V-\kappa Fe}(T)D_{V-\kappa Fe}(T)$ и далее для нахождения коэффициента диффузии $D_{V-\kappa Fe}(T)$, используя известные значения $K_{V-\kappa Fe}(T)$, представленные в работе [28].

Для достижения большей точности и выявления роли поверхностных эффектов значения $D_{V-\kappa Fe}(T)$ будут находится с учетом зависимости $\alpha(T)$ в виде (8).

С другой стороны, растворение водорода в ОЦК-сплавах ванадия с пониженной растворимостью резко контрастирует с поведением растворения водорода в чистом ванадии, где закон Сивертса перестает выполняться уже при H/M > 0,05 [20, 21]. Вполне ожидаемо, что снижение содержания легирующего элемента в ОЦК-сплавах ванадия с пониженной растворимостью ведет к снижению зоны распространения закона Сивертса для H/M > 0,05 и для сплава V–3,5Fe. Поведение *PC*-изотерм мало отличается от *PC*-изотерм для чистого ванадия, особенно при температурах 250–300 °C [28].

Тем не менее неожиданным экспериментальным фактом является поведение изотерм *j* в зависимости от ($P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}$) в области высоких концентраций C_{in} (даже при H/M \approx 0,5), несмотря на значительное отступление от закона Сивертса *PC*-изотерм для сплава V–3,5Fe (см. рис. 2), а также для чистого ванадия. Этот феномен будет детально обсужден ниже.

Мы рассмотрим вначале перенос водорода через мембраны из сплавов с более высокой степенью легирования (13,1; 8,0 и 6,3 %) для каждого сплава в отдельности, поскольку для этих сплавов, как упоминалось выше, закон Сивертса выполняется для всех исследованных T и $P_{\rm in}$ и поверхностные процессы играют меньшую роль. Отдельно мы рассмотрим перенос водорода через сплав V–3,5Fe, поскольку описание переноса водорода в этом сплаве осложняется, во-первых, отступлением от закона Сивертса в том диапазоне температур и давлений, во-вторых, стадия процессов на поверхности играет большую роль в процесс переноса водорода через данный сплав, чем для высоколегированных сплавов.

Сплав V–13,1Fe. С учетом самого низкого значения константы растворимости $K_{V-13,1Fe}(T)$ среди исследуемых ОЦК-сплавов V–Fe [28] вполне ожидаемо, что поток H₂ через ОЦК-сплав V–13,1Fe будет самым низким по сравнению с потоком H₂ через другие, менее легированные ОЦК-сплавы V–Fe в исследуемом температурном диапазоне (рис. 3). Тем не менее следует обратить внимание на тот факт, что величина проникающего потока через мембрану из сплава V–13,1Fe в диапазоне температур 300–450 °C в разы больше, чем через палладиевую мембрану аналогичной толщины [42]. С точки зрения сохранения механических свойств мембраны является важным сохранение низкой концентрации растворенного водорода во всем диапазоне исследуемых давлений 0,1 МПа < $P_{in} < 0,6$ МПа.



Рис. 3. Температурная зависимость плотности проникающего потока водорода j(T) через мембрану Pd–(V–13,1Fe)–Pd (левая ось) и температурная зависимость коэффициента диффузии водорода $D_{V-13,1Fe}$, а также константы проницаемости (*KD*)_{V–13,1Fe}

Значения коэффициентов диффузии и констант проницаемости нормированы по отношению к значениям для чистого D_V [20] и (KD)_V [20] (правая ось). Также приведены значения $D_{V-13,1Fe}/D_V$, найденные с учетом диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия (уравнения (1) и (8), обозначены символами ∇) и без их учета (уравнение (4), обозначены символами Δ).

Таблица 2

<i>T</i> , °C	<i>j</i> , <u>моль H₂</u> м ² · с	$j_s, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	C _{in} , H/M	$D_{V-13,1Fe},$ $10^{-8^{M^2/c}}$
300	0,07	0,70	0,14	0,38
350	0,08	0,85	0,09	0,56
400	0,08	1,30	0,08	0,73
450	0,09	2,35	0,06	0,91

Экспериментальные значения для мембраны Pd–(V–13,1Fe)–Pd при *P*_{in} = 0,4 МПа и *P*_{out} = 0,1 МПа

Рис. 3 и табл. 2 показывают температурные зависимости плотности проникающего потока j(T), полученные из экспериментальных данных, представленных на рис. 6 при $P_{in} = 0,4$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа. Также в табл. 2 представлены концентрации растворенного водорода на входной стороне C_{in} .

Для оценки роли процессов на поверхности полученные экспериментально данные по плотности проникающего потока j(T) сравниваются в табл. 2 со значениями плотности проникающего потока $j_s(T)$, которые рассчитывались для бесконечно тонкой мембраны $L_{V-13,1Pd} = L_{Pd} = 0$. В этом случае поток $j_s(T)$ полностью определяется диссоциативно-ассоциативными процессами на поверхности каталитического покрытия и, соответственно, величина потока находится с помощью уравнения (7), которое является предельным случаем выражения (1). Температурная зависимость $\alpha(T)$ для расчетов взята из (8). Если стадия процессов на поверхности палладиевого покрытия незначительно влияет на величину потока по сравнению со стадией диффузионного сопротивления основного материала мембраны, то справедливо неравенство

$$j \ll j_s \,. \tag{10}$$

Из табл. 2 видно, что значения j_s более чем на порядок превосходят экспериментально полученные значения j во всем исследуемом диапазоне температур. В этом случае некоторая неопределенность в значении вероятности адсорбции α молекулы H₂ (см. раздел 2) менее существенна для точности определения константы проницаемости $K_{V-13,1Fe}(T)D_{V-13,1Fe}(T)$; следовательно, коэффициенты диффузии $D_{V-13,1Fe}(T)$ могут быть найдены из экспериментально полученных значений j(T) с использованием уравнения (1).

Для оценки эффекта легирования на рис. З представлено отношение значений константы проницаемости $K_{V-13,1Fe}(T)D_{V-13,1Fe}(T)$ к значениям константы проницаемости $K_V(T)D_V(T)$ [20, 21] в диапазоне температур 300–450 °C. Зная $K_{V-13,1Fe}(T)$ [28], можно найти коэффициенты диффузии $D_{V-13,1Fe}(T)$ (см. табл. 2, рис. 3). На рис. З видно, что значения коэффициентов диффузии водорода в сплаве V–13,1Fe в температурном диапазоне 300–450 °C могут быть аппроксимированы в аррениусовских координатах прямой линией и, соответственно, температурная зависимость $D_{V-13,1Fe}(T)$ может быть представлена в виде

$$D = D^* \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

где D^* и E_D – значения предэкспоненциального множителя и барьера диффузии соответственно. Из данных рис. З легко можно найти значения D^* и E_D для $D_{V-13,1Fe}(T)$:

$$D_{\rm V-13,1Fe} = 2,0 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{18750 \frac{\Lambda m}{\rm MOJL}}{RT}\right) \frac{M^2}{\rm c}.$$
 (11)



Рис.4. Температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода в ОЦК-сплавах V-кFe. Для сравнения приведена температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в чистом ванадии [20]

Представленные на рис. 3, 4 значения показывают, что коэффициент диффузии водорода в сплаве V–13,1Fe в диапазоне температур 300–450 °C всего в 2–3 раза ниже коэффициента диффузии водорода D_V в чистом ванадии. Коэффициент диффузии $D_{V-13,1Fe}(T)$ имеет более выраженную температурную зависимость по сравнению с D_V за счет значительно большего барьера диффузии E_D водорода в сплаве V–13,1Fe (18750 Дж/моль), чем барьер диффузии водорода в V (4800 Дж/моль [20]).

Как уже было ранее сказано, значения $D_{V-13,1Fe}(T)$ находились из экспериментальных изотерм j(T), представленных на рис. 2, с использованием уравнения (1), в котором учитывается влияние диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия. И хотя форма изотерм для данного сплава имеет зависимость $j \sim (P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$, было найдено, что в диапазоне температур 300–450 °C выполняется неравенство (10) для данного сплава, т. е. можно было использовать уравнение (4) для нахождения $D_{V-13,1Fe}(T)$. Тем не менее на рис. 3 мы решили привести значения коэффициентов диффузии для $D_{V-13,1Fe}(T)$, которые были рассчитаны с учетом процессов на поверхности (уравнение (1)) и без их учета (уравнение (4)).

Можно видеть, что поправка на эффекты, обусловленные влиянием диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия, действительно мала в случае сплава V–13,1Fe, но она становится более заметной при снижении T и влияет на наклон прямой Аррениуса и, следовательно, на значение барьера E_D .

Сплавы V–8,0Fe и V–6,3Fe. При снижении содержания легирующего элемента с 13,1 до 8,0 ат. % и далее до 6,3 ат. %, растет плотность проникающего потока через мембраны из ОЦК-сплавов V–Fe (см. рис. 2), но в то же время растет и концентрация растворенного водорода на входной стороне мембран C_{in} , достигая значения 0,38 при T = 300 °C для сплава V–6,3 ат. % Fe при давлении 0,4 МПа.

Закон Сиверста справедлив для ОЦК-сплавов V–8,0Fe и V–6,3Fe во всем исследуемом диапазоне температур при давлении 0,4 МПа, даже несмотря на высокие значения концентраций растворенного водорода при T = 300 °C [28]. Следовательно, не только константы растворимости $K_{V-8,0Fe}$ и $K_{V-6,3Fe}$ не являются функциями от C, но есть основания полагать, что $D_{V-8,0Fe}$ и $D_{V-6,3Fe}$ также не зависят C при $P_{in} = 0,4$ МПа и T = 300 °C. Эти экспериментальные факты облегчают нам объяснение поведения изотерм плотностей проникающего потока H₂ через мембраны из этих сплавов, которые подчиняются зависимости $j \sim (P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$. Эти изотермы на рис. 2 остаются прямыми во всем исследуемом диапазоне температур, даже при высоких значениях концентрации растворенного водорода C_{in} (неразбавленный раствор).

Стоит отметить, мембраны оставались герметичными при T = 300 °C и $P_{in} > 0,4$ МПа, несмотря на то, что при этих условиях концентрация растворенного водорода на входной стороне обеих мембран превышала предел, соответствующий переходу в хрупкое состояние [23]. Это демонстрирует устойчивость материала мембраны и также сварных соединений между трубчатой мембраной и переходами из нержавеющей стали к водородному охрупчиванию. Температурные зависимости j(T) для образцов мембран из сплавов V–8,0Fe и V–6,3Fe представлены на рис. 5 и в табл. 3, 4.

Таблица 3

Экспериментальные значения для мембраны Pd–(V–8,0Fe)–Pd при $P_{in} = 0.4$ МПа и $P_{out} = 0.1$ МПа

<i>T</i> , °C	$j, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	$j_s, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	C _{in} , H/M	$D_{V-8,0Fe},$ $10^{-8^{M^2/c}}$
300	0,15	0,70	0,30	0,50
350	0,16	0,85	0,24	0,61
400	0,17	1,30	0,18	0,74
450	0,17	2,35	0,14	0,90

Таблица 4

Экспериментальные значения для мембраны Pd–(V–6,3Fe)–Pd при $P_{in} = 0,4$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа

<i>T</i> , °C	$j, \frac{$ моль $H_2}{m^2 \cdot c}$	$j_s, \frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	C _{in} , H/M	$D_{V-6,3Fe},$ $10^{-8^{M^2/c}}$
300	0,22	0,70	0,38	0,70
350	0,25	0,85	0,28	0,82
400	0,23	1,30	0,19	0,93
450	0,19	2,35	0,16	1,03
500	0,17	7,0	0,14	1,13

Сравнение j(T) с $j_s(T)$ (данные табл. 3, 4) показывает, что условие (10) выполняется для сплавов V–8,0Fe и V–6,3Fe в значительно меньшей степени, чем для сплава V–13,1Fe (см. табл. 2), но j_s все еще превышает j по крайней мере в несколько раз, даже при самой низкой температуре T = 300 °C. Это означает, что для мембраны из сплавов V–8,0Fe и V–6,3Fe стадия диссоциативно-ассоциативных процессов в процессе переноса H₂ играет уже бо́льшую роль, чем в случае переноса H₂ через мембрану из сплава V–13,1Fe. Тем не менее изотермы $j(P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$ на рис. 2 удовлетворительно аппроксимируются прямыми линиями во всем диапазоне температур и давлений, что свидетельствует пока еще о большей роли диффузионного сопротивления материала мембран на перенос H₂.



Рис. 5. Температурные зависимости плотности *j* проникающего потока H₂ через мембраны Pd–(V–8,0Fe)–Pd и Pd–(V–6,3Fe)–Pd (левая ось), $D_{V-8,0Fe}$, $D_{V-6,3Fe}$ и констант проницаемости $(KD)_{V-8,0Fe}$, $(KD)_{V-6,3Fe}$, нормиро-

ванных на значения для чистого V, D_V [20] и (KD_V [20] (правая ось)

Значения $D_{V-8,0Fe}/D_V$ и $D_{V-6,3Fe}/D_V$ найдены с учетом диссоциативноассоциативных процессов на поверхности (с помощью (1) и (8), показаны символами ∇) и без их учета (уравнение (4), показаны символами \triangle). Значения представлены при $P_{in} = 0,4$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа.

Выполнение закона Сивертса в области неразбавленных растворов водорода для сплавов V–8,0Fe и V–6,3Fe позволяет применять уравнение (1) для нахождения константы транскристаллического переноса $(KD)_{V-8,0Fe}$ и $(KD)_{V-6,3Fe}$ в зависимости от *T* из экспериментально полученных зависимостей *j*(*T*) (рис. 5, табл. 3, 4) и далее найти $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$, поскольку известны значения $K_{V-8,0Fe}(T)$ и $K_{V-6,3Fe}(T)$ [28]. Значения $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$, нормированные на $D_V(T)$, представлены на рис. 5; значения $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$ в температурном диапазоне 300–450 °C представлены в табл. 3, 4. На рис. 5 представлены также отношения $(KD)_{V-8,0Fe}/(KD)_V$ и $(KD)_{V-6,3Fe}/(KD)_V$.

Следует обратить внимание, что на рис. 5 значения $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$ не сильно отличаются от значений $D_V(T)$, но тем не менее в температурном диапазоне 300–450 °C они меньше, чем у чистого ванадия, и имеют более выраженную температурную зависимость. Значения $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$ на рис. 5 в аррениусовских координатах могут быть удовлетворительно аппроксимированы прямыми линиями и выражены в виде

$$D_{\rm V-8,0Fe} = 8.8 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{12500 \frac{\Lambda}{\rm MOJL}}{RT}\right) \frac{M^2}{c}$$
(12)

И

$$D_{\rm V-6,3Fe} = 4,7 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{9100 \frac{\text{Дж}}{\text{MOЛЬ}}}{RT}\right) \frac{\text{M}^2}{\text{c}}.$$
 (13)

Как и в случае сплава V-13,1Fe, для V-8,0Fe и V-6,3Fe значения коэффициентов диффузии $D_{V-8,0Fe}(T)$ и $D_{V-6,3Fe}(T)$ были найдены из экспериментальных зависимостей *j*(*T*) двумя способами: с учетом диссоциативноассоциативных процессов на поверхности каталитического покрытия (т. е. с использованием уравнения (1)) и без учета (с использованием уравнения (4)). На рис. 5 показаны значения $D_{V-8.0Fe}(T)$ и $D_{V-6.3Fe}(T)$, найденные обоими способами. Как и ожидалось, поправка на диффузионную способность из-за учета процессов на поверхности невелика, но все же довольно заметна, особенно в случае более проницаемой мембраны, изготовленной из V-6,3Fe. В аррениусовских координатах прямой, аппроксимирующей наклон значения $D_{V-6,3Fe}(T)$, полученные с помощью уравнения (4), более выражен, а значит, значения диффузионного барьера заметно различаются для случаев (1) и (4) (см. уравнения (12) и (13)).

Случай слаболегированного сплава V–3,5Fe. Поток H₂ через мембрану из слаболегированного сплава V–3,5Fe имеет самые высокие значения среди других исследованных мембран из ОЦК-сплавов V–Fe (см. рис. 2). Температурная зависимость j(T) представлена на рис. 6, и, как в других рассмотренных выше случаях для более высоколегированных сплавов, в температурном диапазоне 300–450 °C не обнаружено явной температурной зависимости jот T для слаболегированного сплава.

Некоторые экспериментальные значения для мембраны из сплава V–3,5Fe показаны в табл. 5. На рис. 7 представлены РСТ-данные для сплава V–3,5Fe [28].

Таблица 5

<i>T</i> , °C	$j, \frac{$ моль $H_2}{M^2 \cdot c}$	$j_s, \frac{\text{моль} \text{H}_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$	C _{in} , H/M	C _{out} , H/M
300	0,30	0,70	0,50	0,42
350	0,37	0,85	0,47	0,32
400	0,38	1,30	0,39	0,20
450	0,32	2,35	0,30	0,16

Экспериментальные данные для мембраны Pd–(V–3,5Fe)–Pd при $P_{in} = 0,4$ МПа и $P_{out} = 0,1$ МПа



Рис. 6. Температурная зависимость *j* при постоянных входном и выходном давлениях ($P_{in} = 0,4$ МПа, $P_{out} = 0,1$ МПа)

Следует отметить: значения Cin и Cout для сплава V-3,5Fe превышают значения С_{іп} и С_{оиt} для других рассмотренных выше сплавов V-Fe (см. табл. 2-4) и соответствуют довольно концентрированным растворам, особенно при T = 300 °C. При этом, в отличие от более легированных сплавов, имеет место явное нарушение закона Сивертса (рис. 7). Соответственно, $K_{V=3.5Fe}$ и $D_{V=3.5Fe}$ зависят от C, а значит, нельзя использовать уравнения (1) и (4) для анализа экспериментальных данных по j (см. рис. 2), и в частности для получения $D_{V-3,5Fe}$. Условие $i_s >> i$ (10), при котором можно пренебречь эффектами поверхности, выполняется не вполне удовлетворительно (см. табл. 5), особенно при самой низкой температуре T = 300 °C. Но все-таки даже при 300 °C i_s существенно превосходит iи эффекты поверхности не являются определяющими. В пользу последнего говорит и то, что все изотермы j vs $\left(P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5}\right)$ являются прямыми из начала координат (см. рис. 2). Поэтому представляется допустимым сделать численные оценки, пренебрегая эффектами процессов на поверхности, а затем рассмотреть поправки,



обусловленные эффектами поверхности, на качественном уровне.

Рис. 7. *РСТ*-данные для растворимости водорода в сплаве V–3,5Fe [28]. Прямые линии соответствуют области выполнения закона Сивертса. Выделенная серым цветом *P*–*C*-область соответствует тому диапазону концентрации растворенного водорода, где проводились мембранные эксперименты с образцом V–3,5Fe (см. рис. 2)

«Нефикоподобное» поведение проникающего потока. Характерной особенностью *PCT*-данных в той *P*–*C*-области, где исследовался поток сквозь мембрану (выделено на рис. 7), является более медленный, чем по закону Сивертса, рост *C* с ростом *P*. Это замедление обусловлено приближением *C* к насыщению, а именно к предельному значению C_{max} в фазе твердого раствора. Для ОЦК-сплавов V–Fe [28] (а также V–Pd [43]) C_{max} найдена близкой к таковой для чистого V, для которого $C_{\text{max}} \approx 0,7-0,8$ [20]. В этом контексте заслуживает внимания тот, казалось бы, удивительный факт, что в случае сплава V–3,5Fe *j* растет с ростом P_{in} так, как будто никакого эффекта насыщения по *C* нет (см. рис. 2), а именно *j* продолжает расти пропорционально ($P_{\text{in}}^{0,5} - P_{\text{out}}^{0,5}$) при том, что концентрация C_{in} с ростом P_{in} уже почти не меняется (см. рис. 7). Это невозможно при выполнении закона Фика, согласно которому *j* пропорционально dC/dx^{-1} :

$$j = -D\frac{dC}{dx}.$$
(14)

В случае мембраны это приводит к

$$j = -D \frac{C_{\rm in} - C_{\rm out}}{L} \,. \tag{15}$$

На рис. 8 представлена изотерма *j* в зависимости от разности концентраций растворенного водорода на входной и выходной стороне мембраны Pd–(V–3,5Fe)–Pd при T = 300 °C. Значения равновесных концентраций C_{in} и C_{out} и плотности проникающего потока были получены из экспериментальных данных на рис. 2 и табл. 5.

На рис. 8 ■ – экспериментальные значения изотерм $j \sim (P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$, пред-

ставленные из данных рис. 2. Значения C_{in} и C_{out} , соответствующие значениям P_{in} и P_{out} , получены из рис. 7. Цифры со стрелками указывают значения C_{in} на входной стороне мембраны. Пунктирная линия построена в координатах $C_{in} - C_{out}$ в предположении выполнения закона Сивертса на основании (14)

Поведение изотермы *j* на рис. 8 демонстрируют «нефикоподобное» поведение проникающего потока. Плотность проникающего потока *j* растет при росте $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ заметно быстрее, чем этого следовало бы ожидать при выполнении закона Сивертса (пунктирная линия на рис. 8) в случае, если *j* был пропорционален разнице $C_{in} - C_{out}$ в соответствии с уравнением (15).

Причина этого феномена, как мы полагаем, лежит в следующем. В случае неидеальных растворов плотность диффундирующего потока *j* уже не

¹ В ряде работ (например, [37, 38]) законом Фика называют также соотношение, подобное (14), но в котором *D* является функцией C(j = -D(C)dC/dx). Такое расширенное понимание закона Фика не кажется удачным, поскольку содержанием первого закона Фика является утверждение, что *j* пропорционален dC/dx, а если *D* зависит от *C*, то *j* непропорционален dC/dx, значит, закон Фика нарушен.

описывается уравнением Фика (14), решением которого являются уравнения (1) и (4). В этом случае, согласно представлениям неравновесной термодинамики, *j* может быть выражен как [37, 44]

$$j = -\frac{C}{RT}D(C)\frac{d\mu}{dx},$$
(16)

где µ – химический потенциал растворенного водорода в металлах.



Рис. 8. Зависимость плотности проникающего потока *j* через мембрану Pd–(V–3,5Fe)–Pd от разности концентраций ΔC растворенного водорода на входной и выходной сторонах мембраны при 300 °C. C_{in} (так как P_{in}) меняется, в то время как $C_{out} = \text{const}$ (поскольку $P_{out} = \text{const} = 0,1$ МПа)

Коэффициент диффузии *D* может зависеть от *C*. Химический потенциал растворенного водорода равен [37, 44]

$$\mu = RT \ln P^{0,5} + \text{const}, \qquad (17)$$

где *P* – равновесное давление водорода, соответствующее заданной концентрации растворенного водорода. В однородном материале (металле или сплаве) в изотермических условиях μ может зависеть только от концентрации *C* растворенного водорода, следовательно, $\frac{d\mu}{dx} = \frac{d\mu}{dC}\frac{dC}{dx}$. Учитывая это и используя (17), уравнение (16) можно преобразовать к виду

$$j = -D[C(x)]f[C(x)]\frac{dC(x)}{dx},$$
(18)

где f – «термодинамический фактор» [37, 44]:

$$f = \frac{d\ln P^{0.5}}{d\ln C(x)},\tag{19}$$

(см. уравнение (7)). При выполнении закона Сивертса $(C \propto P^{0,5}) f = 1$ и уравнение (18) сокращается до вида (14), однако отличается от (14) тем, что в области неразбавленных растворов *D* может зависеть от *C* (и, соответственно, от *x*).

В случае, когда зависимость *C* от *P* становится слабее, чем $C \propto P^{0.5}$, т. е. в рассматриваемом случае перехода к насыщению (см. рис. 7, 9), *f* становится больше 1, и это превышение тем больше, чем круче идет график *P* от *C*, приближаясь к максимальному значению *C* (см. рис. 7, 9). Таким образом, рост термодинамического фактора, обусловленный отступлением от закона Сивертса, приводит к тому, что *j* растет с ростом $\Delta C = C_{in} - C_{out}$ быстрее, чем по закону Фика (см. рис. 7). Следовательно, такого рода «нефикоподобное» поведение отнюдь не является специфическим свойством сплава. Напротив, в случае чистого ванадия этот эффект должен быть выражен еще сильнее [45], поскольку здесь более выражено отступление от закона Сивертса (см. рис. 9).



Рис. 9. *Р*–*С*-изотермы для сплава V–3,5Fe, и для чистого ванадия при *T* = 300 °C

Несмотря на приведенное выше объяснение, остается неясным, почему график $j \sim \left(P_{\text{in}}^{0,5} - P_{\text{out}}^{0,5}\right)$ остается неизменным в области нарушения зависимости $C \sim P^{0,5}$ (см. рис. 2). Другими словами, остается вопрос, почему j «не замечает» изменения поведения $\Delta C = C_{\text{in}} - C_{\text{out}}$ при росте P_{in} , продолжая расти пропорционально $\left(P_{\text{in}}^{0,5} - P_{\text{out}}^{0,5}\right)$ даже в области насыщения, где ΔC много меньше, чем в области выполнения закона Сивертса. Остается неясным физический механизм, отвечающий за компенсацию замедления $\Delta C = C_{\text{in}} - C_{\text{out}}$ при росте P. Как следует из литературных данных, такая особенность поведения $j \sim \left(P_{\text{in}}^{0,5} - P_{\text{out}}^{0,5}\right)$ в области высоких концентраций C_{in} , несмотря на значительное отступление от закона Сивертса, имеет место и для других сплавов (например, для V–Cr–Cu [46]), но особенно выражена для чистого V, где отступление от закона Сиверста заметнее лучше, чем в сплавах [20, 34].

«Несивертсовый» коэффициент диффузии. Уравнение (18) может быть представлено в фикоподобной форме [37, 38, 45]

$$j = -D_{nS} \left[C(x) \right] \frac{dC(x)}{dx}, \qquad (20)$$

где D_{nS} – зависимый от *С* коэффициент диффузии:

$$D_{nS}\left[C(x)\right] = D\left[C(x)\right]f\left[C(x)\right].$$
(21)

Если закон Сивертса справедлив, то f = 1 и, соответственно, $D_{nS}[C(x)] = D[C(x)]$. Этот случай наблюдается для образцов из высоколегированных сплавов V-кFe, для которых, в отличие от сплава V-3,5Fe, закон Сивертса распространяется далеко за область разбавленных растворов, где *D* может зависеть от *C*, но по причинам, не связанным с законом Сивертса [37, 38, 45].

С учетом того, что в рассматриваемых условиях стационарный поток *j* является постоянным по координате *x*, можно каждый из двух сомножителей в уравнении (20) заменить на их усредненные по *x* значения: $\frac{dC(x)}{dx}$ на $\frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{L}$ и $D_{nS}[C(x)]$ на $\overline{D_{nS}}$ – значение D_{nS} при некоей средней концен-

трации \overline{C} : $C_{in} > \overline{C} > C_{out}$. В результате получим выражение, аналогичное уравнению (15):

$$j = \overline{D_{nS}} \frac{C_{\rm in} - C_{\rm out}}{L} \,. \tag{22}$$

Далее усредненное значение $\overline{D_{nS}}$ может быть найдено с использованием уравнения (22) из экспериментальных значений плотности проникающего потока *j*, а также из значений равновесных концентраций C_{in} и C_{out} на входной и выходной стороне мембраны, определяемых из *PCT*-данных (см. рис. 9) В частности, из данных *j*(*T*), представленных на рис. 6, зависимость $\overline{D_{nS}}(T)$ может быть найдена при фиксированных давлениях на входе и на выходе мембраны (0,4 и 0,1 МПа соответственно):

$$\overline{D_{nS}}(T) = j(T) \frac{L}{C_{\rm in}(T) - C_{\rm out}(T)},$$
(23)

где $C_{in}(T)$ и $C_{out}(T)$ считаются равновесными концентрациями при соответствующих давлениях 0,4 и 0,1 МПа. Определить значения концентраций при данных давлениях возможно из *PCT*-данных, представленных на рис. 9.

Найденная таким путем зависимость $\overline{D_{nS}}(T)$ представлена на рис. 10. Как можно видеть, $\overline{D_{nS}}(T)$ резко возрастает при снижении T и становится значительно больше, чем, например, коэффициент диффузии H в чистом ванадии в случае разбавленных растворов. Пунктирной линией на рис. 10 представлена температурная зависимость коэффициента диффузии, но в предположении, что закон Сивертса продолжает выполняться.

Независимые от *C* значения *D* были получены из значений $\overline{D_{nS}}$ с помощью уравнения (21) при f = 1. На рис. 4 представлена зависимость $D_{V-3,5Fe}$ от *T* для сравнения с другими ОЦК-сплавами V–Fe, а также с $D_V(T)$ для чистого ванадия. Как можно видеть (см. рис. 4, 10), значения $D_{V-3,5Fe}$ и температурная зависимость $D_{V-3,5Fe}(T)$, найденные таким образом, ожидаемо близки к тем же параметрам для чистого ванадия в температурном диапазоне 300–450 °C.



Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в ОЦК-сплаве V–3,5Fe при постоянных давлениях на входной и выходной стороне мембраны (*P*_{in} = 0,4 МПа, *P*_{out} = 0,1 МПа)

На рис. 9 • – усредненные значения коэффициентов диффузии водорода $\overline{D_{nS}}$, для V–3,5Fe в случае концентрированных растворов, найденные из экспериментальных значений плотностей проникающего потока j (см. рис. 8) и *PCT*-данных (см. рис. 9) с помощью уравнения (23); • – ожидаемые значения коэффициентов диффузии водорода в ОЦК-сплаве V–3,5Fe в случае выполнения закона Сивертса, найденные с использованием уравнения (21). Сплошная линия – температурная зависимость коэффициента диффузии в чистом вана-

дии, полученная из литературных данных [20]. Концентрации C_{in} и C_{out} были найдены из значений давления на входной и выходной стороне мембраны 0,4 и 0,1 МПа (пунктирная линия на рис. 8).

Роль процессов на поверхности каталитического покрытия. Как показано в табл. 5, j_s в несколько раз превышает экспериментальные значения j даже при самой низкой температуре (300 °C), поэтому мы не учитывали роль процессов на поверхности для упрощения расчетов. Соответственно, C_{in} и C_{out} рассматривались как концентрации, находящиеся в равновесии с газовой фазой при давлениях P_{in} и P_{out} , благодаря чему C_{in} и C_{out} можно было найти по данным *PCT* (как это было сделано для построения графиков на рис. 8, 10).

Тем не менее процессами на поверхности можно пренебречь в случае, когда выполнимо неравенство (10), в то время, как следует из данных табл. 5, особенно при T = 300 °C, неравенство $j_s >> j$ не является верным. Возникает вопрос: какую же роль поверхностные эффекты играют в случаях неидеальных растворов систем *металл* – *водород*? На самом деле наблюдаемое «нефикоподобное» поведение несколько искажено влиянием процессов на поверхности, и если бы влияние стадий диссоциативной адсорбции и ассоциативной десорбции на процесс переноса было бы ничтожно малым, эффекты неидеального раствора проявлялись даже сильнее, чем, например, показано на рис. 10. Действительно, в случае выполнения неравенства (10) экспериментально измеренный поток проникновения был бы больше для каждого значения ΔC , и в результате график $j(\Delta C)$ был бы выше и круче, чем показанный на рис. 8. По тем же причинам увеличение D_{nS} с уменьшением T (см. рис. 10) было бы еще более выраженным, если бы поверхностные процессы не влияли на проникновение водорода через мембрану из сплава V–3,5Fe.

Обобщение экспериментальных результатов и дальнейшее обсуждение. На рис. 4. представлены температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода $D_{V-kFe}(T)$ в исследованных ОЦК-сплавах в температурном диапазоне 300–450 °C, а также для сравнения представлена температурная зависимость $D_V(T)$ в чистом ванадии. На рис. 11 в том же температурном диапазоне представлены температурные зависимости констант проницаемости $(KD)_{V-kFe}$ для исследованных сплавов и для сравнения приведены температурные зависимости $(KD)_V$ и $(KD)_{Pd}$ для чистого ванадия и палладия, взятые из литературных данных [20, 21].

Прежде всего видно (см. рис. 4), что диффузия H в ОЦК-сплавах V–кFе не слишком сильно снижается по сравнению с таковой в чистом V (при том, что значение D_V – рекордное среди всех металлов в температурном диапазоне 300–450 °C). Это снижение тем больше, чем ниже температура T (см. рис. 4) и выше уровень легирования к, но даже при минимальной T = 300 °C и максимальном $\kappa = 13,1$ ат. % отношение $D_{V-13,1Fe}/D_V$ составляет не менее 0,3. Таким

образом, значительное снижение константы транскристаллического переноса (см. рис. 11) происходит главным образом за счет эффективного снижения растворимости водорода, что является целью легирования.



Рис. 11. Температурная зависимость константы транскристаллического переноса Н в ОЦК-сплавах V–кFe, (*KD*)_{V–кFe} и в чистых ванадии и палладии (*KD*)_V и (*KD*)_{Pd} [20]

Рассмотрим полученные значения для D_{V-kFe} (см. рис. 4) с точки зрения их корректности. Как обсуждалось выше, некоторые факторы усложняют определение значений $D_{V-kFe}(T)$ из экспериментальных значений измеренного потока водорода j(T) через исследуемые мембраны и могут повлиять на их надежность. Однако в случае мембраны Pd–(V–13,1Fe)–Pd было продемонстрировано, что роль всех этих факторов незначительна, поэтому данные по $D_{V-13,1Fe}(T)$ представляются вполне надежными.

С другой стороны, коэффициенты диффузии в сплаве V–13,1Fe и в чистом V [20] образуют довольно узкий коридор на аррениусовском графике (см. рис. 4). Ожидалось, что значения коэффициента диффузии для сплавов V–кFe с $0 < \kappa < 13,1$ ат. % будут находиться в пределах этого коридора, и тот факт, что они фактически попадают в него, дает дополнительный аргумент в пользу надежности их вычислений из экспериментальных данных.

Еще одним аргументом в пользу «разумности» полученных данных является то, что они образуют правильную последовательность. А именно, согласно экспериментальным данным (уравнения (11)–(13), прямые на рис. 4), полученные коэффициенты диффузии могут быть выражены уравнением

$$D_{\mathrm{V-xFe}} = D_{\mathrm{V-xFe}}^* \exp\left(-\frac{\left(E_D\right)_{\mathrm{V-xFe}}}{RT}\right),\tag{24}$$

в котором чем выше уровень легирования к, тем больше предэкспоненциальный коэффициент D^*_{V-xFe} и тем выше барьер диффузии $(E_D)_{V-xFe}$ (значения

 $D^*_{\mathrm{V-xFe}}$ и (E_D) _{V-xFe} даны в табл. 2–4).

В работе [29] сообщалось о необычайно высоких значениях коэффициентов диффузии (или подвижности) в ОЦК-сплавах V–7,5Fe и V–10Fe в температурном диапазоне 300–400 °C и даже выше, чем чистом ванадии(!). Авторы работ сравнивали значения подвижности атомов водорода в ОЦК-сплавах V–7,5Fe и V–10Fe с температурной зависимостью $D_V(T)$, найденной с использованием мембран из чистого ванадия в том же температурном диапазоне 300–400 °C. Возникли определенные сомнения, поскольку показатель экспоненты (высота барьера диффузии) был в несколько раз больше, чем в литературных данных [20, 21].

Следовало бы ожидать обратный эффект, что легирование ванадия железом наоборот снижает коэффициент диффузии. Наши результаты как раз демонстрируют монотонное снижение, а не рост диффузии H с увеличением содержания Fe в V (рис. 4), аналогичное тому, что было обнаружено при легировании V другими элементами (например, Pd [24, 34], Ni [40], Al [30] и Cr [30, 41]). Особенно примечательно то, что, как показано на рис. 12, легирующий эффект Fe на диффузионную способность H в сплавах V очень близок к таковому у Pd, несмотря на большую разницу в атомных и металлических свойствах этих элементов. Обратите внимание, что легирующие эффекты Fe и Pd на растворимость водорода в ОЦК-сплавах V также очень близки [28, 30].



Рис. 12. Зависимость коэффициента диффузии *D* от содержания легирующего элемента к, для ОЦК-сплавов V-кFe и V-кPd [34] при 400 °C

На рис. 11 в аррениусовских координатах представлены (KD)_{V-кFe}, которые имеют обратные температурные зависимости, и чем меньше содержание легирующего элемента, тем больше эта зависимость (самая выраженная – у чистого ванадия). Особое внимание стоит обратить на тот факт, что проникающий поток *j* через все исследованные мембраны практически не зависит от *T* (см. рис. 3, 5, 6), в то время как константа транскристаллического переноса $(KD)_{V-\kappa Fe}$ имеет обратную зависимость от температуры (см. рис. 11). Независимость *j* от *T* вытекает из учета влияния диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности палладиевого покрытия, а также диффузии атомов H через слои палладиевого покрытия на входной и выходной сторонах мембраны (согласно уравнению (1)). Температурную зависимость константы транскристаллического переноса можно выразить в виде

$$(KD)_{V-\kappa Fe} \propto \exp\left(-\frac{(\Delta H + E_D)_{V-\kappa Fe}}{RT}\right),$$
 (25)

где ΔH – энтальпия растворения водорода в ОЦК-сплаве V–Fe. В соответствии с (24) и (25) значения $\Delta H_{V-\kappa Fe}$ и $(E_D)_{V-\kappa Fe}$ были найдены из данных, представленных на рис. 4 и 11. В итоге была построена энергетическая диаграмма системы H₂–V–кFe, приведенная на рис. 13. Очевиден рост энтальпии растворимости $\Delta H_{V-\kappa Fe}$ и барьера диффузии $(E_D)_{V-\kappa Fe}$ с увеличением содержания легирующего элемента в ванадии. Соответственно возрастает и энергия активации транскристаллического переноса атомов Н через ОЦКсплавы V–кFe, $(\Delta H + E_D)_{V-\kappa Fe}$ (см. рис. 12). Однако даже в случае сплава с максимальным содержанием Fe (13,1 ат. %) уровень $(\Delta H + E_D)_{V-\kappa Fe}$ остается остается ниже 0 и существенно ниже, чем в случае чистого палладия, т. е. $(\Delta H + E_D)_{Pd}$.



Рис. 13. Потенциальная диаграмма для систем *водород – сплавы* H₂–(V–кFe), а также систем H₂–V и H₂–Pd [20]. За нулевой уровень энергии принята энергия атома в молекуле H₂. Энтальпия растворимости Δ*H* и барьер диффузии *E*_D для чистого V показаны для сравнения

Выводы

1. Экспериментальным путем был систематически исследован транспорт водорода в ОЦК-сплавах V-кFe мембранным методом при $\kappa = 3.5$; 6,3; 8,0 и 13,1 ат. % в диапазоне температур 300–450 °C и давлений 0,1–0,8 МПа.

2. Было установлено, что проникающий поток водорода через мембраны $Pd-(V-\kappa Fe)-Pd$ в исследуемом диапазоне температур значительно превышает поток водорода через палладиевую мембрану аналогичной толщины: прони-кающий поток H_2 через мембрану Pd-(V-13,1 at. % Fe)-Pd в разы выше, проникающий поток H_2 через мембрану Pd-(V-3,5 at. % Fe)-Pd выше более чем на порядок.

3. Найдено, что легирование ванадия железом снижает скорость транскристаллического переноса водорода преимущественно за счет роста энтальпии растворимости $\Delta H_{V-\kappa Fe}$ и в меньшей степени – за счет уменьшения коэффициента диффузии $D_{V-\kappa Fe}$ в ОЦК-сплавах V-кFe по сравнению со значениями ΔH_V и D_V в чистом ванадии в диапазоне температур 300–450 °C.

4. Найдены температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода D(T) в ОЦК-сплавах V–кFe при к = 3,5; 6,3; 8,0 и 13,1 ат. % в диапазоне температур 300–450 °C.

5. Для мембраны, выполненной из самого малолегированного сплава V-3,5 ат. % Fe, наблюдался специфический феномен: проникающий поток H₂ рос в соответствии с ростом $(P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$, его поведение не менялось во всем исследуемом диапазоне давлений и температур, даже в тех диапазонах концентраций, в которых не выполняется закон Сивертса и значения концентраций близки к насыщению. Проникающий поток рос в соответствии с $(P_{in}^{0,5} - P_{out}^{0,5})$, несмотря на резкое уменьшение градиента концентраций растворенного водорода по толщине мембраны при дальнейшем росте давления. Такое выраженное «нефикоподобное» поведение проникающего потока было вызвано значительным ростом коэффициента диффузии, зависящим уже от *C*, который компенсировал существенное снижение градиента концентрации *C* по толщине мембраны. Ранее подобный феномен наблюдался для мембраны Pd–V–Pd в работе [34].

6. Было установлено, что в исследуемых диапазонах давлений и температур стадией, определяющей процесс переноса водорода через мембраны Pd–(V– кFe)–Pd, является стадия диффузии H через материал мембраны, даже для случая переноса водорода через малолегированный сплав V–3,5 ат. % Fe. Однако экспериментально наблюдалась независимость j от T для всех исследуемых мембран Pd–(V–кFe)–Pd ($\kappa = 3,5$; 6,3; 8,0 и 13,1 ат. %) вопреки обратной температурной зависимости для констант транскристаллического переноса (KD)_{V-кFe} исследуемых сплавов, представленной на рис. 11. Наблюдаемая независимость jот T объясняется влиянием диссоциативно-ассоциативных процессов на поверхности палладиевого покрытия, а также диффузией атомов H через слои палладиевого покрытия на входной и выходной сторонах мембраны, поскольку (*KD*)_{Pd} для палладия имеет прямую температурную зависимость.

7. Данные по растворимости водорода в сплавах V–Fe (*PCT*-зависимости и константа Сивертса K(T)) дополнены экспериментальными данными по коэффициентам диффузии D(T) в сплавах V–Fe. Таким образом, получена вся совокупность данных, необходимых для расчета и оптимизации мембран Pd–(V–Fe)–Pd.

Список литературы

1. Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tashibana D., Nakajima H. Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 4482–4487 [https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.056].

2. Zhemin D., Congmin L., Junxiang Z., Xiuying G., Yalin X., Wei S., Guangli H. Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles // Catalysts. 2021. Vol. 11. P. 393 [https://doi.org/10.3390/catal11030393].

3. Hydrogen purification for semiconductor industry. 2018. A Durable Gas Purification Technology for High-Flow Hydrogen in LED, Power Device and Photovoltaic Fabrication [Electronic resource]. – http://www.saespuregas.com/ Documents/Technical_Papers/ H2_Purification_for_LED_Power_PV.html (accessed 20 September 2022).

4. Sholl D. S., Ma Y. H. Dense Metal Membranes for the Production of High-Purity Hydrogen // MRS Bulletin. 2006. Vol. 31. P. 770–773 [https://doi.org/10.1557/ mrs2006.191].

5. Lu G., da Costa J. C. D., Duke M., Giessler S., Socolow R., Williams R., Kreutz T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective // J. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 314. P. 589–603.

6. Kuraoka K., Zhao H., Yazawa T. Pore-filled palladium-glass composite membranes for hydrogen separation by novel electroless plating technique // J. Mat. Sci. 2004. Vol. 39(5). P. 1879–1881 [https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000016209.53649.da].

7. Itoh N., Akiha T., Sato T. Preparation of thin palladium composite membrane tube by a CVD technique and its hydrogen permselectivity // Catalysis Today. 2005. Vol. 104(2–4). P. 231–237 [https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.048].

8. Burggraaf A. J. Important Characteristics of Inorganic Membranes. – Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 21–34.

9. US Patent, 5652020, 1997-07-29. Hydrogen selective membrane / Collins J. P., Way J. D.

10. Yan H., Maeda, Kusakabe K., Morooka S. Thin palladium membrane formed in support pores by metal-organic chemical vapor deposition method and application to hydrogen separation // Industrial & Engin. Chem. Res. 1994. Vol. 33(3). P. 616–622 [https://doi.org/10.1021/ie00027a019].

11. Yun S., Ko J., Oyama H. Ultrathin palladium membranes prepared by a novel electric field assisted activation // J. Membr. Sci. 2011. Vol. 369(1–2). P. 482–489 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.015].

12. Tong J., Shirai R., Kashima Y., Matsumura Y. Preparation of a pinhole-free PdAg membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation // J. Membr. Sci. 2005. Vol. 260(1–2). P. 84–89 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.036].

13. Shi Z., Wu S., Szpunar A., Roshd M. An observation of palladium membrane formation on a porous stainless steel substrate by electroless deposition // J. Membr. Sci. 2006. Vol. 280(1-2). P. 705–711.

14. Alimov V. N., Hatano Y., Busnyuk A. O., Livshits D. A., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen permeation through the Pd-Nb-Pd composite membrane: surface effects and thermal degradation // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 7737–7746 [https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.016].

15. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Livshits A. I. Pd-V-Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability // J. Membr. Sci. 2014. Vol. 457. P. 103–112 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.053].

16. Moss T. S., Peachey N. M., Show R. C., Dye R. C. Multilayer metal membranes for hydrogen separation // Int. J. Hydrog. Energy. 1998. Vol. 23. P. 99–106.

17. Fuerst T., Humrickhouse P., Taylor C., Shimada M. Surface Effects on Deuterium Permeation through Vanadium Membranes // J. Membr. Sci. 2021. Vol. 620. P. 118949 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118949].

18. Fuerst T. 2018. Catalytic coating for vanadium-based hydrogen membranes. A thesis submitted to the Faculty and the Board of Trustees of the Colorado School of Mines in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Chemical Engineering).

19. Cooney D. A., Way J. D., Wolden C. A. A Comparison of the Performance and Stability of Pd/BCC Metal Composite Membranes for Hydrogen Purification // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. Vol. 39(33). P. 19009–19017.

20. Gase und Kohlenstoff in Metallen / Eds. E. Fromm, E. Gebhardt. – Berlin: Springer, 1976.

21. Schober T. Vanadium-, niobium- and tantalum-hydrogen, Solid State Phenom. 1996. Vol. 49–50. P. 357–422.

22. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen transport through V-Pd alloy membranes: hydrogen solution, permeation and diffusion // J. Membr. Sci. 2015. Vol. 481. P. 54–62 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.058].

23. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. V-W alloy membranes for hydrogen purification // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 881–884 [https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.161].

24. Paglieri S. N., Wermer J. R., Buxbaum R. E., Ciocco M. V., Howard B. H., Morreale B. D. Development of membranes for hydrogen separation: Pd coated V-10Pd // Energy Materials. 2008. Vol. 3. P. 169–176 [https://doi.org/10.1179/174892409 X427931].

25. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. High hydrogen permeability in the Nb-rich Nb-Ti-Ni alloy // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 407. P. 115–117 [https://doi.org/10.1002/ chin.200613012].

26. Dolan M., Song G., McLennan K., Kellam M., Liang D. The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V-Ni alloy membranes // J. Membr. Sci. 2012. Vol. 415. P. 320–327 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.012].

27. Alimov V. N., Bobylev I. V., Busnyuk A. O., Kolgatin S. N., Kuzenov S. R., Peredistov E. Yu., Livshits A. I. Extraction of ultrapure hydrogen with V-alloy membranes: From laboratory studies to practical applications // Int. J. Hydrog. Energy 2018. Vol. 29. P. 13318–13327 [https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.121].

28. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Kuzenov S. R., Peredistov E. Yu., Livshits A. I. Bcc V-Fe alloys for the hydrogen separation membranes: Hydrogen solubility and global character of alloying effect // J. Membr. Sci. 2022. Vol. 644. P. 120159 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120159].

29. Suzuki A., Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Murata Y. Quantitative Evaluation of Hydrogen Solubility and Diffusivity of V-Fe Alloys toward the Design of Hydrogen Permeable Membrane for Low Operative Temperature // Materials Transactions. 2016. Vol. 57(10). P. 1823–1831 [https://doi.org/10.2320/matertrans.MAW201604].

30. Suzuki A., Yukawa H. Quantitative Evaluations of Hydrogen Diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) Alloy Membranes Based on Hydrogen Chemical Potential Membranes // Membranes. 2021. Vol. 11(67). P. 1–20 [https://doi.org/10.3390/membranes11010067].

31. Doroshin A. Yu., Livshits A. I., Samartsev A. A. A remarkable feature in hydrogen atoms interaction with palladium surface passivated by sulphur // Phys. Chem. Mech. Surf.1987. Vol. 4. P. 2321–2326 (translated from journal «Poverkhnost: Fizika, Khimiya, Mekhanika». Print. in Russian in 1985).

32. Doroshin A. Yu., Livshits A. I., Samartsev A. A. Effects of carbon overlayers on the interactions of hydrogen molecules and atoms with a surface of palladium and on the permeation of hydrogen through palladium membranes // Sov. J. Chem. Phys. 1987. Vol. 4. P. 1824–1831 (Transl. J. «KhimicheskayaFizika», Print. Russian in 1985).

33. Livshits A. I., Samartsev A. A. Effects of carbon layers upon the interaction of palladium with atomic and molecular hydrogen // Poverkhnost: Fiz. Khim. Mekh. («The Surface: Physics, Chemistry and Mechanics», in Russian). 1987. Vol. 4. P. 37–43.

34. Alimov V. N., Bobylev I. V., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. Yu., Livshits A. I. Hydrogen transport through the tubular membranes of V-Pd alloys: Permeation, diffusion, surface processes and WGS mixture test of membrane assembly // J. Membr. Sci. 2018. Vol. 549. P. 428–437 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.017].

35. Livshits A. I., Notkin M. E., Pustovoit Yu. M., Samartsev A. A. Superpermeability of solid membranes and gas evacuation. Part II: Permeation of hydrogen through a palladium membrane under different gas and membrane boundary conditions // Vacuum. 1979. Vol. 29. P. 113–124.

36. Peterson D. T., Nelson S. O. Isopiestic solubility of hydrogen in vanadium alloys at low temperatures // Metal Trans. 1985. Vol. 16A. P. 367–374.

37. Flanagan T. The Role of the Thermodynamic Factor in Hydrogen Diffusion in Metal and Alloy Membranes // Defect and Diffusion Forum. 2014. Vol. 349. P. 1–23 [https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.349.1].

38. Hara S., Ishitsuka M., Suda H., Mukaida M., Haraya K. Pressure-Dependent Hydrogen Permeability Extended for Metal Membranes Not Obeying the Square-Root Law // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. P. 9795–9801 [https://doi.org/10.1021/jp9026767].

39. Smith J. F. The Fe-V (Iron-Vanadium) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 19847. Vol. 5. P. 184 [https://doi.org/10.1007/BF02868958].

40. Nishimura C., Komaki M., Amano M. Hydrogen permeation characteristics of vanadium-nickel alloys // Mater. Trans. 1991. Vol. 32(5). P. 501–507 [https://doi. org/10.2320/matertrans1989.32.501].

41. Lynch F., Reilly J., Millot F. The absorption of hydrogen by binary vanadium-chromium alloy // J. Phys. Chem. Solids. 1978. Vol. 39. P. 883–890.

42. Hara S., Ishitsuka M., Suda H., Mukaida M., Haraya K. Application of Extended Permeability to a Thick Palladium Membrane // Advan. Mater. Res. 2010. Vol. 117. P. 81–8. [https://doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.117.81].

43. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. U., Livshits A. I. Substitutional V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: hydrogen solubility at 150–400 °C // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. Vol. 39. P. 19682–19690 [https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.122].

44. Völkl J., Alefeld G // Nuovo Cimento. 1976. Vol. 33B.

45. Dolan M., Viano D., J. Matthew J., Langley J., Lamb K. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification // J. Membr. Sci. 2018. Vol. 549. P. 306– 311 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.031].

46. Li X., Huang F., Liu D., Liang X., Chen R., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H. V-Cr-Cu dual-phase alloy membranes for hydrogen separation: an excellent combination of ductility, hydrogen permeability and embrittlement resistance // J. Membr. Sci. 2017. Vol. 524. P. 354–361 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.020].

УДК: 544.022.341 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_69

Определение энергетических и диффузионных параметров взаимодействия водорода с ловушками в ОЦК вольфраме: анализ термодесорбционных спектров

Д. Н. Демидов, Н. П. Бобырь, С. С. Ананьев

НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Demidov_DV@nrcki.ru

В работе предложен способ проведения модифицированных термодесорбционных экспериментов и методика анализа их результатов для образцов материалов, содержащих множество ловушек изотопов водорода с различными энергиями связи. К таким образцам относятся: образцы с развитой микроструктурой, радиационно-поврежденные образцы, образцы, содержащие различные примеси.

В рамках предложенной методики возможно определение энергетических (энергии связи атомов изотопов водорода с ловушками различных типов, энергии реадсорбции водорода на поверхности) и кинетических (коэффициент диффузии, коэффициент проницаемости) параметров изотопов водорода в металлах.

Введение

Определение различных параметров взаимодействия изотопов водорода (ИВ) с материалами достаточно часто производится методом термодесорбиционной спектроскопии (ТДС). В рамках термодесорбционного эксперимента определяется зависимость потока десорбированных атомов ИВ J_D из образца при линейной скорости нагрева в зависимости от времени. Интегрирование данной зависимости дает общее количество десорбированных атомов ИВ из образца. Как правило, в таких экспериментах используется дейтерий, поскольку, с одной стороны, он не является радиоактивным в отличии от трития, а с другой стороны, этот специально вводимый ИВ возможно отделить от протия растворенного в матрице материала в процессе производства.

Для образцов, содержащих ловушки различных типов (в том числе возникшие под действием повреждающего облучения), концентрации которых могут изменяться в процессе проведения термодесорбционного эксперимента за счет диффузионных процессов и поглощения на элементах микроструктуры, а также для образцов, состоящих из сплавов металлов и/или содержащих различные примеси, необходима методика определения большого числа параметров, характеризующих взаимодействие ИВ с ловушками в таких материалах. В работе предложена методика экспериментального определения температурных зависимостей концентраций ловушек ИВ, а также определения энергий связи изотопов водорода с данными ловушками для образцов металлов с описанной выше спецификой.

Описание модели

Уравнение сохранения числа атомов водорода. Обозначим как $N_D(t)$ количество атомов ИВ, десорбировавшихся из образца в ходе проведения термодесорбционного эксперимента к моменту времени *t*. Тогда можно записать уравнение сохранения числа атомов ИВ:

$$N_{at}\left(C_{0}-C^{F}(t)-\sum_{n=1}^{N}\sum_{k=1}^{K}C_{k}^{tr,n}(t)\right)=N_{D}(t),$$
(1)

где N_{at} – число атомов в экспериментальном образце; C_0 – первоначальная концентрация (имеется ввиду средняя концентрация по образцу) растворенного в образце водорода; $C^F(t)$ – концентрация ИВ, растворенного в решетке металла, но не связанного с ловушками (в качестве ловушек, как правило, рассматриваются дефекты кристаллической решетки); $C_k^{tr,n}(t)$ – концентрации ловушек типа *n*, содержащие *k* атомов ИВ; *N* – общее число ловушек различных типов в материале; *K* – максимальная степень заполнения водородом ловушки заданного типа. В настоящей работе все концентрации приводятся в атомных процентах.

Заполнение ловушек водорода. Ловушки для атомов ИВ могут содержать различное количество атомов водорода. Вообще говоря, от этого зависит энергия связи атома ИВ с конкретной ловушкой. Для учета этого эффекта в [1] разработана модель, позволяющая рассчитывать концентрации ловушек заданного типа (например, вакансии или дислокационные петли), содержащих *k* атомов ИВ.

Указанная модель представляется собой систему из K обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), решениями которой являются концентрации $C_k^{tr,n}(t)$ для заданного типа n (для упрощения записи ниже индекс n в данной системе ОДУ не указывается):

$$\frac{\partial C_k^{tr}}{\partial t} = k \left(F\left(T\right) \frac{C_{k-1}^{tr}}{k-1} - \alpha_k^{tr}\left(T\right) C_k^{tr} \right) - \left(k+1\right) \left(F\left(T\right) \frac{C_k^{tr}}{k} - \alpha_{k+1}^{tr}\left(T\right) C_{k+1}^{tr} \right), 1 < k < K,$$
$$\frac{\partial C_k^{tr}}{\partial t} = k \left(F\left(T\right) \frac{C_{k-1}^{tr}}{k-1} - \alpha_k^{tr}\left(T\right) C_k^{tr} \right), k = K,$$
$$\frac{\partial C_1^{tr}}{\partial t} = F\left(T\right) \left(\eta^{tr} - \sum_{k=1}^K \frac{C_k^{tr}}{k} \right) - 2 \left(F\left(T\right) C_1^{tr} - \alpha_2^{tr}\left(T\right) C_2^{tr} \right), k = 1,$$
(2)

где
$$F(T) = \frac{\beta(T)}{\gamma} C^F$$
, $\beta(T) = \frac{D(T)}{a_0^2}$, $\alpha_k^{tr}(T) = v_0 \exp\left(-\frac{E_k^{tr}}{k_B T}\right)$, E_k^{tr} - энергия,

необходимая атому ИВ, чтобы покинуть ловушку, содержащую k атомов изотопа водорода; C^F – концентрация растворенных атомов ИВ; η^{tr} – концентрация ловушек данного типа; γ – число вакантных мест для растворения атомов водорода в решетке металла, приходящееся на один атом (как правило, данными вакантными местами являются октаэдрические и тетраэдрические поры кристаллической решетки материала); a_0 – параметр решетки материала; v_0 – частота атомных колебаний в решетке металла. Значение γ определяется кристаллографическим положением растворенных атомов водорода в решетке металла. Например, в случае W атомы водорода занимают тетраэдрические пустоты решетки и $\gamma = 6$ [2].

Отметим, что система (2) является «жесткой» системой ОДУ, поэтому для ее численного решения необходимо использовать специализированные методы, например, методику обратного дифференцирования (BDF-метод).

Примеры численных решений системы (2) для вольфрама в температурном диапазоне 300–800 К для вакансионных ловушек с энергиями 1,35–0,85 (k = 1-6) [3] при различных концентрациях вакансий η^{tr} и свободного (растворенного) водорода C^F и представлены на рис. 1. Из рисунка на примере моновакансий как ловушек для атомов ИВ видно, что при различных температурах в вольфраме преобладают вакансии с различным количеством атомов ИВ, что на прямую влияет на энергии выхода ИВ из вакансионных ловушек при разных температурах. Тип преобладающей по концентрации вакансионной ловушки определяется в основном энергией связи атома ИВ с ловушкой и температурой и слабо зависит от начальной концентрации вакансий и атомов ИВ. Учет конкретного типа преобладающей по концентрации ловушки в данной модели позволяет более точно описывать количество удерживаемого в образце ИВ.



Рис. 1. Решения системы (2) для W: $\mathbf{a} - C^F = 1 \cdot 10^{-3}$ ат. %, $\eta^{tr} = 1 \cdot 10^{-4}$ ат. %; $\mathbf{\delta} - C^F = 1 \cdot 10^{-4}$ ат. %, $\eta^{tr} = 1 \cdot 10^{-4}$ ат. %; $\mathbf{B} - C^F = 5 \cdot 10^{-3}$ ат. %, $\eta^{tr} = 5 \cdot 10^{-6}$ ат. %; $\Gamma - C^F = 5 \cdot 10^{-3}$ ат. %, $\eta^{tr} = 1 \cdot 10^{-6}$ ат. %

Методика анализа данных ТДС-эксперимента

Пусть имеется набор из физически эквивалентных образцов. Для части данных образцов проведем классические ТДС-эксперименты с линейным нагревом образца до максимальной температуры и определим зависимости $J_D(t)$. Интегрируя эти зависимости по временам экспериментов и усредняя данные для различных образцов, можно определить среднее значение начальной концентрации водорода C_0 исходя из приближения, что практически все растворенные атомы ИВ десорбировались в процессе нагревания.

Отметим, что концентрации C_0 возможно также рассчитать из теоретических соображений, например, исходя из соотношения Сивертса для растворимости газа в металлах при известном давлении насыщения. Но такой подход
дает точные результаты только для образцов, содержащих пренебрежимо малое количество микроструктурных и точечных дефектов, которые оказывают существенное влияние на растворимость газов в металлах.

Далее рассмотрим модифицированный способ проведения ТДСэксперимента. Образец будет нагреваться с линейной скоростью нагрева до заданной интересующей температуры T_F , затем нагрев прекратится, образец будет выдерживаться при температуре T_F до достижения момента, когда поток J_D станет равен нулю (пренебрежимо малым относительно максимальных значений). На рис. 2 представлен пример ТДС-эксперимента, проведенного по модифицированной схеме, для $T_F = 773$ К. В данном эксперименте рассматривался монокристаллический вольфрам, содержащий малую концентрацию микроструктурных дефектов. Образец был предварительно насыщен дейтерием из газовой фазы в течение 25 ч при температуре 673 К и давлении 10 атм.

Поскольку ранее, из стандартной термодесобционной кривой (эксперимент с другим физически эквивалентным образцом), уже рассчитано значение C_0 и известно значение N_D в данный момент времени, можно вычислить $C^F(t) - \sum_{n=1}^{N} \sum_{k=1}^{K} C_k^{tr,n}(t)$ в уравнении (1). Обозначим данную разность как C_H^{in} .

Далее рассмотрим условия модифицированного ТДС-эксперимента в момент времени, когда достигнута температура экспериментального образца T_F . Решения системы (2) для заданного типа ловушек $C_k^{tr}(t)$ зависят от концентрации ловушки данного типа η^{tr} , энергий E_k^{tr} , температуры образца, а также от концентрации атомов ИВ C_H^{in} . Численные решения системы (2) показали, что стационарная концентрация ловушек C_k^{tr} при изменении концентрации свободного водорода в моделируемой системе достигается уже за время, близкое к 30–40 мс, что на порядок меньше характерного времени изменения концентрации ИВ внутри образца даже на 1 % в рамках модифицированного ТДСэксперимента (см. рис. 2.) по достижении температуры T_F . Поэтому можно считать, что снижение концентрации $C^F(t)$ при температуре T_F сразу же оказывает влияние на равновесную концентрацию $C_k^{tr,n}(t)$ при заданной температуре.

Распределение концентрации $C^{F}(x,t)$ вдоль толщины образца можно найти с помощью решения краевой задачи второго рода для уравнения диффузии [3]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C^{F}}{\partial t} = D \frac{\partial^{2} C^{F}}{\partial x^{2}}, \\ D \frac{\partial C^{F}}{\partial x} = \pm K_{b} C^{F} (x_{s}), x_{s} = 0, L, \end{cases}$$
(3)

где x — пространственная координата вдоль толщины образца, $x \in [0, L]$ (L – толщина образца), K_b – коэффициент реадсорбции, который можно записать в виде [3]

$$K_b = v_0 a_0 \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right),\tag{4}$$

где E_b – энергия, которую необходимо затратить атому ИВ, чтобы переместиться из ближайшего к поверхности образца атомного слоя на саму поверхность.

При этом дополнительно из (1) известно условие нормировки:

$$\int_{0}^{L} C^{F}(x,t) dx = C_{0} - \frac{N_{D}(t)}{N_{at}} - \sum_{n=1}^{N} \sum_{k=1}^{K} C_{k}^{tr,n}(t).$$
(5)

Таким образом, в рамках данного подхода для каждой температуры T_F становится возможным разделить задачу диффузии и выхода из образца «свободно диффундирующих» атомов ИВ с концентрацией C^F и задачу удержания атомов ИВ в ловушках различных типов.

Согласованное решение задачи (2) и (3) с нормировочным условием (5) дает возможность нахождения E_b как свободного параметра. Подгонка и определение E_b подобным образом актуальны для образцов со специфическими поверхностными свойствами, например, для образцов с оксидной пленкой на поверхности, которая изменяет значение E_b для чистого материала.

При решении задач (2) и (3) для различных T_F возможно также проследить изменение концентраций ловушек η^{tr} в процессе термического отжига.

Заметим, что поскольку из-за экспериментальных ограничений невозможно мгновенно остановить нагрев образца по достижении требуемой температуры T_F (инерция нагрева), то образец в некоторый относительно небольшой промежуток времени будет перегрет и на графике $J_D(t)$ возникнет сдвиг из-за инерционности. Поэтому решения для стационарной температуры необходимо искать в области «правее» области сдвига (см. рис. 2).

Для термодесорбционного эксперимента, приведенного на рис. 2, T_F составила 773 К. Решения системы (2) для данных условий показали, что в условиях рассматриваемого ТДС ловушки, содержащие один атом ИВ, являются преобладающими по концентрации (характерный пример на см. рис. 1,c). Подгонка экспериментальных данных решениями модели (2)–(5) дает энергию выхода из данной ловушки $E_{dt} = 1,39$ эВ, что хорошо согласуется с результатами работы [3], где энергия выхода атома ИВ из ловушки с преобладающей концентрацией варьируется от 1,2 до 1,4 эВ.



Рис. 2. Пример стандартного и модифицированного ТДС-эксперимента для вольфрама, $T_F = 773$ К. Геометрические параметры образца: 10,0×10,0×0,5 мм

Для коэффициента диффузии атомов ИВ в материале с ловушками различных типов с учетом различных степеней их заполнения можно записать следующее соотношение [4]:

$$D_{eff} = D \left(1 + \frac{1}{\mu} \sum_{n=1}^{N} \sum_{k=1}^{K} \eta^{tr,n} \exp\left(\frac{E_k^{tr,n}}{k_{\rm B}T}\right) \right)^{-1}.$$
 (6)

Здесь D – коэффициент диффузии ИВ в металле без учета взаимодействия с ловушками, $\mu = v_0 a_0^2 / D_v^0$, D_v^0 — предэкспоненциальный множитель для коэффициента диффузии ИВ.

Таким образом, определение $\eta^{tr,n}$ и $E_k^{tr,n}$ дает возможность найти эффективный коэффициент диффузии для материалов, содержащих существенное количество ловушек различных типов. Исходя из известного соотношения для коэффициента проницаемости $\Theta = 1/2 K_S(T) D_{eff}$ [5, 6], где K_S – константа Сивертса для данного материала, и зная D_{eff} , возможно также определить и значение Θ .

Поскольку наличие примесей (например, тантала, рения и др.) оказывает существенное влияние на кристаллографические, энергетические и диффузионные характеристики атомов ИВ и собственных точечных дефектов кристаллической решетки (например, вакансий), проведение термодесорбционных экспериментов по предложенной схеме для ИВ с примесями и определение энергий $E_k^{tr,n}$ для таких образцов позволит сделать выводы о том, как наличие примесей и легирующих элементов в металле оказывает влияние на захват и диффузионные характеристики ИВ.

Выводы

В работе предложена новая методика проведения анализа термодесорбционного эксперимента и определения энергетических и диффузионных параметров атомов ИВ в металлах. Рассмотрен пример термодесорбционного эксперимента, проведенного по новой, модифицированной схеме, в рамках которой нагрев образца прекращается по достижении заданной температуры и образец находится при этой температуре до момента времени выхода на стационар потока десорбции.

Предложенная в работе методика позволяет проводить теоретический анализ термодесобрционных данных для поврежденных металлических образцов, в том числе содержащих различные примеси, и позволяет рассчитывать энергетические и кинетические параметры изотопов водорода в материале.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 18-72-10162).

Список литературы

1. Schmid K., von Toussaint U., Schwarz-Selinger T. Transport of hydrogen in metals with occupancy dependent trap energies // J. of Appl. Phys. 2014. Vol. 116(13). P. 134901 [https://doi.org/10.1063/1.4896580].

2. Xu J., Zhao J. First-principles study of hydrogen in perfect tungsten crystal // Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms. 2009. Vol. 267(18). P. 3170–3174 [https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.06.072].

3. Guterl J., Smirnov R., Krasheninnikov S., Zibrov M., Pisarev A. Theoretical analysis of deuterium retention in tungsten plasma-facing components induced by various traps via thermal desorption spectroscopy // Nuclear Fusion. 2015. Vol. 55(9). P. 093017 [https://doi.org/10.1088/0029-5515/55/9/093017].

4. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. М. Проницаемость водорода через металлы : учеб. пособие. – М.: МИФИ, 2008. С. 144.

5. Boda A., Sk M. A., Shenoy K. T., Mohan, S. Diffusion, permeation and solubility of hydrogen, deuterium and tritium in crystalline tungsten: first principles DFT simulations // Inter. J. of Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45(53). P. 29095–29109 [https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.275].

6. Morreale B. D., Ciocco M. V., Enick R. M., Morsi B. I., Howard B. H., Cugini A. V., Rothenberger K. S. The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures // J. of Membrane Sci. 2003. Vol. 212(1–2). P. 87–97 [https://doi.org/10.1016/s0376-7388(02)00456-8].

УДК: 621.039.6.002.3 DOI: 10.53403/9785951505378 2023 77

Выделение трития из однофазной литиевой керамики при высокотемпературном нейтронном облучении в реакторе BBP-К

А. М. Аханов¹, А. А. Шаймерденов¹, Т. В. Кульсартов², С. К. Аскербеков^{1,2}

¹ Институт ядерной физики, Алматы, Республика Казахстан ² Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

aakhanov@inp.kz

В реакторе BBP-К проведено высокотемпературное облучение пэбблов из метатитаната лития до флюенса тепловых нейтронов $1,8\cdot10^{19}$ см⁻². В процессе облучения проводилось измерение газовыделения из пэбблов методом вакуумной экстракции. Регистрация газовой компоненты проводилась масс-спектрометрическим методом на установке CIRRA. В результате были получены экспериментальные данные об особенностях газовыделения из метатитаната лития при его нагреве в условиях реакторного облучения. Выделение трития происходило в виде двух молекул – HT и T₂. Доля выделенной тритиевой воды составила менее 5 % от общего количества выделенного трития. Показано, что доля трития, выделенного из керамики в виде молекулы HT, снижается с 85 до 70 % за один облучательный цикл (21 день). При этом доля выделяемого трития в виде молекулы T₂ существенно растет со временем облучения.

Введение

Термоядерная энергетика перспективных является ОЛНИМ ИЗ и устойчивых видов энергии будущего [1-4]. В связи с этим многие страны активно проводят НИОКР в этой области. Важными и актуальными задачами являются изучение поведения конструкционных материалов и термоядерных реакторов в условиях облучения ядерных и при взаимодействии с изотопами водорода, а также установление основных закономерностей взаимодействия этих факторов с материалами, которые планируются к использованию в термоядерных реакторах в качестве функциональных. Основная функция, которую выполняют данные материалы, заключается в способности нарабатывать тритий, являющийся одним из компонентов термоядерного топлива.

В настоящее время литий и соединения на его основе рассматриваются в качестве тритийвоспроизводящих материалов бридерного бланкета разрабатываемых термоядерных установок (ТЯУ). Материал бридера должен обеспечивать не только высокий выход трития по соответствующим ядерным реакциям, но и легкое высвобождение последнего для передачи в систему подготовки топлива. Анализ докладов, представленных на международной конференции [4], показывает, что наиболее часто в качестве бридерного материала предлагаются литиевые керамики, такие как Li₄SiO₄ и Li₂TiO₃. Метатитанат лития (Li₂TiO₃) привлекает к себе внимание благодаря высвобождения трития высокой скорости при сравнительно низких температурах (от 200 до 400 °С) и химической стабильности.

Общей характеристикой для литиевой керамики является возможность осуществления ядерной реакции на изотопах лития с образованием трития:

$$6Li + n \rightarrow T + 4He + 4,78M\Im B, \qquad (1)$$

$$7\text{Li} + n \rightarrow \text{T} + 4\text{He} + n' - 2,47 \text{ M} \Rightarrow \text{B}.$$
 (2)

Для обеспечения эффективной наработки трития и решения проблем, связанных с экологическими ограничениями при работе с ним, необходимо исследовать его взаимодействие с элементами предлагаемых систем энергетических термоядерных установок (ТЯУ), и в первую очередь с самим материалом, в котором будет происходить наработка трития. Исследования, связанные с определением параметров наработки и выделения трития из литийсодержащих материалов, можно проводить как непосредственно в условиях облучения, так и в постреакторных экспериментах методом дегазации. Такие исследования способствуют развитию термоядерных технологий.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментов на реакторе ВВР-К по внутриреакторному исследованию выделения трития и тритийсодержащих молекул из метатитаната лития.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка. Внутриреакторное исследование выделения трития и тритийсодер-жащих молекул из метатитаната лития проведено с применением установки CIRRA (Complex of In-Reactor Release применяется масс-спектрометрической Analysis). В установке метод регистрации газовыделения из облучаемого материала при постоянной вакуумной экстракция газов. Предложенная схема эксперимента основана на определения выделяющегося потока в условиях методике вакуумной экстракции при непрерывной откачке. Метод вакуумной экстракции позволяет методически точно определить все выделяющиеся газообразные продукты ядерных реакций посредством анализа газовой фазы. Метод во многом

превосходит остальные методы за счет контроля газовой фазы в камере с исследуемым образцом, что позволяет оценить параметры процессов как на поверхности образца (десорбции, обмена), так и в объеме образца (диффузии, взаимодействия с ловушками и пр). Следует отметить, что с точки зрения безопасности метод вакуумной экстракции более безопасен, так как не происходит накопления избыточного давления в облучательной ампуле, расположенной в реакторе. Весь газ откачивается в безопасные емкости.

- В состав установки входят следующие основные элементы (рис. 1):
- облучательное устройство (ОУ);
- вакуумная система откачки;
- информационно-измерительная система.



Рис. 1. Принципиальная схема установки CIRRA: АУ – ампульное устройство, КЗ – канал загрузки, В – клапан вакуумный, Р – датчик давления, ТМН – турбомолекулярный насос, МС – масс-спектрометр

Основная часть ОУ (рис. 2) – это экспериментальное ампульное устройство (АУ), выполненное из стальной трубы, которая устанавливается в канал загрузки (КЗ), обеспечивая размещение исследуемого образца на уровне центра активной зоны (ЦАЗ) реактора ВВР-К. Конструкция АУ позволяет загружать и выгру-жать капсулу с образцом через верхний загрузочный фланец, что дает возмож-ность многоразового использования АУ. Соединения элементов всей высоко-вакуумной системы выполнены через вакуумные соединители стандарта КF (Kwik-Flange). Рабочий диапазон давлений KF-соединительных элементов от – 1 атм до $1 \cdot 10^{-8}$ Торр, они выдерживают нагрев до 150 °C.

Облучательное устройство было установлено периферийную в облучательную позицию реактора ВВР-К. Следует отметить, что ОУ может быть установлено в любую ячейку активной зоны. Реактор ВВР-К – это исследовательский многоцелевой реактор бакового типа с легководным замедлителем И теплоносителем, а также бериллиевым отражателем нейтронов. Энергетический спектр нейтронов в реакторе является тепловым.

Охлаждение активной зоны принудительное со штатным расходом воды $\sim 600 \text{ м}^{3/4}$. Более подробное описание реактора BBP-К приведено в [5, 6].

Вакуумная система откачки – это высоковакуумной безмасляный откачной пост TPS-Flexy-304FS на базе турбомолекулярного насоса Turbo-V 304 FS и сухого спирального насоса IDP-7 (производитель «Agilent Technologies»).



Рис. 2. Схема ОУ: 1 – соединение с рабочим блоком, 2 – АУ, 3 – верхний центрирующий фланец, 4 – ленточный нагреватель, 5 – КЗ, 6 – держатель ЭК, 7 – дистанционаторы, 8 – загрузочная капсула, 9 – термопарный нагреватель, 10 – образцы, 11 – термопары, 12 – вытеснитель

Измерительное оборудование обеспечивает управление, измерение и регистрацию параметров систем установки. В него входят: квадрупольный масс-спектрометр RGA-100 для анализа остаточных газов в полости установки, регистратор многоканальный технологический (РМТ-59) для регистрации и отображения показании датчиков давления и термопар (хромель-алюмель), автоматизированное управление клапанами и мониторинг (АУКМ). Масс-спектрометр RGA-100 позволяет регистрировать газы в диапазоне масс от 1 до 100 а.е.м. Принцип регистрации газов основан на молекул газа ионизируется, что небольшая доля том. получившиеся положительные ионы разделяются по массам и измеряются. Детектором служит цилиндр Фарадея.

Во время реакторных экспериментов весь вакуумный тракт прогревается ленточными нагревателями ЭНГЛУ-400 и поддерживается температура 100 °С. Электроприборы установки, в том числе откачной пост и массспектрометр, установлены в экспериментальном боксе в максимальной близости к АУ и управляются удаленно по сети (IP-протокол), обеспечивая безопасную работу оператора установки во время эксперимента. **Исследуемый материал.** В данной работе изучалась литиевая керамика Li₂TiO₃ в форме пэбблов с обогащением ⁶Li 96 %. Общее количество пэбблов в засыпке составляло 177 шариков со средним диаметром ~1 \pm 0,05 мм с параметром сферичности ~1,05. Плотность образцов составила ~1,37 г/см³, пористость ~7 %. Элементный состав пэбблов представлен в таблице.

Элемент	Li	Ti	0	Ca	Na	K	Mg	В	Co	Al	Zr	Fe
Состав	11,4	44,4	44,1	<0,01	0,012	<0,0001	0,0006	<0,01	0,0030	0,009	0,0003	0,007

Элементный состав исследуемых образцов



Рис. 3. Внешний вид образцов

Результаты и обсуждение

Результаты реакторного эксперимента и их анализ. Основные особенности проведенных исследований.

1. В ходе всего эксперимента проводилась регистрация:

• температуры реакторной ампулы: на дне ампулы (T1-bottom) и на ее стенке (T2-wall) в области капсулы с исследуемыми образцами;

• давления в различных частях экспериментальной установки: в области турбомолекулярного насоса (P1–TMH) и в области масс-спектрометра (P2–RGA);

• парциальных давлений газов в камере установки с образцами: регистрировались газы с массовыми числами от M2 до M44;

• тепловая мощность реактора.

2. Выход реактора на мощность 6 МВт проходил последовательно: первоначально достигались уровни мощности 18 кВт, 120 кВт, 1 МВт, 3 МВт, 4,8 МВт и 6 МВт. Выдержка на уровне мощности 1 МВт составляла ~1 ч, на 3 МВт ~1,5 ч, на 4,8 МВт ~3 ч. 3. В процессе увеличения мощности реактора наблюдалось увеличение температуры ампулы до некоторых стационарных значений и увеличивалось газовыделение из материалов реакторной ампулы, которое со временем снижалось. Происходил радиационный отжиг ампулы.

Первоначально были построены диаграммы реакторного эксперимента (см. рис. 3), на них выделены участки, которые носят немонотонный характер:

1) участок 1 (начало облучения), который взят в области выхода реактора на мощность;

2) участок 2 (4 сутки облучения) в области, где проводились нагревы/ охлаждения исследуемых образцов;

3) участок 3 (15 сутки облучения) – характерная область пуска, где проводились контролируемое снижение и последующий подъем мощности реактора (обусловленные выгрузкой/загрузкой капсул в центральный канал реактора). Таких технологических выгрузок/загрузок было несколько в процессе реакторного эксперимента. Все они имеют подобное друг другу изменение параметров эксперимента.



Рис. 4. Результаты реакторного эксперимента с литиевой керамикой

Проанализируем общий тренд зависимостей выделения тритийсодержащих молекул T_2 (M6), HT(M4), HTO (M20), T_2O (M22) по данным рис. 4.

1. Прежде всего, можно сделать вывод, что тренд выделения тритийсодержащих молекул равномерный, за исключением участков 1, 2, 3, где заметным образом менялись условия облучения.

2. Несмотря на особенности, связанные с заметными изменениями потоков трития в камеру установки на участках 1, 2, 3, при возвращении к обычным условиям облучения (параметры трендового облучения следующие: температура керамики при облучении ~620 °C, мощность реактора ~6 МВт) потоки выделяющихся газов также возвращаются к некоторым трендовым значениям.

3. Для анализа тренда изменения зависимости выделения тритийсодержащих молекул из керамики можно без особого ущерба исключить из анализа участки 1, 2, 3, на которых существенно менялись условия облучения. Таким образом, далее будет анализироваться общий тренд зависимостей выделения тритийсодержащих молекул из керамики.

4. Основное количество трития выделяется в виде молекулы HT за время всего облучения, однако потоки молекулы HT, снижаются со временем за счет того, что растет выделение потока молекулы T_2 . Доля трития, выделяющегося из керамики за счет молекулы HT, снижается с 85 % на момент начала кампании до 70 % на момент завершения эксперимента (~ 21 сутки облучения).

5. Наблюдаемое снижение выделения молекулы НТ в процессе эксперимента, по-видимому, связано со снижением концентрации водорода в исследуемых образцах и снижением давления водорода в камере установки за счет ее постепенного отжига.

6. Выделение трития в виде молекул тритиевой воды незначительно и может не учитываться, особенно на поздних этапах эксперимента, когда оно составляет менее 5 % от общего выделения трития.

7. Количество выделяющегося трития (в виде различных молекул) с начала эксперимента растет (в течении примерно 2–3 суток) и далее остается на некотором среднем уровне, который определяется общей скоростью наработки трития в образцах (~ 3,24·10⁻¹⁰ моль/с) (рис. 5).



Рис. 5. Выделение трития за время эксперимента

Таким образом, на основе полученных результатов эксперимента можно предложить механизм наработки и выделения трития (и гелия) из литиевой керамики для экспериментов, проведенных методом вакуумной экстракции на реакторе BBP-K (рис. 6).

Первоначально атомы ⁶Li (в керамике с обогащением по ⁶Li 96 %) в результате ядерной реакции с тепловыми нейтронами ⁶Li + n \rightarrow T + ⁴He + 4,78 MэB образуюет гелий и тритий в объеме зерна литиевой керамики. Далее он термализуется и диффундирует к поверхности зерна, взаимодействуя с дефектами/ловушками (поглощается /высвобождается ими):

$$\frac{\partial C_{\rm T}}{\partial t} + \nabla \left(-D\nabla C_{\rm T} \right) + k_{rel} C_{trap} - k_{cap} C_{\rm T} + R_{\rm T} = 0, \tag{3}$$

$$\frac{\partial C_{trap}}{\partial t} = k_{cap} C_{\rm T} - k_{rel} C_{trap} \,. \tag{4}$$

Здесь $R_{\rm T}$ – скорость наработки атомов трития в условиях реакторного излучения, моль/с; $D_{\rm T}$ – коэффициент диффузии атомов трития, м²/с; $C(x, t)_{\rm T}$ – концентрация атомов трития, моль/м³; k_{cap} – константа захвата трития литием (образование LiT в материале), 1/с; k_{rel} – константа выделения трития из LiT, 1/с; $C_{trap}(x,t)_{\rm T}$ – концентрация трития в ловушках, моль/м³. Затем следует выход атома трития (гелия) на поверхность зерна и диффузия его по поверхности до мест, где он может ассоциироваться либо с таким же атомом трития, либо с атомом водорода. Выделение гелия происходит сразу, непосредственно в месте выхода на поверхность. Далее молекула с тритием десорбируется в объем поры керамики и по быстрым путям выхода покидает пэббл.



Рис. 6. Механизм выделения трития из литиевой керамики для экспериментов, проведенных методом вакуумной экстракции

Заключение

В результате проведенных исследований были получены временные зависимости выделения трития из литиевой керамики в условиях реакторного облучения при различной мощности реактора и температуре образцов.

Длительность облучения образцов литиевой керамики в реакторе BBP-К составила 21 эффективные сутки. Основными газами, которые выделялись при повышении температуры и мощности реактора, были водород, углекислый и угарный газ, а также пары воды, что характерно для неотожженной капсулы. Выделение гелия и трития в составе молекул HT и T2 наблюдалось начиная с мощности реактора 1 MBT, причем значение пика M4 (Не или HT) было где-то на порядок выше, чем значение пика M6 (T2).

Проведен качественный анализ результатов высокотемпературного облучательного эксперимента на реакторе ВВР-К по исследованию выделения трития из метатитаната лития, по результатам которого:

1) обработаны и проанализированы зависимости выделения трития из литиевой керамики Li₂TiO₃ в эксперименте, проведенном в реакторе BBP-K;

2) показано, что доля трития, выделенного из керамики в виде молекулы HT, снижается с 85 до 70 % за один облучательный цикл (21 день);

3) показано, что доля выделенной тритиевой воды составляет менее 5 % от общего количества выделенного трития;

4) определены механизмы выделения трития из литиевой керамики для экспериментов, проведенных методом вакуумной экстракции в реакторе BBP-К.

Список литературы

1. Nishikawa M., Baba A., Odoi S., Kawamura H.. Tritium inventory estimation in solid blanket system // Fusion Engineering and Design. 1998. Vol. 39–40. P. 615–625.

2. Nishikawa M., Nakashima N., Hashimoto K., Beloglazov S. Isotope exchange capacity on Li_4SiO_4 and comparison of tritium inventory in various solid breeder blankets // J. of Nucl. Sci. and Techn. 2001. Vol. 38. P. 944–951.

3. Kudo H., Okuno K. Tritium behavior in blanket system // J. of Nucl. Materials. 1988. Vol. 155–157. P. 524–529.

4. Fusion Reactor Materials. Proc. of the 13th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-13). Nice, France, 10-14 December, 2007 // J. of Nucl. Materials. 2009. Vol. 386–388. P. 1–1110.

5. Shaimerdenov A. A., Nakipov D. A., Arinkin F. M., Gizatulin Sh. Kh., Chakrov P. V., Kenzhin Ye. A. The 50th Anniversary of the WWR-K Research Reactor // Physics of Atomic Nuclei. 2018. Vol. 81. P. 1408–1411 [https://doi.org/ 10.1134/S1063778818100162].

6. Shaimerdenov A., Gizatulin S., Dyussambayev D., Askerbekov S., Kenzhina I. The WWR-K reactor experimental base for studies of the tritium release from materials under irradiation // Fusion Sci. and Tech. 2020. Vol. 76. P. 304–313 [https://doi.org/10.1080/15361055.2020.1711852].

Удаление дейтерия из бронзы CuCrZr методом изотопного обмена с водородом в газовой фазе

Н. П. Бобырь¹, Т. А. Анфимова^{1,2}, Д. С. Дугин¹, Д. А. Козлов¹, М. Б. Розенкевич²

¹НИЦ «Курчатовский институт», Москва ²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

anfimova_t_a@mail.ru

Представлены результаты исследования извлечения дейтерия из бронзы после выдержки образца в газообразном дейтерии и последующей выдержки в протии при различных температурах. Показано, что выдержка образцов в газообразном протии позволяет существенно снизить в них содержание дейтерия, при этом с ростом температуры увеличивается количество извлекаемого дейтерия. Также показано, что наличие дефектов структуры снижает эффективность извлечения дейтерия, что может быть обусловлено влиянием захвата дейтерия в таких дефектах. Результаты исследования дают основания рассматривать этот метод как перспективный для очистки материалов термоядерных реакторов от трития.

Введение

В качестве топлива для термоядерных реакторов рассматриваются тяжелые изотопы водорода – дейтерий и тритий. Поскольку один из компонентов топлива – тритий – является радиоактивным и дорогостоящим изотопом водорода, необходимо применение мер контроля и учета его количества, а также снижения его накопления в материалах реактора. Длительное воздействие потоков частиц с высокой энергией при повышенной температуре может приблизить накопление изотопов водорода в материалах термоядерного реактора к максимально допустимому значению. Для реактора ИТЭР данное значение составляет 700 г [1]. В связи с этим особую важность приобретают разработка методов извлечения трития из материалов, т. е. методов детритизации, и сравнение их эффективности. Метод изотопного обмена является перспективной альтернативой вакуумному отжигу или может использоваться в качестве метода доочистки элементов вакуумной камеры. Данный метод основан на замещении тяжелых изотопов водорода в материале его легкими изотопами. Значительная доля исследований по оценке эффективности извлечения тяжелых изотопов водорода из металлов и сплавов, представленных в литературе, проводится с легкими изотопами – протием и дейтерием – ввиду их доступности и простоты обращения. Оценка эффективности извлечения дейтерия за счет воздействия протия в виде газа или ионов позволяет спрогнозировать перспективность изотопного обмена с точки зрения извлечения трития из материалов.

В литературе представлен ряд экспериментальных работ с использованием материалов, непосредственно обращенных к плазме – вольфрама и бериллия. Результаты работы [1] показали, что облучение дейтерийсодержащих образцов вольфрама ионами протия приводит к снижению содержания дейтерия даже при температуре, близкой к комнатной (320 К). При этом эффективность процесса замещения изотопов повышается с ростом температуры. При температуре 320 К на глубине больше 160 нм при изотопном обмене содержание дейтерия практически не изменяется, в то время как при температуре 450 К на глубине даже более 2 мкм наблюдается уменьшение концентрации дейтерия. Положительное влияние роста температуры на эффективность удаления дейтерия из вольфрама подтверждалось также в работах [2, 3]. Результаты этих работ показали, что для удаления захваченного дейтерия из образцов метод изотопного обмена требует меньших температур, чем отжиг в вакууме.

Более высокая эффективность извлечения трития методом изотопного обмена по сравнению с отжигом в вакууме продемонстрирована и в работе [4], где использовались образцы из поликристаллического вольфрама, облученного ионами гелия. Было установлено, что нагрев в газообразном дейтерии более эффективен для удаления трития по сравнению с нагревом в вакууме, в том числе из более глубоких слоев материала. Нагрев в вакууме позволил удалить 29 % от начального количества трития, накопленного в вольфраме, а нагрев в атмосфере дейтерия – 96 %. Данные результаты авторы работы объясняют в соответствии со следующими возможными механизмами. Нагрев в вакууме приводит к извлечению трития из ловушек и диффузии атомов к поверхности материала. Нагрев в атмосфере дейтерия приводит к повышенному его содержанию в вольфраме. Поскольку известно, что средняя энергия связи атомов изотопа водорода в вакансии уменьшается с увеличением в ней количества изотопов водорода, присутствие дополнительных атомов дейтерия в ловушке упрощает извлечение трития из ловушки. Другой возможный механизм, объясняющий более высокую эффективность нагрева в газообразной атмосфере водорода, может быть связан с тем, что достигнувший поверхности атом трития может рекомбинировать с другим атомом водорода и десорбироваться. Нагрев в газообразном дейтерии обеспечивает более высокую плотность атомов изотопов водорода на поверхности образца и, следовательно, более высокую вероятность рекомбинации трития.

Вероятностно-статистический характер извлечения изотопов водорода из материала путем замещения атомами другого изотопа подтверждается результатами работы [5], в которой показано, что изотопный обмен происходит не только при замене тяжелых изотопов водорода более легкими, но и при замене легких изотопов тяжелыми. В данной работе ионы протия имплантировались в поликристаллический вольфрам, предварительно облученный ионами аргона для создания дополнительных дефектов, после чего образцы выдерживались в дейтерии при различных температурах в интервале температур от 200 до 350 °C. Результаты анализа концентрации протия и дейтерия методом ядер упругой отдачи показали, что процесс изотопного обмена происходит независимо от массы замещающего изотопа водорода. Авторами был сделан вывод о том, что в процессе изотопного обмена решающую роль играет *избыточное* количество замещающего изотопа в газовой фазе. Температурная зависимость процесса изотопного обмена связана с тем, что поток атомов D от поверхности к объему описывается уравнением Аррениуса, по которому поток водорода в материале снижается по мере снижения температуры.

В работах [6, 7] для вольфрама показано, что удаление захваченных атомов протия при воздействии газообразного дейтерия более эффективно (или более вероятно), чем удаление дейтерия путем замещения протием. Сравнение эффективности замещения дейтерия протием и протия дейтерием для чистого металлического бериллия проводилось авторами работы [8]. Термодесорбционный анализ последовательно облученных дейтерием и протием (а также в обратном порядке) образцов показал различия в количествах дейтерия и протия, наблюдаемые на полученных методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) спектрах в области низких температур.

Несмотря на то, что внутренние элементы термоядерного реактора будут облицованы вольфрамовыми и бериллиевыми пластинами, они могут быть подвержены воздействию плазменных частиц в местах зазоров и *портов* [9]. К конструкционным материалам, рассматриваемым для изготовления внутренних элементов термоядерных установок, относятся аустенитные стали, низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали, сплавы ванадия, бронзы. Число работ, посвященных исследованию изотопного обмена водорода для этих материалов, очень ограничено.

В работе [10] (2019 г.) представлены результаты исследования детритизации разработанных в Китае низкоактивируемых сталей – мартенситной (CLAM) и ферритной (CLF-1) – методом отжига в чистом аргоне и в аргоне, содержащем 5 % H₂. Для насыщения образцов тритием использовалась газообразная смесь 90 % D₂ и 10 % T₂, в которой образцы выдерживались при давлении 1,2 МПа и температуре 896 К в течение 18 ч. После насыщения образцы выдерживались в газообразной смеси в течение двух лет при давлении 0,4 МПа и при температуре окружающей среды. Процесс детритизации представлял собой отжиг образцов в атмосфере аргона и в смеси Ar–H₂ в течение 2 ч при температурах 473 и 673 К. Согласно полученным результатам добавка водорода в аргон увеличивает эффективность извлечения трития из сталей. Этот эффект также был продемонстрирован в предыдущей работе авторов [11], где исследовалась эффективность извлечения дейтерия из указанных сталей.

Оценить практическое влияние изотопного обмена на распределение изотопов в материалах ТЯР можно по результатам анализа образцов, извлеченных из реактора JET после кампаний ITER-like-Wall (ILW), проведенных в 2012 и 2014 гг. Отдельные бериллиевые плитки были извлечены из вакуумной камеры для анализа на содержание дейтерия и трития [12]. При сравнении накопления топлива в бериллиевых плитках можно отметить, что в образце, извлеченном после кампании 2014 г., снизилось содержание дейтерия и трития. Авторы работы [12] связывают это с возможным влиянием изотопного эффекта, поскольку в эксперименте ILW-2 в конце применялась водородная (протиевая) плазма.

Экспериментальное исследование, результаты которого представлены в настоящей работе, включало изучение влияния предварительного отжига на накопление дейтерия в облученных образцах бронзы, сравнение эффективности извлечения дейтерия из облученных и необлученных образцов бронзы методом изотопного обмена и определение влияния температуры на эффективность этого процесса.

Описание метода исследования и экспериментальной установки

Для исследования использовались образцы бронзы с размерами 10×10×1 мм. Состав бронзы: 98,9 % Си, 1 % Сг, 0,1 % Zг. Образцы были отполированы до зеркального блеска и отожжены в вакууме в течение 2 ч при 773 К. Несколько образцов предварительно облучались ионами Fe²⁺ до интегральной дозы 1,2·10¹⁵ частиц/см². Два образца затем были подвергнуты отжигу при температурах 823 и 973 К в течение 2 ч.

Все образцы бронзы насыщались дейтерием в вакуумной установке путем выдержки в газе (99,9 % D_2) при температуре 673 К и давлении 0,1 МПа в течение 25 ч. После этого методом ТДС определялось количественное содержание дейтерия в нескольких предварительно облученных и необлученных образцах, а также облученных образцах, отожженных при 823 и 973 К.

Для оценки эффективности извлечения дейтерия методом изотопного обмена каждый образец поочередно помещался в реакционную камеру, откачанную с помощью турбомолекулярного насоса до давления 10^{-5} Па и затем заполненную водородом (99,9 % H₂) до давления 10^4 Па. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. Далее исследуемый образец нагревался поочередно до 573, 673 и 773 К. По достижении каждой заданной температуры из реакционной камеры с образцом через фиксируемые промежутки времени осуществлялся отбор газовой пробы, в результате которого давление снижалось не более чем на 1 %. Состав газовой пробы определялся с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Данная методика эксперимента использовалась как для предварительно облученного, так и необлученного образца. После проведения эксперимента по изотопному обмену остаточное содержание дейтерия в образцах определялось методом ТДС при скорости нагрева 0,5 К/с.



Рис. 1. Принципиальная схема установки для эксперимента с отбором пробы газовой смеси

Результаты исследования

На рис. 2 представлена зависимость накопления дейтерия от температуры отжига образцов. Треугольными маркерами обозначено количество десорбированного из образца дейтерия в виде молекул D₂, круглыми маркерами – общее количество десорбированного дейтерия.

Возможность сравнения накопления дейтерия в облученном и необлученном образцах, которые не подвергались предварительному отжигу перед насыщением из газовой фазы, ограничена тем, что с учетом высокой растворимости водорода в выбранном для исследования материале и погрешности анализа (15 %) доверительные интервалы для двух образцов перекрываются. Тем не менее можно отметить, что наблюдается влияние отжига на накопление дейтерия в образцах. Наблюдаемое снижение накопления дейтерия в образцах с ростом температуры отжига образцов, вероятно, обусловлено снижением содержания дефектов в структуре материала, причем как ионно-индуцированных, так и изначально содержащихся в кристаллической решетке бронзы.

Как было сказано раннее, исходный (необлученный) и предварительно облученный образцы, насыщенные дейтерием, выдерживались в газообразном водороде с целью оценить эффективность извлечения дейтерия из бронзы методом изотопного обмена. Масс-спектрометрический анализ газовой фазы показывает, что наибольшие значения соответствуют ионным токам с массовыми числами 2, 3 и 18, т. е. преимущественно в газовой фазе содержатся молекулы H_2 , HD, H_2O . По результатам анализа газовых проб получены зависимости отношения ионных токов с массовыми числами 3 и 2, соответствующих молекулам HD и H_2 в газовой фазе, от времени (рис. 3). Для необлученного образца при температурах выдержки 673 К и 773 К характерна более высокая скорость изменения содержания молекул HD по сравнению с облученным об-

разцом. Меньшая скорость извлечения дейтерия методом изотопного обмена в условиях предварительного ионного облучения может объясняться влиянием возникновения ионно-индуцированных дефектов на захват водорода, что обусловливает требование более высокой температуры для ускорения извлечения дейтерия, захваченного в дефектах.



Рис. 2. Зависимость накопления дейтерия в образцах бронзы от температуры отжига



Рис. 3. Зависимость соотношения ионных токов масс-спектрометра, соответствующих молекулам HD и H₂ в газовой фазе над образцом, от времени

Зависимость, представленная на рис. 3, демонстрирует благоприятное влияние температуры процесса изотопного обмена на скорость увеличения числа молекул HD в газовой фазе как для облученного, так и для необлученного образца. При температуре 573 К величина отношения концентраций HD к Н₂ является одинаково низкой для облученного и необлученного образцов. Это может быть обусловлено тем, что данная температура является недостаточной для извлечения дейтерия из присутствующих в материале ловушек, которыми являются ионно-индуцированные и собственные дефекты структуры. При более высоких температурах атомы дейтерия обладают достаточной кинетической энергией, чтобы преодолеть энергию связи с ловушками. В упомянутой выше работе [10] было показано, что водородный обмен в стали не оказывал существенного влияния на высвобождение трития в виде молекул НТ при температуре 473 К, в то время как при 673 К значительно усиливалось извлечение трития в форме НТ. Авторы сообщили, что при температуре 473 К извлечение трития происходит в виде молекул НТО за счет изотопного обмена с водой, присутствующей в установке.

По данным, представленным на рис. 3, было рассчитано во сколько раз отличаются отношения сигналов молекул HD и H₂, полученные для облученного и необлученного образцов (Δ) при температурах 673 К и 773 К:

$$\Delta = \frac{[M3]/[M2]_{\text{облуч}}}{[M3]/[M2]_{\text{необлуч}}}.$$
(1)

Полученные величины представлены на рис. 4. Из рис. 4 следует, что с ростом температуры возрастает величина отношения относительного содержания HD в облученном и необлученном образцах. Это свидетельствует о том, что с ростом температуры снижается влияние дефектов на скорость извлечения дейтерия. Следует ожидать, что при более высоких температурах скорости обмена в облученных и необлученных образцах будут сопоставимы и величина отношения Δ будет близка к единице.



Рис. 4. Зависимости отношений сигналов масс-спектрометра Δ от времени при температурах 673 К и 773 К

Из полученных результатов ТДС анализа (рис. 5) следует, что выдержка в газообразном водороде позволяет почти полностью удалить дейтерий из образцов. На термодесорбционных спектрах образцов, подвергнутых изотопному обмену, количество дейтерия в виде молекул HD, HDO, D₂O ниже, чем на спектрах без изотопного обмена, а содержание D₂ не превышает уровня фона. Присутствие тяжелой воды в спектрах может объясняться протеканием реакций изотопного обмена на поверхности между водородом и парами воды:

$$HD_{r} + H_{2}O_{n} = H_{2r} + HDO_{n}, \qquad (2)$$

$$HD_{\Gamma} + HDO_{\Pi} = H_{2\Gamma} + D_2O_{\Pi}.$$
 (3)

По представленным ТДС профилям были рассчитаны интегральные количества дейтерия в образцах до и после изотопного обмена, на основании которых оценивалась степень извлечения дейтерия:

$$\mathbf{A} = [\mathbf{D}_{\text{Hay}}]/[\mathbf{D}_{\text{KOH}}],\tag{4}$$

где $[D_{\text{нач}}]$ – содержание дейтерия в насыщенном образце без изотопного обмена, $[D_{\text{кон}}]$ – содержание дейтерия в образце после изотопного обмена.

При условии, что погрешность определения содержания дейтерия методом ТДС составляет 15 %, степени извлечения для необлученного и облученного образцов равны $20,6 \pm 4,4$ и $13,3 \pm 2,8$ соответственно. Сравнивая полученные значения, можно отметить, что выдержка в газообразном водороде необлученного образца позволяет достичь более высокой эффективности извлечения дейтерия по сравнению с образцом, подвергнутым предварительному облучению.



Рис. 5. ТДС профили облученного и необлученного образцов бронзы до и после удаления дейтерия методом изотопного обмена

Данные величины следует воспринимать как оценку снизу в связи с тем, что в знаменатель ([$D_{кон}$]) входит количество дейтерия, определенное по всем дейтерийсодержащим массам, в том числе массам 19 и 20. Появление молекул HDO и D₂O, вероятно, обусловлено их прилипанием к поверхности образца, который после проведения эксперимента по изотопному обмену остывал в атмосфере, содержащей данные молекулы. В связи с этим рост 19 и 20 масс, наблюдаемый на спектрах, начинается сразу же после начала нагрева и, возможно, связан с десорбцией соответствующих молекул с поверхности, при этом не связан с дейтерием, содержащимся в объеме образца. Наличие возможности корректного определения доли таких молекул позволило бы с более высокой точностью определить степень извлечения, которая, вероятно, выросла бы в несколько раз.

Дополнительно была проведена оценка эффективности извлечения дейтерия из необлученного образца путем отжига в вакууме при температуре 773 К. Образец выдерживался при этой температуре в течение ~1 ч. На рис. 6 представлены полученные после отжига при 773 К профили ТДС. Степень извлечения дейтерия составила 17,0 \pm 3,6. Стоит отметить, что в данном спектре выход молекул с массами 19 и 20, очевидно, связан с десорбцией дейтерия из

толщи образца. Данные массы не наблюдаются в спектре при нагреве до 500 °С в отличие от спектров, полученных после изотопного обмена (см. рис. 5).



Рис. 6. Профили ТДС необлученного образа, насыщенного дейтерием, после отжига при 773 К

Заключение

Изучение характеристик взаимодействия изотопов водорода с материалами, механизмов изотопного обмена и влияния различных параметров (например, температуры) на его эффективность позволяет оценить возможность применения изотопного обмена в качестве метода детритизации материалов термоядерного реактора.

В рамках исследования эффективности извлечения дейтерия из образцов при выдержке в газообразном водороде изучалось влияние температуры и предварительного облучения образцов на скорость изотопного обмена. Было показано, что рост температуры благоприятно влияет на скорость изотопного обмена. Для увеличения скорости извлечения тяжелых изотопов водорода из дефектов материала требуется более высокая температура.

Также проводилась оценка влияния температуры предварительного отжига облученных образцов на накопление дейтерия. Из полученных результатов следует, что при предварительном отжиге облученных образцов бронзы при температуре 823 К и выше наблюдается значительное снижение удержания дейтерия.

Результаты данной работы подтверждают перспективность использования изотопного обмена как метода извлечения тяжелых изотопов водорода и позволяют рассматривать его в качестве альтернативы вакуумному отжигу в качестве одного из методов доочистки элементов вакуумной камеры.

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 «Физика изотопов водорода».

Список литературы

1. Roth J., Schwarz-Selinger T., Alimov V. Kh., Markina E. Hydrogen isotope exchange in tungsten: discussion as removal method for tritium // J. of Nucl. Materials. 2013. Vol. 432, N 1–3. P. 341–347.

2. Ahlgren T., Jalkanen P., Mizohata K., Tuboltsev V. Hydrogen isotope exchange in tungsten during annealing in hydrogen atmosphere // Nucl. Fusion. 2019. Vol. 59. P. 026016.

3. Крат С. А., Васина Я. А., Пришвицын А. С., Фефелова Е. А., Попова М. А., Гаспарян Ю. М., Писарев А. А. Замещение тяжеелых изотопов водорода в вольфрамовых слоях при выдержке в газе // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2020. Т. 43. Вып. 3. С. 71–78.

4. Nobuta Y., Hatano Y., Lee S. E., Nakayama M. Hydrogen isotope exchange in tungsten during heating in hydrogen isotope gas atmosphere // Fusion Engin. and Design. 2020. Vol. 157. P. 111703.

5. Vuoriheimo T., Jalkanen P., Liski A., Mizohata K. Hydrogen isotope exchange mechanism in tungsten studied by ERDA // Physica Scripta. 2020. Vol. 171, N 1. P. 014056.

6. Markelj S., Zaloznik A., Schwarz-Selinger T., et al. In situ NRA study of hydrogen isotope exchange in self-ion damaged tungsten exposed to neutral atoms // J. of Nucl. Materials. 2016. Vol. 469. P. 133–144.

7. Petuya R., Nosir M.A., Crespos C., Muino R. D. et al. Isotope Effects in Eley-Rideal and Hot-Atom Abstraction Dynamics of Hydrogen from Tungsten (100) and (110) Surfaces // J. of Phys. Chem. 2015. Vol. 119, N 27. P. 15325–15332.

8. Matveev D., Hansen P., Dittmar T., Koslowski H. R., Linsmeier Ch. Modeling of H/D isotope-exchange in crystalline beryllium // Nucl. Materials and Energy. 2019. Vol. 20. P. 100682.

9. Houben A., Scheuer J., Rasinski M. et al. Hydrogen permeation and retention in deuterium plasma exposed 316L ITER steel // Nucl. Materials and Energy. 2020. Vol. 25. P. 100878.

10. Wang Z., Chen Ch., Xiang X. et al. Trace tritium removal in China reduced activation ferritic-martensitic steels through thermal desorption with/without hydrogen isotope exchange // Fusion Engin. and Design. 2019. Vol. 149. P. 111330.

11. Wang Z., Chen Ch., Song Y. et al. Deuterium retention removal in China reduced activation ferritic-martensitic steels through thermal desorption and hydrogen isotope exchange // Fusion Engin. and Design. 2018. Vol. 126. P. 139–146.

12. Pajuste E., Kizane G., Avotina L. et al. Tritium retention in plasma facing materials of JET ITER-Like-Wall retrieved from the vacuum vessel in 2012 (ILW1), 2014 (ILW2) and 2016 (ILW3) // Nucl. Materials and Energy. 2021. Vol. 27. P. 101001.

УДК: 678 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_96

Изучение свойств алюмосиликатных микросфер и оценка коэффициента проницаемости стенок по гелию и водороду

А. Д. Селезнева, А. Ю. Постников, М. В. Царев, Е. В. Забавин, А. В. Сисяев, В. А. Симанов, П. Е. Половинкин, В. В. Мокрушин, О. Ю. Забродина, И. А. Царева, Н. А. Склярова

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

tsarev@dep19.vniief.ru

В настоящей работе изучены основные свойства алюмосиликатных микросфер с использованием аналитического оборудования. Проведены сравнительные эксперименты по оценке коэффициентов проницаемости стенок стекла по гелию и водороду, определены кинетические параметры процессов.

Введение

Зольные микросферы находят широкое применение во многих областях промышленности [1]. Определяющими факторами являются относительно низкая стоимость, а также стойкость к агрессивным средам и повышенным температурам. В литературе [2, 3] отмечена возможность использования микросфер для поглощения гелия и водорода, а также высокая избирательность диффузии гелия через стенки стеклянных микросфер [4, 5].

Целью настоящей работы являлось изучение свойств алюмосиликатных микросфер с использованием аналитического оборудования, а также экспериментальная проверка литературных данных о значениях коэффициентов проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду.

Задачи:

1) определить фракционный состав, изучить морфологию индивидуальных частиц и измерить толщину стенок алюмосиликатных микросфер;

2) определить элементный состав алюмосиликатных микросфер;

3) провести эксперименты по насыщению алюмосиликатных микросфер гелием и водородом;

4) описать с помощью математической модели кинетические параметры процесса;

5) определить коэффициенты проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду.

Изучение свойств алюмосиликатных микросфер

Алюмосиликатные микросферы, исследуемые в данной работе, представляли собой легкосыпучий порошок преимущественно белого цвета.

Определение фракционного состава, изучение морфологии индивидуальных частиц и измерение толщины стенок алюмосиликатных микросфер осуществлялось методом электронно-микроскопических исследований.

На рис. 1,*а–г* приведены электронно-микроскопические (ЭМ) изображения алюмосиликатных микросфер, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.



Рис. 1. ЭМ изображения фрагментов алюмосиликатных микросфер при увеличениях: $a - \times 400, \, 6 - \times 1600, \, B - \times 800, \, r - \times 16000$

Из рис. 1,*а* при кратности увеличения $\times 400$ видно, что основная масса частиц порошка имеет преимущественно сферическую или округлую форму, а также целостную поверхностную структуру (≈ 80 масс. %). Однако из

рис. 1, δ при кратности увеличения ×1600 можно наблюдать, что в материале присутствуют частицы округлой формы с явными нарушениями поверхностной оболочки (различного рода дефектами, сколами). Из рис. 1, ϵ можно увидеть, что в порошке встречаются частицы не сферической формы, которые, как правило, отличаются по цвету (при визуальном осмотре) и фазовому контрасту (в градиентах серого цвета) на монохромных ЭМ изображениях.

На рис. 1, г приведено ЭМ изображение с нанесенными маркерами, иллюстрирующими масштабируемое измерение толщины алюмосиликатного слоя микросферы. Как видно, толщина слоя частиц колеблется в диапазоне 0,81–1,06 мкм.

Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) был установлен химический состав сферических частиц алюмосиликатных микросфер, а также частиц, отличающихся от сферической формы. Суммарное содержание элементов во фрагментах поверхности частиц приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание элементов по поверхности сферических частиц, масс. %														
С	0	F	Na	Mg	Al	Si	Κ	Ca	Ti	Fe	Cu	Р		
5,50	44,39	0,20	0,36	0,22	18,17	28,79	0,48	0,32	0,53	0,55	0,36	0,12		
Содержание элементов по поверхности несферических частиц, масс. %														
C	0	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	S	Cl	Р
18,32	41,65	0,50	0,23	0,23	15,06	20,43	0,36	0,36	0,66	1,83	0,29	0,01	0,01	0,07

Суммарное содержание элементов во фрагментах поверхности частиц

Из табл. 1 видно, что качественный химический состав частиц случайной формы практически аналогичен химическому составу частиц сферической формы. Однако для подобного рода частиц характерно в 3,3 раза повышенное содержание углерода (18,3 масс. % против 5,5 масс. %), количество которого от частицы к частице варьируется от 1,2 до 45,9 масс. %. Обращает на себя внимание также повышенное содержание железа в порошке (1,8 масс. % против 0,55 масс. % для частиц сферической формы), количество которого составляет 0,4–7,7 масс. %.

С использованием микроскопического компьютерного анализатора было определено поверхностное распределение размеров частиц алюмосиликатных микросфер (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что размеры частиц алюмосиликатных микросфер находятся в диапазоне от 27 до 295 мкм. Также установлено, что средний размер частиц порошка составляет 104 мкм (количество частиц, принятых к измерению, более 1100).



Рис. 2. Поверхностное распределение размеров частиц алюмосиликатных микросфер

Постановка эксперимента и результаты

Для проведения экспериментов по насыщению алюмосиликатных микросфер различными газами в металлический стаканчик объемом 16,85 см³ на воздухе загружали алюмосиликатные микросферы массой 16,27 г с утряской, но без подпрессовки. Далее стаканчик с веществом помещали в емкость аппарата насыщения, которую закрывали герметичной крышкой с установленным на ней цифровым преобразователем давления, работающем в диапазоне 0–1,6 МПа с погрешностью 0,05 %.

В связи с тем, что во внутреннем объеме системы, а также в алюмосиликатных микросферах присутствовал воздух, для быстроты эксперимента процесс вакуумирования проводили путем откачки среды при нагреве до 280 °С в течение длительного времени до достижения остаточного давления, 3,3 Па (2,5·10⁻² мм рт. ст). После прекращения изменения давления в системе откачку приостанавливали, а аппарат охлаждали до комнатной температуры в течение ≈2 ч. Эксперименты по насыщению газом проводились при комнатной температуре. Отметим, что перед проведением экспериментов по насыщению алюмосиликатных микросфер газами осуществлялась проверка емкости аппарата насыщения на герметичность.

Исследование сорбционной способности алюмосиликатных микросфер по гелию. В начале эксперимента баллон с гелием подсоединяли к системе. Затем заполняли стаканчик газом до достижения начального давления 1013,3 кПа (\approx 10 атм), после чего баллон отсоединяли. Для отслеживания процесса заполнения внутренней полости гелием осуществляли контроль давления газа в системе.

С течением времени наблюдалось снижение давления, что свидетельствует о проникновении гелия через стенки алюмосиликатных микросфер.

По результатам экспериментов установлено, что с момента заполнения внутренней полости стаканчика гелием в течение первых суток происходило резкое снижение давления в системе до 650,7 кПа. В связи с этим можно сделать вывод, что на данном этапе осуществлялся процесс поглощения алюмосиликатными микросферами газа. По истечении двух суток падение давления прекращалось, что свидетельствует о достижении предела насыщения микросфер гелием. При этом давление во внутренней полости стаканчика составляло 635,1 кПа.

По окончании эксперимента из емкости стаканчика поэтапно скачивали гелий до достижения остаточного давления 3,33 Па (2,5·10⁻² мм рт. ст).

Исследование сорбционной способности алюмосиликатных микросфер по водороду. В начале эксперимента баллон с водородом подсоединяли к системе. Затем емкость стаканчика заполняли газом до достижения начального давления 1009,6 кПа (≈10 атм), после чего баллон отсоединяли. Для отслеживания процесса заполнения внутренней полости водородом осуществляли контроль давления газа в системе.

С течением времени наблюдалось постепенное снижение давления, что свидетельствует о проникновении водорода через стенки алюмосиликатных микросфер.

Из результатов эксперимента следует, что по истечении четырех суток с момента заполнения внутренней полости стаканчика водородом происходило постепенное снижение давления в системе до $P_{\text{кон}} = 982,1$ кПа.

По окончании эксперимента из емкости стаканчика поэтапно скачивали водород до достижения остаточного давления 3,33 Па (2,5·10⁻² мм рт. ст).

Проведенные эксперименты по насыщению алюмосиликатных микросфер гелием и водородом могут быть описаны математической моделью по аналогии с работой [6].

Математическая модель проницаемости стенок микросфер

Одним из важных параметров полой алюмосиликатной микросферы является коэффициент проницаемости стенки, который в данной работе определялся с помощью математической модели, основанной на монодисперсном распределении частиц [2]:

$$\frac{dM_2^0}{dt} = \frac{C_m S}{d} (p_1 - p_2)^n ,$$
 (1)

где $M_2^0(t)$ – масса газа внутри микросферы как функция от времени t; C_m – коэффициент проницаемости материала стенки микросферы; S – площадь поверхности, через которую происходит массообмен; d – толщина стенки микросфер; $p_1(t), p_2(t)$, – давление газа снаружи и внутри микросферы соответственно; n – показатель степени. Рассмотрим процесс проникновения газа в частицы на примере сосуда объемом V, заполненного микросферами с одним и тем же радиусом r_1 с внутренней полостью радиусом r_2 . Пусть V_2 – внутренний объем полостей всех микросфер, V_1 – свободный объем, не занятый частицами, k – количество микросфер в объеме V.

Суммарный закон поглощения газа (1) для всех частиц объема будет иметь вид:

$$\frac{dM_2^0}{dt} = k \frac{C_m S}{d} (p_1 - p_2)^n .$$
 (2)

Используем уравнение состояния идеального газа для свободного и внутреннего объемов:

$$p_1 = \frac{M_1 RT}{V_1}, \ p_2 = \frac{M_2 RT}{V_2},$$

где *R* – универсальная газовая постоянная, *T* – температура газа.

Соотношения, вытекающие из геометрии:

$$S = 4\pi r_2^2, \ d = r_1 - r_2, \ V_2 = \frac{4}{3}\pi r_2^3.$$

Запишем уравнение (2) в следующем виде:

$$\frac{dp_2}{dt} = C_m \frac{3RT}{r_2 d} \left(p_1 - p_2 \right)^n.$$

В системе имеет место закон сохранения массы:

$$M_1 + M_2 = M_0$$
,

где M_1 – масса газа в свободном объеме вне частиц, M_0 – общая масса газа в системе, который в терминах давлений примет вид

$$p_1 + \alpha p_2 = p_0,$$

где $\alpha = V_2/V_1$, p_0 – давление вне частиц в начальный момент времени.

Таким образом, получаем дифференциальное уравнение модели поглощения газа микросферами:

$$\frac{dp_2}{dt} = C_m \frac{3RT}{r_2 d} (p_1 - p_2)^n,$$
(3)

$$p_1 + \alpha p_2 = p_0 \tag{4}$$

при начальных условиях

$$p_1 | t = 0 = p_0, ..., p_2 | t = 0 = 0.$$
 (5)

Установлено [2], что при n = 2, 3 наблюдается наилучшее совпадение результатов математического моделирования с экспериментальными данными. В связи с этим в данной работе показатель степени уравнения (3) принимался равным 2, 3.

Сравнение результатов эксперимента и математического моделирования

Для моделирования процесса поглощения газов алюмосиликатными микросферами выполнен ряд расчетов, в ходе которых с помощью метода наименьших квадратов был подобран коэффициент C_m , достигающий наилучшего соответствия экспериментальным данным.

На рис. 3 представлены зависимости поглощения гелия алюмосиликатными микросферами, полученные как в ходе эксперимента, так и рассчитанные по представленной выше математической модели. При этом коэффициент проницаемости стенок алюмосиликатных микросфер по гелию составил

 $C_m = 3,1 \cdot 10^{-27} \frac{\text{моль}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \Pi a}$.

На рис. 4 представлены зависимости поглощения водорода алюмосиликатными микросферами, полученные по результатам эксперимента, а также рассчитанные по представленной выше математической модели. При этом коэффициент проницаемости стенок алюмосиликатных микросфер по водороду

равен $C_m = 6, 2 \cdot 10^{-30} \frac{\text{моль}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \Pi a}$.







Рис. 4. Сравнение временных зависимостей давления, реализующегося в системе при поглощении водорода

Анализ полученных результатов по поглощению гелия и водорода алюмосиликатными микросферами позволил установить, что максимальное отличие в значениях давления, определенных как в эксперименте, так и в результате математического моделирования, не превышает 5 %. Данный факт подтверждает корректность выбранной математической модели и полученных значений коэффициентов проницаемости стенок по различным газам.

Сравнение результатов математического моделирования и литературных данных

На основе данных, определенных в ходе выполнения работ, составлена сводная табл. 2, в которой представлены полученные значения коэффициента проницаемости стенок по гелию и водороду в сравнении с имеющимися литературными данными [3, 6].

Таблица 2

Газ	Коэффициент проницаемости стенок микросфер, моль/(м·с·Па)							
	Экспериментальные данные	Литературные данные						
Гелий (Не)	3,1.10-27	3,2.10-23 [6]						
		$4,5 \cdot 10^{-20} (D_2) [3]$						
Водород (Н2)	6,2.10 ⁻³⁰	3,7·10 ⁻²⁰ (TD) [3]						
		$2,6\cdot 10^{-20} (T_2) [3]$						

Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду

Из табл. 2 видно, что имеются существенные отличия в показателях степени коэффициентов проницаемости стенок микросфер, полученных в данной работе и из литературных источников. Это можно объяснить тем, что коэффициенты проницаемости стенок микросфер по гелию и водороду определялись для разных микросфер и при различных технологических режимах.

По данным табл. 2 можно судить о том, что алюмосиликатные микросферы обладают большей проницаемостью по гелию, чем по водороду. В работе [7] данный факт обусловлен тем, что скорость диффузии атомов гелия протекает до 65 % быстрее по сравнению с водородом. Помимо прочего, продвижение диффундирующих атомов водорода может задерживаться в результате химических сил связывания и электрического взаимодействия при проникновении через силикатную среду [8]. Также данное обстоятельство авторы работы [5] объясняют тем, что водород образует более устойчивые временные связи с ионами кислорода, чем связи, которые может образовывать гелий.

Полученные результаты экспериментов могут быть использованы в системах «пассивной» очистки газовых смесей, в том числе содержащих изотопы водорода, например, для селективного извлечения гелия.

Заключение

1. Алюмосиликатные микросферы представляют собой белый легкосыпучий порошок, состоящий из частиц преимущественно сферической формы с размером 27–295 мкм, при этом средний размер частиц составляет 104 мкм, с толщиной стенки от 0,81 до 1,06 мкм. Содержание частиц в порошке правильной формы составляет до 80 % от общей массы.

2. Согласно проведенным экспериментам доказана высокая избирательность диффузии гелия через стекло по сравнению с водородом. При этом коэффициент проницаемости стенок алюмосиликатных микросфер по гелию равен 3,1·10⁻²⁷ моль/(м·с·Па), по водороду – 6,2·10⁻³⁰ моль/(м·с·Па).

Благодарность

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» Лошкареву В. Н., Тихонову В. В., Бучирину А. В., а также студентке ННГУ им. Н. И. Лобачевского Калачевой М. Ф. за содействие при выполнении данной работы.

Список литературы

1. Дрожжин В. С. Полые микросферы в золах уноса электростанций : сб. науч. статей. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 125.

2. Верещагин А. С., Зиновьев В. Н., Пак А. Ю. и др. Оценка коэффициента проницаемости стенок микросфер // Вестник НГУ. Сер. Физика. 2010. Т. 5. С. 8–16.

3. Веселов А. В., Изгородин В. М., Комлева Г. В и др. Исследование проницаемости стекла полых микросфер для изотопов водорода // Сб. докл. II Международ. семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами «IHISM-04». – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005. С. 158–164.

4. Thorben W., Ralf M., Joachim D. Hydrogen permeation through glass // Lausanne: Frontiers Media S. A., 2020. Vol. 6. P. 1–7.

5. Taylor N. W., Rast W. The diffusion of helium and of hydrogen through pyrex chemically resistant glass. – Pennsylvania: AIP, 1938. Phys. 6. P. 612–619.

6. Верещагин А. С., Казанин И. В., Зиновьев В. Н. и др. Математическая модель проницаемости микросфер с учетом их дисперсионного распределения // Вестник НГУ. Сер.: Приклад. механика и техн. физика. 2013. Т. 2. С. 88–96.

7. Финкельштейн Д. Н. Инертные газы. 2-е изд. – М.: Наука, 1987. С. 111–128.

8. Shelby Y. E., Raszewski F. C., Hall M. M. Encyclopedia of electrochemical power sources. – NY: Elsevier, 2009. P. 488–492.

СЕКЦИЯ 2

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ ВОДОРОДА

УДК: 539.389:539.67 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_106

Механическая спектроскопия в изучении водородной деградации и начальных этапов разрушения

А. Н. Чуканов¹, А. А. Яковенко²

¹ Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого, Тула, Россия ² ООО «МеталлургТуламаш», Тула, Россия

alexchukanov@yandex.ru

Представлен краткий обзор нового направления механической спектроскопии, связанного с использованием характеристик релаксационных эффектов внутреннего трения для наблюдения, количественного описания и прогнозирования деградационных процессов, подготавливающих переход металлических материалов в предельное состояние, а также деструктивных процессов зарождения и развития микротрещин в локальных зонах концентрации напряжений. Приведены примеры исследований деградационных и деструкционных процессов в изделиях из промышленных сталей.

Ключевые слова: механическая спектроскопия, концентрация напряжений, разрушение, стали.

Введение

Внешние деструкционные воздействия различной физической природы активно влияют на физико-механические свойства сталей и сплавов, изменяя их строение на суб- и микроуровнях.

Так, в процессе пластической деформации происходит постепенное накопление дефектов кристаллической структуры (вакансий, междоузельных атомов, дислокаций и дисклинаций, двойников, границ блоков и зерен и т. п.) и интенсификация их взаимодействия. Вследствие этого на определенной стадии деформации в материале зарождаются субмикротрещины, а затем микротрещины, которые, достигнув критического размера, приводят к необратимой повреждаемости материала. Процессы, приводящие к образованию и росту субмикро- и микротрещин, т. е. к локальному разрушению, получили в настоящее время общее наименование деструкционных процессов [1, 2]. На предшествующей стадии деформации (обратимая повреждаемость) они, в свою очередь, подготавливаются деградационными процессами, связанными с закономерными изменениями дефектной структуры на суб- и микромасштабных уровнях. Характер и масштабы развития этих процессов определяются кинетикой накопления и особенностями взаимодействия дефектов кристаллического строения, формируемых в результате внешнего воздействия на материал.

Развитым теоретически и эффективным в экспериментальном плане методом исследования субструктурной деградации является механическая спектроскопия (МС), объединяющая методики измерения внутреннего трения (ВТ) и других характеристик несовершенной упругости. Механическая спектроскопия отличается высокой структурной чувствительностью и избирательностью к изменениям, происходящим на атомарном уровне [3–7].

Первые системные исследования взаимосвязи параметров внутреннего трения с разрушением материалов начали проводиться 1970–1980-е годы. Большую роль в этих исследованиях сыграла группа ученых, работавших в Тульском государственном университете на кафедре металловедения. Здесь же были разработаны и теоретические модели физических механизмов релаксационных процессов, получающих свое отражение в температурных спектрах внутреннего трения поврежденных материалов [8].

Целью данной работы является краткий обзор результатов применения метода МС для исследований процессов деградации и деструкции сталей в ходе воздействия полей различной физической природы, а также прогнозирования на этой основе перехода материала к стадии локального разрушения.

Методика проведения исследований

Всестороннее описание процессов, предшествующих разрушению материала, предполагает решение двух задач: создания методов, обеспечивающих возможность наблюдения, и получения количественных оценок характеристик и параметров процессов деградации и деструкции. Решение первой задачи, т. е. получения информации о процессах, ведущих к деградации свойств сталей и сплавов, с использованием метода МС основано на анализе температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) и установлении активационных параметров и характеристик комплекса эффектов неупругости, отражающих уровень концентрации атомарного (водородный пик Каннели – Вердини) и молизованного водорода (водородный максимум Снука – Кестера), концентрацию примесей внедрения в феррите (максимум Снука), интенсивность дислокационно-примесного взаимодействия, блокировку дислокаций (максимум Снука – Ке – Кестера), а также фон внутреннего трения [4, 7]. Совместный анализ параметров перечисленных эффектов позволяет детально описать изменения субструктуры, приводящие материал в предельное состояние и к началу локального разрушения [9].

Теоретические исследования процесса перехода материала в предельное состояние и эволюции образующейся системы микронесплошностей на стадии деструкции были основаны на теории релаксационных процессов, получающих развитие в материале на этой стадии [10–12]. В основу теоретической модели были положены представления о том, что при приложении к материалу внешнего циклического напряжения, амплитуда которого соответствует ам-

плитудно-независимой области внутреннего трения, обратимое скольжение дислокаций становится возможным только в отдельных зонах концентрации внутренних напряжений, которые суммируются с внешними напряжениями и становятся способными вызвать сдвиг дислокаций и развитие различных дислокационных реакций. При температурах выше $0,1T_{пл}$ к числу основных дислокационных процессов в деформированных металлах будут относиться термофлуктуационное образование и взаимодействие дислокационных перегибов. В ОЦК кристаллической структуре эти процессы становятся более сложным в связи с возможностью формирования на дислокациях перегибов двух типов – с винтовой (*s*) и смешанной (*e*) компонентами.

Для случая, когда источником формирования локальных зон концентрации напряжений являются вершины микротрещин в ОЦК решетке, в работах [10–12] совместно с проф. Левиным Д. М. была разработана и апробирована на промышленных сплавах теоретическая модель процесса дислокационной релаксации, обусловленной движением дислокаций в локальных зонах концентрации напряжений; рассчитаны характеристики (время релаксации, энергия активации, температурный диапазон его развития при различных частотах нагружения и др.) ожидаемого релаксационного эффекта, который был назван авторами *деструкционным максимумом* внутреннего трения.

Модель прогнозирует появление на ТЗВТ двух релаксационных пиков, что соответствует участию в процессе дислокационных перегибов *s*- и *е*типов. Поскольку микротрещины являются специфическими дефектами, образование которых обусловлено деструкционными процессами, изучение деструкционного максимума становится инструментом для установления закономерностей перехода материала в предельное состояние на базе ВТ.

Следует отметить, что аналогичный представленному в работе [10] подход к использованию подвижности дислокаций как инструмента для исследования неоднородного состояния матрицы может быть использован, например, при экспериментальном исследовании методом МС статистических характеристик случайных полей внутренних напряжений. Для описания случайных полей внутренних напряжений разработаны многочисленные теоретические модели, например, Засимчук Е. Э., Струниным Б. М. и др., однако экспериментальные исследования статистических свойств случайных полей внутренних напряжений методом ВТ до настоящего времени не проводились.

Результаты исследований и их обсуждение

Предложенная модель релаксационного эффекта внутреннего трения в материалах, находящихся в предельном состоянии предразрушения, была всесторонне проверена на различных железоуглеродистых сплавах и сталях, в которых локальные зоны концентрации напряжений формировали пластической деформацией растяжением или обжатием, насыщением водородом (наводороживанием) или совместно пластической деформацией и наводороживанием [9–14]. Типичным примером являются температурные зависимости
внутреннего трения стали марки 20 после увеличения степени предварительной деформации растяжением более чем на 6 %. В области температур 364–368 К (91–95 °C) на ТЗВТ формируется комплексный максимум внутреннего трения, представленный на рис. 1 [10, 11].



Рис. 1. ТЗВТ стали 20 после деформации ε = 7 %: 1 – экспериментальные точки, 2 – теоретическая кривая

Максимум асимметричный и уширенный ($\beta \approx 0.4-0.5$). Температурное положение максимума испытывает частотный сдвиг, что свидетельствует о его релаксационной природе. Компьютерный анализ максимума позволил установить, что он состоит из двух релаксационных пиков Р1 и Р2, расположенных при температурах $T_{mP1} = 321 - 326$ К (48–53 °C) и $T_{mP2} = 364 - 368$ К (91–95 °C). Рассчитанные по частотному сдвигу энергии активации релаксационных процессов, ответственных за формирования пиков Р1 и Р2, составили $W_{\rm P1} = 58.8 \pm 5$ кДж/моль (0,61 эВ) и W_{P2} = 71,3 ± 5 кДж/моль (0,74 эВ), τ₀ = (1-5)10⁻¹² с. По мере повышения степени деформации высота максимумов Р1 и Р2 возрастает. Как показал проведенный анализ, активационные параметры представленных на рис. 1 релаксационных эффектов хорошо согласуются с характеристиками термически активируемых процессов образования s- и e-перегибов в устьях микротрещин, рассчитанными в соответствии с теоретической моделью [10]. Кроме того, изменение его параметров от степени деформации однозначно связано с развитием поврежденности, что было подкреплено дополнительными исследованиями микроструктуры стали и параллельными измерениями зависимостей модуля упругости от температуры. На основе всего комплекса проведенных исследований было установлено, что представленный на рис. 1 сложный максимум ВТ является деструкционным, а составляющие его пики Р1 и Р2 обусловлены s- и e-механизмами релаксации.

Теоретическая модель релаксационного внутреннего трения, обусловливающая формирование деструкционного максимума, должна работать в любых ОЦК материалах, в структуре которых есть области концентрации внутренних напряжений, и в частности в среде с распределенными локальными зонами концентрации напряжений у структурных элементов заданной геометрии, имитирующих трещины. В качестве такой среды использовали серые чугуны с различной формой графитных включений. Анализ ТЗВТ чугунов полностью подтвердил работоспособность теоретической модели, включая связь параметров деструкционного эффекта с уровнем микронапряжений, интенсивностью внешнего воздействия, уровнем концентрации напряжений, определяемого формой графитных включений [15].

Предложенный механизм формирования деструкционного максимума внутреннего трения в ОЦК металлах должен быть универсальным и, следовательно, способным отображать развитие как деформационной, так и коррозионной поврежденности [16]. Анализ ТЗВТ наводороженных (после имитационного и эксплуатационного коррозионного воздействия) опытных сплавов и промышленных сталей подтвердил модельные представления. Так, на рис. 2 представлена температурная зависимость внутреннего трения стали СтЗ после предварительного комплексного коррозионно-силового воздействия, включающего пластическую деформацию растяжением (7 %) и электролитическое наводороживание в течение 10 ч в среде 0,1 нормального раствора серной кислоты с роданистым аммонием при плотности тока 150 А/м².



Рис. 2. ТЗВТ стали марки СтЗ в исходном состоянии (1) и после насыщения водородом в течение 10 ч (2 – $f = 925 \Gamma$ ц; 3 – $f = 2530 \Gamma$ ц)

Наблюдаемый на T3BT максимум является сложным и включает три парциальных пика P1, P2 и P. Все пики внутреннего трения являются релаксационными и характеризуются следующими параметрами, определенными по частотному сдвигу: $T_{mP} = 215-210$ K (-58...-63 °C), $T_{mP1} = 323-328$ K (50-55 °C), $T_{mP2} = 361-366$ K (88-93 °C), $W_P = 48,2 \pm 5$ кДж/моль, $W_{P1} = 59,7 \pm 5$ кДж/моль, $W_{P2} = 68,5 \pm 5$ кДж/моль. Низкотемпературный максимум P по его параметрам и особенностям развития определен в работе [16] как водородный максимум Снука – Ке – Кестера, а P1 и P2 являются *s*- и *e*-составляющими деструкционного максимума. Параметры составляющих деструкционного максимума P1 и P2 были связаны с длительностью воздействия, количеством и геометрией коррозионных трещин, возникающих при деформировании и наводороживании [16]. Это позволило оценить индивидуальные вклады разных деструктивных процессов в общее рассеяние. Полученные данные также свидетельствуют о том, что дефекты поврежденности различной природы, являясь результатом локализации и последующей релаксации внутренних напряжений, сохраняют между собой некоторую общность как элементы общей диссипативной системы. Это может стать фундаментом для разработки моделей формирования локальных зон концентрации напряжений, созданных сложными внешними воздействиями.

На основе полученных результатов исследования деструкционного максимума внутреннего трения в материалах, содержащих локальные зоны концентрации напряжений, были разработаны релаксационные критерии локального предельного состояния. В их качестве использовали характеристики и активационные параметры составляющих деструкционного максимума: температурное положение, высоту и энергию активации релаксационного процесса.

Апробация предложенных релаксационных критериев была проведена на промышленных сталях, подвергнутых силовому, коррозионному и комплексному воздействиям [14–17]. Их использовали для изучения эксплуатационной поврежденности промышленных объектов. В частности, это были образцы труб продуктопроводов, тяжелонагруженных деталей кранового оборудования и др.

На рис. 3 представлен участок температурной зависимости внутреннего трения в диапазоне температур проявления деструкционного максимума внутреннего трения для образца трубной стали марки 17ГС, бывшей в эксплуатации [10, 17].



Рис. 3. Компьютерный анализ ТЗВТ стали марки 17ГС после 6 лет эксплуатации продуктопровода: 1 – эксперимент; 2 – теоретическая кривая пиков Р1, Р2 и Р3

На ТЗВТ выявили пики Р1 ($T_{mP1} = 318-323$ К (45–50 °C), $W_{P1} = 59,7 \pm 5$ кДж/моль) и Р2 ($T_{mP2} = 363-368$ К (90–95 °C), $W_{P2} = 68,4 \pm 5$ кДж/моль), а также пик Снука ($T_{mC} = 396-401$ К (123–128 °C), $W_{pC} = 79 \pm 5$ кДж/моль). Установлено, что пики Р1 и Р2, наблюдаемые на ТЗВТ трубных сталей, являются компонентами деструкционного максимума внутреннего трения.

Повышение количества дефектов строения (плотности дислокаций) и последующее образование микронесплошностей (рис. 4) связано с интенсивностью силового, коррозионного или комплексного воздействия в течение срока службы объекта и изменением уровня микронапряжений в его объеме (например, в стенке трубы продуктопровода).



Рис. 4. Трещины в стенке трубы (сталь 17Г1С после эксплуатации 6 лет)

Для оценки уровня микронапряжений был проведен рентгеноструктурный анализ образцов труб [17]. Кроме того, оценили связь характеристик релаксационного эффекта со временем эксплуатации и изменением прочности и пластичности трубной стали 17ГС после различных сроков эксплуатации. Результаты исследований представлены в таблице.

Изменение параметров тонкой структуры и механических свойств трубной стали 17ГС в процессе эксплуатации

Срок службы, лет	$\sigma_{\scriptscriptstyle B},$ МПа	σ ₀₂ , МПа	δ5, %	ψ, %	$Q_{\rm m}^{-1}$ (P1), 10 ⁻⁴	ρ, м ⁻²	$σ_i$, ΜΠα
0	602	432	30	64	-	$1,2.10^{8}$	7,4
4	609	440	26	64	1,7	$2,1.10^{10}$	101,7
26	566	440	22	50	3,5	$1,4.10^{10}$	98,6
30	512	398	23	51	4,9	$2,1.10^{10}$	101,7

С увеличением срока службы (особенно в начальный период эксплуатации) в материале повышается уровень внутренних напряжений (σ_i), увеличивается плотность дислокаций (ρ), т. е. повышается степень дефектности материала, что обусловлено наводороживанием, происходящим в процессе деформации. Об этом же свидетельствуют и изменения предела прочности $\sigma_{\rm B}$, относительного удлинения δ_5 и сужения ψ .

Как показали проведенные исследования, ведущим процессом в создании дефектов поврежденности продуктопроводов является деформация от силового действия на стенки трубы движущихся масс нефтепродуктов. Дополнительный вклад в деструкцию вносит коррозионное растрескивание при эксплуатационном наводороживании. С использованием множественного регрессионного анализа соотношение между характеристиками механических свойств и высоты максимума P1 от срока эксплуатации были разработаны вероятностные модели, учитывающие изменение релаксационных критериев, характеристик механических свойств трубных сталей от длительности их эксплуатации. Установив связь между параметрами эффектов и изменяющимися в результате эксплуатации механическими свойствами, можно прогнозировать оценку масштабов накопления дефектов повреждаемости на основе анализа степени развития релаксационных эффектов.

Заключение

Представленные в данном кратком обзоре результаты показывают, что параметры деструкционного эффекта внутреннего трения могут быть использованы для изучения кинетики и масштабов развития процессов деструкции и локального разрушения ОЦК материалов при различных видах внешнего воздействия. Предложенный метод использован авторами для экспертизы состояния материала [18], разработки критериев эквивалентной поврежденности при ускоренных испытаниях водородной стресс-коррозии [19–21] и оценки развития пористости и структурной неоднородности в изделиях аддитивных технологий (SLM-технология), а также для описания механизма специфических явлений, сопровождающих процесс деформирования (волновая пластическая деформация [22, 23]).

На основе описанной методологии в настоящее время активно проводятся исследования в следующих направлениях [18]: 1) определение стадийности деградации и деструкции; 2) детализация механизмов воздействий различной природы в их развитии (уточнение роли углерода и водорода в деградации); 3) развитие методов, использующих комплексный анализ параметров внутреннего трения, упругости и акустической эмиссии как функций отклика на формирование в сплавах различного производства (слиткового и аддитивного) несплошностей различной морфологии и неоднородности (анизотропии) [19–26].

Благодарность

Представленные в данной статье исследования выполнены на средства грантов администрации Тульской области 2022 г. «Исследование механизма волнового характера деформации и его связи с ортотропией физико-механических свойств изделий селективного лазерного сплавления» (договор ДС/126) и «Исследование влияния ориентации изделий при послойном лазерном синтезе на анизотропию их физико-механических свойств» (договор ДС/136).

Список литературы

1. Куманин В. И., Соколова М. Л., Лунева С. В. Развитие повреждаемости в металлических материалах // МиТОМ. 1995. № 4. С. 2–6.

2. Одесский П. Д. О деградации свойств сталей для металлических конструкций // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69, № 10. С. 41–49.

3. Криштал М. А., Головин С. А. Внутреннее трение и структура металлов. – М.: Металлургия, 1976. С. 376.

4. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях: справ. изд. / Под ред. М. С. Блантера, Ю. В. Пигузова. – М.: Металлургия, 1991. С. 248.

5. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1975. С. 472.

6. Блантер М. С., Головин И. С., Головин С. А. и др. Механическая спектроскопия металлических материалов. – М: МИА, 1994. С. 256.

7. Cantelli R. The roots and the future of mechanical spectroscopy // Materials Sci. and Engin. A. 2006. Vol. 442, N 1–2. P. 5–20.

8. Головин С. А., Агеев В. С., Сергеев Н. Н., Левин Д. М. Изучение подвижности микротрещин в конструкционной стали при длительных испытаниях в водородсодержащих средах // ФХММ. 1975. Т. 11, № 6. С. 24–27.

9. Чуканов А. Н. Физико-механические закономерности формирования предельного состояния и развития локального разрушения в металлических материалах: дисс. ... д-ра техн. наук. – Тула: ТулГУ, 2001. С. 387.

10. Левин Д. М., Чуканов А. Н. Неупругие эффекты как инструмент изучения зарождения и развития дефектов поврежденности в металлах // Изв. ТулГУ. Сер. Физика. 2003. Вып. 3. С. 18–50.

11. Чуканов А. Н., Левин Д. М., Муравлева Л. В. Внутреннее трение как мера локальной поврежденности металлических материалов // Изв. РАН. Сер. физическая. 2000. Т. 64, № 9. С. 1714–1717.

12. Левин Д. М., Чуканов А. Н. Релаксационные процессы в ОЦК железе, обусловленные образованием термических перегибов в вершине трещины // Конденсированные среды и межфазные границы. 2000. Т. 2, № 3. С. 233–236.

13. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Беляев В. В. Дислокационная релаксация, индуцированная локальными напряжениями структурных дефектов // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 2. С. 40–44.

14. Левин Д. М., Чуканов А. Н. Влияние локализованных напряжений, создаваемых структурными дефектами, на динамику дислокационных скоплений // Изв. РАН. Сер. физическая. 2005. Т. 69, № 8. С. 1201–1205.

15. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Муравлева Л. В. Спектр внутреннего трения чугунов // Изв. ТулГУ. Сер. Физика. 1998. Вып. 1. С. 72–75.

16. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Муравлева Л. В. Исследования неупругих свойств материалов, содержащих дефекты водородной повреждаемости // Изв. ТулГУ. Сер. Материаловедение. 2000. Вып. 1. С. 48–51. 17. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Муравлева Л. В., Беляев В. В. Релаксационные критерии в прогнозировании остаточного ресурса промышленных объектов // Вестник Тамбовского гос. ун-та. Сер. Естественные и техн. науки. 2003. Т. 8. Вып. 4. С. 634–637.

18. Чуканов А. Н., Левин Д. М., Яковенко А. А. Использование и перспективы метода внутреннего трения в оценке деградации и деструкции железоуглеродистых сплавов // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2011. Т. 75, № 10. С. 1423–1427.

19. Чуканов А. Н., Терешин В. А., Цой Е. В. Математическое моделирование напряженно-деформированного состояния в металлических средах на основе концепции силовых линий // Чебышевский сборник. 2020. Т. 21. Вып. 4(76). С. 376–389.

20. Чуканов А. Н., Яковенко А. А., Цой Е. В., Терешин В. А., Моденов М. Ю. Изучение водородного воздействия в совместном анализе акустической эмиссии и механической спектроскопии // Сб. материалов Всеросс. конф. с международ. участием «Актуальные проблемы метода акустической эмиссии» (АПМАЭ-2021). – С.-Пб.: Свен, 2021. С. 113–114, 144.

21. Чуканов А. Н., Терешин В. А., Цой Е. В. Математическое моделирование полей напряжений у стресс-коррозионных дефектов // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 6(39). С. 65–70.

22. Чуканов А. Н., Яковенко А. А., Цой Е. В. Возможности механической спектроскопии в оценке состояния предразрушения материала // Современные материалы, техника и технологии. 2022. № 5(44). С. 34–41.

23. Чуканов А. Н., Терешин В. А., Цой Е. В., Матвеева А. В. Структура волнового спектра пластической деформации изделий SLM-технологии // Сб. трудов XVII Международ науч.-практич. конф. «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации». – Курск: ЮЗГУ, 2022. С. 369–372, 386.

УДК: 669.778:669.295 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_116

Исследование влияния водорода высокого давления на механические свойства и структуру титанового сплава BT20

А. В. Ялышева, И. Е. Бойцов, М. В. Казимов, И. Л. Малков, Е. В. Шевнин

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

arkad@triton.vniief.ru

В настоящее время перспективным направлением в области энергетики является развитие водородной энергетики. В связи с этим актуальной задачей материаловедения является изучение закономерностей влияния водорода на свойства конструкционных материалов (КМ). Известно, что воздействие водорода на КМ приводит к снижению их пластичности – так называемому водородному охрупчиванию, вследствие которого может происходить непредсказуемое разрушение конструкций. Из титановых сплавов наиболее склонны к водородному охрупчиванию псевдо-*Ф*-сплавы, что связано с большей растворимостью водорода в β-фазе. К сожалению, на сегодняшний день вопрос водородного охрупчивания полностью не изучен, поэтому необходимо исследовать КМ в условиях непосредственного воздействия водорода.

Было исследовано влияния кратковременного (до 10 мин) воздействия газообразного водорода высокого давления на механические свойства и структуру титанового псевдо- α -сплава BT20.

Водородостойкость титанового сплава ВТ20 оценивалась сравнением его характеристик механических свойств, полученных при испытании цилиндрических образцов типа IV, № 9 ГОСТ 1497-84 на растяжение в среде гелия и в среде водорода при давлении 80 МПа и температурах 20, 200 и 300 °С. Исследование микроструктуры материала образцов проводилось как до воздействия на них водорода, так и после него. Перед испытаниями заготовки образцов отжигались при температуре 820 ± 10 °С в течение 25 ± 2 мин.

Результаты исследования показали, что влияния водорода на механические свойства и структуру сплава ВТ20 не обнаружено.

Введение

В настоящее время спектр применения водорода в традиционных отраслях промышленности активно расширяется. Одним из наиболее перспективных направлений применения водорода является водородная энергетика. Для ее дальнейшего развития необходимо решить ряд проблем, связанных с транспортировкой и хранением водорода.

Детали, используемые в распределительной линии водородной топливной станции, очень критичны с точки зрения безопасности и надежности. Особенно это важно для быстросъемных соединений, работающих при давлении от 35 до 70 МПа [1]. Одной из проблем изделий, применяющихся в водородной энергетике, является взаимодействие конструкционных материалов (КМ) с водородом.

Известно, что воздействие водорода на КМ приводит к снижению их пластичности, вследствие чего может происходить непредсказуемое разрушение конструкций. Это явление водородного охрупчивания. Водородное охрупчивание присуще всем КМ, в том числе и титановым сплавам [2]. Титановые сплавы обладают оптимальным комплексом свойств (малый удельный вес, высокая коррозионная стойкость, большая прочность и жаропрочность, достаточная пластичность при криогенных температурах), что делает их перспективным материалом водородной энергетики.

Исследуемый титановый сплав ВТ20 принадлежит к системе Ti–Al–Zr– Мо–V и относится к категории псевдо- α -сплавов. Структура псевдо- α -сплава состоит из α -фазы и небольшого количества β -фазы (5–7 %) [3]. Титановый сплав ВТ20 применяется для изготовления изделий, работающих длительно при температурах до 500 °C или кратковременно до 800 °C [4]. Данный сплав обладает хорошей свариваемостью, высокой термической стабильностью и коррозионной стойкостью [5]. Содержание водорода в сплаве ВТ20 не должно превышать 0,015 % [2].

Методика исследования

Водородостойкость титанового сплава ВТ20 оценивалась сравнением его характеристик механических свойств, полученных при испытаниях цилиндрических образцов типа IV, № 9 ГОСТ 1497-84 на растяжение в среде гелия и в среде водорода при давлении 80 МПа и температурах 20, 200 и 300 °С. Перед испытаниями заготовки образцов отжигались на воздухе при температуре 820 ± 10 °C в течение 25 ± 2 мин.

Испытания образцов на растяжение в среде гелия и в среде водорода проводились на установке для испытания образцов на растяжение в газообразной среде высокого давления следующим образом. После монтажа образца в камеру высокого давления и ее герметизации установка и ее газовые коммуникации вакуумировались до остаточного давления 10⁻² мбар. После нагрева отвакуумированной камеры с образцом до температуры испытаний в нее напускался газ (водород или гелий) под давлением 80 МПа. Время воздействия газовой среды и температуры на образец до начала его растяжения составляло 10 мин. Скорость перемещения подвижной тяги при растяжении составляла 2 мм/мин, что соответствовало скорости деформации образца 2 · 10⁻³ c⁻¹.

Для каждой испытательной среды и при каждом значении температуры испытанию подвергались три образца. По результатам испытаний определялись следующие характеристики механических свойств [6]: $\sigma_{\rm B}$ – временное сопротивление (относительная погрешность определения ±4,7 %); $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести (относительная погрешность определения ±4,7 %); δ – относительное удлинение после разрыва (абсолютная погрешность определения ±0,1 %); ψ – относительное сужение после разрыва (абсолютная суммарная погрешность определения ±0,4 %).

Влияние водорода на характеристики механических свойств для каждой температуры (*T*) испытаний оценивалось при помощи показателя $\Delta(X)$, вычисленного по формуле

$$\Delta X = \frac{X(\text{He}) - X(\text{H}_2)}{X(\text{He})} \cdot 100 \%$$

где X(He) – среднее арифметическое значение соответствующей характеристики, полученное при испытаниях в гелии; X(H) – то же самое при испытаниях в водороде.

Значение ΔX соответствует вызванному воздействием водорода относительному снижению характеристики механических свойств, выраженному в процентах.

Для исследования микроструктуры сплава ВТ20 заготовка для шлифа заливалась эпоксидной смолой в специальной форме. Приготовление шлифа для металлографического исследования проводилось на шлифовальнополировальном станке: шлифование на шкурках № Р120 и Р240, полирование на ватмане алмазными пастами с зернистостью 9 и 3 мкм и окончательная обработка исследуемой поверхности на сукне с помощью суспензии оксида алюминия (размер частиц 0,05 мкм). Травление шлифов выполнялось в реактиве следующего состава: 2 мл азотной кислоты, 2 мл плавиковой кислоты и 96 мл воды. Микроструктура шлифа исследовалась на оптическом микроскопе.

Результаты исследования

Химический состав сплава ВТ20 представлен в табл. 1 [7].

Таблица 1

Al	Мо	v	Zr	С	Fe	Si	O_2	N_2	H_2	Ti	Σ
5,5–7,0	0,5–1,8	0,8–2,3	1,4–2,5	≤0,10	≤0,30	≤0,15	≤0,15	≤0,05	≤0,015	Основа	≤0,30

Химический состав сплава ВТ20, % (по массе)

Примечание: Σ – сумма прочих примесей.

Результаты испытаний образцов из сплава ВТ20 на растяжение в среде гелия и в среде водорода при давлении 80 МПа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний образцов из сплава ВТ20 на растяжение в среде гелия и в среде водорода при давлении 80 МПа

Среда		Характеристики механических свойств*					
	Температура, °С	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	ψ, %		
Гелий	20	1020	970	18,3	56,3		
	200	823	723	20,8	67,0		
	300	750	620	19,5	68,0		
	20	1020	967	18,8	55,3		
Водород	200	800	687	20,8	67,3		
	300	747	610	20,7	66,3		

Примечание: * – среднее значение по трем измерениям.

На рис. 1 и 2 показано влияние водорода на прочностные и пластические характеристики сплава BT20.



Рис. 1. Зависимость временного сопротивления σ_в и условного предела текучести σ_{0,2} от температуры испытания на растяжение в среде гелия и в среде водорода



Рис. 2. Зависимость относительного удлинения после разрыва δ и относительного сужения после разрыва ψ от температуры испытания на растяжение в среде гелия и в среде водорода

Секция 2

В табл. 3 представлены значения относительного снижения характеристик механических свойств (показатель Δ) сплава ВТ20, вызванного воздействием водорода.

Таблица 3

Относительное снижение характеристик механических свойств сплава BT20, вызванное воздействием водорода

Температура,	Отн	осительное сниже	ние характерист	ик, %
C	$\Delta \sigma_{\scriptscriptstyle B}$	$\Delta\sigma_{0,2}$	Δδ	Δψ
20	0	0,3	-2,7*	1,8
200	2,8	5,0	0	-0,4
300	0,4	1,6	-6,1	2,5

Примечание: * – знак «минус» показывает, что при испытаниях в водороде было получено более высокое значение характеристики, чем при испытаниях в гелии.

Как видно из табл. 2, 3 и рис. 1 и 2, воздействие водорода в течение 10 мин при давлении водорода 80 МПа и температуре в диапазоне от 20 °C до 300 °C не оказало заметного отрицательного влияния на характеристики механических свойств сплава BT20.

Микроструктуры образцов из сплава ВТ20 после испытаний на растяжение в среде гелия и в среде водорода представлены на рис. 3 и 4.



Рис. 3. Микроструктура образца из сплава ВТ20 после испытания на растяжение в среде гелия

Рис. 4. Микроструктура образца из сплава ВТ20 после испытания на растяжение в среде водорода

Как видно из рис. 3 и 4, микроструктура образцов из сплава BT20 после термической обработки состоит из α -фазы глобулярно-пластинчатого типа и частиц β -фазы по границам α -фазы. Такая структура получается в результате высокотемпературной пластической деформации в α + β -области с последующим отжигом. Микроструктура образца из сплава BT20 после испытания на растяжение в среде водорода не изменилась.

Заключение

Результаты испытаний образцов из титанового сплава BT20 на растяжение в среде гелия и в среде водорода показали, что влияния воздействия водорода на механические свойства и микроструктуру сплава в течение 10 минут при давлении водорода 80 МПа и температуре от 20 до 300 °С не обнаружено.

Таким образом, в условиях испытаний титановый сплав BT20 показал себя как водородостойкий сплав.

Список литературы

1. Barthélémy H., Allidières L. Gaseous hydrogen refueling stations: selection of materials for high pressure hydrogen fueling connectors [Electronic resource]. – https://h2tools.org/bibliographyygaseous-hydrogen-refuelling-stations-selection-materials-hydrogen-high-pressure (дата обращения: 10.02.2022).

2. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А. Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Металлургия, 1974. С. 544.

3. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1981. С. 416.

4. Борисова Е. А. Металлография титановых сплавов. – М.: Металлургия, 1980. С. 464.

5. Глазунов С. Г., Моисеев В. Н. Конструкционные титановые сплавы. – М.: Металлургия, 1974. С. 368.

6. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытания на растяжение. – М.: Стандартинформ, 1984. С. 78.

7. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. – М.: Изд-во стандартов, 1991. С. 4.

СЕКЦИЯ 3

ГИДРИДЫ И ГИДРИДНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК: 661.968; 621.762.242; 546.112 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_124

Металлогидридные порошковые материалы в экспериментальной физике. Особенности подготовки и применения

Р. К. Мусяев

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

arkad@triton.vniief.ru

В зависимости от области применения системы на основе металлогидридного порошка рассмотрены особые процедуры подготовки образцов с целью получения ряда физических, механических и кинетических характеристик и параметров исследуемого объекта. На основе обобщенной математической модели исследуемого объекта (геттера как поглотителя изотопов водорода) обосновывается постановка модельного эксперимента и методы измерения необходимых физических величин с учетом особенностей сплошной среды порошковых материалов и критериев применимости измерительного оборудования. Использование специальных программных пакетов типа САПР позволяет качественно смоделировать поведение исследуемой системы на базе геттерных порошковых материалов, провести «виртуальный» эксперимент, сравнивая в дальнейшем результаты расчетов с опытными данными, и при необходимости внести коррективы в математическую модель объекта исследований.

Введение

Металлогидридные порошковые материалы применяются в различных областях прикладной и фундаментальной науки, а также в гражданской и оборонной промышленности. Наиболее известными приложениями, в которых используются металлогидриды в виде порошка, являются источники/ловушки изотопов водорода, геттеры остаточных газов, нейтронная защита [1] и порошковая металлургия [2].

Разработка устройств и технологий в данных приложениях требует проведения качественных исследований различных физико-химических и структурно-механических характеристик и свойств порошкового материала. К ним, например, относятся кинетические параметры взаимодействия гидридообразующего металла с изотопами водорода, фазовая *PTC*-диаграмма состояний гидрида металла, сорбционные характеристики (газосодержание и поглотительная способность), а также механические характеристики пористых образцов, определяющие пропускную способность при фильтрации газов, прессуемость и спекание частиц порошка.

Характеристики порошка и процесс его гидрирования

Порошок как твердое вещество характеризуется сильно измельченным состоянием. Основными параметрами металлогидридного порошка являются:

 – дисперсный состав – определяет распределение частиц по размерам (через функцию распределения или усредненный размер);

 – удельная поверхность – отношение общей поверхности диспергированного или пористого тела к его объему или массе;

 – газосодержание – количества газа (изотопов водорода) в образце металлогидрида;

 поглотительная способность – количество газа (изотопов водорода), способного поглотиться образцом металлогидрида;

– пористость – доля объема пор в суммарном объеме пористого образца металлогидрида: $\varepsilon = 1 - \rho/\rho_{\kappa p}$, где $\rho_{\kappa p}$ – кристаллическая плотность материала.

Рассмотрим основные процессы, которые происходят в порошке при его гидрировании (рис. 1). Реакция гидрирования металла, в основном, является экзотермической, что может привести к существенному разогреву порошка (вплоть до адиабатических температур нагрева) при поглощении им изотопов водорода. Постепенно, в процессе образования гидрида металла, происходит структурное изменение кристаллической решетки материала частиц (фазовый переход), которое приводит к значительному увеличению объема материала порошка (в среднем от 10 до 25 %, хотя есть исключения, например, гидрид урана).



Рис. 1. Этапы гидрирования порошка в герметичном металлическом корпусе

Последовательное увеличение объема порошка в процессе гидрирования может привести к тому, что порошок гидрида металла займет всю свободную полость в устройстве, а при более плотных засыпках увеличение объема порошка гидрида может привести к деформации и разрушению корпуса устройства. Поэтому следует заранее рассчитать объем рабочих полостей устройства или необходимое количество порошка, чтобы исключить возможную деформацию корпуса.

Математическая модель геттера

Для расчета поведения исследуемого объекта или эксплуатируемого устройства, содержащего металлогидридный порошок, можно использовать математическую модель простой цилиндрической ячейки с гидридообразующим металлическим порошком (модель геттера, рис. 2) на основе уравнений баланса тепла, импульса и количества вещества.

Вытота образца

Баланс тепла в мелкодисперсном порошке удовлетворительно описывается типичным однотемпературным ($T_s = T_f$) уравнением теплопроводности с учетом гетерогенности материала: пористого сорбента (индекс *s*) и газа в порах (индекс *f*):

$$\left(\rho C\right)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \left(\lambda_{eff} \nabla T\right) - \rho_f C_f \overline{u} \cdot \nabla T + Q_h, \quad (1)$$

где

$$(\rho C)_{eff} = (1-\varepsilon)\rho_s C_s + \varepsilon \rho_f C_f, \quad \lambda_{eff} = (1-\varepsilon)\lambda_s + \varepsilon \lambda_f,$$

 $\rho_{s,f}, C_{s,f}, \lambda_{s,f}$ – плотность, теплоемкость и теплопроводность сплошной среды геттера (*s*-сорбента и *f*-газа) соответственно; \overline{u} – вектор скорости газа.

Баланс газа в порах сорбента геттера описывается уравнением непрерывности:

Рис. 2. Модель геттера

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla \left(\rho_f \, \overline{u} \right) = Q_m \,. \tag{2}$$

Течение газа при фильтрации через пористые материалы описывается уравнением Бринкмана:

$$\frac{\nabla_f}{\varepsilon} \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla P + \frac{\mu}{\varepsilon} \left(\Delta u + \frac{1}{3} \nabla \left(\operatorname{div} u \right) \right) - \left(\frac{\mu}{k} + \frac{Q_m}{\varepsilon^2} \right) \overline{u} \,. \tag{3}$$

При малых скоростях вязкостного течения газа в пористых средах приведенное уравнение вырождается в известное выражение закона Дарси:

$$-\nabla P = \frac{\mu}{k} \frac{\mu}{u}, \qquad (4)$$

где µ – динамическая вязкость газа, k – коэффициент газопроницаемости сорбента.

Процессы сорбции и десорбции газа в сорбенте (например, изотопов водорода в титане) описываются кинетическим уравнением

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = k_a e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot (1 - \varphi) \cdot P - k_d e^{-\frac{E_d}{RT}} \cdot \varphi^2, \qquad (5)$$

где $\varphi = \eta/\eta_{max}$ – степень насыщения сорбента (η – удельное газосодержание); E_a – энергия активации сорбции; k_a – предэкспонента процесса сорбции; E_d – энергия активации десорбции; k_d – предэкспонента процесса десорбции.

Из кинетического уравнения определяются источники/стоки газа Q_m и тепла Q_h , необходимые для уравнений баланса тепла и уравнения непрерывности:

$$Q_m = -\eta_{\max} \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad Q_h = \eta_{\max} \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial t} \cdot \delta H ,$$
 (6)

где η_{max} – максимальное удельное газосодержание сорбента, δH – тепловой эффект (энтальпия гидридообразования).

Условия применимости модели: характерные времена диффузии водорода в частицах порошка много меньше характерных времен сорбции/десорбции, т. е. $\tau_D = r^2/D_H \ll t_{a,d}$.

Для получения требуемых параметров и коэффициентов расчетной модели необходимо проведение специальных модельных опытов. В табл. 1 показаны типичные модельные опыты, которые можно провести в лабораторных условиях с образцами порошка, который планируется использовать в разрабатываемом устройстве.

Таблица 1

Кинетические	Фазовая РТС-	Энтальпия	Теплопроводность	Коэффициент га-
параметры	диаграмма	образования	пористого образца	зопроницаемости k,
E_a, k_a, E_d, k_d	(границы фаз)	гидрида δ <i>Н</i>	$\lambda_{s,f}$	пористость є
Термодесорбция $T(t) = T_0 + b \cdot t$, $P \sim 0$	Изотермы ра давления: 7 <i>dP/dt = c</i>	авновесного f = Const(t), $d\phi/dt = 0$	Стационарный ме- тод: $\lambda \nabla T = \text{const}(t)$	Фильтрация инерт- ного газа
Tep T $T(t) = T(t)$	моциклировани $t + t_p$), $P(t) = P(t)$	$(t+t_p)$	Нестационарный метод тепловых волн: $T(t) \sim \sin(t)$	Прессование или волюметрический метод

Процедуры подготовительных этапов

В ходе изготовления модельных образцов или устройств с порошком необходимо проводить определенные процедуры на подготовительных этапах в зависимости от исходного состояния порошка, как показано в табл. 2.

Одним из подготовительных этапов является *прессование порошка*. Основные причины для прессования: 1) снижение объемов пор (пористости) и габаритов образца; 2) увеличение эффективной теплопроводности образца; 3) снижение коэффициента газопроницаемости (скорости фильтрации газа).

Таблина 2

Этапы подготовки	Компактные образцы (крупные куски материала)	Образцы порошка с насыпной плотностью	Образцы с прессован- ным брикетом порошка
Отбор	Анализ химсостава	Анализ поглотитель	ной способности;
материала	(при неооходимости)	измерение удельн	ой поверхности
Загрузка/ прессование	Расчет вместимости (объема) ячейки	Расчет вместимости ячейки (свободного объема)	Определение исходной пористости
Напуск инерт- ного газа/ фильтрация	Проверка герметичности	Проверка герметичности; пропускная способность (при необходимости)	Определение коэффи- циента газопроницае- мости
Термическая	Вакуумирование	Осушка порошка от вл	паги (обязательная);
активация	(при необходимости)	ри необходимости) вакуумирование	
Насыщение изотопами водорода	Термоциклирование (циклическая сорбция/десорбция); расчет газосодержания или поглотительной способности (при необхо-		Однократная сорбция и десорбция (при необходимости);
i i r i i i	ДИ	расчет газосодержания	

Для прессования порошков используется специальная оснастка (рис. 3), включающая пресс-форму (или корпус исследовательской ячейки), пуансон и поддон. Следует знать, что плотность прессования имеет нелинейную зависимость от давления (усилия) прессования [3, 4], как показано на рис. 4, в которой можно отметить три стадии: а) стадия свободного перемещения до плотной упаковки; б) стадия упругой деформации; в) стадия пластической деформации. При прессовании фактическая плотность в объеме брикета будет распределена неравномерно, как показано на рис. 5. В процессе прессования происходит деформация определенного объема порошкового образца с формированием брикета заданной формы, размеров и свойств.







Рис. 5. Пример распределения плотности/пористости в образце при одностороннем прессовании

Существует влияние плотности прессования (и пористости) на распределение давления в ходе фильтрации газа через пористый образец. На рис. 6 показаны изменения давления газа при фильтрации через пористые брикеты образцов с постоянной, возрастающей и убывающей плотностью прессованного материала. Из рисунка следует, что если газ подавать с обратного торца образца, то профиль давления и, соответственно, скорость фильтрации будут заметно отличаться.



Рис. 6. Профили давления вдоль брикета в разные моменты времени при различных распределениях плотности пористого образца (верхние графики)

Используя данные по пористости или плотности прессования, можно оценить удельное значение коэффициента газопроницаемости пористой среды, например, на модели Козени – Кармана [5]:

$$k = \langle r \rangle^2 \frac{\varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2} \,. \tag{7}$$

После получения прессованного пористого образца следующим этапом может быть измерение фактической газопроницаемости брикета (для устройств проточного типа). Измерение проводится путем продувки инертно-

го газа, накопленного во входном объеме, через брикет образца в выходной объем (рис. 7). В ходе фильтрации газа давления на входе и выходе должны меняться зеркально и выходить на один и тот же уровень, как показано на правом графике рис. 7.



Рис. 7. Схема опыта (слева) и изменение давления (справа) при измерении газопроницаемости

При вязкостном течении расход газа (поток) через образец в квазистационарном случае определяется выражением

$$J = G_{ef} \cdot \left(P_{\rm BX}^2 - P_{\rm BbIX}^2 \right),\tag{8}$$

где $G_{ef} = k \varepsilon A/2\mu L$ – эффективная пропускная способность образца, k – коэффициент газопроницаемости, A – площадь сечения образца, L – высота (толщина) образца, $P_{\text{вх}}$ – давление на входе в образец, $P_{\text{вых}}$ – давление газа на выходе из образца.

При высоких давлениях поток определяется через разность функций Лейбензона f(P) на входе и выходе: $J = G_{ef} \left(f \left(P_{\text{вых}} \right) - f \left(P_{\text{вх}} \right) \right)$, где

$$f(P) = P \frac{2RT}{\nu} - 2\left(\frac{RT}{\nu}\right)^2 \ln(Z(P)), \text{ при этом } \lim_{P \to 0} f(P) = P^2, \ Z(P) = P\nu/RT - \frac{2RT}{\nu} -$$

коэффициент сжимаемости газа, выраженный через коволюм v = v (T, P).

Реальный поток газа (без учета адиабатических эффектов) можно определить через производную по времени для давления в емкости объемом V, из которой (или в которую) течет газовый поток:

$$J = \frac{d}{dt} \left(\frac{VP}{Z} \right) = \frac{V}{Z^2} \frac{dP}{dt} \,. \tag{9}$$

В нестационарном случае решение уравнения Лейбензона [5, 6] путем линеаризации даст для потока результат в виде суммы стационарного решения и убывающей функции \tilde{F} , зависящей от граничных условий:

$$\begin{split} J\left(x,t\right) &= G_{ef}\left[\left(f\left(P_{\text{Bbix}}\left(t\right)\right) - f\left(P_{\text{Bx}}\left(t\right)\right)\right) + \widetilde{F}\left(x,t,P_{\text{Bx,Bbix}}\right)\right],\\ &\lim_{t \to \infty, P \to 0} \widetilde{F}\left(x,t,P_{\text{Bx,Bbix}}\right) = 0\,. \end{split}$$

Тогда для нахождения значения G_{ef} в нестационарных условиях можно использовать приближенное выражение

$$\lg(G_{ef}) \approx \lg(J) - \alpha \cdot \lg(f(P_{\text{Bbix}}) - f(P_{\text{Bx}})), \qquad (10)$$

где α – эмпирический коэффициент. Полученные экспериментальные результаты фильтрации гелия, например, через различные образцы порошков титана при высоких давлениях показали, что для потоков газа в диапазоне давлений от 20 до 600 атм коэффициент $\alpha \approx 0.85$.

При изменении направления фильтрации газа через образцы полученные значения потоков (условно определяемые как «входные» и «выходные» и рассчитанные по изменениям давления в соответствующих емкостях) были не равны друг другу, что говорит об отличии коэффициентов газопроницаемости с «входной» и «выходной» стороны образца. Таким образом, как и было показано выше, в исследуемых образцах существует разная плотность/пористость материала с входной (контакт с пуансоном) и выходной (контакт с поддоном) стороны образца, т. е. при наличии $\rho_{BX} \neq \rho_{BMX}$ ($\varepsilon_{BX} \neq \varepsilon_{BMX}$) в образце эффективная пропускная способность при изменении направления потока будет заметно отличаться.

Одной из важных процедур в подготовительном этапе является *терми*ческая активация порошка исходного гидридообразующего металла. Термическая активация позволяет активировать (очистить от примесей, повышая реакционную способность) поверхность частиц порошка металла путем их обезгаживания (выделения в газовую фазу адсорбированных на поверхности примесей) и растворения окислов (с поверхности в объем кристаллической решетки) в процессе длительного прогрева. При необходимости термическую активацию можно разбить на две стадии, как показано в табл. 3.

Таблица 3

Стадия активации	Температура нагрева	Длительность	Вакуумирование
Обезгаживание (осушение от влаги)	От 100 до 200 °С	1–2 ч	Обязательно
Растворение примесей (окислов)	От 100 до 600 °C (зависит от металла)	3–12 ч (зависит от металла)	Необязательно

Контроль наличия влаги на стадии обезгаживания порошка осуществляется на входе насоса либо газовым масс-спектрометром (по пику массы m/e = 18), либо по вакуумному датчику давления (по спаду пика газовыделения).

В ходе термической активации могут проявиться следующие негативные факторы:

1) спекание частиц порошка при больших временах и температурах активации приводит к уменьшению удельной поверхности, увеличению пористости, пропускной способности, теплопроводности пористого образца и других параметров, зависящих от размера пор и частиц порошка;

 при одностороннем вакуумировании образца всегда будет присутствовать градиент давления остаточных газов и, соответственно, градиент концентрации адсорбированных примесей на поверхности частиц порошка (как показано на рис. 8 и 9, полученных в процессе численного моделирования активации); недостаточная активация снижает сорбционную активность порошка металла и может привести, в зависимости от условий теплообмена, к тепловому «взрыву» с резким увеличением объема и температуры образца (рис. 10).



Рис. 8. Распределение давления вдоль брикета пористого образца



Рис. 9. Распределение концентрации адсорбированных примесей



Рис. 10. Влияние сорбционной активности на скорость поглощения

Обычно заключительным подготовительным этапом для устройств типа источников или ловушек изотопов водорода является *циклическое гидрирование* материала порошка. Суть данной процедуры сводится к постепенному измельчению частиц материала и получению таких сорбционных характеристик, как газосодержание или поглотительная способность в ходе циклической сорбции изотопов водорода при остывании и их десорбции при нагреве металлогидрида (рис. 11). Наблюдаемый при этом гистерезис (поглощение идет при более высоком давлении, чем газовыделение) протекает из-за остаточной пластической деформации в результате резкого изменения объема кристаллической решетки при обратимом фазовом переходе.

В процессе такого термоциклирования в каждом последующем цикле происходит увеличение скорости сорбции, что является признаком увеличения удельной поверхности, которое фактически свидетельствует о растрескивании и измельчении исходных кусков материала и превращении его в порошок. Эффективность «измельчения» зависит от скорости подачи газа, а размерный предел «измельчения» определяется структурными параметрами и характеристиками тепло- и массопереноса в твердой фазе материала.



Рис. 11. Изменение объема порошка (слева) при его «измельчении» и скорости сорбции (справа) в процессе циклического гидрирования

В табл. 4 показаны кристаллические плотности некоторых металлов и их гидридов [7–9], а также соответствующие им изменения объемов. Из представленных данных видно, что почти во всех случаях присутствует значительное изменение объема частиц металлогидрида.

Таблица 4

Мотоли	$\rho_{\kappa p}$ (Me),	Гилрия	a (Mall) π/ax^3	Изменение объема	δH,
wierajiji	г/см ³	т идрид	$\rho_{\kappa p}$ (Men _x), 1/cm ²	$\Delta V_{ m \kappa p}$, %	кДж/моль
Mg	1,74	MgH ₂	1,42	До 23 %	-90,8
U	19,05	UH ₃	10,95 (3,4)	Более 74 %	-127,0
Ti	4,51	TiH ₂	3,78	До 20 %	-123,4
Zr	6,51	ZrH ₂	5,62	До 16 %	-166,1
Pd	12,02	PdH _{0,6}	11,79	~2 %	-38,9
V	6,11	VH _{0,9}	5,45	~12 %	-41,0
La	6,18	LaH _{2,9}	5,26	~17 %	-167,7

На рис. 12 показано, как меняется объем на одном из последних циклов гидрирования урана. Очевидно, что пренебрегать данным фактором при разработке устройств с металлогидридным порошком не следует. Кроме того, при длительном хранении в металлогидридном источнике тяжелого изотопа водорода (трития) необходимо учитывать увеличение давления и объема кристаллической решетки металла за счет образования радиогенного ³Не после β -распада (Me_xT₂ \rightarrow Me_xTHe_y + (1 – y)·He).



Рис. 12. Изменение объема металлогидрида на основе урана при циклическом гидрировании

Особенности применения металлогидридных порошков

Одними из типичных модельных опытов, где используются порошки металлогидридов, являются методы термодесорбционной спектроскопии (рис. 13) и изотерм (рис. 14) при измерении равновесных давлений.



Рис. 13. Спектр термодесорбции для порошков титана различного приготовления



Рис. 14. Зависимость равновесного давления от концентрации водорода и температуры

Термическая десорбция с линейным нагревом $T(t) = T_0 + bt$, b – скорость нагрева, будет описываться известным уравнением Вигнера – Поляни

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = -\frac{k_d}{b} \cdot e^{-\frac{E_d}{RT}} \cdot \varphi^n \,, \tag{11}$$

где n – порядок процесса, из которого можно определить набор { k_d , E_d }, проводя измерения при разных скоростях b нагрева и используя для пиков термодесорбции соотношение Киссинджера [10]

$$\ln\left(\frac{b}{T_m^2}\right) = -\frac{E_d}{R \cdot T_m} + \ln\left(\frac{R \cdot k_d}{E_d}\right) + \ln\left(n \cdot \varphi(T_m)^{n-1}\right),\tag{12}$$

где *Т_m* – температура пика.

Метод изотерм сводится к измерению стационарных величин, когда процессы сорбции и десорбции водорода в металле уравновешивают друг друга, а искомое равновесие будет соответствовать условию $\partial \phi/\partial t = 0$, что приводит к известному выражению для равновесного давления (в однофазной области гидрида):

$$P = \frac{k_d}{k_a} \cdot e^{-\frac{(E_d - E_a)}{RT}} \cdot \frac{\varphi^2}{1 - \varphi} = K \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \cdot F(\varphi), \qquad (13)$$

где K – предэкспонента константы равновесия, ΔH – энтальпия гидридообразования, $F(\phi)$ – функция от концентрации. Из экспериментальной зависимости $\ln \left[P \left(1 - \phi / \phi^2 \right) \right]$ от 1/T можно получить значения энтальпии ΔH и предэкспоненты K константы равновесия в однофазной области (см. рис. 14).

В табл. 5 показаны типичные принципиальные схемы рассмотренных методик измерений и основные упрощенные дифференциальные уравнения для расчетов необходимых величин.

Таблица 5



Для проведения опыта по термодесорбции образца с порошком необходимо выполнение следующих требований:

 – отсутствие градиентов температуры и давления в пористом образце, что ведет к необходимости использования насыпной плотности и малого объема или массы образца;

 высокая скорость откачки и высокий вакуум в объеме образца, что позволяет использовать для измерений давления высокочувствительный прибор (например, масс-спектрометр).

Для проведения опытов по измерению равновесного давления методом изотерм необходимо соблюдение следующих требований:

Секция З

 – сохранение термостатированных условий (минимальные градиенты температуры в объеме образца), которые требуют использовать высокую плотность прессованного брикета и большой объем или массу порошкового образца с минимальным объемом пор;

 отсутствие откачки и высокое давление, которое необходимо мерить датчиком с соответствующим рабочим диапазоном.

В работе с газосодержащими порошками важно правильно подобрать необходимые приборы и средства измерений. В табл. 6 показаны примеры применяемых средств измерений при определенных требованиях в процессе работы с металлогидридными порошками.

Таблица б

Средства измерения Требования	Датчики давления	Датчики температуры	Тензометриче- ские датчики	Анализаторы состава газа
Измеряемый па- раметр	Давление газа в коммуникациях (не в образце)	Температура образца/ нагревателя	Внешняя дефор- мация корпуса	Поток изотопов водорода, изотопный состав
При высоких давлениях	Корпус из водоро- достойкой стали (12X18T10H, SS316, SS304)	<u>Г</u> ерметичный кабель типа КТМС(ХА/ХК) (внутренняя термопара)	Тензорезистор типа КФ4П1-3-400	КР-спектрометр с оптоволокон- ным зондом
При низких дав- лениях	Класс точности не хуже 0,15	Термопара (ХА или ХК)	Тензорезистор типа КФ4П1-3-400	Масс- спектрометр, подключенный через натека- тель
При высоких температурах	Наличие охлажда- емых фланцев	Выбор типа тер- модатчика с необходимым диапазоном	Выбор типа тен- зодатчика с тер- мокомпенсацией (не более 120 °С)	Наличие охлаждаемых фланцев

Известно, что поглощение изотопов водорода порошком металла при подаче газа на вход устройства происходит послойно. Используя модель цилиндрического геттера, можно при помощи численного расчета получить распределение температуры и степени насыщения (рис. 15) с направлением потоков газа в разные моменты времени при постоянных значениях входного давления (чем выше давление, тем быстрее движется фронт насыщения и тем тоньше фронт насыщения – резкая граница, определяющая насыщенную и ненасыщенную части брикета).



Рис. 15. Распределение температуры (слева) и степени насыщения с потоками газа (справа) в разные моменты времени при постоянном входном давлении H₂ (подача с верхнего торца) $P_0 = 10$ МПа и начальной температуре $T_0 = -40$ °C

Из распределения температурных полей видно, что поглощение сопровождается высоким разогревом материала порошка в области фронта «волны» насыщения. Отдельно можно рассмотреть поглощение порошком водорода при подаче смеси с гелием. Из распределения температурных полей, показанных на рис. 16, видно, что наличие гелия в газовой смеси снижает ширину фронта и температуру разогрева.

Порошки металлогидрида имеют более низкие коэффициенты теплопроводности (до 3 Вт·м/К при н.у.) по сравнению с компактными материалами (рис. 17), и перенос тепла и газа в порах является основным фактором, лимитирующим динамику сорбции/десорбции водорода.

Для увеличения скорости сорбции/десорбции области для засыпки порошка должны иметь небольшие размеры (определяются характерными расстояниями теплопереноса и газопроницаемости). При больших навесках или размерах брикетов порошков используют металлические



Рис. 16. Сравнение температурных полей при насыщении сорбента газовой смесью водорода с гелием (слева) и чистым водородом (справа) (*T*₀ = -40°C)

фильтры из материала с высокой теплопроводностью или внутренние теплообменники, как показано в примерах со схемами на рис. 18. Увеличения эффективной теплопроводности слоя порошка можно достичь созданием композитных материалов путем их компактирования с высокотеплопроводным связующим [11].





Рис. 17. Сравнение коэффициента теплопроводности компактного материала и порошка на примере титана



Как было упомянуто ранее, особенностью при поглощении изотопов водорода порошком металлогидрида является растрескивание частиц и увеличение объема порошка при его насыщении (объясняется фазовым переходом из раствора в гидрид с изменением формы и объема кристаллической решетки).

В зависимости от исходного состояния порошка в образце (в виде насыпки в свободном объеме или в прессованном виде фиксированного объема брикета) данное явление может привести к разным последствиям. В первом случае растрескивание и увеличение объема порошка ведет к снижению газового объема системы (и, соответственно, к увеличению объема твердой фазы), что может, например, привести к увеличению погрешности расчета концентрации водорода в гидриде (в расчетах используется объем газовой фазы). Во втором случае увеличение объема твердой фазы ведет к снижению пористости, увеличению теплопроводности, которое искажает расчеты, а также к увеличению механического напряжения на стенках корпуса (сосуда с запрессованным образцом), которое может привести к значительной деформации этих стенок и разрушению корпуса устройства.

Использование численных расчетов и сравнение с экспериментами

Для расчета рассматриваемой физически обоснованной математической модели устройств с металлогидридным порошком можно воспользоваться программными пакетами автоматизированных инженерных расчетов (САПР или CAD/CAE), позволяющими решать с помощью конечно-элементного анализа пространственные задачи механики твердого тела, жидкости и газа, теплопередачи и теплообмена, деформации конструкций и другие мультифизичные задачи. Примерами таких программных систем являются CAD- и CAE-пакеты ANSYS, SolidWorks, FlowVision, Comsol Multiphysics (FEMlab) и другие, включая самостоятельно разработанные программные коды для методов конечных элементов.

Работы по созданию устройства с порошком металлогидрида следует проводить, руководствуясь следующим планом:

- 1) постановка задачи;
- 2) разработка математической модели исследуемого объекта;
- 3) разработка конструкции устройств или исследовательской ячейки;
- 4) проведение теплового и прочностного расчетов;
- 5) разработка ТЗ на КД устройства или ячейки;
- 6) изготовление и подготовка устройства с металлогидридным порошком;
- 7) проведение опытов или испытаний устройств;
- 8) решение обратных задач или получение необходимых параметров.

На рис. 19 показан пример теплового расчета ячейки с порошком и внешними кольцевыми нагревателями в программном пакете Comsol Multiphysics [12]. Как видно, сначала задается геометрия устройства и тип используемых материалов, выбирается физическая модель с указанием необходимых параметров и коэффициентов, далее проводится расчет модельной сетки конечных элементов, а затем получаются результаты теплового расчета на основании выбранной физической модели.



Рис. 19. Пример теплового расчета ячейки с порошком титана

Если при проведении опытов на ячейке были получены определенные измеряемые величины, то их можно сравнить с результатами численного расчета. На основании данного сравнения делается вывод об адекватности математической модели или вносятся определенные изменения в модель или спорные коэффициенты модели.

Использование программ автоматизированных инженерных расчетов помогает не только верифицировать математические модели различных устройств на основе экспериментальных данных, но и оптимизировать разрабатываемое устройство, меняя геометрические, физико-механические и другие параметры конструкции. Учет в модели устройства рассмотренных выше особенностей позволит более точно описать поведение системы в различных условиях его применения и предпринять меры, включая конструкционные, для предотвращения возможных деформаций, а тем более разрушения разрабатываемого устройства или экспериментальной ячейки.

На рис. 20 показаны примеры изменения температурных полей и распределения степени насыщения устройства геттера в определенный момент времени при последовательном изменении определенных параметров системы.

Используя одновременно мультифизическую нестационарную модель, можно смоделировать «виртуальный» эксперимент и получить адекватные результаты изменения температуры, степени насыщения, давления газа и механических напряжений с деформацией, как показано на рис. 21.



Рис. 20. Распределение температуры (вверху) и степени насыщения (внизу) в фиксированный момент времени при последовательном изменении параметров модели



Рис. 21. Пример распределения физических величин в ходе насыщения водородом порошка титана в металлическом корпусе геттера

Выводы

Работа с металлогидридными порошками требует проведения определенных подготовительных процедур (термоактивация, прессование и др.) и измерения исходных характеристик порошковых материалов с целью прогнозирования изменения технических и физических параметров исследуемого объекта или технического устройства.

В процессе работы с металлогидридными порошками необходим учет объемного расширения (фазового и температурного) и других структурных изменений (спекание, растрескивание и пр.), ведущих к искажениям исходных параметров системы и возможным аварийным ситуациям.

Разработка и использование обоснованной математической модели физического объекта исследований/эксплуатации с применением программных пакетов автоматизированных инженерных расчетов позволяет моделировать эксперименты/испытания и выявить необходимые ограничения и допустимый диапазон рабочих характеристик, а также сформулировать требования к применению контрольно-измерительного оборудования.

Список литературы

1. Ястребинская А. В., Матюхин П. В., Павленко З. В., Карнаухов А. В., Черкашина Н. И. Использование гидридсодержащих композитов для защиты ядерных реакторов от нейтронного излучения // Международ. журнал приклад. и фундаментальных исследований. 2015. № 12–6. С. 987–990 [Электронный ресурс]. – https://applied-research.ru/ru/article/view?id=8067 (дата обращения 06.03.2023). 2. Методы порошковой металлургии: принципы и технологии [Электронный pecypc]. – https://www.metotech.ru/art_poroshki_4.htm (дата обращения 06.03.2023).

3. Хасанов О. Л., Двилис Э. С., Качаев А. А. Метод коллекторного компактирования нано- и полидисперсных порошков : учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. С. 102.

4. Худяков А. Ю., Ващенко С. В. Анализ известных зависимостей и разработка новых уравнений прессования мелкофракционных материалов горнометаллургического комплекса // Новые огнеупоры. 2019. № 12. [doi: 10.17073/1683-4518-2019-12-37-46].

5. Баренблатт Г.И., Ентов В. М., Рыжик В. М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. – М.: Недра, 1984. С. 207.

6. Пятибрат В. П., Соколов В. А. Точные решения некоторых задач упругого режима фильтрации для линейных нефтяных и газовых пластов в рамках закона фильтрации Дарси : учеб. пособие. – Ухта: УГТУ, 2010.

7. Михеева В. И., Кост М. Е. Гидриды редкоземельных металлов // Успехи химии. 1960. Т. XXIX. Вып. 1.

8. Вдовенко В. М. Химия урана и трансурановых элементов. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960.

9. Голубков А. Н., Гударенко Л. Ф., Жерноклетов М. В., Каякин А. А., Шуйкин А. Н. Ударное сжатие гидридов и дейтеридов ванадия с разной концентрацией атомов газов // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53, № 3. [doi: 10.15372/FGV20170308].

10. Заика Ю. В., Костикова Е. К., Нечаев Ю. С. Пики термодесорбции водорода: моделирование и интерпретация // ЖТФ. 2021. Т. 91. Вып. 2.

11. Тарасов Б. П., Бурнашева В. В., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 12(32).

12. Введение в COMSOL Multiphysics[®]. Идентификатор CM010004. [Электронный ресурс]. – https://www.comsol.ru.

УДК: 541.123.2 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_143

Исследование свойств гидридов металлов при высоких давлениях водорода

А. Н. Голубков, И. Л. Малков

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

arkad@triton.vniief.ru

Проведен краткий обзор параметров, которые чаще всего регистрируются при исследованиях свойств гидридов металлов при высоком давлении изотопов водорода. Обсуждены особенности расчета термодинамических параметров гидридов металлов при высоком давлении водорода. Большое внимание уделено рассмотрению конструктивных особенностей установок, предназначенных для синтеза и последующего исследования свойств гидридов металлов при высоком давлении изотопов водорода, а также их отдельных элементов. Приведены свойства сплавов, которые могут быть использованы для изготовления силовых элементов установок.

Высокое давление водорода и установки, в которых оно реализуется, применительно к гидридам металлов используются, в основном, для синтеза этих гидридов и исследования их свойств, в первую очередь для исследования соотношения P-T-C (давление – температура – концентрация газа), изучения фазовых диаграмм гидридов, определения термодинамических и кинетических параметров образования и разложения гидридов.

Промышленностью некоторых стран выпускаются установки для синтеза и исследований гидридов металлов, но реализуемые в них давления водорода ограниченны. Так, выпускаемая в США установка Сивертса РСТРго-2000 для синтеза гидридов металлов рассчитана на диапазон давлений до 17 МПа, дифференциальные калориметры (типа калориметра Кальве) РН DSC-1 или 2+ (Швейцария) имеют предельный диапазон давлений водорода до 10 МПа. С некоторой натяжкой к приборам высокого давления можно отнести и термоанализатор TG-DSC 111 фирмы «Setaram» (Франция). Этот прибор комплектуется герметизируемым тиглем, разложение гидрида металла в объеме тигля можно осуществлять при давлении до 50 МПа. Исходя из условий применения это, скорее, так называемая калориметрическая бомба. В большинстве случаев выпускаемые промышленностью приборы не устраивают исследователей, и они вынуждены создавать установки, соответствующие их потребностям. В первую очередь эти установки рассчитаны на бо́льшие давления водорода. В качестве примера такой установки на рис. 1 приведена схема установки для дифференциального термического анализа (ДТА) с рабочим давлением водорода до 500 МПа.

Суть метода ДТА состоит в том, что в процессе изменения температуры регистрируется разность температур между исследуемым веществом и инертным эталоном. За счет этого можно регистрировать превращения в веществе, сопровождающиеся тепловыми эффектами или изменением теплофизических свойств, например, теплоемкости или теплопроводности при фазовых переходах. Наличие в установке калиброванных емкостей позволяет также проводить синтез гидридов с точным определением количества поглощенного газа или получение изотерм сорбции или десорбции.

Давление водорода (H₂ и D₂) в установке создается термодесорбционными источниками на основе гидрида ванадия. Известно, что с помощью таких источников можно создавать давления вплоть до 17,5 кбар для протия и порядка 22 кбар для дейтерия при нагреве источников до 973 К [1]. Давление водорода в данной установке ограничено рабочим давлением коммутирующей аппаратуры (вентилей), составляющим 500 МПа.



Рис. 1. Схема установки ДТА с рабочим давлением водорода до 500 МПа: 1 – датчик давления, 2 – калиброванная емкость, 3 – термопара, 4 – термодесорбционный источник H₂, 5 – термодесорбционный источник D₂, 6 – ампула с исследуемым веществом

Кратко коснемся основных элементов, которые необходимы при изготовлении установок высокого давления водорода. В первую очередь это источник водорода высокого давления, реакционный сосуд для образца, датчики давления и температуры, коммутирующая аппаратура (вентили), трубопроводы. В качестве источников водорода можно использовать различные устройства. Например, уже созданы электролизеры с давление выделяющихся газов (кислорода и водорода) до 40 МПа [2]. Промышленно выпускаются газовые мультипликаторы и усилители с рабочим давлением в несколько тысяч атмосфер, а в специально созданных мультипликаторах с дожатием с помощью прессов давление достигает десятков тысяч атмосфер [3]. При наличии соответствующего пресса или компрессора создать такую установку не очень сложно. На рис. 2 в качестве примера приведена схема установки на основе масляного насоса с рабочим давлением водорода до 200 МПа [4].



Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – источник водорода на основе металлогидрида; 2 – буферная емкость; 3 – автоклав с исследуемым образцом; 4 – разделитель сред; 5, 8 – датчики давления; 6 – датчик перемещения; 7 – вентили; 9 – масляный манометр; 10 – к насосу высокого давления; 11 – к вакуумному посту

Давление водорода в установке создается за счет его дожатия с помощью масляного насоса высокого давления. Водород предварительно нагнетается в полость с маслом, из которой впоследствии с помощью масляного насоса высокого давления вытесняется в реакционный объем с образцом. Давление, создаваемое таким способом, в принципе, ограничено только рабочим давлением насоса. Хотя у этого способа есть и безусловный недостаток – водород загрязнен парами масла. Чтобы этого избежать, можно использовать, например, мультипликатор, в котором повышение давления производится за счет соединения поршней разного диаметра. В качестве примера на рис. 3 представлена фотография мультипликатора DLE 75-2-GG-H2 производства Германии.


Рис. 3. Газовый мультипликатор DLE 75-2-GG-H2

С помощью этого мультипликатора производится сжатие водорода до давлений от 20 до 105 МПа при давлении газа на входе 1–4,5 МПа. Мультипликаторы достаточно компактны. Например, длина показанного на фото мультипликатора составляет около 1 м. Понятно, что компактные мультипликаторы не могут подать большое количество водорода за один раз. Объем порции сжатого водорода составляет около 100 см³. Но можно последовательно подавать несколько порций водорода. Надо отметить, что подаваемый газ, практически, не загрязняется в мультипликаторе, так что может быть достаточно чистым.

Но наиболее простым способом получения высокого давления водорода, особенно для экспериментальных установок, видимо, является использование генераторов водорода на основе гидридов металлов или интерметаллических соединений (ИМС). В этих источниках могут быть использованы гидриды, разлагающиеся как необратимо, так и обратимо. Примером гидрида, необратимо разлагающегося при нагреве, является гидрид алюминия AlH₃. Используя этот гидрид при его нагреве до относительно невысокой температуры около 413 К, можно получить давление в несколько килобар. Ранее этот гидрид достаточно часто использовался в лабораторных установках для создания высокого давления водорода. Гидрид был доступен, так как выпускался промышленностью в качестве добавки для повышения тяги твердотопливных ракетных двигателей. Но выпускался он в Узбекистане, и с распадом СССР его производство прекратилось.

Недостатком использования гидрида алюминия может быть то, что выделяемый при разложении газ загрязнен остатками органического растворителя, который используется при производстве гидрида.

Существует достаточно большое количество гидридов металлов и ИМС, которые могут быть использованы в источниках водорода с возможностью их перезаправки. Из них наиболее часто используются гидриды LaNi₅ и V. Возможность использования LaNi₅ или ИМС на его основе была обусловлена тем, что в СССР была изготовлена партия из нескольких сотен килограммов этого ИМС, поэтому он был доступен. Привлекательность использования гидрида ванадия состоит в том, что с его помощью можно создать высокое давление водорода при нагреве гидрида до относительно низких температур.

Несомненным преимуществом использования обратимых гидридов металлов для создания источников водорода является то, что чистота выделяющегося газа может достигать 99,999 % [5].

В некоторых случаях конструируются сложные источники, в которых используется несколько гидридов металлов. На рис. 4 приведен пример построения трехступенчатого источника водорода, на каждой из которых используется свой гидрид [6].



Рис. 4. Пример построения многоступенчатого компрессора на основе гидридов ИМС

Газ последовательно передается из одной ступени в другую. Принцип работы источника, состоящего из нескольких последовательно расположенных ступеней, заключается в том, что на каждой последующей ступени используется гидрид, для синтеза которого необходимо бо́льшее давление, но и сам он при разложении может обеспечить бо́льшее давление. Представленный на рис. 4 источник обеспечивает получение газа с выходным давлением около 690 бар при его давлении на входе около 0,7 бар. В литературе описано достаточно много аналогичных по принципу работы источников, но все они используют ИМС, так как с помощью введения различных добавок их достаточно легко модифицировать с целью изменения давлений, требующихся для синтеза или получаемых при нагреве. Но у ИМС есть один существенный недостаток – гидрогенолиз при высоких давлениях водорода и высокой температуре. Суть этого явления состоит в том, что в результате взаимодействия с водородом из ИМС выделяется бинарный гидрид, более устойчивый с точки зрения термодинамики, чем гидрид ИМС. В результате свойства гидрида ИМС изменяются – обычно он теряет часть емкости водорода, который можно извлечь при относительно невысокой температуре, а получаемое при нагреве давление водорода снижается. Поэтому в источниках водорода высокого давления предпочтительнее использовать бинарные гидриды, т. е. гидриды, состоящие только из двух элементов – водорода и одного металла.

По нашему мнению, лучшим гидридом для использования в источниках водорода высокого давления является дигидрид ванадия. В качестве основного недостатка дигидрида ванадия можно назвать достаточно высокие давления водорода, требуемые для синтеза дигидридной фазы ванадия. На рис. 5 показаны изотермы равновесных давлений сорбции над дигидридной фазой ванадия [7].



Рис. 5. Температурная зависимость равновесного давления сорбции H₂ в системе VH₂–H₂

Видно, что, например, для получения дигидрида ванадия с достаточно большой концентрацией водорода при комнатной температуре необходимо давление около 1 МПа. Правда, из-за высоких коэффициентов диффузии водорода в ванадии его синтез достаточно быстро может происходить и при пониженных температурах. Для получения гидрида, например, при температуре тающего льда требующееся давление составляет уже около 0,3 МПа.

При разложении гидрида ванадия можно получить достаточно высокие давления при нагреве до относительно низких температур. Зависимости равновесных давлений десорбции для дидейтерида ванадия показаны на рис. 6 [8].

Видно, что давление около 350 МПа можно получить уже при нагреве до температуры порядка 571 К. При более высоких температурах можно получить давления, превышающие 1000 МПа. Расчеты показывают, что при нагреве до 973 К источник протия на основе ванадия может создать давление 1750 МПа, а источник дейтерия – 2250 МПа. Указанные давления достаточны для проведения большинства необходимых исследований.



Рис. 6. Температурная зависимость равновесного давления десорбции D₂ в системе VD₂–D₂

В нашем институте было создано семейство источников изотопов водорода различного назначения. Их характеристики в качестве примера представлены в таблице.

Тип источника	Рабочее давле- ние, МПа	Масса ванадия, г	Объем газа, л	Изотоп
P41	50	1000	~440	D_2
P27	100	90	~39	D_2, T_2
M69	50	7000	~3000	D_2
P65	160	254	~110	H_2, D_2
P48	300	165	~70	H_2, D_2, T_2
P80	300	354	~155	D_2
П36	500	80	~35	H_2 , D_2
П50	750	160	~70	H_2, D_2

Основные характеристики термодесорбционных источников

Рабочий диапазон давлений источников составляет от 50 до 750 МПа. Здесь надо подчеркнуть, что максимальное давление ограничено только прочностными характеристиками корпуса источника, а не свойствами гидрида ванадия. Объем генерируемого газа составляет от 35 до 3000 л. Разработаны источники для всех трех изотопов водорода, включая тритий.

Как уже говорилось, источники изотопов водорода могут развивать давления, значительно превышающие 1000 МПа, и их рабочее давление ограничено прочностными характеристиками корпусов, что необходимо учитывать при проектировании источников. Превышение рабочих давлений или температур чревато авариями. Для оценки безопасных режимов эксплуатации источников следует пользоваться следующим критерием:

$$P_{\text{pa\delta}} \le \ln \left(\frac{\mathcal{O}_{\text{BHeIIIH}}}{\mathcal{O}_{\text{BHYTP}}} \right) \cdot \sigma_{0,2} , \qquad (1)$$

где $\sigma_{0,2}$ – предел текучести металла, $\emptyset_{\text{внешн}}$ и $\emptyset_{\text{внутр}}$ соответственно, внешний и внутренний диаметры корпуса источника.

Для сплава ЭИ787 (08ХН35ВТЮ-ВД), рекомендуемого нами для изготовления сосудов высокого давления, $\sigma_{0,2} = 1200$ МПа, а для большинства нержавеющих сталей $\sigma_{0,2} = 500$ МПа. Эта формула применима для оценки любых трубчатых элементов, т. е. корпуса источника водорода, реакционного сосуда для образца и трубопроводов установок.

На рис. 7 приведены зависимости предела прочности и предела текучести для сплава ЭИ787.



Рис. 7. Зависимость предела текучести $(\sigma_{0,2})$ и предела прочности $(\sigma_{\scriptscriptstyle B})$ сплава ЭИ787 от температуры

Как видно из рис. 7, прочностные характеристики сплава снижаются с ростом температуры. Предельная температура, при которой используются наши источники, составляет 973 К (700 °С). При более высокой температуре падение характеристик уже катастрофическое. Предел текучести материала всегда меньше предела прочности, поэтому при расчетах ориентируются на предел текучести. Исходя из представленных зависимостей, можно рассчитать допустимые рабочие характеристики изготовленного источника или спроектировать источник с необходимыми рабочими характеристиками.

При конструировании источников следует учитывать еще один аспект – расширение металла при гидрировании. Свободный объем в источнике должен быть минимальным для повышения степени использования газа и создания максимально возможного давления, но, с другой стороны, при выборе начальной плотности металла следует учитывать его расширение при гидрировании, так как давление на стенки расширяющегося металла может значительно превосходить давление, на которое рассчитан корпус источника. Например, при конструировании источников на основе ванадия мы закладываем его столько, чтобы начальная его плотность в источнике составляла 0,675 от кристаллической плотности, т. е. пористость составляла 32,5 %. В этом случае пористость источника после насыщения ванадия сокращается до 5 %. Не стоит пытаться делать ее меньше, так как это может привести к разрыву корпуса. И еще одна тонкость: на выходе источника на основе металлогидрида обязательно должен стоять фильтр. Известно, что гидрид при чередовании циклов сорбции и десорбции измельчается. Поэтому вынос из источника вместе с газом мелкодисперсного гидрида неизбежен. Попадая в вентили, он выводит их из строя. Вот зачем нужен такой фильтр. Если штуцер источника, к которому подсоединяется трубопровод, не нагревается, его можно просто набить обычной ватой. Это очень эффективный фильтр. Если нагревается – стекловатой. Также ватой рекомендуется набить штуцеры на входе вентилей.

Вкратце коснемся других элементов установок высокого давления водорода. Датчики давления здесь затрагиваться не будут, так как они, практически, всегда промышленного производства. Надо лишь напомнить, что это должны быть датчики в водородостойком исполнении. Первые буквы в обозначении таких импортных датчиков HP, или их мембраны должны быть изготовлены из стали 316L.

В качестве термопар удобно использовать термопарный кабель марки КТМС. Такой кабель содержит 2 провода ХА или ХК. Эти провода помещены в чехол из нержавеющей стали. Наружный диаметр чехла составляет 1,5 мм, что делает удобным его герметизацию путем простой пайки припоем типа ПСр места ввода термопары в установку. В обязательном порядке термопара со стороны спая должна быть герметизирована защитным колпачком для предотвращения утечки газа из установки через термопару.

Для соединения элементов установки между собой могут использоваться трубопроводы с различными типами стыковки. Импортные датчики или вентили высокого давления, как правило, имеют стыковку, представляющую из себя коническое углубление, в которое вкладывается и поджимается трубопровод, конец которого также сточен «на конус». Под действием давления газа трубопровод в более тонкой, сточенной части деформируется, расходится и поджимается к конусу на датчике. Недостаток такого соединения заключается в том, что оно является фактически одноразовым, предназначенным для стационарной стыковки. При отсоединении, как правило, на стенках возникают микроскопические задиры, делающие невозможным повторное использование соединения. Кроме того, указанный способ стыковки не всегда обеспечивает герметичность в условиях низкого давления или вакуума, где отсутствует деформация стенок трубки. Чтобы устранить это, между трубкой и гнездом необходимо ставить прокладку из тонкой листовой меди. Прокладка необходимой формы легко формируется непосредственно в гнезде путем легкого вдавливания в него куска медного листа. Применение такой прокладки обеспечивает возможность многократного разбора соединения и его герметичность даже в вакууме.

Теперь остановимся на том, какие свойства гидридов металлов изучают с помощью установок, предназначенных для работы с высоким давлением водорода. Уже упоминалось о получении гидридов, для синтеза которых требуется высокое давление водорода, например, гидридов Fe, Ni, Mo, W, Cr, Mn, Pt, Rh для дальнейшего исследования их свойств. Для гидридов этих металлов интерес представляют, в первую очередь, фазовые диаграммы систем гидрид – водород. Состояние системы характеризуется тремя параметрами – давлением, температурой И концентрацией водорода, P-T-Cтак называемыми соотношениями. В качестве примера на рис. 8 показана трехмерная диаграмма системы Ті-Н (справа) и сечение этой диаграммы С-Т при давлении 50 МПа [9].



Рис. 8. Трехмерная диаграмма системы Ті–H₂ в координатах *P*–*T*–*C* (справа) и сечение этой диаграммы в координатах *T*–*C* при давлении 50 МПа

Надо отметить, что измерения при одновременном изменении трех этих параметров затруднительны, а порой и невозможны. Измерения проводят, зафиксировав один параметр и изучая взаимную зависимость двух других параметров, как это показано в левой части рис. 8 при фиксированном давлении 50 МПа. Следует иметь ввиду, что фазовые диаграммы, построенные при разных давлениях водорода, как правило, отличаются друг от друга. В качестве примера на рис. 9, 10 показаны фазовые диаграммы системы Ti–H, полученные при давлениях водорода менее 30 МПа [10] и 5000 МПа [11]. Как видно, положения границ раздела фаз заметно различаются. Кроме того, на диаграмме, полученной при давлении 5000 МПа, наблюдаются фазы, отсутствующие на диаграмме при давлениях менее 30 МПа. В частности, это фазы k, δ' и фаза, расположенная между фазами δ и δ'.



Рис. 9. Фазовая диаграмма системы Ti-H₂ при давлении менее 300 МПа



Рис. 10. Фазовая диаграмма системы Ті-Н₂ при давлении 5000 МПа

При сверхвысоких давлениях чаще всего фазовые переходы для гидридов этих металлов определяют методом измерения электрического сопротивления. Таким способом определяются границы температур их фазовых переходов II рода в зависимости от давления водорода. На рис. 11 в качестве примера приведены зависимости температур точки Кюри для гидрида и дейтерида никеля [12].



Рис. 11. Фазовые *Т-Р*-диаграммы систем Ni-H (а) и Ni-D (б)

Наиболее часто для построения фазовых диаграмм, определения границ раздела фаз используются изотермы, т. е. зависимости P от C при постоянной T. В качестве примера на рис. 12 приведены изотермы, т. е. зависимости равновесного давления в системе Pd–H₂ от концентрации газа в гидриде при фиксированной температуре из работы [13].

По изменению характера зависимостей можно определить положения границ раздела фаз. Здесь видны границы разделов $\alpha \leftrightarrow (\alpha + \beta)$ и $(\alpha + \beta) \leftrightarrow \beta$ фаз.



Рис. 12. Изотермы *Р*-*Т*-*С* для системы Рd-H₂

Еще одним направлением исследования свойств гидридов, в том числе и при высоких давлениях, является определение термодинамических параметров их образования или разложения. Расчет термодинамических параметров обычно производятся на основании обработки изотерм, полученных при нескольких температурах, по уравнению Вант-Гоффа:

$$RT\ln P = \Delta H - T\Delta S, \qquad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, ΔH и ΔS – энтальпия и энтропия образования гидрида соответственно.

Но в ходе исследований при высоком давлении необходимо использовать уравнения, учитывающие отличия реальных газов при высоких давлениях от идеальных. В первую очередь это то, что вместо давления в уравнениях фигурирует значение летучести. Летучесть – это термодинамическая функция, используемая для расчетов свойств реальных газов с использованием термодинамических соотношения для идеальных газов при повышенных давлениях. Она аналогична понятию активности для растворов и является функцией давления, температуры и концентрации компонентов в смеси. Поэтому при высоком давлении уравнение типа Вант-Гоффа имеет вид:

$$RT\ln f = \Delta H - T\Delta S, \qquad (3)$$

где f – летучесть H₂.

В области низких давлений водорода при расчетах возможно использование значений давления, но уже при давлении 10 МПа разница между значением давления и значением летучести при комнатной температуре составляет около 6 % (значения летучести выше значений давлений). Значения летучестей при заданных значениях давления и температуры приведены, например, в работах [14, 15]. Различие между значениями давления и соответствующими им значениями летучести тем больше, чем больше давление и меньше температура. Поэтому различие хорошо заметно, например, для дигидрида ванадия, для которого высокие равновесные давления водорода при десорбции можно получить при нагреве до относительно низких температур. На рис. 13 показаны зависимости равновесных давлений десорбции и соответствующих летучестей от температуры для системы *дигидрид ванадия* – *водород* [16].



Рис. 13. Зависимости равновесных давлений десорбции и летучестей от температуры для системы *дигидрид ванадия* – водород

В области высоких давлений разница между этими параметрами хорошо видна. Приведены уравнения полученных температурных зависимостей [16]:

$$\lg_{10} f(M\Pi a) = -\frac{2190}{T} + 6,75; \quad R^2 = 0,985,$$
(4)

$$\lg_{10} P(M\Pi a) = -\frac{1881}{T} + 5,86; \quad R^2 = 0,955.$$
 (5)

Видно, что температурная зависимость давления также достаточно хорошо лежит на прямой. Однако рассчитанная на основе давлений энтальпия образования дигидрида ванадия была бы занижена на 14 % по сравнению с более правильным расчетом, исходя из летучести. Таким образом, при высоких давлениях использование значений летучести вместо значений давления обязательно.

Список литературы

1. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. Investigation of isotopic effects in the system hydrogen-vanadium hydride // Book of abstracts of Int. Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2000). October 1–6, 2000, Noosa, Queensland, Australia. P. 260.

2. Глухих И. Н., Лопота В. А., Соколов Б. А., Щербаков А. Н. Установки с электролизерами воды высокого давления // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 11. С. 73–78.

3. Wakamory K., Filipek S. M., Samaoka A. // Rev. Scientific Instruments. 1983. N 54. P. 1410.

4. Клямкин Н. С., Карих А. А., Демидов В. А., Вербецкий В. Н. Термодинамическое исследование систем CeNi₅–H₂ и TiMn₂–H₂ в области давлений до 200 МПа // Неорганические материалы. 1992. Т. 29, № 9. С. 1233–1237.

5. Андреев Б. М., Перевезенцев А. Н. Получение высокочистых инертных газов и водорода // Высокочистые вещества. 1990. № 2. С. 23–39.

6. Kit Heung L. Multistage metal hydride compressor // Solid Storage Science and Engineering Meeting. Los Alamos, 1985. DP-MS-85-83.

7. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. Synthesis of the dihydride phase of vanadium // J. of Alloys and Compaunds. 2005. N 404–406. P. 35–37.

8. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. Equilibrium pressure of protium and deuterium over vanadium dihydride phase // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. 2002. N 255–264. P. 255–264.

9. Шаповалов В. И., Сердюк Н. П., Титков А. Л. Диаграмма состояния титан – водород // Известия вузов. Сер. Цветная металлургия. 1983. № 6. С. 74–78.

10. Fukai Yuh. The Metal-Hydrogen Systems. Basic Bulk Properties. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.

11. Nakamura Kengo, Fukai Yuh. High-pressure studies of high-cjncentration phase of the Ti-H system // J.of Alloys and Compaunds. 1995. N 231. P. 46–50.

12. Понятовский Е. Р., Антонов В. Е., Белаш И. Т. Переходные металлы VI–VIII групп при высоком давлении водорода // Неорг. материалы. 1978. Т. 14, № 9. С. 1570–1580.

13. Wicke E., Blaurock J. // Less-Common Metals. 1973. N 30. P. 351.

14. Hemmes H., Driessen A., Griessen R. Thermodynamic properties of hydrogen at pressure up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K // J. Rhys. C. Solid State Phys. 1986. N 19. P. 3571-3585.

15. Tkacz M., Litwiniuk A. Useful equation of hydrogen and deuterium // J. of Alloys and Compounds. 2002. Vol. 330–332. P. 89–92.

16. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A., Kononenko A. A. Thermodesorption of vanadium – based hydrogen isotope sources // Fusion Sci. and Tech. 2005. Vol. 48, N 1. P. 527–533.

УДК: 544.971.62 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_157

Гидриды ИМС фаз Лавеса с высоким давлением диссоциации

М. А. Прохоренков, С. В. Митрохин, Э. А. Мовлаев

Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва

mikl1995@yandex.ru

В настоящей работе для расчета водородсорбционных свойств ранее не исследованных ИМС с высоким давлением диссоциации была применена разработанная в нашей лаборатории статистическая модель, использующая уже известные литературные данные термодинамических параметров реакций абсорбции/десорбции водорода интерметаллическими композициями на основе гексагональных (C14) и кубических (C15) фаз Лавеса. С использованием статистической модели прогноза были рассчитаны водородсорбционные свойства сплавов: Ti_{0,9}Zr_{0,1}(Cr_{0,5}Mn_{0,25}Fe_{0,25})_{1,84}; Ti_{0,79}Zr_{0,21}(V_{0,2}Fe_{0,8})_{1,92}; ZrFe_{1,94}; Ti(V_{0,33}Fe_{0,67})_{1,88}. Сплавы были синтезированы и охарактеризованы методами РФА и EDX, для них были построены изотермы абсорбции и десорбции водорода. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных для оценки корректности работы модели прогноза.

Введение

Развитие альтернативных источников энергии, и в частности водородной энергетики, предопределило повышенный интерес к веществам, способным эффективно обратимо аккумулировать и компримировать водород. Для этого наиболее актуальными являются интерметаллические соединения (ИМС). На сегодняшний день с появлением комбинированных композитных баллонов высокого давления требуется и разработка ИМС с высоким входным и выходным давлением. Для того чтобы получить нужное равновесное давление, используются многокомпонентные системы, имеющие однофазную структуру. Сейчас самыми перспективными с точки зрения массовой емкости и экономически целесообразными являются ИМС на основе титана и циркония. На сегодняшний день для подбора подходящего ИМС высокого давления для конкретной задачи проводят массу экспериментов, помимо этого количество изученных ИМС с высоким равновесным давлением крайне мало. В настоящей работе для сокращения числа экспериментов была применена разработанная нами статистическая модель и произведено сравнение теоретически полученных данных с экспериментальными. Для того чтобы точно охарактеризовать данные соединения, они были подвергнуты рентгенофазовому анализу (РФА) и энергодисперсионному рентгеновскому анализу (EDX). Построены изотермы десорбции и абсорбции, а также рассчитаны термодинамические параметры реакции с водородом следующих соединений: Ti_{0.9}Zr_{0.1}(Cr_{0.5}Mn_{0.25}Fe_{0.25})_{1.84}; Ti_{0.79}Zr_{0.21}(V_{0.2}Fe_{0.8})_{1.92}; ZrFe_{1.94}; Ti(V_{0.33}Fe_{0.67})_{1.88}.

Методика испытаний. Статистическая модель прогноза свойств металлогидридов

Согласно закону Вегарда параметры элементарных ячеек изменяются пропорционально концентрациям компонентов в пределах однофазной области твердых растворов. Также известно, что давление образования или разложения гидридных фаз сплавов одного структурного типа уменьшается с увеличением объема элементарных ячеек. Поскольку давление абсорбции (десорбции) связано с энтальпией и энтропией реакции по уравнению Вант-Гоффа, можно предположить, что эти термодинамические параметры связаны с параметрами элементарных ячеек сплавов. Поэтому, имея достаточный экспериментальный массив данных этих параметров, можно, используя математические методы, аппроксимировать их некоторой функцией, которая описывает монотонную зависимость состав – свойство. В нашей лаборатории была разработана модель расчета термодинамических характеристик многокомпонентных стехиометрических сплавов. Было показано [3], что с достаточной долей достоверности, изменения таких свойств, как параметры элементарной ячейки сплавов, ΔH и ΔS реакции с водородом, могут быть описаны полиномом второй степени, в котором аргументами являются концентрации образующих ИМС компонентов:

$$F(x) = Y_0 + \sum A_i \cdot x_i + \sum B_{ij} \cdot x_i \cdot x_j, \quad j \ge 1,$$

где *х* – концентрации компонентов в ИМС; *Y*₀ – свободный член бинома; *A*, *B*–коэффициенты.

В результате вычислений, для исследования в настоящей работе были выбраны следующие составы: $(TiZr_{0,1})_{1,1}Cr_{1,1}Fe_{0,6}Mn_{0,6}$; $Zr_{0,2}Ti_{0,8}Fe_{1,6}V_{0,4}$; $Zr_{0,9}Y_{0,1}Fe_2$; $TiFe_{1,4}V_{0,6}$.

Приготовление исходных сплавов

В качестве исходных компонентов использовались металлы следующей чистоты (по паспорту): ванадий электролитический – 99,99 %; железо армко – 99,9 %; марганец электролитический – 99,99 %; иодидный цирконий – 99,99 %; иодидный титан – 99,99 %; хром – 99,99 %.

Исходные ИМС готовились путем сплавления шихты из металлов на водоохлаждаемом медном поду электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона под давлением 1–1,5 атм. Для дополнительной очистки аргона от примесей кислорода перед началом плавки расплавлялся губчатый титан. С целью получения однородных по составу сплавов образцы переворачивали 3–4 раза. Навески исходных металлов взвешивались на аналитических весах с точностью ±0,0005 г. Марганец брали с небольшим избытком, определенным экспериментально (6 масс. %), для компенсации потерь от угара. Перед использованием в эксперименте образцы сплавов тщательно очищали от оксидной пленки на корундовом круге.

Термическая обработка сплавов

Выплавленные сплавы подвергали отжигу для получения гомогенных образцов. Отжиг проводился в запаянных кварцевых ампулах, заполненных аргоном, при остаточном давлении 0,1 Па. В качестве геттера остаточных газов использовали титановую стружку, а для предотвращения взаимодействия образцов с кварцем корольки сплавов заворачивали в танталовую фольгу. Продолжительность отжига составляла 1200 ч при температуре 900 °C. После отжига сплавы медленно охлаждались со скоростью 0,5 °C/мин. Отжиг проводился в муфельных печах с автоматическим регулированием температуры.

Характеристики образцов

Исходные образцы охарактеризованы методами EDX и P Φ A. Пример для образца (TiZr_{0,1})_{1,1}Cr_{1,1}Fe_{0,6}Mn_{0,6} приведен на рис. 1.

Данные рентгеноспектрального микроанализа приведены в табл. 1. Количественный средний состав сплавов, согласно EDX, удовлетворительно соответствует рассчитанному. В сплаве $Zr_{0,9}Y_{0,1}Fe_2$ при плавке почти испарилась вся добавка иттрия; предположительно это связано с высоким давлением насыщенных паров. По данным EDX и РФА было установлено, что образцы являются однофазными. Совершенно незначительная примесь присутствует в сплаве (TiZr_{0,1})_{1,1}Cr_{1,1}Fe_{0,6}Mn_{0,6} и TiFe_{1,4}V_{0,6}.



Рис. 1. Фотография микроструктуры поверхности и РФА образца $(TiZr_{0,1})_{1,1}Cr_{1,1}Fe_{0,6}Mn_{0,6}$

Таблица 1

	По данным EDX			
Рассчитанный состав	Средний состав (условный)	Основные фазы		
$(TiZr_{0,1})_{1,1}Cr_{1,1}Fe_{0,6}Mn_{0,6}$	$Ti_{0,9}Zr_{0,1}(Cr_{0,48}Mn_{0,26}Fe_{0,25})_{1,8}$	$Ti_{0,9}Z_{r0,1}(Cr_{0,5}Mn_{0,25}Fe_{0,25})_{1,84}$		
$Zr_{0,2}Ti_{0,8}Fe_{1,6}V_{0,4}$	$Ti_{0,79}Zr_{0,21}(V_{0,22}Fe_{0,78})_{1,84}$	$Ti_{0,79}Zr_{0,21}(V_{0,2}Fe_{0,8})_{1,92}$		
$Zr_{0,9}Y_{0,1}Fe_2$	$Zr_{0,95}Y_{0,05}Fe_{1,87}$	$ZrFe_{1,94}$		
$TiFe_{1,4}V_{0,6}$	$Ti(V_{0,33}Fe_{0,67})_{1,89}$	Ti(V _{0,33} Fe _{0,67}) _{1,88}		

Данные рентгеноспектрального микроанализа*

Примечание: * – погрешность метода составляет 5 % от определяемой величины.

РФА показал, что полученные сплавы имеют структурный тип гексагональной (С14) и кубической (С15) фаз Лавеса. В табл. 2 приведены рассчитанные значения параметров элементарных ячеек.

Таблица 2

Средний состав (условный)	Фазовый состав	a, Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
\mathbf{T} ; \mathbf{Z} ; $(\mathbf{C}$; \mathbf{M} ; \mathbf{E} ; \mathbf{C} ; \mathbf{M} ; \mathbf{E} ; \mathbf{C} ; \mathbf{M} ; \mathbf{T} ; T	$Ti_{0,9}Zr_{0,1}(Cr_{0,5}Mn_{0,25}Fe_{0,25})_{1,84}(C14)$	4,887(9)	8,02(1)	165,8(5)
110,9Z10,1(C10,48W110,26Fe0,25)1,8	$Ti_{0,96}Zr_{0,05}Cr_{0,39}Mn_{0,24}Fe_{0,36}$	следы		
$Ti_{0,79}Zr_{0,21}(V_{0,22}Fe_{0,78})_{1,84}$	$Ti_{0,79}Zr_{0,21}(V_{0,2}Fe_{0,8})_{1,92}(C14)$	4,91(1)	7,99(2)	166,6(7)
Zr0,95Y0,05Fe1,87	ZrFe _{1,94} (C15)	7,11(1)	_	360,4(9)
T:(VEar)	Ti(V _{0,33} Fe _{0,67}) _{1,88} (C14) 99,2 %	4,88(2)	с, Å 8,02(1) следы 7,99(2) – 7,95(2) –	164,2(8)
11(v 0,33 f ' e 0,67) 1,89	Ti0,52V0,16Fe0,32 BCC (229) 0,8 %	3,07(2)	_	29,0(3)

Параметры элементарных ячеек исходных сплавов

Взаимодействие с водородом

Построение изотерм и определение термодинамических характеристик реакций. На рис. 2–5 приведены изотермы абсорбции и десорбции водорода, полученные для образцов при разных температурах. Значения термодинамических параметров ΔH и ΔS реакции с водородом вычислялись по уравнению Вант-Гоффа.



Рис. 2. Изотермы для системы $Ti_{0,9}Zr_{0,1}(Cr_{0,5}Mn_{0,25}Fe_{0,25})_{1,84}$ -H2











Рис. 5. Изотермы для системы Ti(V_{0,33}Fe_{0,67})_{1,88}-H₂

Определенные экспериментальные термодинамические параметры реакции с водородом приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав	$\Delta H_{\mathrm{abc.}},$	$\Delta S_{ m a ar c c.}$,	$\Delta H_{\text{dec.}}$,	$\Delta S_{\text{dec.}}$,
Состав	кДж/моль	Дж/моль•К	кДж/моль	Дж/моль К
$Ti_{0,9}Zr_{0,1}(Cr_{0,5}Mn_{0,25}Fe_{0,25})_{1,84}$	16,9(2)	96,9(3)	19,7(1)	103(1)
$Ti_{0,79}Zr_{0,21}(V_{0,2}Fe_{0,8})_{1,92}$	20,9(1)	114,7(4)	15,8(2)	97,6(4)
ZrFe _{1,94}	14,1(1)	100,6(3)	18(1)	107,8(3)
Ti(V _{0,33} Fe _{0,67}) _{1,88}	22,2(2)	104,6(3)	28,2(3)	121(1)

Термодинамические параметры реакции с водородом

Рентгенофазовый анализ полученных гидридных фаз. При пассивации кислородом при температуре жидкого азота удалось застабилизировать 2 гидрида. Был проведен РФА 1-го и 4-го гидридов. В табл. 4 приведены рассчитанные значения параметров элементарных ячеек гидридных фаз $Ti_{0.9}Zr_{0.1}(Cr_{0.5}Mn_{0.25}Fe_{0.25})_{1.84}H_x$ и $Ti(V_{0.33}Fe_{0.67})_{1.88}H_x$. Так как гидриды имеют высокое равновесное давление, они нестабильны в нормальных условиях и их пассивация затруднена. В образце $Ti_{0.9}Zr_{0.1}(Cr_{0.5}Mn_{0.25}Fe_{0.25})_{1.84}H_x$ присутствуют две фазы – гидридная и α -фаза (раствор водорода в ИМС), что свидетельствует о его частичном разложении.

Таблица 4

Фазовый состав	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	V, A^3	$\Delta V/V_0$, %
$Ti_{0,9}Zr_{0,1}(Cr_{0,5}Mn_{0,25}Fe_{0,25})_{1,84}$ H _x (65,1 %)	5,20(3)	8,51(3)	199(2)	21
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}(Cr_{0.5}Mn_{0.25}Fe_{0.25})_{1.84}\alpha$ - ϕ asa (34,9%)	4,90(3)	8,05(3)	168(1)	1,3
$Ti(V_{0,33}Fe_{0,67})_{1,88}H_x$	5,21(4)	8,51(4)	200(2)	21,8

Значения параметров элементарных ячеек гидридов

Обсуждение результатов

Как следует из сопоставления приведенных выше экспериментальных данных РФА и EDX, образцы представляют собой многокомпонентные фазы Лавеса.

При гидрировании увеличение объема элементарной ячейки фаз Лавеса достигало 22 %. Структурный тип сохранился, что свидетельствует о стабильности этих систем при циклах абсорбции и десорбции.

В табл. 5 приведены вычисленные по статистической модели и экспериментальные значения термодинамических параметров реакции с водородом исследованных сплавов.

Таблица 5

Состав	$\begin{array}{c} Ti_{0,9}Zr_{0,1} \\ (Cr_{0,5}Mn_{0,25}Fe_{0,25})_{1,84} \end{array}$	$\begin{array}{c} Ti_{0,79} Zr_{0,21} \\ (V_{0,2} Fe_{0,8})_{1,92} \end{array}$	ZrFe _{1,94}	Ti (V _{0,33} Fe _{0,67}) _{1,88}
Δ <i>H</i> _{дес} (эксп.), кДж/моль	19,7(1)	15,8(2)	18(1)	28,2(3)
ΔS _{дес} (эксп.), Дж/моль∙К	103(1)	97,6(4)	107,8(3)	121(1)
Δ <i>H</i> _{дес} (теор.), кДж/моль	21,9	17,8	22,6	24,5
ΔS _{дес} (теор.), Дж/моль∙К	110,4	105,4	107,2	108,2
Р _{дес} (эксп.), 25 °С, атм	80	190	260	24
Δ <i>Н</i> абс (эксп.), кДж/моль	16,9(2)	20,9(1)	14,1(1)	22,2(2)
ΔS _{абс} (эксп.), Дж/моль·К	96,9(3)	114,7(4)	100,6(3)	104,6(3)
Р _{абс} (эксп.), 25 °С, атм	120	214	460	37,6

Теоретические и экспериментальные значения термодинамических параметров

Теоретический расчет параметров абсорбции не производился, так как база данных для абсорбции нуждается в дополнении и уточнении. Как видно из табл. 5, модельные расчеты дают приемлемый для значений энтальпии и энтропии реакции прогноз. Как следует из общего вида полученных изотерм, гидриды сплавов вполне пригодны для использования в качестве рабочих тел аккумулирования водорода или последовательных ступеней термосорбционного компрессора.

Заключение

С использованием статистической модели прогноза водородсорбционных свойств рассчитаны, синтезированы и охарактеризованы методами РФА и EDX четыре сплава высокого давления. Для сплавов были построены изотермы абсорбции и десорбции водорода, вычислены термодинамические параметры реакции. Статистическая модель позволяет сократить число экспериментов для поиска требуемых сплавов.

Благодарность

Исследование выполнено по Программе развития Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М. В. Ломоносова «Будущее планеты и глобальные экологические изменения» и поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проектами № АААА-А16-116053110012-5 и 122012400186-9.

Список литературы

1. Алефельд Г., Фелькль И. Проблемы прикладной физики. Водород в металлах. – М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 25–37.

2. Вербецкий В. Н., Митрохин С. В. Свойства металлогидридов и перспективы их использования // Материаловедение. 2009. № 1. С. 48–59.

3. Mitrokhin S. V., Tepanov A. A., Verbetsky V. N. Hydrogen interaction with alloys of $NdNi_{5-x}Al_x$ system // Int. J. of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. P. 22353–22357.

Выбор оптимальной геометрии дисков для теплопереноса в системах металлогидридного хранения водорода

В. Н. Кудияров, Е. С. Пушилина, Р. Р. Эльман, Н. Е. Курдюмов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

rre1@tpu.ru

Важнейшей задачей для усовершенствования свойств металлогидридных реакторов и осуществления контроля процессов сорбции и десорбции водорода является повышение теплопереноса в металлогидридной засыпке. Эффективный теплоперенос в металлогидридной засыпке можно обеспечить за счет добавления теплообменника с теплопередающими элементами, такими как ребра или диски. Однако при проектировании металлогидридного реактора, необходимо учитывать, как эффективность теплопереноса, так и объем и массу, которые занимает теплообменник с теплопередающими элементами, в связи с чем возникает вопрос определения его оптимальной геометрии.

В данной работе с помощью методов численного моделирования рассмотрено несколько вариантов теплопередающих элементов (дисков) для U-образного теплообменника. Были рассмотрены конфигурации, включающие 1, 3 и 5 сплошных дисков без отверстий; дисков с шестью отверстиями; а также дисков с большим количеством отверстий разных геометрических размеров (дисков сложной геометрии). Было определено, что для выбранных размеров металлогидридного реактора средняя температура засыпки LaNi5 больше зависит от количества дисков, чем от их геометрических параметров. Для выбранного баллона было определено, что изменения в средней температуре засыпки минимально варьировались при установке одинакового количества сплошных дисков, дисков с отверстиями или дисков сложной геометрии. Однако, сравнение выбранных геометрий дисков показало, что три диска с большим количеством отверстий разных геометрических размеров соответствует оптимальному решению с точки зрения соотношения объема, занимаемого в металлогидридном реакторе, и средней температуры металлогидридной засыпки. Также была проведена экспериментальная верификация полученных результатов на изготовленном металлогидридном реакторе. Полученные результаты будут использованы при моделировании геометрически более сложных теплопередающих поверхностей и разработке более комплексных моделей.

Введение

Водород - самый легкий и экологически чистый элемент, производимый с помощью возобновляемых источников энергии, вызывает интерес исследователей на протяжении уже более 30 лет в качестве эффективного альтернативного энергоносителя. По мере углубления исследований водородная энергия применялась в авиации и космонавтике, оборонной промышленности, а также в качестве энергоносителя в транспортных средствах на топливных элементах. В этом контексте водород стал перспективным вариантом из-за своей высокой теплотворной способности, возможности использования в топливных элементах и отсутствия негативного воздействия на окружающую среду. Однако, так как водородная энергетическая система представляет собой большую и сложную инженерную систему, включающую производство, хранение и применение водорода, то реализация подобной системы связана с рядом затруднений. Одной из ключевых проблем для крупномасштабного применения водорода является реализация безопасного и эффективного хранения и транспортировки водорода. Несмотря на недостатки хранения водорода в сорбированном виде, гидриды металлов можно рассматривать как один из наиболее перспективных, безопасных и эффективных способов хранения водорода [1, 2]. Они демонстрируют хорошие свойства при низких давлениях, а их объемная плотность сравнима с жидким водородом. Именно этими преимуществами объясняется все большая актуальность применения гидридов металлов в качестве материалов для хранения водорода в настоящее время.

В металлогидридном баллоне во время сорбции водорода металлогидридной засыпкой выделяется большое количество тепла, а в процессе десорбции водорода происходит поглощение тепла. Такие тепловые эффекты во время гидрирования/дегидрирования оказывают значительное влияние на производительность металлогидридного баллона. Кроме того, плохая теплопроводность металлогидридной засыпки значительно замедляет процесс и увеличивает время зарядки/разрядки баллона. Поэтому реализация эффективного теплопереноса в металлогидридной засыпке позволяет значительно улучшить характеристики металлогидридного баллона. К известным способам повышения теплопереноса относится применение пенометаллов, компактов (спрессованного гидридообразующего материала совместно с материалами с высокой теплопроводностью), теплообменников, а также материалов с фазовыми переходами.

Пенометаллами называются неупорядоченные матрицы из губчатого материала, характеризующиеся большой площадью поверхности, низкой плотностью (пористость >90–95 %) и хорошей теплопроводностью. Laurencelle F. и Goyette J. в своей работе [3] с помощью методов численного моделирования продемонстрировали, что эффективная теплопроводность засыпки LaNi₅ может достигать около 10 Вт/(м·К) при добавлении пеноалюминия. Преимуществами пенометаллов являются относительная простота изготовления неупорядоченной матрицы, ее легковесность, а также ее равномерное распределение по всему объему металлогидридной засыпки. При этом пенометаллы могут использоваться для улучшения тепломассопереноса в совокупности с теплообменниками [5]. Прессования металлогидридной засыпки является еще одним способом, повышающим повысить эффективность тепломассопереноса и ускоряющим процессы сорбции/десорбции. Обычно к спрессованному материалу добавляются материалы с высокой теплопроводностью, такие как терморасширенный графит, углеродные нанотрубки или порошки меди/олова. Согласно работам Kim K. J. et al. [5] и Chaise A. et al. [6], компакты с терморасширенным графитом позволяют повысить теплопроводность металлогидридной засыпки на основе LaNi₅ или MgH₂ в 6–7 раз. Преимуществами компактов являются возможность контроля пористости и плотности упаковки засыпки, что позволяет улучшить теплопередачу между частицами металлогидрида и повысить удобство планирования расположения компактов в необходимой конфигурации металлогидридного баллона.

Материалы с фазовым переходом представляют собой класс веществ, которые высвобождают/поглощают достаточное количество энергии при фазовом переходе, что применяется для эффективного охлаждения или подвода тепла. Данные материалы могут использоваться как разделяющие прокладки между металлогидридными компактами или как внешняя оболочка, обеспечивающая теплоперенос к корпусу металлогидридного баллона.

Несмотря на наличие множества инструментов повышения теплопереноса в металлогидридной засыпке, применение теплообменников является самым распространенным способом решения проблем тепломассопереноса в металлогидридных баллонах благодаря простоте и эффективности. Конструкция цилиндрических баллонов позволяет как оптимизировать количество трубок, так и подобрать определенное строение теплопередающих элементов. В связи с этим существуют обширные исследования, связанные с подбором конфигурации теплообменника [7, 8]. Неоспоримыми преимуществами теплообменников является гибкость и большая вариативность геометрий, конструирование внешних/наружных теплообменников, а также возможность подачи через трубки теплообменника как нагревающей, так и охлаждающей жидкости.

Таким образом, параметром, играющим решающую роль в работе металлогидридного баллона, являются геометрические параметры теплообменника и дизайн теплопередающих элементов. Тем не менее, конструкция теплообменника должна быть оптимизирована с учетом занимаемого теплообменником объема и веса металлогидридного баллона. Так как для проверки каждой конфигурации создавать баллон экономически затратно, распространенными способами оценки влияния конфигурации металлогидридного баллона, свойств тепломассопереноса и эффективности дизайна теплообменника являются методы численного моделирования.

В данной работе рассмотрены варианты дизайна внутреннего теплообменника с точки зрения свойств теплопередачи к засыпке LaNi₅ с помощью программного обеспечения для анализа на основе вычислительной гидродинамики Ansys Fluent.

Материалы и методы

Оценка теплопередачи от разработанных теплообменников с различными теплопередающими элементами (дисками) к засыпке LaNi5 осуществлялась в анализационной среде для моделирования Ansys Fluent[®]. Основным преимуществом этого конечно-элементного подхода является возможность легко адаптировать модель к различной геометрии реактора, что позволяет получить точную конструкцию. Моделирование выполнялось для металлогидридного баллона с засыпкой LaNi5. Для упрощения моделирования из геометрической модели были исключены крепежные изделия, фланцевые соединения и фитинги для труб. Модель металлогидридного баллона с засыпкой создавалась с использованием универсального CAD-редактора Ansys Design Modeler. Геометрические размеры и параметры модели были выбраны оптимальными для хранения небольшого количества водорода до 150 л. Длина упрощенного металлогидридного баллона составляла 122 мм, ширина 38 мм, толщина стенок 3 мм. Вода рассматривалась как теплоноситель, протекающий через медную U-образную трубу. Внешний диаметр медной трубки 4,3 мм, внутренний диаметр 3,2 мм. Материал корпуса металлогидридного баллона – нержавеющая сталь, материал теплообменника с дисками – медь. Параметры используемых материалов представлены в таблице.

металлогидридного баллона						
Параметр	LaNi ₅	Сталь	Медь	H_2	Вода	
Плотность, кг/м ³	8300	8030	8978	0,08189	998,2	
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	419	502,48	381	14283	4182	
Теплопроводность, Вт/(м·К)	2,5	16,27	387,6	0,1672	0,6	

298

298

298

353 (на входе)

298

Начальная температура, К

Параметры материалов используемых в молели

Предполагалось, что внешние стенки бака были теплоизолированы и конвективный теплообмен между баллоном и окружающий средой не происходил. Также для упрощения модели было предположено, что изменения давления внутри бака незначительно и никак не влияет на изменение температуры в засыпке порошка LaNi5 и что температура теплоносителя постоянна на входе. Так как основной целью было изучение влияния геометрии теплопередающих поверхностей (дисков) на температуру засыпки LaNi5, изменение температуры при химических взаимодействиях не учитывалось. Граничные условия были заданы в соответствии с уравнениями, перечисленными в работе Couturier K. и др. [10]. 3D модель металлогидридного баллона представлена на рис. 1,а. Для верификации модели был создан прототип металлогидридного баллона, схема которого представлена на рисунке 1,б.





Рис.1. Упрощенная 3D модель (а) и чертеж (б) металлогидридного баллона для верификации результатов моделирования

В металлогидридном баллоне предусмотрено крепление двух термопар, находящихся на разном расстоянии от центральной оси корпуса и погруженных на разную глубину в металлогидридную засыпку. Баллон засыпался порошком LaNi₅ на 60 % (~50 г) с учетом теплового расширения материала. Предусматривалась установка U-образного теплообменника, на который надевались теплопередающие элементы в виде дисков. Было рассмотрено три геометрии: сплошной диск, диск с несколькими отверстиями (рис. 2,*a*) и диск со сложной геометрией (рис. 2,*б*). Диски располагались пропорционально длине U-образного теплообменника на равном расстоянии от конца теплообменника и друг от друга.



Рис. 2. Геометрия дисков; а – диск с несколькими отверстиями (два отверстия предназначены для трубки); б – диск со сложной геометрией

По сравнению с продольными ребрами, пенометаллическими конструкциями и матрицами, вышеперечисленные диски с различной геометрией отличаются простотой изготовления и расположения внутри баллона, возможностью проектирования большого количества отверстий с развитой структуре теплообменных поверхностей, универсальностью для цилиндрических металлогидридных баллонов, а также эффективностью, доказанной во многих научных работах [10, 11]. Расположение отверстий в дисках была выбрана с учетом прохождения U-образной трубки через диски, а также исходя из соображений по обеспечению высокой удельной площади теплообменной поверхности и небольшого занимаемого объема дисками. Для простоты исполнения дисков, отверстия, находящиеся близко к краям диска, были одинакового диаметра с тепловой трубкой теплообменника. Минимальная толщина самой тонкой части диска между вырезами составила 1 мм.

Прототип баллона подключался к жидкостному термостату КРИО-ВТ-01 для подачи теплоносителя с температурой до 373 К.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены температурные контуры теплообменника с разным количеством теплообменных элементов в виде сплошных дисков. Как следует из результатов моделирования, добавление одного диска в середину рабочей камеры увеличивает температуру порошковой засыпки примерно на 2 К. Добавление еще двух дисков, находящихся на равном расстоянии от центрального диска, приводит к повышению температуры засыпки на 4,7 К по сравнению с теплообменником в виде U-образной трубки без дисков. Добавление пяти дисков приводит к разнице температур засыпки до 6 К относительно теплообменника без дисков. Стоит заметить, что температура теплоносителя значительно уменьшается на изгибе трубки из-за используемых при моделировании параметров скорости потока и турбулентных течений. А незначительная разница в несколько градусов и относительно равномерный прогрев засыпки LaNi5 объясняется небольшими размерами модели металлогидридного баллона. На рис. 4 показаны графики зависимости средней температуры слоя от времени при использовании теплообменника с разным количеством дисков и различной конфигурацией. По результатам моделирования температура слоя LaNi₅ во всех случаях превышала 342 К через 1000 с протекания теплоносителя по U-образной трубке.



Рис. 3. Температурные контуры засыпки LaNi₅ и теплообменника: без дисков (а), с одним диском (б), с тремя дисками (в), с пятью дисками (г). Окончание см. на с. 171



в

Рис. 3. Окончание



Рис. 4. Средняя температура засыпки LaNi₅ в зависимости от времени. Сравнение U-образного теплообменника и теплообменника со сплошными дисками (a), дисками с отверстиями (б) и дисками сложной конфигурации (в)

Каждый из графиков на рис. 4 можно разделить на две зоны. Видно, что в первой зоне наблюдается относительно равномерная и одинаковая передача тепла от теплообменника с дисками к засыпке LaNi5. При этом теплообменник без дисков имеет более быструю скорость теплопередачи из-за отсутствия необходимости нагревания медных дисков. Таким образом, на начальном этапе теплообменник в виде U-образной трубки без дисков показывает лучшие характеристики, чем теплообменник с одним, тремя и пятью дисками. Однако через

110–120 с медные диски нагреваются и становятся теплопередающими поверхностями, в результате чего происходит более эффективный нагрев засыпки LaNi₅ при использовании теплообменников с дисками. Наилучший результат с точки зрения средней температуры засыпки LaNi₅ спустя 1000 с показывает теплообменник с пятью сплошными дисками. Кроме того, разница в температуре засыпки при добавлении разного количества дисков увеличивается со временем, в связи с чем можно сделать вывод, что эффективность металлогидридного баллона значительно зависит от количества теплопередающих поверхностей, и добавление трех дисков вносит больший вклад, чем добавление одного или пяти дисков.

На рис. 5 представлены температурные контуры для U-образной трубки с тремя дисками разной конфигурации, полученные через 1000 с. Из представленных данных моделирования было установлено, что выбранная геометрия медных дисков вносит небольшой вклад в изменение средней температуры металлогидридной засыпки для данных геометрических размеров металлогидридного баллона. Тем не менее разница температур между U-образным теплообменником без дисков и теплообменником с тремя дисками значительна и достигает 4,3 К. Данная разница между температурами значительна для выбранного объема металлогидридного баллона. Однако разница между температурами металлогидридной засыпки при использовании трех сплошных дисков и трех дисков сложной конфигурации соответствует всего 1,2 К. Таким образом, при таком малом диаметре металлогидридного баллона можно добиться значительно большего вклада в теплообмен между теплообменником и слоем LaNi5 за счет увеличения количества теплообменных элементов, т. е. дисков.



Рис. 5. Температурные контуры засыпки LaNi₅ и теплообменника: а – без дисков, б – с тремя сплошными дисками, в – с тремя дисками с отверстиями, г – с тремя дисками сложной геометрии

На данном этапе выполнения проекта критериями отбора оптимальной сборки теплообменных элементов являлись: 1) улучшение теплообмена с целью повышения скорости нагрева порошковой засыпки не менее чем на 10 %, 2) теплообменник не должен занимать более 30 % от внутреннего объема водородного аккумулятора. Поэтому, несмотря на небольшие различия в теплопередающих качествах между дисками разной геометрии, сложная геометрия имеет преимущество в отсутствие паразитного объема в металлогидридном баллоне. На рис. 6 представлен совмещенный график зависимости, демонстрирующий критерий оптимальности теплообменника с учетом занимаемого им объема в металлогидридной засыпке. Наиболее оптимальный вариант находится ближе к линии отношения объема теплообменника к объему засыпки.



Рис. 6. Выбор оптимальной геометрии дисков для теплообменника: 1 – теплообменник без дисков, 2 – теплообменник со сплошными дисками, 3 – теплообменник с дисками с отверстиями, 4 – теплообменник с дисками сложной геометрии. Цифры в скобках обозначают количество дисков

Исходя из данного графика, наибольший объем засыпки LaNi5 сохраняется для теплообменника в виде U-образной трубки без дисков, а наименьший объем засыпки занимает теплообменник с пятью полнотелыми дисками. Сопоставляя данные, полученные методом моделирования в среде Ansys Fluent, рассматриваемых теплообменников, рассчитанные значения объемов И наилучшим выбором для рассмотренного металлогидридного баллона является применение трех дисков со сложной геометрией. Также относительно хорошим выбором будут теплообменники с пятью дисками сложной геометрии или тремя дисками с отверстиями. Средняя температура металлогидридной засыпки спустя 1000 с протекания нагретой до 353 К воды через U-образную трубку с дисками в таком случае будет равняться примерно 349 К. Таким образом, с помощью методов моделирования показано, что три диска сложной конфигурации соответствуют оптимальному решению по объему, занимаемому в металлогидридном баллоне, и средней температуре металлогидридной засыпки.

Для проведения экспериментальных исследований и валидации разработанной модели был изготовлен прототип металлогидридного баллона, представленный на рис. 7.



Рис. 7. Подключенный к жидкостному термостату и вакуумному посту прототип металлогидридного баллона

После вакуумной откачки баллона по U-образной трубке подавался теплоноситель, нагретый до температуры 373 К. Время пропускания теплоносителя по трубке составляло 1000 с. Температура фиксировалась двумя термопарами. Результаты отношения объема теплообменника и температуры засыпки представлены на рис. 8.



Рис. 8. Экспериментальные результаты средней температуры засыпки, соотнесенные с объемом теплообменника и засыпки LaNi₅

Экспериментальные результаты для сплошных дисков и дисков с отверстиями совпадают с данными, полученными при помощи моделирования. Для дисков со сложной геометрией экспериментальные результаты показали отклонения в сторону больших температур. Однако, согласно приведенным данным, три диска сложной геометрии считаются оптимальным, что подтверждает правильность расчетов.

Заключение

В данной работе было промоделировано изменение температуры засыпки LaNi₅ в металлогидридном баллоне в зависимости от геометрии дисков, выступающих в роли теплопередающих поверхностей. Для рассматриваемого металлогидридного баллона разработан теплообменник был в виле U-образной трубки с дисками разной геометрии. Была создана модель, позволяющая рассчитать температуру металлогидридной засыпки при добавлении теплообменника в металлогидридный баллон. В зависимости от геометрии и количества дисков была вычислена средняя температура металлогидридной засыпки через 1000 с протекания теплоносителя через U-образную трубку. Было определено, что количество дисков оказывает большее влияние на температуру засыпки по сравнению с их геометрией. Добавление дисков к U-образной трубке вызывает снижение скорости нагрева на первоначальном этапе нагрева (120 с), однако в дальнейшем позволяют значительно увеличить среднюю температуру засыпки для выбранного металлогидридного баллона. Теплообменник с пятью сплошными дисками при протекании теплоносителя через U-образную трубку в течение 1000 с показывает более высокую температуру металлогидридной засыпки по сравнению с другими конфигурациями. Показано, что три диска сложной конфигурации соответствуют оптимальному решению по соотношению средней температуры металлогидридной засыпки и объема, занимаемого теплообменником с дисками в выбранном металлогидридном баллоне. Данные результаты подтверждаются экспериментально. Таким образом, в данной работе была решена задача отработки методики улучшения теплопередачи в металлогидридной засыпке и показана эффективность применения теплопередающих поверхностей в виде дисков, что было доказано экспериментально. Полученные результаты могут быть полезны для дальнейших расчетов, включающих варьирование габаритов металлогидридного баллона, материала засыпки, большего количества дисков пропорционально длине баллона, а также модели, включающих химические превращения и эффекты взаимодействия водорода с материалом засыпки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

Список литературы

1. Lyu J., Lider A. M., Kudiyarov V. N. Using ball milling for modification of the hydrogenation/dehydrogenation process in magnesium-based hydrogen storage materials: an overview // Metals. 2019. Vol. 9, N 7. Article number 768. P. 1–25.

2. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review // Int. J. of Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32, N 9. P. 1121–1140.

3. Laurencelle F., Goyette J. Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam // Int. J. of Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32, N 14. P. 2957–2964.

4. Bai X. S. et al. Parametric optimization of coupled fin-metal foam metal hydride bed towards enhanced hydrogen absorption performance of metal hydride hydrogen storage device // Energy. 2022. Vol. 243. Article number 123044. P. 14.

5. Kim K. J. et al. Metal hydride compacts of improved thermal conductivity // Int. J. of Hydrogen Energy. 2001. Vol. 26, N 6. P. 609–613.

6. Chaise A. et al. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite // Int. J. of Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34, N 20. P. 8589–8596.

7. Kikkinides E. S., Georgiadis M. C., Stubos A. K. On the optimization of hydrogen storage in metal hydride beds // Int. J. of Hydrogen Energy. 2006. Vol. 31, N 6. P. 737-751.

8. Shafiee S., McCay M. H. Different reactor and heat exchanger configurations for metal hydride hydrogen storage systems – a review // Int. J. of Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41, N 22. P. 9462–9470.

9. Couturier K. et al. Tank design for on-board hydrogen storage in metal hydrides // Energy Sustainability. 2008. Vol. 43192. P. 517–524.

10. Manai M. S. et al. Comparative study of different storage bed designs of a solid-state hydrogen tank // J. of Energy Storage. 2019. Vol 26. Article number 101024. P.11.

11. Singh A., Maiya M. P., Murthy S. S. Effects of heat exchanger design on the performance of a solid state hydrogen storage device // Int. J. of Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40, N. 31. P. 9733–9746.

УДК: 661.8.039+621.357.12 DOI: 10.53403/9785951505378 2023 177

Исследование влияния наводороживания титановых коллекторов тока на характеристики электролизной ячейки с ТПЭ

Б. В. Иванов¹, В. В. Шкандыбина², Р. М. Меншарапов¹, М. В. Синяков¹, Н. А. Иванова¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

kapjicohh@gmail.com

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

Shkandybina99@mail.ru

В электролизерах с твердополимерным электролитом применяют титановые коллекторы тока, подверженные водородному охрупчиванию, которое может приводить к снижению производительности электролизной установки. В настоящей работе исследовано влияние наводороживания титановых коллекторов на рабочие характеристики электролизной ячейки. В результате получены вольт-амперные характеристики ячеек в зависимости от концентрации водорода в катодных коллекторах в диапазоне от 0 до 50 ат. %. Выявлена тенденция к увеличению напряжения (ухудшению вольт-амперных характеристик) с ростом концентрации водорода в катодном коллекторе. В случае концентрации 50 ат. % H, рост напряжения составил ~3 %, что объясняется образованием гидридной фазы и поверхностными явлениями.

Введение

Электролиз воды является востребованным и доступным методом получения водорода в технологических операциях. К наиболее распространенному и недорогому способу относится технология щелочного электролиза. Однако она не позволяет получать водород высокого качества и имеет низкий КПД [1], что является причиной развития электролизных установок с более эффективными показателями. Распространенность высокотемпературных электролизеров, несмотря на КПД ~ 85 %, ограничена их способностью работать только в стационарном режиме и потребностью в коррозионно-стойких и механически прочных материалах электродов [1]. Электролиз воды в электролизерах с твердополимерным электролитом (ТПЭ) представляется наибо-

лее эффективной технологией получения высокочистого водорода при высоком давлении непосредственно в электролизере, что позволяет обойти первую ступень компримирования газа для его хранения под давлением [2, 3]. Электролиз воды при повышенном давлении по сравнению с использованием традиционных компрессоров демонстрирует более надежное, стабильное и недорогое производство водорода, связанное с устранением энергоемкого механического сжатия [4–6].

Как отмечается в исследованиях [4, 7, 8], наилучшей стратегией для получения электрохимически сжатого водорода является применение повышенного давления на катодной стороне электролизера, тогда как на анод подается вода при атмосферном давлении. Такой процесс может быть реализован с помощью мембраны из ТПЭ, позволяющей работать с градиентом давления до нескольких сотен бар [4]. При использовании асимметричной схемы электролиза отсутствует потребность в применении насоса для нагнетания воды и механического компрессора. Данная технология обеспечивает эффективное получение сжатого водорода с низким содержанием воды в результате сокращения ее транспорта в катодную область.

Основными компонентами ячейки электролизера с ТПЭ являются протонопроводящая мембрана из перфторированного полимера с вшитыми функциональными –SO₃H группами, коллекторы тока с нанесенными электрокатализаторами на основе металлов платиновой группы и биполярные пластины для разделения ячеек в батарее [2, 9]. Коллекторы тока, предназначенные для подвода реагента, отвода продуктов реакции и подачи потенциала на катализатор, должны обладать достаточными механическими, электрическими, массообменными и поверхностными характеристиками. Титан используют в качестве основного материала для коллекторов тока благодаря высокой устойчивости к коррозии, жесткой структуре и оптимальной пористости [10]. Эти свойства определяют способность коллекторов выдерживать высокие перепады давления [11]. Тем не менее используемый тип токосъемников сорбирует большие количества водорода и подвержен водородному охрупчиванию, особенно в случае эксплуатации при повышенном давлении на катодной стороне, что может привести к снижению производительности электролизной установки.

Данное исследование направлено на определение влияния наводороживания титановых коллекторов тока на эффективность работы электролизной ячейки с целью совершенствования электролизных систем с ТПЭ, работающих по асимметричной схеме давления.

Влияние водорода на сопротивление коллекторов тока

Коллекторы тока должны обладать высокой электропроводностью, механической стойкостью, быть химически нейтральными и не взаимодействовать с реагентами и материалами ячейки. Однако титан является гидридообразующим материалом, который поглощает большие количества водорода с образованием соединения переменного состава TiH_x, где содержание водорода *x*

колеблется от 0 до 2 в зависимости от давления, температуры, морфологии, структуры образца и условий насыщения [12]. Большие концентрации водорода негативно влияют на механические свойства титана и снижают его электропроводность [12–14]. Авторы [15] связывают меньшую проводимость моногидрида титана по сравнению с проводимостью титановой фольги чистотой 99,7 % в условиях комнатной температуры с образованием связи металл – водород, которая ограничивает свободное движение валентных электронов (электронов проводимости). На рис. 1 обобщены результаты работ [16, 18–20] по исследованию влияния водорода на сопротивления образцов титана и сплава титана ВТ1-0. Кривая 1 демонстрирует экспериментальные данные зависимости удельного сопротивления от концентрации водорода в сплаве титана BT1-0 в интервале ~1,5-8 ат. % Н, которые получены в работе [16]. Значения сопротивления наводороженных образцов, исследуемых в упомянутой работе, рассчитаны относительно электросопротивления чистого титанового сплава BT1-0, которое составляет 47,2·10⁻⁸ Ом⋅м [17]. Значения сопротивления характеризуются максимумом при концентрации водорода ~3,5 ат. %. Авторы [16] связывают данный экстремум с тем, что дислокации на границе зерен расположены на различных расстояниях (до нескольких межатомных расстояний).



Рис. 1. Изотермы удельного сопротивления титана при различном содержании водорода (*T* = 298 K)

Авторы [18] использовали титановые прутки чистотой 99,9 % и обнаружили, что удельное сопротивление титана увеличивается на 20–30 % в присутствии гидридной фазы (TiH_x : x = 1,53-1,75) (рис. 1, кривая 2).

В [19] также исследовалась зависимость электропроводности порошка титана ВТ1-0 при комнатной температуре от концентрации водорода, которую отображает кривая 3. Здесь наблюдаются два плато в диапазоне концентраций ~1,2–4,5 ат. % Н и ~5,7–15 ат. % Н. Авторы объясняют платообразный характер однородностью процессов рассеяния электронов проводимости. Кривая 4 (см. рис. 1), полученная в работе [20], представляет собой изотерму (T = 293 K) удельного сопротивления титановой фольги при различном содержании дейтерия в образце и демонстрирует рост удельного сопротивления при увеличении содержания дейтерия в титане с 0 до 44 ат. % D. Согласно [21] число атомов дейтерия, которые могут раствориться в титане, равно числу атомов протия, растворяющихся в титане, следовательно, значимых изотопных эффектов не наблюдается, что позволяет сравнивать данные работы [20] с остальными.

Из сопоставления данных работ [16, 18–20] видно, что удельное сопротивление образцов титана и сплава ВТ1-0 монотонно растет в среднем на 10–30 % при увеличении содержания водорода. При этом разброс значений, полученных разными авторами, вероятно, связан с погрешностями методики измерения. Рост удельного сопротивления связан с перераспределением водорода и накоплением в объеме титана гидридной фазы, которая имеет более высокое электросопротивление и нарушает однородную структуру титана, образуя трещины.

Особенности газофазного и электролитического насыщения водородом

На объем сорбируемого водорода и кинетику его поглощения титановыми образцами из сплава BT1-0 существенное влияние оказывает способ их наводороживания. В процессе электролитического наводороживания титана, протекающего при низких температурах (40-90 °C), растворимость, скорость сорбции и диффузии водорода в сплаве низкие [14]. В этих условиях при сорбции небольшого количества водорода в структуре образца выпадают гидриды (б-фаза), наблюдается выраженный градиент концентрации водорода, а также образуется резкая межфазная граница по длине образца [13, 22]. Интенсивное накопление дисперсной гидридной б-фазы в приповерхностном слое снижает пластичность сплава и вызывает водородное охрупчивание. Согласно экспериментальным данным работы [23] при электролитическом наводороживании в титановом сплаве BT1-0 формируется гидридный слой, близкий к стехиометрическому составу (TiH₂), толщиной 0,4 мм, концентрация водорода в глубине образца низкая. Образование хрупких приповерхностных гидридных фаз в процессе электролиза приводит к растрескиванию поверхности образца [24]. Энергичное поглощение газа при температурах 500-700 °С, характерных для газофазного насыщения, связано с переходом металла из α-фазы в β-фазу, в которой растворимость водорода значительно выше. При высокой скорости диффузии отвод водорода вглубь металла происходит быстрее по сравнению со скоростью его поступления к поверхности и абсорбции [25]. В работе [23] отмечается, что после насыщения титанового сплава из газовой среды на поверхности образца также образуется тонкий гидридный слой толщиной 0,25 мм, однако объемное содержание б-гидридов в нем примерно в два раза ниже по сравнению с их содержанием в приповерхностном слое после электролитического насыщения (согласно данным рентгенографического исследования). При этом для образца, насыщенного из газовой фазы, наблюдается повышенная концентрация водорода по всей глубине образца. Общее содержание водорода в образцах в работе [23]: 0,966 масс. % (газофазное насыщение); 0,0241 масс. % (электролитическое насыщение).

Газофазное насыщение приводит к отличному от электролитического профилю распределения концентрации водорода, который характеризуется меньшим приповерхностным гидридным слоем и большей концентрацией водорода в глубине образца в виде включений δ-фазы. Данное отличие не должно значимо влиять на процессы, происходящие на поверхности титановых коллекторов тока (собственно протекание электрохимических реакций), но оказывает влияние на их электропроводящие и другие свойства.

Методика испытаний

Насыщение водородом образцов – коллекторов тока. Для исследования использовали прессованные титановые образцы из порошка ВТ1-0 круглой геометрии (Таблица 1).

Таблица 1

Характеристика	Значение
Толщина пластины	0,9 мм
Разнотолщинность	≤0,02 мм
Общая пористость	30 ± 3 %;
Размер зерен порошка	70–100 мкм
Площадь образца	7 см ²

Характеристики образцов коллекторов тока

Насыщение образцов водородом проводили методом сорбции из газовой фазы при нагревании на установке АТЛАН [26]. До насыщения образцы дегазировали в вакууме ($10^{-5}-10^{-6}$ мбар) при температуре 550 °C в течение 40 минут. Далее проводили нагрев контейнера-хранилища водорода с интерметаллическим соединением (ZrCo) до 250–350 °C с последующим напуском известного количества водорода в реакционный объем. Количество подаваемого и поглощенного водорода регистрировали волюметрическим методом с помощью датчика давления ASG.
Изготовление электрохимических ячеек. Мембранно-электродный блок (МЭБ) ячейки электролизера состоял из протонпроводящей твердополимерной мембраны и газодиффузионных слоев из пористого титана с нанесенными на них каталитическими композициями (рис. 2). Для катодного токосъемника использовали катализатор состава Pt⁴⁰/C с плотностью нанесения 1,2 мг/см². Для анодного коллектора использовали катализатор на основе оксида иридия с плотностью нанесения 2.2 мг/см². Полученные электрокаталитические композиции с помощью аэрографа напыляли на титановые образцы. Анодный титановый коллектор тока каталитическим слоем вверх помещали на концевую пластину (фланец), к которой припаяна газораспределительная сетка для отвода газа. Ионообменную мембрану накладывали на анодный коллектор. На мембрану помещали титановый катодный коллектор тока электрокаталитическим слоем вниз. Собранный МЭБ накрывали аналогичной концевой пластиной. Герметизацию сборки обеспечивали уплотнительными прокладками из резины. Концевые плиты стягивали при помощи шпилек с контролируемым усилием (40-50 кг/см²). Электролитическую ячейку устанавливали на штатив, а к выходам, расположенным на концевых пластинах, присоединяли шланги для подачи теплоносителя (термостатированной воды), реагента (бидистиллированной воды) и отвода образующихся газов.



Рис. 2. Составные части электролитической ячейки

Регистрация ВАХ. Эксперименты по определению влияния наводороживания коллекторов тока проводили в электролизной ячейке. Для обеспечения необходимой границы перехода между электронной и ионной проводимостью непосредственно в собранной электролитической ячейке осуществляли перенос электрокатализатора на поверхность мембраны при повышенной температуре в объеме ячейки. Для проведения этого процесса ячейку термостатировали при температуре 80 °C в течение 1 ч. Далее с помощью цифрового вольтметра регистрировали ВАХ при значениях силы тока в диапазоне 0,5–7 А и температуре 80 °C.

Результаты эксперимента

Концентрацию водорода в образцах определяли волюметрическим и массовым методами. В результате насыщения были получены 7 образцов с концентрацией водорода в диапазоне 0–50 ат. % (табл. 2). Разность между значениями концентрации водорода (δ), полученными волюметрическим и массовым методами, составила около 1 %. Образец, насыщенный до концентрации 60 ат. % Н, разрушился за счет охрупчивания титана под воздействием большого количества водорода.

Таблица 2

Образец	Массовый метод, ат. %	Волюметрический метод, ат. %	δ, %
1	0	0	0
2	9,7	9,6	1,03
3	16,3	16,5	1,23
4	22,7	23,0	1,32
5	35,9	35,6	0,84
6	37,9	37,5	1,06
7	50,2	49,6	1,20
8	_	60,8	_

Концентрация водорода в образцах

Были получены ВАХ электролитических ячеек с концентрацией водорода в коллекторах в интервале от 10 до 50 ат. % (образцы 2–7 в табл. 2), ВАХ ячейки с коллектором, дегазированным в вакууме при температуре 550 °C в течение 40 мин и без последующего насыщения (образец 1 в табл. 2), а также ВАХ ячейки с образцом сравнения (без обработки) (рис. 3).



Рис. 3. ВАХ ячейки электролизера при разной степени наводороживания катодного коллектора тока

На рис. 4 в увеличенном масштабе показаны ВАХ в области высоких плотностей тока. По характеру кривых видно, что для достижения необходимой плотности тока с увеличением концентрации водорода в катодных коллекторах повышается напряжение, что характеризует снижение эффективности работы ячейки. Численные значения напряжения на ячейке для обеспечения плотности тока в 1 А/см² и 0,8 А/см² представлены в табл. 3. Погрешность определения напряжения при измерении ВАХ не превышает ±0,5 %.



Рис. 4. ВАХ ячейки электролизера в области высоких плотностей тока

Таблица 3

Образец	ат. % Н	<i>U_i</i> (В) при 1 А/см ²	<i>U_i</i> (В) при 0,8 А/см ²
Стандарт.	0	1,78	1,72
1	0	1,77	1,72
2	9,7	1,79	1,72
3	16,3	1,79	1,72
4	22,7	1,78	1,71
5	35,9	1,79	1,74
6	37,9	1,79	1,72
7	50,2	1,83	1,74

Значения напряжений для ячеек с катодными коллекторами с различным содержанием водорода

Заметный рост напряжения в ячейке при концентрации водорода ~50 ат. % Н (рис. 5), вероятно, связан с увеличением сопротивления коллектора и образованием трещин в кристаллической решетке титана при выпадении гидридной фазы. Отметим, что методика подготовки образцов влияет на ВАХ, что отражает разница между значениями параметров стандартного и дегазированного образцов.



Рис. 5. Изменение напряжения ячейки в зависимости от концентрации водорода в титановых коллекторах (пунктирными линиями обозначен линейный тренд для соответствующих точек, серой областью обозначена неопределенность, связанная с погрешностью измерения относительно стандартного образца)

Таблица 4

n eodephannin B oopustan oo un 70				
<i>I</i> , А/см ²	$\Delta U, \%$			
0,8	1,16			
1	2.73			

Изменение напряжения ячейки при содержании в образцах 50 ат. % Н

Увеличение напряжения наводороженного образца относительно стандартного достигает ~3 % (табл. 4), что приводит к росту удельных затрат на производство водорода. Следует отметить, что выявленное снижение эффективности работы ячейки относительно образца сравнения близко к значению погрешности измерения ($\pm 0,5$ %) и превышает ее в 2–3 раза, поэтому необходимо совершенствование методики измерения для получения более надежных результатов.

В настоящей работе при регистрации ВАХ максимальная плотность тока составила 1 А/см² и была ограничена возможностями используемого оборудования. При этом электролизеры, производящие водород промышленно, могут работать при плотностях тока более 2 А/см². Известно, что при увеличении плотности тока значительно увеличивается вклад сопротивления материалов ячейки в общее сопротивление [27]. Большая плотность тока в промышленных электролизерах может привести к большему снижению эффективности его работы с увеличением концентрации водорода в коллекторах тока, особенно в случае использования установок под высоким давлением (свыше 50 атм).

Необходимо отметить, что в промышленности используют многоячеечные электролизеры с общей площадью мембраны ТПЭ до нескольких м², при этом в отдельной ячейке площадь мембраны составляет 100–200 см². В настоящей работе исследована ячейка с площадью мембраны 7 см². Известно, что ячейки небольшой площади работают более эффективно [27], так как в них более равномерно распределяются потоки реагентов и продуктов электрохимических реакций, для них характерна большая изотропность материалов при длительно работе и т. д. Для ячеек большой площади можно ожидать анизотропное распределение водорода (неравномерное наводороживание) в титановых коллекторах, локальную деградацию, растрескивание или разрушение участков коллектора и большее снижение эффективности их работы в сравнении с ячейкой небольшой площади, исследованной в этой работе. Для подтверждения этой гипотезы необходимы дополнительные измерения.

Выводы

В рамках текущей работы установлено влияние наводороживания титановых коллекторов тока из сплава BT1-0 на BAX электролизной ячейки.

Получены титановые коллекторы тока с концентрацией водорода от 0 до 50 ат. %. Собраны электролитические ячейки с данными коллекторами и получены их ВАХ в диапазоне плотности тока от 0,07 до 1 А/см².

Установлено, что при увеличении концентрации водорода в титановых коллекторах тока наблюдается снижение эффективности работы ячейки (увеличение напряжения), связанное с изменением электрохимических и механических характеристик коллекторов. Данная зависимость носит сложных характер. Помимо наводороживания на характер ВАХ влияют дегазация, деформация коллекторов и состояние их поверхности. Максимальное снижение эффективности достигает ~3 % при концентрации водорода в коллекторе 50,2 ат. %.

Необходимо совершенствование методики измерения для получения более надежных результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-4120.2022.1.3.

Список литературы

1. Радченко Р. В., Мокрушин А. С., Тюльпа В. В. Водород в энергетике: учеб. пособие. – Екатеринбург: Изд-во Уральского федерального ун-та, 2014. С. 229.

2. Григорьев С. А., Порембский В. И., Фатеев В. Н., Самсонов Р. О., Козлов С. И. Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы // Транспорт на альтернативном топливе. 2008. № 3. С. 62–69.

3. Григорьев С. А., Халиуллин М. М., Кулешов Н. В., Фатеев В. Н. Электролиз воды в системе с твердым полимерным электролитом // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 8. С. 953–957.

4. Sartory M., Wallnofer-Ogris E., Salman P., Fellinger T., Justl M., Trattner A., Klell M. Theoretical and experimental analysis of an asymmetric high pressure PEM water electrolyzer up to 155 bar // J. Hydrogen Energy. 2017. P. 1–16.

5. Bensmann B., Hanke-Rauschenbach R., Pena Arias I. K., Sundmacher K. Energetic evaluation of high pressure PEM electrolyzer systems for intermediate storage of renewable energies // J. Electrochimica Acta. 2013. P. 570–580.

6. Григорьев С. А., Павлов Д. В. Аккумулирование энергии с использованием электролизеров и топливных элементов в установках на основе возобновляемых источников энергии // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 11. С. 55–64.

7. Bensmann B., Hanke-Rauschenbach R., Müller-Syring G., Henel M., Sundmacher K. Optimal configuration and pressure levels of electrolyzer plants in context of power-to-gas applications // J. Appl. Energy. 2016. P. 107–124.

8. Trinke P., Bensmann B., S. Reichstein S., Hanke-Rauschenbach R., Sundmacher K. Hydrogen Permeation in PEM Electrolyzer Cells Operated at Asymmetric Pressure Conditions // J. Electrochem. Society. 2016. P. 3164–3170.

9. Григорьев С. А., Фатеев В. Н., Джусь К. А., Бессарабов Д. Г., Маркелов В. В. Исследование механизмов деградации мембранно-электродных блоков твердополимерных электролизеров воды // Электрохимическая энергетика. 2014. Т. 14, № 4. С. 187–196.

10. D. Bessarabov, H.Wang, H. Li, N. Zhao., Eds. – PEM Electrolysis for Hydrogen Production. Principles and Applications // Taylor & Francis Group, 2016. P. 147–155.

11. Schalenbach M., Carmo M., Fritz D. L. Mergen J., Stolten D. Pressurized PEM water electrolysis: efficiency and gas crossover // J. Hydrogen Energy. 2013. P. 14921–14933.

12. Цзяи Л. Исследование свойства и водородной стойкости титанового сплава BT1-0 с TiO₂ покрытием, полученным методом плазменноассистированного дугового напыления : бакалавр. раб.: 03.03.2002. С. 76. 2016.

13. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1985. С. 216.

14. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А. Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Металлургия, 1974. С. 544.

15. Pozio A., Aurora A., Della Seta L., Santucci A., Tosti S. Titanium Electrical Resistivity in Hydrogen and Deuterium // J. of Materials Engineering and Performance. 2022.

16. Larionov V. V., Xu S., Syrtanov M. S. Measurements of Hydrogenated Titanium by Electric Methods // AIP Conf. Proc., 2016.

17. Бельская Э. А. Экспериментальное исследование электросопротивления титана в области температур 77–1600 К // Теплофизика высоких температур. 2005. Т. 43, № 4. С. 548–555.

18. Ito M., Setoyama D., Matsunaga J., Muta H., Kurosaki K, Uno M., Yamanaka S. Electrical and Thermal Properties of Titanium Hydrides // Alloys and Compounds. 2006. P. 25–28.

19. Шупен С. Закономерности влияния водорода на структуру и электрофизические свойства титана ВТ1-0 : дисс. ... канд. техн. наук: 01.04.2007. С. 126.

20. Кареев Ю. А., Гендель Ю. Г., Глушков И. С., Новиков В. П. Удельное сопротивление дейтерида титана (TiD_x) при температурах до 1000 °С и x < 1 // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. 2007. С. 230–234.

21. Wille J. W., Davis W. Hydrogen in Titanium Alloys. DOE Technical Report. 1981. P. 48.

22. Колачев, Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов : учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС, 2005. С. 432.

23. Кудияров В. Н., Лидер А. М., Пушилина Н. С., Тимченко Н. А. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды // ЖТФ. 2014. Т. 84, № 9. С. 117–121.

24. Николаева А. Н., Харченко С. Ю., Кудияров В. Н. Накопление и распределение водорода в сплаве ВТ1-0 при электролитическом методе насыщения // Материалы XIX Международ. науч.-практич. конф. «Современные техника и технологии». – Томск: изд-во ТПУ, 2013. С. 114–115.

25. Ливанов В. А., Буханова А. А., Колачев Б. А. Водород в титане. – М.: Металлургия, 1962. С. 246.

26. Иванов Б. В., Анфимова Т. А. Исследование свойств интерметаллидов ZrCrFe и ZrCo для оценки возможности применения в системах топливного цикла термоядерной установки // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2022. Т. 45, № 2. С. 63–71.

27. Pushkarev A. S., Pushkareva I. V., Solovyev M. A., Prokop M., Bystron T., Rajagopalan S. K., Bouzek K., Grigoriev S. A. On the influence of porous transport layers parameters on the performances of polymer electrolyte membrane water electrolysis cells // Electrochimica Acta. 2021. Vol. 399.

УДК: 661.834:621.78.061:543.544.33 DOI: 10.53403/9785951505378 2023 189

Анализ процесса вакуумно-термической обработки прессованных образцов из гидрида лития

Е. В. Сомкина, Ю. С. Белова, А. А. Тарасов, А. М. Горелов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

EVSomkina@vniief.ru

Работа посвящена анализу процесса вакуумно-термической обработки прессованного гидрида лития, приводящего к стабилизации химического состава материала образцов. Экспериментальные исследования заключались в измерении параметров газовой среды до и после нагрева образцов, помещенных в герметичный вакуумируемый контейнер, до температур 250, 400 и 600 °C. Установлено, что основными газообразными продуктами в указанных условиях являются водород и метан. Рассчитаны удельные количества водорода и метана, выделяющиеся из образцов при их нагреве. Высказаны предположения о возможных реакциях образования газообразных продуктов.

Введение

Вакуумно-термическая обработка (ВТО) – это комплексная технология, которая сочетает в себе несколько процессов: статическое или динамическое вакуумирование, нагрев, выдержку, охлаждение. ВТО сопровождается процессом обезгаживания, что в ряде случаев позволяет уменьшить газовыделение материала (детали) при последующей эксплуатации. Процесс обезгаживания определяется двумя факторами: природой твердого тела и диффузией, которая зависит от условий процесса.

Изучение условий, провоцирующих газовыделение, является важным аспектом при исследовании свойств поглощающих материалов, которые, как правило, эксплуатируются внутри защитных оболочек или герметичнозамкнутых объемов изделий. Данная работа посвящена анализу процесса ВТО прессованного гидрида лития – вещества, изотопные модификации которого применяются как поглотители и замедлители нейтронов [1]. Известно, что гидриды щелочных металлов активно реагируют с водой и ее парами с образованием соответствующих гидроксидов и выделением газообразного водорода. Особенностью гидрида лития является образование гидроксида, который вступает в дальнейший окислительный процесс с гидридом лития с образованием оксида металла и водорода. Данный процесс становится особенно заметным при механических воздействиях и температурах выше 100 °C [2].

Экспериментальная часть

Изучение влияния ВТО на газовыделение проводилось на прессованных образцах из гидрида лития природного изотопного состава с содержанием основного вещества 98,6 ± 0,4 масс. %, изготовленных методом прямого прессования в размер в стальной пресс-форме при удельной нагрузке прессования 3 т/см² и температуре в помещении 20 ± 5 °C. Взятие навесок проводилось в атмосфере аргона при абсолютной влажности не более 0,2 г/м³; засыпка навески, прессование, распрессовка осуществлялись в атмосфере воздуха при относительной влажности не более 50 %. Образцы цилиндрической формы имели высоту ~40 мм, диаметр ~60 мм, массу ~85,7 г.

Общий углерод в материале образцов определяли на анализаторе ELTRA CS 2000 после пиролитического разложения навески гидрида лития в токе инертного газа и сжигания углерода, содержащегося в образце, при температуре 1250 °C. Образовавшийся в процессе сжигания диоксид углерода анализировали с помощью ИК-детектора. Среднее значение массовой доли углерода с учетом среднего квадратического отклонения результатов испытаний составило 0,093 ± 0,013 %.

Экспериментальные исследования образцов проводились с использованием вакуумируемого контейнера с возможностью отбора газовых проб и шахтной муфельной печи. Температура контролировалась термопарой КТХА, установленной в центральной части образца, давление внутри контейнера измерялось датчиком давления МИДА-ДА. Контейнер перед началом эксперимента трижды продували аргоном по схеме «вакуумирование – напуск», остаточное давление газа внутри контейнера перед началом эксперимента составляло 10–20 Па. Нагрев образцов до температур 250, 400 и 600 °С осуществляли со скоростью 10°/мин, выдержка – 3 ч, охлаждение контейнера до комнатной температуры проводилось вместе с печью. Отобранные после охлаждения контейнера пробы газовой среды анализировались при помощи метода адсорбционной газовой хроматографии на хроматографе «Цвет-800», относительная суммарная погрешность измерений по аттестованной методике ±14 %.

Обсуждение результатов

Было установлено, что основными продуктами газовыделения при нагреве образцов из гидрида лития в указанных условиях являются водород и метан. Оксиды углерода, этан, этилен, ацетилен, пропан, пропилен в пробах обнаружены не были (предел обнаружения по указанным веществам ~ 10^{-3} об. %).

В таблице приведены удельные количества выделившихся водорода и метана, приведенные к единице площади поверхности v_s и к единице массы v_m образцов, в зависимости от температуры отжига.

При обсуждении природы появления газообразных продуктов остановимся на достоверно известных нам протекающих реакциях. Поскольку при обращении с гидридным материалом происходит его контакт с влагой воздуха, в результате химической реакции (1) образуется гидроксид лития и выделяется водород:

$$LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2\uparrow.$$
(1)

		Удельное количество		Удельное количество	
Номер	Условия водорода ме		водорода		тана
опыта	опыта	$v_m \cdot 10^4$,	$v_s \cdot 10^4$,	$v_m \cdot 10^6$,	$v_{s} \cdot 10^{6}$,
		моль/г	моль/см ²	моль/г	моль/см ²
1	250 °C	1,09	1,68	2,5	3,8
2	400 °C	0,97	1,51	6,4	10,0
3	600 °C	0,73	1,13	0,2	0,3

Влияние температуры отжига на удельное количество водорода и метана

В отсутствие контакта с влагой воздуха взаимодействие гидроксида с гидридом при повышенных температурах также приводит к выделению водорода по реакции (2):

$$LiH + LiOH \rightarrow Li_2O + H_2\uparrow (t > 100 \text{ °C}).$$
⁽²⁾

Если в качестве критерия полноты протекания реакции между гидридом лития и гидроксидом использовать содержание водорода в продуктах отжига, то полученные результаты свидетельствуют о том, что повышение температуры ВТО до 400 и 600 °C не способствует увеличению скорости реакции (2).

С ростом температуры отжига отмечено некоторое уменьшение количества водорода в газовой фазе. Это можно объяснить тем, что в ходе нагрева над образцами наблюдается рост концентрации еще одного газа – метана. Возможно, расходование водорода в реакции образования метана – одна из причин того, что с ростом температуры фиксируется меньшее содержание водорода. Нельзя исключить также высокотемпературную диффузию водорода через стенки контейнера и связанные с этим некоторые потери газа.

Очевидно, что появление метана при термообработке образцов из гидрида лития связано с наличием в материале углеродсодержащих соединений. Как было отмечено выше, элементный анализ показал наличие углерода в общей форме. Можно предположить, что он присутствует в гидриде лития в виде твердого раствора углерода (С) или карбида лития (Li₂C₂). Карбонат лития (Li₂CO₃) также может присутствовать на поверхности кристаллов как продукт взаимодействия гидроксида лития и диоксида углерода, присутствующего в воздухе. Однако его содержание в материале в состоянии поставки при соблюдении правил хранения в среде аргона, азота или воздуха при абсолютной влажности не выше 0,5 г/м³ невелико. При низкой влажности воздуха карбонат лития на поверхности кристаллов LiH по данным литературы не образуется [3].

Синтез метана из простых элементов при столь низких температурах (порядка 250–400 °C) можно объяснить либо присутствием в системе вещества, работающего как катализатор, либо повышенной реакционной способностью углерода, растворенного в гидриде лития.

Можно предположить, что выделение метана при ВТО связано с протеканием одной из реакций с участием карбида:

$$Li_2C_2 + H_2O + 3H_2 \rightarrow Li_2O + 2CH_4\uparrow,$$
(3)

$$\text{Li}_2\text{C}_2 + 2\text{LiOH} + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + 2\text{CH}_4\uparrow, \tag{4}$$

$$\text{Li}_2\text{C}_2 + 5\text{LiOH} + 3\text{LiH} \rightarrow 5\text{Li}_2\text{O} + 2\text{CH}_4^{\uparrow}.$$
 (5)

Оценка возможности образования метана для реакций (3)–(5) была проведена по значениям энергии Гиббса. Термодинамический расчет показал, что все три реакции имеют отрицательное значение ΔG_r , что свидетельствует о возможном самопроизвольном протекании этих процессов. При этом с повышением температуры энергия Гиббса в реакции (5) приобретает более отрицательное значение, а в реакциях (3), (4) – более положительное значение, следовательно, с ростом температуры протекание реакции (5) более вероятно.

С участием карбоната лития процесс получения метана может быть описан достаточно простым уравнением:

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{LiH} \rightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + \text{CH}_4^{\uparrow}.$$
 (6)

Термодинамический расчет показал, что значение энергии Гиббса в реакции (6) имеет отрицательное значение и возрастает по модулю с ростом температуры, поэтому протекание данной реакции в системе вполне возможно.

Очевидно, что на данном этапе исследований однозначный вывод о происхождении метана в газовой фазе при термической обработке гидрида лития сделать затруднительно. Основанием для окончательных выводов может послужить установление качественного и количественного состава углеродсодержащих примесей в образцах из гидрида лития.

Заключение

В данной работе проанализированы данные по газовыделению из прессованных образцов гидрида лития при вакуумно-термической обработке в зависимости от температуры отжига. Приведено обсуждение реакций, способствующих образованию водорода и метана, обнаруженных в газовых пробах, отобранных после проведения ВТО.

Применение вакуумно-термической обработки способствует ускоренному протеканию реакций между примесями и основным веществом, что может минимизировать или исключить газовыделение при эксплуатации деталей из гидрида лития. Также ВТО может способствовать улучшению других характеристик деталей, например, прочности, плотности, разноплотности.

Список литературы

1. Мюллер В. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блекледжа, Дж. Либовица. – М.: Атомиздат, 1973. С. 32.

2. Жигач А. Ф. Химия гидридов. – М.: Химия, 1969. С. 676.

3. Xiaobo Liu, Jiping Liu. Effect of air humidity on microstructure and phase composicion of lithium deuteride corrosion products // Corrosion Science. 2017. Vol. 115. P. 129–134.

СЕКЦИЯ 4

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Перспективы использования термоядерных источников нейтронов в РФ

С. С. Ананьев, А. В. Голубева, Б. В. Кутеев

НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Ananyev_SS@nrcki.ru

С 2021 г. в России реализуется комплексная программа Госкорпорации «Росатом» «Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в Российской Федерации на период до 2030 года». Один из пяти федеральных проектов в рамках этой программы – Федеральный проект ФП-3 «Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий». Функции научного руководителя проекта закреплены за НИЦ «Курчатовский институт». В рамках ФП-3 должна быть разработана концепция гибридной реакторной установки, объединяющей термоядерные и ядерные технологии. Ее сооружение предполагается завершить к 2035 г. В гибридной реакторной установке термоядерная реакция синтеза дейтерия и трития формирует интенсивный источник термоядерных нейтронов, управляющий реакциями деления ядер тяжелых элементов – актинидов. В установке планируется реализовать наработку топливных нуклидов для ядерного топливного цикла, а также генерацию тепловой и электрической энергии.

В данной работе обсуждаются перспективы применения, функции и параметры термоядерных источников нейтронов, планируемых к использованию в атомной энергетике Российской Федерации, а также стратегия развития гибридных систем синтез – деление и перспективы их внедрения с целью расширения топливной базы и переработки высокоактивных отходов ядерной энергетики.

Введение

Интенсивное развитие направлений магнитного и затем инерционного удержания плазмы привело к формированию лидирующих концепций термоядерных реакторов (ТЯР) и достижению значительных успехов как в физике удержания, так и в увеличении достигаемых целевых параметров систем. Для создания энергетического реактора наиболее перспективной оказалась замкнутая магнитная конфигурация – токамак [1, 2]. Прошлое столетие завершилось не только успешной демонстрацией управляемой термоядерной реакции с использованием дейтерий-тритиевой топливной смеси на токамаках и активным развитием международного проекта реактора ИТЭР (International Thermonuclear Experimental Reactor), но и практически полной остановкой работ по созданию новых токамаков в России. Отсутствие современных физических установок мирового уровня с «новой физикой» в России и связанная с этим стагнация в области физики плазмы и управляемого термоядерного синтеза (УТС) заставили существенно пересмотреть подход к дальнейшей стратегии развития в области УТС и применения термоядерных нейтронов [1, 2].

С началом XXI века в России начал формироваться новый подход, в котором УТС предполагалось развивать совместно с учетом возможных синергетических эффектов с атомной энергетикой. Работа комиссий и подготовка законопроектов завершились в 2021 г. Одновременно начала реализоваться комплексная программа ГК «Росатом» «Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в Российской Федерации на период до 2030 года» (далее – Программа РТТН). В программу вошли пять федеральных проектов по научно-техническим направлениям, определенным Указом Президента Российской Федерации от 16 апреля 2020 г. № 270. Один из этих проектов – Федеральный проект ФП-3 «Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий» [3]. Исследования в области физики взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами связывают с реакцией термоядерного синтеза, в которой принимают участие ядра тяжелых изотопов водорода D и T.

Все составляющие комплексной программы направлены на развитие атомной энергетики России, которая, согласно Стратегии развития ядерной энергетики России до 2050 года и перспективы на период до 2100 года (Стратегия 2021), планируется многокомпонентной (рис. 1), в том числе включающей:

– реакторы на тепловых нейтронах (TP), использующие в качестве топлива 235 U и образующийся при работе 239 Pu, ядра которых делятся нейтронами теплового спектра, совместно с 238 U;

– реакторы на быстрых нейтронах (РБН), топливом для которых может быть 239 Pu, делящийся под облучением нейтронами быстрого спектра, совместно с 238 U.

Для расширения возможностей атомной энергетики в рамках ФП-3 должны быть разработаны концепция и технический проект гибридного реактора синтез – деление [3, 5]. Гибридный реактор сочетает в себе термоядерную и ядерную части, при этом термоядерная часть производит быстрые нейтроны в реакции синтеза:

$$D + T \rightarrow {}^{4}\text{He} (3,52 \text{ M} \Rightarrow B) + n(14,07 \text{ M} \Rightarrow B).$$
 (1)



Рис. 1. Дорожная карта освоения ядерных реакторных технологий в РФ [4]

Идея создания гибридного реактора заключается в том, что высокоэнергетичные нейтроны, получаемые в реакции синтеза, могут иметь собственную ценность наравне с вырабатываемой тепловой энергией. Эффективная генерация термоядерных нейтронов источником с меньшей мощностью термоядерного синтеза, чем в энергетическом ТЯР, позволяет существенно снизить требования к термоядерной части и конструкционным материалам такой установки. Создание источника термоядерных нейтронов (ТИН) в масштабе существенно меньшем, чем ТЯР и демонстрационный реактор ИТЭР, возможно при меньших капитальных и эксплуатационных затратах. Демонстрационные ТИН могут быть созданы с использованием освоенных технологий токамаков и атомной отрасли из материалов, аттестованных для реакторов деления, а их опытная эксплуатация позволит развить данные технологии до уровня промышленного применения. Термоядерные нейтроны ТИН могут использоваться в ядерной части – бланкете гибридного реактора, для решения задач наработки топлива для ядерных реакторов, переработки долгоживущих отходов атомной энергетики, поддержания подкритической реакции деления и генерации электроэнергии [3, 5].

В случае успешной реализации работы по гибридным системам послужат основой для создания отечественных энергетических термоядерных реакторов и развития их базовых технологий. Также гибридные системы обеспечат информацией о модификации свойств материалов в потоках быстрых нейтронов и определят возможности продвижения в область параметров плазмы энергетических термоядерных реакторов. Параметры ТИН будут определяться приоритетной задачей, для решения которой создается гибридная реакторная установка (ГРУ). В данной работе описаны перспективные задачи развития ТИН для нужд будущей атомной энергетики. В их число входят представляющие интерес для участников IHISM исследования взаимодействия изотопов водорода с материалами, а также развитие технологий обращения с изотопами водорода как основными компонентами термоядерного (дейтерий-тритиевого) топливного цикла установок ТЯР и ТИН.

Основные технологические задачи и особенности процессов в бланкете гибридного реактора

Для гибридного токамака-реактора были сформулированы возможные задачи [6]:

- производство топливных нуклидов для реакторов деления;

 трансмутация минорных актинидов и долгоживущих продуктов деления, т. е. уничтожение долгоживущих нуклидов;

- производство трития (в качестве топлива для термоядерных установок);

– производство электроэнергии и тепла.

При близких параметрах ТИН гибридный токамак-реактор (ГТР) может быть оптимизирован для решения указанных задач за счет использования различных типов бланкета – компонента установки, примыкающего к первой стенке термоядерной плазмы. Далее рассматриваются последовательно перечисленные выше применения ГТР и соответствующие особенности бланкета установки (рис. 2).

Многокомпонентная структура (см. рис. 1) атомной энергетики подразумевает в том числе концепцию развития с использованием реактора-наработчика топлива для реакторов деления из сырьевых нуклидов, не вовлеченных (или недостаточно вовлеченных) в топливный цикл атомной энергетики.

Для замыкания топливного цикла предлагается организовать наработку и использование плутония из ²³⁸U для уран-плутониевого топливного цикла реакторов с быстрым спектром, а при переходе к уран-ториевому топливному циклу необходимо будет нарабатывать делящийся изотоп ²³³U, который образуется в результате реакции радиационного захвата нейтрона ядром ²³²Th. В отличие от плутония ²³³U более пригоден для сжигания в тепловых реакторах [7–10].

В качестве дополнения к реакторам деления на быстрых и тепловых нейтронах может использоваться гибридный термоядерный реактор – для производства делящегося нуклида в бланкете, содержащем ²³⁸U или ²³²Th:

$$n + {}^{238}U \rightarrow {}^{239}Pu, \tag{2}$$

$$n + {}^{232}Th \rightarrow {}^{233}U.$$
 (3)



Производство электроэнергии

Рис. 2. Потенциальные задачи для гибридного реактора

Перспективы вовлечения тория в топливный цикл атомной энергетики привлекательны тем, что, в отличие от уран-плутониевого цикла, в уранториевом цикле накопление трансурановых элементов крайне незначительно и, следовательно, проблема их переработки стоит не так остро. Ввиду того, что запасы тория значительно превышают запасы природного урана, такая концепция обеспечит более длительное функционирование ядерной энергетики.

Идея использования урана и тория в качестве сырья для производства расщепляющихся ²³⁹Pu и ²³³U родилась практически одновременно с идеей управляемого термоядерного синтеза, сформировавшейся в 1950–1951 г. [4, 11–13]. Разработкой гибридных систем синтез – деление, включающих в свой состав зоны синтеза легких ядер и деления тяжелых, вплотную заинтересовались в 1970-х гг., когда прогресс токамаков сделал реальным создание термоядерных источников нейтронов на базе установок токамак мегаваттного уровня [14–16]. Достижения этого периода были суммированы в сборнике «Синтез – деление» [17]. Работы были продолжены под руководством И. Н. Головина и В. В. Орлова [18–20], но приостановились после чернобыльской аварии. На новом уровне, с учетом двадцатилетнего опыта развития токамаков, этот вопрос был снова поднят в начале 2000-х гг. и обобщен в ходе работы «Комиссии Росатома по выбору путей оптимального развития термоядерной энергетики России на основе токамаков» в 2009 г. [6]. С этого момента количество публикаций по гибридным системам [7, 8, 21] резко увеличилось. В мировом

сообществе интерес к схеме гибридного термоядерного реактора начался в 1970-х гг. и с тех пор только возрастает [22, 23].

Компоненты первой стенки ТЯР и ГТР будут облучаться преимущественно нейтронами, образовавшимися в реакции (1), с начальной энергией 14,07 МэВ. Для ГТР целесообразно рассматривать условно нейтронно-прозрачные конструкции первой стенки для минимального искажения нейтронного спектра. Именно высокая энергия нейтрона в бланкете ГТР позволяет получить реакции, отличные от протекающих в реакторах деления с тепловым и быстрым спектром нейтронов. Нейтроны термоядерного спектра, имеющие почти на полтора порядка большую энергию по сравнению с нейтронами из реактора деления, позволяют осуществить надпороговые реакции (n, 2n), (n, 3n) и (n, f) в сырьевом изотопе.

Фактический спектр нейтронов в бланкете ГТР будет содержать и быструю, и промежуточную части из-за замедления термоядерных нейтронов и возникновения «вторичных» нейтронов в бланкете. В случае облучения термоядерными нейтронами ²³²Th образуется очень малое количество радиоактивных продуктов деления [9, 24]. В бланкете при этом может накапливаться изотоп ²³²U, количество которого административно регламентировано. Поэтому потребуется регулярная перегрузка бланкета и развития методов выделения целевых нуклидов. В случае облучения ²³⁸U размножение нейтронов происходит преимущественно в реакции деления. В результате этого накапливается относительно много продуктов деления. Интенсивность наработки топливных нуклидов в этих случаях также отличается: ²³⁹Pu нарабатывается в 2–3 раза больше, чем ²³³U.

Для увеличения объема наработки целевого нуклида в бланкете можно применять размножитель нейтронов, в качестве которого можно использовать бериллий, в котором размножение нейтронов происходит за счет реакции (n, 2n):

$${}^{9}\text{Be} + n \rightarrow 2 \,{}^{4}\text{He} + 2n. \tag{4}$$

Сечение этой реакции максимально при энергии нейтронов ~7 МэВ, что заметно ниже, чем энергия термоядерного нейтрона. Для эффективного размножения нейтронов, образующихся в результате взаимодействия термоядерных нейтронов с сырьевым нуклидом в бланкете, бериллиевый размножитель должен находиться в глубине бланкета [25].

Другой тип размножителя – делящийся. Если использовать в этом качестве минорные актиниды, то будет достигаться двойная выгода: их утилизация (выжигание) и наработка нейтронов. Помимо этого тяжелые химические элементы эффективно делятся нейтронами термоядерного спектра, что позволяет размещать слой делящегося размножителя максимально близко к первой стенке, т. е. «на входе» бланкета. За счет размножения термоядерных нейтронов в такой системе может быть достигнут существенно больший объем наработки целевого нуклида [26, 27].

При эволюционном развитии многокомпонентной структуры парка ядерных реакторов в отработанном ядерном топливе (ОЯТ) быстрых реакторов будут присутствовать минорные актиниды, которые должны извлекаться в результате переработки и фабрикации топлива. Именно это количество минорных актинидов в перспективе возможно рассматривать для использования в качестве делящегося размножителя в бланкете гибридного реактора. При этом кроме размножения нейтронов будет решаться задача выжигания минорных актинидов. Эта задача в большем масштабе должна решаться жидкосолевым реактором-дожигателем, разработка которого реализуется в настоящее время в рамках Федерального проекта 4 «Разработка новых материалов и технологий для перспективных энергетических систем» Программы РТТН [5].

Работа атомной энергетики, содержащей все типы реакторов, подразумевает производство трития, необходимого для работы ТИН в составе гибридного реактора. Его производство может осуществляться в тепловых реакторах деления за счет использования изотопов лития в качестве поглотителя. Если потребуется расширенная наработка трития для работы ГТР или будущих термоядерных реакторов, данная задача может решаться с использованием тритийвоспроизводящего бланкета. К сожалению, эффективность такой наработки невелика: коэффициент воспроизводства трития для проектов ДЕМО (Demonstration Power Plant) составляет менее 1,2. Конструкция бланкета, оптимизированная для наработки максимального количества трития, не позволяет одновременно нарабатывать нуклиды для реакторов деления, но может решать задачу трансмутации минорных актинидов в делящемся размножителе нейтронов.

Предварительные оценки показывают, что расширенного производства трития в коммерчески привлекательном количестве можно добиться при использовании ТИН с $Q \sim 10$ и нейтронным выходом $\sim 10^{20}$ нейтр./с [10] или делящегося размножителя (подкритического деления минорных актинидов) в сочетании с первичным источником 10^{19} нейтр./с от ТИН [26]. Таким образом, в зависимости от востребованности производства трития и статуса работ по делящемуся размножителю, данная задача может быть рассмотрена для ГТР в будущем. Стоит отметить, что наличие тритийвоспроизводящих тест-модулей бланкетов предполагается на ИТЭР, а также строящихся и проектируемых токамаках. Поэтому разработка данной технологии в поддержку программы УТС может быть одной из задач стратегического развития энергетики.

В мировом научном сообществе высказываются опасения относительно недостаточного количества доступного трития. После запуска проекта ИТЭР и проведения DT-кампании [28] для нужд будущих термоядерных реакторов ДЕМО может остаться менее 20 кг доступного трития. Стартовая загрузка установки ДЕМО составит ~2 кг трития [29], что вполне сопоставимо с запросами ИТЭР и может быть осуществлено из коммерчески доступных запасов трития в любой момент. Все проекты ДЕМО подразумевают воспроизводство трития в бланкете в достаточном для самообеспечения количестве (около 160 кг/год при тепловой мощности реактора 3 ГВт). Однако расширенное производство трития для запуска новых термоядерных реакторов может быть актуальной проблемой развития в будущем.

В России запасы трития исторически значительно превышают коммерчески доступные запасы в мире за счет его применения для оборонных целей. В связи с тем, что эти запасы подлежат строгому учету и не подлежат продаже внешним потребителям на основании правовых документов, возможность продажи произведенного в ГТР трития за пределы России может быть также ограничена административно. Поэтому в Российской Федерации на данном этапе развития УТС нет острой необходимости в расширенной наработке трития на ГТР.

Электрическая энергия в ГТР может быть получена путем преобразования тепловой энергии, которая образуется в бланкете в результате реакций трансмутации сырьевого нуклида 232 Th или деления 238 U, а также из модулей бланкета, содержащих делящийся размножитель нейтронов или тритий-воспроизводящие материалы (при их наличии). Предварительный анализ показал, что для ТИН с производительностью 10^{19} нейтр./с, не имеющего в составе делящийся размножитель нейтронов, вырабатываемой энергии не хватит для обеспечения собственных потребностей. Для расширенного производства электроэнергии в сеть интенсивность нейтронного источника должна быть не менее 10^{20} нейтр./с, или ТИН с меньшим потоком нейтронов должен использоваться для управления подкритической делящейся системой (см. например, [30]).

Таким образом, конечными продуктами ГТР могут быть нейтроны, тритий, топливные нуклиды и тепло, которое может быть преобразовано в электричество для обеспечения собственных потребностей реактора. В перспективе интенсивные потоки нейтронов с тепловым и быстрым спектрами могут решать задачи пережигания долгоживущих нуклидов и продуктов деления из ОЯТ, производства энергии, воспроизводства трития [1, 30, 31]. Очевидно, для дальнейшего прогресса в данном направлении необходимо учитывать значительные количества трития на установках и соответствующие меры для обеспечения безопасного обращения с ним, а также работу с нейтронноактивированными материалами конструкции и рабочими газами.

Стратегия развития гибридных систем синтез – деление

Для устойчивого развития атомной энергетики в Российской Федерации было предложено заняться разработкой гибридных систем синтез – деление в рамках термоядерных исследований [32] (см. рис. 1). В НИЦ «Курчатовский институт» с 2007 г. восстановились исследования, направленные на создание термоядерного источника нейтронов [33–35]. С недавнего времени эти работы осуществляются в рамках ФП-3 «Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий» комплексной Программы РТТН. НИЦ «Курчатовский институт» является научным руководителем деятельности по тематике ГТР в Российской Федерации [3, 5]. Предлагаемая коллективом НИЦ «Курчатовский институт» стратегия развития гибридных систем в России до 2055 года [30] показана на рис. 3.

Для создания прообраза промышленного гибридного реактора ТИН-3 необходимо разработать, интегрировать в единый комплекс ТИН-2 и провести опытную эксплуатацию всех базовых технологий и систем. Осуществление этих работ не только поспособствует созданию ГТР, но также позволит значительно продвинуться на пути создания энергетического термоядерного реактора.

Чтобы создать промышленный гибридный токамак-реактор (ТИН-3), нужно осуществить следующие этапы [6]:

1. ТИН-0 – установка, допускающая работу на дейтерии. На этой установке отрабатываются квазистационарные режимы работы токамака с длительностью импульса ~1000 с. Этот этап необходим, так как в существующих токамаках длительность разряда в большинстве экспериментов ограничена 1000 с, что недостаточно для демонстрационной и промышленной установок.

2. ТИН-1 – квазистационарный токамак, работающий с D-T смесью. Ожидаемая длительность импульса составляет от 100 с, средняя нейтронная нагрузка 0,2–0,3 МВт/м², мощность 3–5 МВт при коэффициенте использования установленной мощности (КИУМ) 0,5–0,7. Этот этап необходим для отработки макетов энергетических и воспроизводящих тритий бланкетов. ТИН-1 – нейтронный источник для отработки технологий дистанционного обслуживания и сертификации материалов. Потребление трития на уровне 200 г/год.

3. ТИН-2 – стационарный токамак со средней нагрузкой на первую стенку до 0,25 МВт/м² и полной мощностью до 400 МВт при КИУМ не меньше 0,7. Потребление трития 2–3 кг/год.



Рис. 3. Дорожная карта развития гибридных систем в РФ. Стрелки соединяют этапы, на которых разрабатываются соответствующие технологии, с этапами их внедрения

Одновременно с созданием установки ТИН-0 целесообразно построить и ввести в эксплуатацию комплекс экспериментальных стендов для отработки и взаимной интеграции базовых технологий стационарной работы токамака. На базе комплекса стендов будет также подготовлен высококвалифицированный персонал, который будет задействован на следующих этапах. Это позволит разработать проекты установки ТИН-1 с DT-нейтронами, демонстрационной гибридной реакторной установки ТИН-2 в качестве прототипа гибридного

термоядерного реактора (ТИН-3), осуществить строительство ТИН-3 и его ввод в эксплуатацию к 2040 г.

Ключевым аспектом стратегии является то, что все установки должны проектироваться в гибридном варианте (с различными типами бланкетов), поскольку именно бланкеты будут принципиальным образом определять конструкцию установок.

Создание семейства ТИН на основе токамака требует на современном этапе отработки стационарных технологий удержания и управления плазмой на специализированной установке (ТИН-0). Частично эти задачи могут решаться на токамаках «Глобус-М2» и «Глобус-М3» (ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург), запускаемом в НИЦ «Курчатовский институт» токамаке Т-15МД и других установках, действующих в нашей стране. Однако это не отменяет потребности в создании токамака с реакторными технологиями. В качестве установки ТИН-0 можно рассматривать также проект ТRT [36]. Эта установка способна отработать квазистационарные режимы и тестировать инновационные технологии длительных разрядов, в том числе обращения с изотопами водорода в качестве топлива.

Чтобы приступить к созданию ТИН-1 (или модернизации ТИН-0 для работы с тритием) необходимо отработать базовые термоядерные технологии (~30 штук) на специализированных стендах [30], в том числе:

– тритиевого топливного цикла – замкнутого комплекса систем для переработки и рециклинга выхлопа, обеспечения токамака D-H-T топливом;

- дистанционного обслуживания всех систем установки;

– обслуживания бланкета, включая процедуры его перезагрузки.

На этапе ТИН-1 предполагается создание установки, производящей нейтроны для отработки всех технологий токамака в условиях нейтронного облучения и решения задач материаловедения (в том числе для термоядерных реакторов). Для того чтобы термоядерная плазма служила источником 10¹⁸ нейтр./с, достаточно масштабов действующих на сегодняшний день токамаков. Чтобы удешевить конструкцию, коллективом НИЦ «Курчатовский институт» было предложено использовать компактный сферический токамак. в котором генерация нейтронов происходит за счет облучения термоядерной плазмы пучками быстрых атомов, что будет в 3-10 раз эффективнее термоядерного механизма плазма – плазма. Таким образом, первая установка, вырабатывающая термоядерные нейтроны, в стратегии развития гибридных систем может быть создана на базе проекта ТИН-СТ/ТИН-К [37, 38], разработанного коллективом НИЦ «Курчатовский институт». Проектная термоядерная мощность этой установки составляет 3 МВт при мощности электропитания 60 МВт и мощности дополнительного нагрева плазмы до 10 МВт. В перспективе в бланкетной части могут быть размещены тестовые модули для демонстрации и отработки технологий трансмутации.

Основными задачами ТИН-1 будут испытания работы всех систем, испытания используемых и перспективных материалов в условиях облучения нейтронами термоядерного спектра, а также технологий дистанционного обслуживания. На этом же этапе будет осуществлено проектирование демонстрационной гибридной установки ТИН-2. Эта установка должна быть спроектирована как полномасштабный прототип промышленного гибридного реактора (ТИН-3) и содержать как термоядерную часть, так и ядерную. Конструкция ТИН-2 должна обеспечить возможность создания на ее основе опытно-промышленного (ТИН-3) и далее промышленного гибридных реакторов без существенных изменений нейтронного источника, поскольку увеличение производительности по нарабатываемому нуклиду будет достигаться за счет оптимизации бланкета.

Демонстрационная установка ТИН-2 с нейтронным потоком более 10¹⁹ нейтр./с может быть создана на основе проекта ДЕМО-ТИН, разработанного коллективом НИЦ «Курчатовский институт» [39, 40]. На ТИН-2 должны быть отработаны технологии бланкета, дистанционного обслуживания всех систем токамака, включая системы тритиевого топливного цикла и инжекции нейтральных пучков, а также улучшены методы контроля плазмы. При термоядерной мощности 40 МВт, сопоставимой с мощностью дополнительного нагрева, установка будет потреблять около 200 МВт электроэнергии. На установке не предполагается получение электроэнергии для потребителей, однако тепловая мощность, получаемая на ней (в бланкете с подавленным делением), может составлять около 100 МВт и более при использовании других типов бланкета. Эксплуатация установки должна обеспечить демонстрацию гибридных технологий для перехода к созданию промышленного гибридного реактора. Также на этом этапе должны быть заложены основы технического и адми--нистративного регулирования эксплуатации гибридных реакторов синтеза – деления в единой системе атомной энергетики. К этому можно приступить уже сейчас в рамках Федерального проекта 3 «Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий» Программы РТТН.

Основываясь на опыте эксплуатации ТИН-2, на следующем этапе можно развивать и отрабатывать различные применения гибридных установок (в том числе в областях электроэнергетики, нейтронных и плазменных приложений) [30], а также проектировать ТИН-3 с нейтронным выходом до 10^{20} нейтр./с. Этап ТИН-3 предусматривает проектирование и строительство промышленной гибридной установки в составе многокомпонентной атомной энергетики наряду с пилотной термоядерной электростанцией ДЕМО (в рамках работ по управляемому термоядерному синтезу) после 2050 г.

Заключение

В работе описаны возможности термоядерных источников нейтронов применительно к существующим задачам атомной энергетики. Основные итоги этого рассмотрения следующие: нейтроны сами по себе могут быть конечным продуктом, производимым на установках ядерного и термоядерного синтеза. В работах коллектива НИЦ «Курчатовский институт» в 2007–2022 гг. было показано, что создание ТИН на основе токамака на текущем этапе более оправданно, чем использование для этой цели других систем удержания плазмы.

Привлекательной особенностью гибридной системы синтез – деление является возможность работы в энергетической системе как полноценного

производителя электроэнергии гигаваттного уровня с мощностью термоядерного синтеза, сниженной в десятки раз в сравнении с термоядерным энергетическим реактором. Это существенно снижает требования к параметрам плазмы и конструкционным материалам, сохраняя при этом энергетически значимый уровень производимых тепловой мощности и массы нарабатываемых топливных нуклидов для ядерных реакторов.

На первых этапах разработки и создания ТИН могут быть использованы освоенные технологии токамаков и опыт атомной отрасли, а также материалы, аттестованные для тепловых реакторов деления и РБН. Создание промышленных гибридных реакторов потребует сертификации материалов в нейтронах с термоядерным спектром.

На основе ТИН с мощностью синтеза до 100 МВт могут быть созданы ГТР для наработки топлива для ядерных реакторов, переработки долгоживущих отходов атомной энергетики, производства трития, поддержания подкритической реакции деления и производства электроэнергии.

Развитие новых технологий токамаков (в том числе технологий управления плазмой, ее дополнительного нагрева, генерации тока) позволят повысить эффективность термоядерных систем: снизить потери, уменьшить потребляемую электрическую мощность. Реализация всех этапов стратегии развития гибридных систем синтез – деление позволит повысить целевые показатели ГТР.

Решение исходной задачи производства топливных нуклидов для реакторов деления с использованием ГТР позволит существенно увеличить нейтронный потенциал атомной энергетики.

Содержащий изотопы водорода термоядерный топливный цикл должен быть реализован на всех запланированных установках в качестве одной из основных технологий обеспечения параметров плазмы, необходимых для генерации нейтронов и безопасной эксплуатации установки. Системы топливного цикла токамаков семейства ТИН на первых этапах развития будут сопоставимы по производительности с современными токамаками, но будут отличаться от них составом рабочей газовой смеси и, соответственно, используемыми технологиями. Работы по совершенствованию комплекса технологий обращения с изотопами водорода в разномасштабных системах топливного цикла токамаков, планируется проводить совместно с подготовкой квалифицированных кадров на всех этапах дорожной карты Программы РТТН.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Кутеев Б. В., Гончаров П. Р., Сергеев В. Ю., Хрипунов В. И. Мощные нейтронные источники на основе реакций ядерного синтеза // Физика плазмы. 2010. Т. 36, № 4. С. 307–346.

2. Головин И. Н., Кадомцев Б. Б. Состояние и перспективы управляемого термоядерного синтеза // Атомная энергия. 1996. Т. 81. Вып. 5. 3. Паспорт федерального проекта Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий [Электронный pecype]. – https://www.innov-rosatom.ru.

4. Штромбах Я. И., Гагаринский А. Ю. Перспективы ядерной энергетики // Природа. 2013. № 12 (1180). С. 17–24 [www.ras.ru/publishing/nature.aspx].

5. Ильгисонис В. И., Ильин К. И., Новиков С. Г., Оленин Ю. А. О программе российских исследований в области управляемого термоядерного синтеза и плазменных технологий // Физика плазмы. 2021. Т. 47, № 11. С. 963–969 [doi: 10.31857/S0367292121110172].

6. Мирнов С. В., Азизов Э. А. Комиссия Росатома по выбору путей оптимального развития термоядерной энергетики России на основе токамаков. ИЯС РНЦ «Курчатовский институт» 2009 г. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2010. Вып. 2 [http://2010.atomexpo.ru/mediafiles/u/ files/Present/9.2_KHvostenko.pdf].

7. Шмелев А. Н., Куликов Г. Г., Куликов А. Г. Управляемый термоядерный синтез: потенциальная роль в объединенном (Th–U–Pu) ядерном топливном цикле // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т. 2, № 2. С. 101–111.

8. Шмелев А. Н., Куликов Г. Г., Курнаев В. А., Салахутдинов Г. Х., Куликов Е. Г., Апсэ В. А. Гибридный реактор синтеза – деления с ториевым бланкетом. О его потенциале в топливном цикле ядерных реакторов // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2014. Т. 37. Вып. 2. С. 3–16.

9. Велихов Е. П., Давиденко В. Д., Цибульский В. Ф. Заметки о будущем ядерной энергетики // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2019. Т. 42. Вып. 1 [doi: 10.21517/0202-3822-2019-42-1-5-14].

10. Велихов Е. П., Ковальчук М. В., Ильгисонис В. И., Игнатьев В. В., Цибульский В. Ф., Андрианова Е. А., Бландинский В. Ю. Ядерная энергетическая система с реакторами деления и синтеза – стратегический ориентир развития отрасли // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2017. Т. 40. Вып. 4 [doi: 10.21517/0202-3822-2017-40-4-5-13].

11. Курчатов И. В. О возможности создания магнитных термоядерных реакторов // Курчатов И. В. Собрание научных трудов. – М.: Наука, 2012. Т. 5. С. 78–81.

12. Сахаров А. Д. Магнитный термоядерный реактор (1950–1951 гг.) // Наука и жизнь. 1991. № 1. С. 4–6.

13. Азизов Э. А., Велихов Е. П. Долгий путь к гибриду // Природа. 2013. № 12(1180). С. 8–16 [www.ras.ru/publishing/nature.aspx].

14. Leonard B., Jr. A review of fusion – fission (hybrid) concepts // Nucl. Technol. 1973. Vol. 20. P. 161–178.

15. Lidsky L. Fusion fission systems: hybrid, simbiotic, and Augean // Nucl. Fus. 1975. Vol. 15. P. 151–173.

16. Велихов Е. П., Глухих В. А., Гурьев В. В. и др. Гибридный термоядерный реактор-токамак для производства делящегося топлива и электроэнергии // Атомная энергия. 1978. Т. 45. Вып. 1. С. 3–9.

17. Синтез – деление : труды II сов.-амер. семинара. 14 марта – 1 апреля 1977 г. – М.: Атомиздат, 1978 [см. также: Bethe H. The fusion hybrid // Phys. To-day. 1979. P. 44–51]

18. Golovin I. N., Kolbasov B. N., Orlov V. V. et. al. The Nuclear Fuel Problem and Fusion–Fission Hybrid Reactor. TECDOC 145/25. – Vienna: IAEA, 1978.

19. Кадомцев Б. Б., Орлов В. В. Термоядерный синтез и атомная энергетика // Итоги науки и техники. Сер. Физика плазмы. 1985. Вып. 6.

20. Новиков В. М., Прусаков В. Н., Блинкин В. Л., Чувилин Д. Ю. Жидкосолевые бланкеты термоядерного реактора: преимущества и проблемы // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 1985. Вып. 4. С. 19–23.

21. Орлов В. В. Ядерные проблемы термоядерной энергетики // Атомная энергия. 2018. Т. 124. Вып. 2. С. 105–113.

22. Manheimer W. Back to the future: the historical, scientific, naval and environmental case for fission fusion // Fus. Technol. 1999. Vol. 36. P. 1–15.

23. Manheimer W. Civilization needs sustainable energy – fusion breeding may be best // J. of Sustainable Development. 2022. Vol. 15, N 2 [doi: 10.5539/jsd.v15n2p98].

24. Titarenko Yu., Ananev S., Batyaev V., Belousov V., Blandinskiy V. Radiation and nuclear physics aspects of the use of the thorium fuel cycle in a hybrid fusion facility // Fusion Sci. and Tech. 2022.

25. Ковалишин А. А., Кутеев Б. В. Отчет о научно-исследовательской работе «Выполнение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в целях обеспечения разработки и исследований термоядерных и ядерных технологий гибридного реактора, в целях обоснования выбора бланкета гибридного термоядерного реактора и сооружения гибридной реакторной установки для тестирования материалов и компонент гибридных систем» на 2021 год и плановый период 2022–2024 годов», этап 3. – М.: НИЦ «Курчатовский институт», 2022.

26. Ananyev S. S. The concept of tritium fuel cycle for a tokamak-based fusion neutron sources in the Russian Federation // Technical Meeting on Synergies in Technology Development between Nuclear Fission and Fusion for Energy Production. IAEA June 2022.

27. Shlenskii M. N. Tritium production in the blanket of a demonstration thermonuclear plant using nuclear raw materials // 8^{th} IAEA DEMO Program Workshop. 30 August – 2 September 2022. IAEA, Vienna, Austria.

28. Kovari M., Coleman M., Cristescu I., Smith R. Tritium resources available for fusion reactors // Nucl. Fusion. 2018. Vol. 58. P. 026010.

29. Schwenzer J. C., Day C., Giegerich T., Santucci A. Operational tritium inventories in the EU-DEMO Fuel Cycle // Fusion Sci. and Tech. Vol. 78, N 8. P. 664-675 [doi: 10.1080/15361055.2022.2101834].

30. Kuteev B. V., Goncharov P. R. Fusion-fission hybrid systems: yesterday, today, and tomorrow // Fusion Sci. Tech. 2020. Vol. 76. P. 836–847 [doi: https://doi.org/10.1080/15361055.2020.1817701].

31. Serikov A. Possibility of fusion power reactor to transmute minor actinides of spent nuclear fuel // Fusion Eng. Des. 2002. Vol. 93. P. 63–64 [doi.org/10.1016/S0920-3796(02)00210-7].

32. Velikhov E. P., Kurchatov Igor and the Russian Fusion Program // 25th IAEA Fusion Energy Conf. October 13–18, 2014, St. Petersburg, Russian Federation.

33. Азизов Э. А., Гладуш Г. Г., Лопаткин А. В. Гибридные системы на основе токамака для наработки топлива и утилизации отработавшего ядерного топлива // Атомная энергия. 2011. Т. 110. Вып. 2. С. 84–88.

34. Кутеев Б. В., Хрипунов В. И. Современный взгляд на гибридный термоядерный реактор // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2009. Вып. 1. С. 3–40.

35. Азизов Э. А., Гладуш Г. Г., Минеев А. Б. УТС с магнитным удержанием и разработка гибридного реактора синтез – деление на основе токамака. – М.: Тровант, 2016.

36. Красильников А. В. Токамак с реакторными технологиями (TRT): концепция, миссии, основные особенности и ожидаемые характеристики // Физика плазмы. 2021. Т. 47, № 11. С. 970–985 [doi: 10.31857/S0367292121110196].

37. Kuteev B., Azizov E., Bykov A., Dnestrovsky A., Dokuka V., Gladush G., Golikov A., Goncharov P., Gryaznevich M., Gurevich M. Steady-state operation in compact tokamaks with copper coils // Nucl. Fusion. 2011. Vol. 51. P. 073013.

38. Kuteev B. V., Alexeev P., Chernov V., Chukbar B., Bykov A., Frolov A., Golikov A., Goncharov P., Gryaznevich M., Gurevich M. Conceptual design requirements and solutions for MW-range fusion neutron source FNS-ST // 24th IAEA Fusion Energy Conf. 8–13 October 2012, San Diego, CA, USA. P. 462 [http://www-naweb.iaea.org/napc/physics/FEC/FEC2012/html/proceedings.pdf].

39. Kuteev B. V., Azizov E. A., Alexeev P. N., Ignatiev V. V., Subbotin S. A., Tsibulskiy, V. F. Development of DEMO-FNS tokamak for fusion and hybrid technologies // Nucl. Fusion. 2015. Vol. 55. P. 073035.

40. Kuteev B. V., Shpanskiy Yu. S. DEMO-FNS Project Team. Progress in the design of the DEMO-FNS hybrid facility // Nucl. Fusion. 2019. Vol. 59. P. 076014 [doi.org/10.1088/1741-4326/ab14a8].

УДК: 544.582.2 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_209

Методы детритизации технологических и сбросных газовых потоков рабочих помещений ядерных объектов

А. Н. Букин, С. А. Марунич, В. С. Мосеева, Ю. С. Пак, М. Б. Розенкевич

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

rozenkevich.m.b@muctr.ru

Рассматриваются методы удаления тритийсодержащих соединений водорода из различных газовых потоков научных и промышленных объектов ядерной и термоядерной отраслей. Проведен анализ возможностей удаления из газового потока трития в виде водорода и сделано заключение о том, что эти методы могут применяться при малых потоках очищаемого газа. Для больших газовых потоков основными методами детритизации являются адсорбционный и фазовый изотопный обмен воды. Эти методы предусматривают предварительное каталитическое окисление тритийсодержащих молекул до воды с последующим удалением из газа тритированной воды. Проведено сравнение основных технологических параметров этих методов и сделан вывод о больших преимуществах метода фазового изотопного обмена.

Введение

На ядерных объектах различного назначения технологические операции с тритийсодержащими объектами должны проводиться в защитных боксах. Такие боксы, как правило, работают при давлении ниже атмосферного, что должно препятствовать попаданию трития в рабочее помещение. Инертная атмосфера в боксе создается за счет использования азота или аргона, при этом в зависимости от типа атмосферы концентрация кислорода в газе может варьироваться в широком диапазоне – от 0–100 ррт (аргоновый бокс) до 1 об. % (азотный бокс) [1]. Для обеспечения контроля концентрации трития в атмосфере бокса он снабжается системой детритизации, через которую осуществляется циркуляция газа. Давление в боксе контролируется путем подачи в него свежего газа и одновременного удаления после системы детритизации части газа через другую систему очистки, обеспечивающую возможность его сброса в окружающую среду. Принципиальная схема многосту-

пенчатой системы детритизации газовых потоков во всем тритийопасном объекте приведена на рис. 1.

Блок СДГ1 предназначен для удаления трития из циркулирующего газового потока в боксе. Для него характерны небольшие значения газового потока и степени детритизации. Степень детритизации газового потока, направляемого в блок СДГ2, должна быть значительно выше, чтобы обеспечить его очистку до концентрации трития, разрешенной к сбросу в окружающую среду. Блок СДА, предназначенный для детритизации воздуха рабочего помещения, включается в работу в случае возникновения каких-либо нештатных ситуаций, сопровождающихся выбросом трития в помещение; он рассчитан на детритизацию значительно бо́льших потоков воздуха до уровня концентрации, разрешенной к сбросу.



Рис. 1. Многоступенчатая система детритизации газовых потоков

В целом режим работы систем детритизации должен обеспечить выполнение норм, установленных санитарными правилами и нормативами [2]. В соответствии с ними допустимая концентрация трития в воздухе рабочих помещений в виде молекул воды не должна превышать 0,44 МБк/м³, а в виде водорода – 4400 МБк/м³. Что касается воздуха и воды, сбрасываемых в окружающую среду, то для них нормативы следующие: воздух – 1900 Бк/м³, вода – 7600 Бк/кг. Для наглядности можно привести такой пример: если в невентилируемом рабочем помещении в открытом сосуде находится тритированная вода с минимально значимой удельной активностью 1000 МБк/кг (определенной в [2]), то при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 50 % концентрация трития в нем составит 9,4 МБк/м³, т. е. в 21 раз выше допустимой для рабочего помещения и почти в 5000 раз выше разрешенной к сбросу в окружающую среду. Поэтому обеспечение тритиевой безопасности как в отношении рабочих помещений, так и сбросов в окружающую среду всегда является предметом особого внимания контролирующих органов.

Удаление из газовых потоков трития в виде водорода

Тритий в газовом потоке может быть в различных химических формах, наиболее вероятными из них являются водород, органические соединения и вода. Для удаления трития только в форме водорода из потоков инертных газов могут применяться геттеры в виде гидридобразующих металлов или интерметаллидов (ИМС). Подробный обзор основных закономерностей их взаимодействия с водородом можно найти в [3]. В табл. 1 проведено сравнение свойств некоторых из них.

Таблица 1

Металл или ИМС	Емкость по H ₂ , см ³ /г	Равновесное давление при 303 К, Па	Температура десорбции, К	Температура начала взаимо- действия с воз- духом, К
Ti	460	$\simeq 10^{-16}$	1200	—
U	150	$\simeq 10^{-10}$	670	303
Pd	60	3000	420	440
ZrCo	200	$\simeq 10^{-9}$	690	440

Сравнение свойств Ti, U, Pd, ZrCo при взаимодействии с водородом [4]

Из приведенных данных следует, что наиболее подходящими для удаления следовых количеств водорода из газового потока являются титан, уран и ИМС ZrCo. Для них характерны относительно высокая емкость по водороду и, главное, низкое равновесное его давление при температурах, близких к комнатным. Однако каждый из них имеет свои недостатки. Для титана недостатком является очень высокая температура десорбции водорода из гидрида, что делает этот металл пригодным лишь для однократного использования с последующим захоронением. Недостатком урана является его высокая пирофорность при контакте с кислородом воздуха. Для ИМС ZrCo недостатком является реакция полного диспропорционирования при температуре десорбции (реакция 1):

$$2ZrCoH_x + H_2 \rightarrow ZrCo_2H_x + ZrH_x + (1-2x)H_2, \qquad (1)$$

сопровождающаяся образованием гидрида циркония, связывающего водород практически необратимо [5].

Палладий, упомянутый в табл. 1, применяется в случае, когда в газовых потоках тритий находится в разных химических формах. В этом случае с использованием каталитических реакторов все примеси предварительно переводятся в форму водорода, который далее выделяется из газового потока с использованием мембран на основе палладия. Такой метод детритизации газа был разработан в Карлсруэ (Германия) [6] и Лос-Аламосской национальной лаборатории (США) [7].

Метод CAPRICE (CAtalytic PuRIfiCation Experiment [6]) основан на использовании известных в промышленности реакции паровой конверсии метана (реакция (5) и реакции Будуара (реакция (3)):

$$C(Ni) + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + H_2, \qquad (2)$$

$$C(Ni) + CO_2 \rightarrow 2 CO, \tag{3}$$

$$H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2, \tag{4}$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2, \tag{5}$$

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2. \tag{6}$$

В качестве катализатора используется никель, который в ходе процесса проникает в образующийся по реакции (6) углерод, и это соединение само становится катализатором реакции (2) и способствует образованию монооксида углерода по реакции по реакции (3). Что касается реакции (6), то ее константа равновесия при высокой температуре мала и для увеличения выхода углерода в ней необходимо удалять из смеси водород, что и происходит с использованием мембраны из сплава палладия с серебром.

Установка в Карлсруэ использовала два каталитических реактора: один – для разложения углеводородов (использовался метан как наиболее трудно окисляемый углеводород), во втором реакторе происходило разложение воды по реакции (4). В состав установки также входили два мембранных блока для выделения водорода.

Метод, разработанный в Лос-Аламосе, был реализован в лаборатории в Саванна-Ривер для разложения до водорода тритированной воды. В установке PMR (Palladium Membrane Reactor [7]) использовался один каталитический реактор диаметром 90 мм и длиной 1,1 м, в котором проводили реакции (4) и (5). Палладиевая мембрана была установлена вдоль слоя никелевого катализатора. Учитывая, что объем катализатора быстро растет, вследствие осаждения на нем углерода реактор должен иметь значительный свободный объем. Для эффективной работы реактора PMR требуется непрерывный анализ и корректировка состава парогазовой смеси на его входе.

Перечисленные методы удаления трития из газа в виде водорода имеют, однако, небольшую производительность. Например, круглосуточная работа реактора PMR в Саванна-Ривер позволяла перерабатывать 200 г воды, что эквивалентно 10 л/ч водорода. Это значит, что для очистки газовых потоков в сотни и тысячи м³/ч эти методы неприменимы. Поэтому в настоящее время основным методом удаления трития из таких газовых потоков является каталитическое окисление органических соединений и водорода до воды с последующим удалением из газа тритированной воды.

Удаление трития из газовых потоков в виде воды

Процессу удаления тритированной воды из газовых потоков в общем случае предшествует каталитическое окисление в них тритированных молекул в виде водорода и органических соединений. Подробное рассмотрение вариантов каталитического окисления этих молекул не является целью настоящей статьи. Отметим, однако, некоторые публикации, в которых эти вопросы обсуждаются всесторонне и подробно [8-13]. В работах японских исследователей изучены эффективность использования для окисления водорода как гидрофобного катализатора, работающего при комнатной температуре [8], так и гидрофильного катализатора, работающего при температуре не ниже 500 К и способного к окислению не только водорода, но и метана [9]. В работах [10-11] исследован процесс окисления водорода с использованием высокопористых блочно-ячеистых катализаторов, активным металлом в которых являлся либо палладий, либо платина. Работы [12–13] посвящены рассмотрению проблемы окисления тритийсодержащих соединений в каталитических реакторах в случае возникновения пожара и появления дымовых газов в очищаемом потоке.

Необходимо отметить, что перевод содержащегося в потоке газа трития из химической формы водорода в воду, безусловно, сопряжен с увеличением радиотоксичности газа. Как следует из приведенных во введении цифр, допустимая концентрация трития в виде воды в воздухе рабочих помещений в 10000 раз ниже допустимой концентрации трития в виде водорода, что, безусловно, повышает требования к герметичности всей последующей системы детритизации.

Простейшие способы удаления тритированной воды из газового потока применялись при выводе из эксплуатации термоядерного реактора в Принстоне (США) [14]. В течение года через каждую из трех независимых систем детритизации пропускали поток воздуха 6,5 нм³/ч с относительной влажностью 40 % при температуре 294 К и концентрацией НТО 3 мКи/м³. Первая система состояла из барботера с начальным объемом природной воды около 114 л и холодильника-конденсатора, охлажденного до температуры 255 К. Во второй системе поток газа сразу направляли в холодильник-конденсатор (T = 255 К), а образующийся конденсат собирали в емкости. В третьей системе вместо холодильника-конденсатора использовали адсорбер с сорбентом, обеспечивающим точку росы осушаемого газа 230 К.

В табл. 2 приведены основные характеристики этих трех систем детритизации. Как видно, степень детритизации невелика, а концентрация трития в газовом потоке, прошедшем через систему детритизации, даже для наиболее эффективной системы очистки (адсорбер + емкость) в несколько раз превышает уровень концентрации, разрешенный для воздуха в рабочих помещениях (1,5 МБк/м³ против 0,44 МБк/м³).

Таблица 2

Система	Барботер + холодильник	Холодильник + емкость	Адсорбер + емкость
Количество воды, $\tau = 0$, кг	114	0	0
Количество воды, τ = 12 месяцев, кг	528	396	468
Концентрация трития в воде, $\tau = 12$ месяцев, Ки/кг	0,307	0,367	0,368
Доля собранного из газа в воде трития, τ = 12 месяцев, Ки	0,92	0,87	≃1
Концентрация трития в газе, $\tau = 12$ месяцев, мКи/м ³	0,367	0,44	0,04
Степень детритизации газа	>>150-8,2*	6,8	75

Характеристики систем детритизации газового потока [14]

Примечание: поток газа – по 6,5 м³/ч для каждой из систем, давление паров воды в нем – 0,996 кПа; * – степень детритизации уменьшается по мере накопления трития в барботере.

Анализ данных в табл. 2 демонстрирует также, что температурные параметры для газового потока на выходе холодильника и адсорбера выше заданных, что ведет к уменьшению степени детритизации по сравнению с расчетной: для второй системы при температуре газа после холодильника -18 °C степень детритизации должна быть 8,0, а для адсорбера при температуре -43 °C - 140. Большая начальная степень детритизации, полученная для первой системы, связана с тем, что уже присутствующая в барботере на начальной стадии процесса природная вода подвергается фазовому обмену с парами воды в газе, снижая концентрацию трития в них. Однако накопление трития в воде барботера ведет к тому, что при длительной эксплуатации такой системы степень детритизации будет приближаться к получаемой для второй системы. Таким образом, в конечном итоге во всех трех системах степень детритизации газа определяется отношением парциального давления паров воды в очищаемом газе и газа на выходе системы. Следовательно, для повышения степени детритизации необходимо использовать адсорбционные системы с минимально возможным равновесным давлением паров воды в процессе адсорбции.

Наиболее масштабным примером использования адсорбционной технологии для детритизации газового потока является система детритизации на тритиевом заводе термоядерного реактора JET производительностью 500 м³/ч, использованная после проведения экспериментов в реакторе с дейтерийтритиевой плазмой [15]. Каждый из трех адсорберов системы заполнен 450 кг цеолита типа 5А. Точка росы газового потока на выходе адсорбера –60 °C ($P_{\rm H_{2O, Bbix}} = 1,08\Pi a$ [16]). При подаче в адсорбер газового потока с температурой 20 °C и относительной влажностью 100 % на свежем цеолите степень детритизации газа (СД) соответствовала степени его осушки (СО):

CД = CO =
$$P_{\rm H_2O, \ \rm ucx} / P_{\rm H_2O, \ \rm BMX} = 2,34/0,00108 = 2167.$$

Однако при повторном использовании адсорбента после его регенерации при температуре 300–350 °С степень осушки газа сохранялась на прежнем уровне, а степень детритизации значительно уменьшалась, в пределе – до значений 25–50. Причины этого заключаются в особенностях сорбции различных изотопологов воды на молекулярных ситах [17–18]. Главными при этом являются два эффекта:

1) эффект «памяти» цеолита, связанный с изотопным обменом воды с водой в решетке цеолита. Эта вода не удаляется при термической регенерации даже при температуре около 700 °С и при повторной адсорбции обменивается с парами воды в очищаемом газе. Например, для цеолита марки 5А после стандартной процедуры регенерации при T = 320 °С остаток воды в цеолите составляет не менее 8,9 %;

2) эффект «волны» (roll-up effect), связанный с особенностями кинетики сорбции H_2O и HTO на цеолитах, в результате чего в ходе повторной сорбции легкая вода вытесняет тритированную и передний фронт сорбции обогащается тритированной водой.

Тем не менее, несмотря на серьезные недостатки, в том числе и ограниченную степень детритизации газа, адсорбционный метод получил достаточно широкое практическое использование. Однако следует учитывать, что еще одним недостатком этого метода являются проблемы в обеспечении достаточного уровня надежности. Это связано с высокой вероятностью отказов вентилей на газовых коммуникациях, которые приходится переключать для смены режима работы аппарата с адсорбционного на десорбционный, особенно если через них приходится пропускать газ при высокой температуре [19].

Принимая во внимание вышеизложенное, отметим, что ряд реализуемых сегодня проектов, связанных в первую очередь с созданием термоядерных установок и организацией топливного цикла для них, требуют использования максимально безопасных методов, позволяющих обеспечить степень детритизации газовых потоков выше $10^5 - 10^6$. В последнее десятилетие такой метод был разработан. В его основе лежит простой процесс фазового изотопного обмена (ФИО) между жидкой водой и ее парами в газовой фазе:

$$H_2O_{k} + HTO_{nap} \leftrightarrows HTO_{k} + H_2O_{nap}, \tag{7}$$

в которой тяжелый изотоп концентрируется в жидкой фазе с коэффициентом разделения, равным, например, при температуре 298 К $\alpha = 1,09$ [20]. Технология ФИО воды в виде процесса ректификации широко используется в практике разделения изотопов водорода при решении самых разных задач, в том числе и для детритизации воды [21]. На рис. 2 приведена принципиальная схема этого процесса применительно к удалению пара тритированной воды из газового потока.

Газовый поток *G*, содержащий пары тритированной воды, поступает в противоточную колонну, орошаемую природной водой (поток *L*). В колонне проходит реакция (7), в результате которой пары тритированной воды переходят в жидкую фазу. При этом на элементе высоты колонны, называемом высотой, эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС, h_3), устанавливается равновесие в соответствии со значением α . Этот равновесный процесс повторяет-

ся столько раз, сколько теоретических ступеней содержит колонна. Таким образом, концентрация трития увеличивается в потоке воды сверху вниз, а в потоке газа уменьшается снизу вверх. Учитывая, что в природной воде тритий практически отсутствует, концентрация трития в паре воды на выходе колонны может быть сколь угодно малой. Отсюда следует, что метод ФИО воды позволяет достичь любой степени детритизации газового потока, величина которой определяется только высотой колонны. Основная задача в разработке этого метода заключалась в том, чтобы при большом потоке очищаемого газа и, следовательно, большом диаметре колонны и минимальном потоке орошающей воды (плотности орошения насадки) обеспечить максимальную эффективность массопереноса воды между парогазовой и жидкой фазами. Например, при температуре 273 К в 500 м³ газа со 100 % относительной влажностью содержится 9.5 кг воды. При очистке потока газа 500 нм³/ч из материального баланса процесса следует, что на орошение колонны следует подавать поток природной воды, равный 9.5 кг/ч (а в предельном случае даже в α раз меньший). При линейной скорости газового потока в расчете на полное сечение колонны 1,2 м/с площадь сечения колонны должна быть 0,116 м². Это значит, что при таком сечении плотность орошения водой насадки составит около 82 л/м².ч. Известно, что в процессе ректификации воды в зависимости от типа заполняющей колонну насадки плотность орошения колонны лежит в диапазоне 2500–12000 л/м²·ч [22, 23]. Таким образом, при детритизации газа методом ФИО плотность орошения насадки не превышает нескольких процентов от рекомендуемой для ректификации. Это означает, что для эффективной очистки газового потока от паров тритированной воды в колонне ФИО определяющее значение имеет способность насадки к образованию равномерной пленки воды на ее поверхности при таких малых потоках орошающей воды.



Рис. 2. Схема процесса удаления паров тритированной воды из газового потока методом фазового изотопного обмена воды: *X*_i, *Z*_i – концентрации трития в жидкой воде и ее паре в газе

В табл. 3 по экспериментальным данным, полученным в работе [24], проведено сравнение значений h_3 в процессе детритизации содержащего пары воды воздуха в колонне диаметром 62 мм, заполненной регулярной насадкой фирмы «Sulzer», изготовленной из нержавеющей стали и черненой меди, при T = 303 К. Из приведенных данных видно, что эффективность процесса массообмена в процессе детритизации газа методом ФИО при использовании насадки, изготовленной из нержавеющей стали. Это, очевидно, связано со способностью медной насадки образовывать сплошную тонкую пленку воды на поверхности.

Таблица 3

-					
Поток воздуха G,	Поток пара воды Z,	Поток орошающей воды	$\lambda = Z/L$	h cu	
м ³ /ч	г/ч	<i>L</i> , г/ч		$n_{\mathfrak{H}}$ CM	
	Материал насади	ки – нержавеющая сталь			
6	210	1130	0,18	133	
12	420	1400	0,30	124	
Материал насадки – черненая медь					
6	210	260	0,81	7,0	
12	420	450	0,93	7,6	

Сравнение эффективности детритизации воздуха в колонне ФИО, заполненной насадкой «Sulzer», изготовленной из нержавеющей стали и черненой меди

Высокая эффективность процесса детритизации методом ФИО вызвала в последующем необходимость проведения серии работ по исследованию влияния различных параметров на характеристики процесса при использовании регулярной медной насадки «Sulzer» в России [24–27] и Японии [28, 29]. Кроме того, в России было проведено исследование по определению эффективности процесса детритизации относительно небольших газовых потоков (до 50–100 нм³/ч) с использованием мелкой спирально-призматической насадки, изготовленной также из черненой меди [30]. В настоящей статье приводится краткий обзор полученных в этих работах результатов.

В табл. 4 приведена зависимость высоты, эквивалентной теоретической ступени, от величины потока, подаваемого в колонну ФИО. Эксперименты проведены с использованием колонны ФИО диаметром 62 мм и высотой 1 м при ее температуре 298 К и потоке орошающей воды, соответствующем величине $\lambda = 1,00-1,05$. Колонна была заполнена регулярной насадкой, изготовленной из черненой меди.

Таблица 4

Зависимость h	от величины газового потока.	полаваемого в колонну	и ФИО
Subileinitoerbit	, or besin inner rasoboro norona	, nogubuchier e b nosionni	,

Поток воздуха G , нм ³ /ч	5	7	12	16	20
Поток паров воды Z, г/ч	130	180	310	415	520
<i>h</i> _э , см	4,6	5,9	7,9	8,5	9,6
Как видно из табл. 4, увеличение потока воздуха в 4 раза приводит к росту значения h_3 в 2, 1 раза. В колонне с высотой насадки H = 1 м это означает, что число теоретических ступеней разделения (ЧТСР), равное отношению высоты слоя насадки H к значению h_3 , изменяется с 21,7 до 10,4. Как показано в [24, 26], при детритизации газового потока со 100 % насыщением парами воды при температуре эксперимента зависимость степени детритизации СД от параметров процесса определяется уравнением

$$C \Pi = \left[\lambda / (\alpha - \lambda) \right] \left[(\alpha / \lambda)^{\text{ЧТСР}+1} - 1 \right].$$
(8)

Из этого уравнения следует, что при указанном изменении ЧТСР степень детритизации газа изменится с 65 при $G = 5 \text{ нм}^3/\text{ч}$ до 18,5 при $G = 20 \text{ нм}^3/\text{ч}$. Таким образом, данные табл. 4 и уравнение (8) позволяют определить требуемую высоту колонны ФИО при заданных значениях G и СД. Дополнительно заметим, что при использовании в той же колонне ФИО медной спиральнопризматической насадки при $G = 5 \text{ нм}^3/\text{ч}$ получено значение СД = 1800 [30]. Это является следствием того, что значения h_3 для этой насадки в 2–3 раза меньше, чем для регулярной. Одновременно заметим, что значение гидравлического сопротивления мелкой насадки примерно на порядок величины выше, чем для регулярной. Следствием этого является рекомендация использовать мелкую насадку при очистке потоков, не превышающих 100 нм³/ч.

На рис. 3 приведена зависимость h_3 от отношения потоков λ . Характер полученной зависимости, на первый взгляд, неожиданный. Перенос тритированной воды в колонне ФИО происходит из парогазовой фазы в жидкую, и можно было бы предположить, что увеличение потока жидкости (уменьшение λ) должно приводить к повышению эффективности процесса, а приведенная зависимость свидетельствует об обратном.

С нашей точки зрения, этот факт свидетельствует о том, что при минимальном потоке воды ($1 < \lambda < \alpha$) поверхность насадки «Sulzer», состоящая из тонкой проволочной сетки, полностью покрыта волнистой тонкой пленкой воды. Увеличение потока воды в этом случае приводит к увеличению толщины этой пленки, и ее волновая структура пропадает. В конечном итоге это ведет к уменьшению поверхности контакта между парогазовой и жидкой фазами и, как следствие, увеличению h_3 .

В табл. 5 приведена зависимость степени детритизации воздуха, полученная на одной и той же колонне ФИО, но при разной температуре процесса детритизации. Использована колонна диаметром 62 мм с высотой разделительной части 1 м, заполненная насадкой из черненой меди. Поток насыщенного парами воды до относительной влажности 100 % при рабочей температуре колонны воздуха составлял 12 нм³/ч.

Из табл. 5 следует, что уменьшение рабочей температуры колоны ФИО при детритизации насыщенного до 100 % относительной влажности воздуха приводит к значительном увеличению степени его детритизации. При этом значения h_3 , определенные с экспериментальной погрешностью, колеблются в диапазоне ±20 %. Из уравнения (8) следует, что основной причиной роста СД является температурная зависимость коэффициента разделения α , который значительно увеличивается при снижении рабочей температуры.



Рис. 3. Зависимость h_3 от отношения потоков пара в газе и орошающей колонну воды. Колонна диаметром 62 мм, поток воздуха 12 нм³/ч, температура колонны 298 К

Таблица 5

Эффективность процесса детритизации воздуха при разной температуре работы колонны ФИО

$T_{\text{кол, }}$ °С	α	<i>L</i> , г/ч	<i>Z</i> , г/ч	λ	$h_{\scriptscriptstyle 9}$, см	СД
7,9	1,118	112	102	0,915	5,6	166,3
12,4	1,111	140	139	0,993	4,9	76,6
18,5	1,101	201	207	1,030	6,1	29,6
25,0	1,092	300	311	1,037	7,9	18,9

Полученный результат имеет принципиальное значение с практической точки зрения. В зависимости от происхождения подлежащий детритизации газовый поток может иметь разную относительную влажность, вплоть до долей процента (атмосфера рабочего бокса). При попадании в колонну ФИО, орошаемую природной водой, в ходе противоточного движения к выходу из колонны газ будет насыщаться парами воды. Если при этом колонна будет работать в адиабатическом режиме, за счет теплоты испарения воды ее температура будет понижаться до тех пор, пока не станет равновесной. К примеру, при подаче в колонну с начальной температурой 25 °C 100 нм³/ч воздуха с относительной влажностью при этой температуре 30 % равновесная температура колонны станет равной 14,5 °C [16], и именно с этой температурой и относительной влажностью 100 % газовый поток выйдет из колонны. Данные табл. 5 позволяют предположить, что при детритизации газа с любой относительной влажностью адиабатический режим работы колонны может быть предпочтительней, чем изотермический.

В табл. 6 приведены результаты экспериментального сравнения двух режимов работы колонны ФИО при детритизации 12 нм³/ч воздуха с начальной температурой около 20 °C, но разной относительной влажностью, в колонне диаметром 62 мм с высотой разделительного слоя 1,9 и 4,8 м.

Таблица б

Высота колонны,	Режим работы	Температура колонны, °С		Относительная влажность	Поток воды, кг/м ² ·ч		λ	СД
М		НИЗ	верх	потока газа, %	верх	низ		
4,8	Изотермический	19,1	19,2	100	62	56	1,06	1830
	Адиабатический	19,5	13,0	40	76	54	0,41	293430
1,9	Изотермический	19,0	19,2	100	75	73	0,89	2330
	Адиабатический	21,1	15,1	58	78	58	0,71	14690

Адиабатический и изотермический режимы работы колонны ФИО при детритизации 12 нм³/ч воздуха

Из данных табл. 6 очевидны преимущества адиабатического режима работы колонны. Это означает, что при детритизации газового потока с комнатной температурой при любой его относительной влажности колонна не должна иметь никакой системы обогрева. Дополнительно следует обратить внимание на то, что уже колонна с высотой насадки около 2 м обеспечивает степень детритизации газового потока в 6–7 раз выше, чем при осушке на цеолите с точкой росы –60 °C [15], а на колонне с высотой насадки 4,8 м достигнута степень детритизации около 3.10⁵.

Заключение

В заключение сравним основные показатели адсорбционного метода и метода фазового изотопного обмена применительно к удалению из газовых потоков паров тритированной воды (табл. 7).

Сопоставление показывает значительные преимущества метода ФИО по сравнению с адсорбционной детритизацией газового потока. Эти преимущества становятся особенно значимыми при проведении детритизации больших (сотни и тысячи м³/ч) газовых потоков. Дополнительно заметим, что метод ФИО использует минимальное количество устройств для регулировки потоков газа и орошающей воды, не требует использования большого количества запорной арматуры и поэтому в большей степени отвечает требованиям безопасности при эксплуатации.

Таблица 7

Сравнение основных показателей очистки газовых потоков от паров тритированной воды методами адсорбции и ФИО

Метод Показатель	Адсорбция	ФИО	
Режим работы	Циклический (адсорбция – десорбция)	Непрерывный	
Достигаемая степень детри- тизации	Ограничена отношением пар- циальных давлений паров воды в газе на входе и выходе адсорбера	При орошении колонны природной водой определя- ется только ее высотой	
Аппаратурное оформление	Сложное (несколько переключающихся аппаратов)	Простое (колонна, заполненная насадкой)	
Затраты энергии	Регенерация сорбента ведется при $T = 350$ °C, $E_{\text{дес.}} = f(\text{RH*}, G)$	Процесс ведется в адиабатических условиях $E_{\Phi MO} = 0.03 - 0.05 E_{\text{дес}}$	
Объем аппаратуры	Два или три параллельных аппарата, V _{ад.} = 1	Одна колонна, $V_{\Phi HO} = 0,25-0,3V_{ m ag.}$	
Объем р/а отходов	При десорбции Z _{нто,gas} , при захоронении 1 кг цеолита на 140–170 г НТО	Вода в количестве не более количества паров в очища- емом газе	

Примечание: *RH – относительная влажность газа.

Список литературы

1. Corcoran V. J. et al. New containment box for tritium operations $\prime\prime$ Fusion Technology. 1995. Vol. 28, N 3. P. 1321–1326.

2. СанПиН 2.6.1.2523-09-99/2009. - М.: Роспотребнадзор. 2009. Р. 53.

3. Перевезенцев А. Н. и др. Гидриды интерметаллических соединений и сплавов, их свойства и применение в атомной технике // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1988. Т. 19. С. 1386–1439.

4. Перевезенцев А. Н., Розенкевич М. Б. Технология трития для термоядерного реактора. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2019. С. 336.

5. Perevezentsev A. N. et al. Safety Aspects of tritium storage in metal hydride form // Fusion Tech. 1995. Vol. 28. P. 1404–1409.

6. Glugla M., Penzhorn R.-D. Development of fusion fuel cycle technology at the Tritium Laboratory Karlsruhe: the experiment CAPRICE // Fusion Eng. and Design. 1995. Vol. 28. P. 348–356.

7. Session K. Processing tritiated water at the Savanna River Site: a production-scale demonstration of a palladium membrane reactor // Fusion Sci. and Tech. 2005. Vol. 48. P. 91–96.

8. Iwai Ya. et al. Experimental evaluation of tritium oxidation effciency in the room temperature recombiner // Fusion Eng. and Design. 2018. Vol. 136. P. 120–124.

9. Edao Yu. et al. Tritium oxidation test by platinum-alumina catalyst under moisture and hydrocarbons atmosphere // Fusion Eng. and Design. 2018. Vol. 136. P. 319–323.

10. Гаспарян М. Д. и др. Керамические высокопористые блочноячеистые катализаторы окисления изотопов водорода с нанесенным платиновым активным слоем // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 7–8. С. 49–54.

11. Гаспарян М. Д. и др. Применение керамических высокопористых блочно-ячеистых катализаторов с нанесенным палладиевым активным слоем в процессе окисления водорода // Стекло и керамика. 2014. № 11. С. 22–25.

12. Ivanova A. S. et al. Safety of Air Detritiation System Operation // Fusion Sci. and Technol. 2019. Vol. 75. P. 24–35.

13. Edao Yu. et al. Effect of hydrocarbons on the effciency of catalytic reactor of detritiation system in an event of fire // J. Nucl. Sci. and Tech. 2016. Vol. 53. P. 1831–1838.

14. Willms R. S. et al. Mathematical comparison of three tritium system effuent HTO cleanup systems // Fusion Sci. and Tech. 2002. Vol. 41. P. 974–980.

15. Sabathier F. et al. Assessment of the performance of the JET Enhauste Detritiation System // Fusion Eng. and Design. 2001. Vol. 54. P. 547–553.

16. 2005 ASHRAE Handbook Fundamentals (SI). Chapter 6. Psychrometrics. P. 6.1–6.17.

17. Malara C. et al. Evaluation and matagation of tritium memory in detritiation druers // J. Nucl. Materials. 1999. Vol. 273. P. 203–212.

18. Allsop P. J. et al. The effects of residual tritium on air-detritiation dryer performance // Fusion Tech. 1992. Vol. 21. P. 599–603.

19. Stork D. et al. Systems for the safe operation of the JET tokamak with tritium // Fusion Eng. and Design. 1999. Vol. 47. P. 131–172.

20. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технгике. – М.: ИздАТ, 2000. С. 344.

21. Magomedbekov E. P. et al. Current state of research in the field of detritation of technologycal water flows: a review // Theor. Foundation of Chem. Eng. 2021. Vol. 55. P. 1111–1125.

22. Магомедбеков Э. П. и др. Массообменнные характеристики спирально-призматической насадки в колоннах изотопного обмена при ректификации воды под вакуумом // Теор. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. С. 502–507.

23. Магомедбеков Э. П. и др. Массообменнные характеристики регулярной рулонной ленточно-винтовой насадки в колоннах изотопного обмена при ректификации воды под вакуумом // Теор. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. С. 408–413.

24. Perevezentsev A. N. et al. Wet scrubber column for air detritiation// Fusion Sci. and Tech. 2009. Vol. 56. P. 1455–1461.

25. Perevezentsev A. N. et al. Wet scrubber technology for trutium confinement at ITER // Fusion Engin. and Design. 2010. Vol. 85. P. 1206–1210.

26. Rozenkevich M. B. et al. Main features of the technology for air detritiation in scrubber column // Fusion Sci. and Tech. 2016. Vol. 70. P. 435–447.

27. Perevezentsev A. N. et al. Phase isotope exchange of water as a gas detritiation method // Theoretical Foundation of Chem. Engin. 2013. Vol. 47. P. 47–54.

28. Hayashi T. et al. R@D of atmosphere detritiation system for ITER in JAEA // Fusion Engin. and Design. 2010. Vol. 85. P. 1386–1390.

29. Iwai Ya. et al. Basic concept of JA DEMO fuel cycle // Fusion Engin. and Design. 2021. Vol. 166. P. 112261.

30. Марунич С. А. Эффективность массообмена в процессе фазового изотопного обмена воды с целью детритизации воздуха на регулярной и спирально-призматической насадке // Хим. технология. 2010. № 12. С. 761–764.

Оборудование установки изотопной очистки тяжелой воды НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ. Опыт эксплуатации

С. Д. Бондаренко, И. А. Алексеев, Т. В. Васянина, О. А. Федорченко

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина, Ленинградская обл.

bondarenko_sd@pnpi.nrcki.ru

В работе рассматривается развитие опытно-промышленной установки ЭВИО, этапы модернизации и причины для модификации ее технологической схемы и оборудования.

Установка ЭВИО работает в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова с 1995 г. и использует СЕСЕтехнологию, основанную на процессах электролиза и каталитического изотопного обмена в системе «вода – водород». В состав установки входит электролизер ФС-525, колонны каталитического изотопного обмена, разработанные и изготовленные в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ. Массообменная часть колонн состоит из катализатора и насадки. На установке ЭВИО проводятся НИР и опытная наработка тяжелой воды из тяжеловодного разбавленного сырья, в том числе с очисткой от трития до уровня ниже 74000 Бк/кг. За время эксплуатации установка претерпела ряд значительных изменений и усовершенствований, позволивших автоматизировать работу основных узлов, создать автоматизированную систему онлайн-анализа потоков получаемой продукции и поднять производительность по тяжелой воде в 1,5 раза.

В работе анализируется опыт эксплуатации основного оборудования установки: электролизера, приборов измерения и контроля расхода жидкости и газа, насосного оборудования. Рассматриваются вопросы адаптации стандартных промышленных решений для применения в процессах очистки тяжелой воды от протия и трития, вопросы снижения выбросов трития и потерь тяжелой воды при эксплуатации установки ЭВИО.

Введение

Комбинированный процесс изотопного обмена вода – водород на гидрофобном катализаторе и электролиза воды (так называемый CECE-процесс – Combined Electrolysis Catalytic Exchange) представляется наиболее перспективным для извлечения трития и протия из тяжелой воды и переработки тяжеловодных отходов. К преимуществам этого метода относятся высокие значения коэффициента разделения в практически удобном интервале температур, доступность и безвредность рабочих веществ. Реализация процесса изотопного обмена в аппаратах колонного типа осуществляется на гидрофобных катализаторах, которые необходимы для проведения реакции между водой и газообразным водородом.

На основе СЕСЕ-процесса в ПИЯФ им. Б. П. Константинова с участием ЗАО «ДОЛ» и РХТУ им. Д. И. Менделеева в 1995 г. была создана опытная установка ЭВИО (Электролиз Воды и Изотопный Обмен), которая используется с тех пор для отработки технологии разделения изотопов водорода и получения кондиционной тяжелой воды и газообразного дейтерия [1]. Установка ЭВИО была одной из первых в мире, работающей по СЕСЕ-технологии и предназначенной в том числе для решения производственных задач. На начало 2023 г. ЭВИО отработала в различных режимах более 90000 ч. В мире нет установок, работающих по этой технологии столь продолжительное время, и накопленный за время работы ЭВИО опыт является уникальным.

В работе рассматривается опыт эксплуатации оборудования установки электролизера, приборов измерения и контроля расхода жидкости и газа, приборов проточного анализа тяжелой воды, насосного оборудования.

Основные характеристики установки ЭВИО

ЭВИО является опытной установкой, и за время эксплуатации она постоянно модифицируется для расширения исследовательских и производственных возможностей.

Первоначальная технологическая схема ЭВИО подробно описана в [2] и представлена на рис. 1. Основными узлами первоначальной установки являлись электролизер, колонна изотопного обмена, система аппаратов каталитического сжигания водорода и системы питания и отбора жидкости. В результате переработки тяжеловодных отходов с концентрацией дейтерия 40–45 ат. % на ЭВИО получали продукт в виде концентрированной тяжелой воды (>99,8 ат. % дейтерия). В результате эксплуатации ЭВИО в первые 5 лет были получены основные разделительные характеристики массообменной засыпки колонны изотопного обмена (КИО), отработаны основные приемы управления установкой, разработана и верифицирована математическая модель процесса массообмена в системе *вода – водород* на гидрофобном катализаторе, позволяющая точно описывать профиль концентраций изотопов водорода по высоте колонны, отражать влияние температуры и давления на процесс разделения изотопов водорода, моделировать работу установки в различных режимах: очистки от протия или очистки от трития.



Рис. 1. Первоначальная принципиальная схема установки ЭВИО: F0–F4 – точки питания установки газом и водой, А0–А5 – точки пробоотбора

Высокая эффективность разделительной колонны позволила отказаться от первоначально заложенного в проекте аппарата каталитического сжигания водорода как ненадежного и небезопасного, и сверху в колонну при депротизации стали подавать воду природного изотопного состава, а водород, содержащий дейтерий на близком к природному уровне, сбрасывать в атмосферу.

Поскольку существует потребность в тяжелой воде с пониженным содержанием трития, установка была модернизирована еще раз для того, чтобы обеспечить возможность удаления трития из тяжелой воды с высокой степенью детритизации без использования аппарата каталитического сжигания водорода. Для получения очищенной от трития тяжелой воды была разработана схема использования дополнительной колонны изотопного обмена, которая служила в качестве верхнего узла обращения потоков.

Автоматизация процесса, разработка системы проточного аналитического контроля изотопного состава потоков жидкости позволили упростить управление установкой [3].

Текущая технологическая схема ЭВИО подробно описана в [4, 5] и представлена на рис. 2. Основной частью установки являются колонны жидкофазного каталитического обмена (LPCE – Liquid Phase Catalytic Exchange) вода – водород. Колонны заполнены чередующимися слоями гидрофобного платинового катализатора на сополимере стирола и дивинилбензола, разработанного РХТУ им. Д. И. Менделеева [6], и нерегулярной гидрофильной насадкой спирально-призматического типа из нержавеющей стали производства ПИЯФ. Важно подчеркнуть, что все это время установка работает без замены катализатора, который сохраняет свою каталитическую активность. Рабочее давление и температура в колоннах находятся в диапазонах 0,13–0,2 МПа и 300–360 К соответственно. Основные характеристики колонн приведены в табл. 1.



Рис. 2. Принципиальная схема установки ЭВИО в 2022 г.: IRA-1, IRA-2 – проточные анализаторы дейтерия; SSC-2 – проточный анализатор трития в жидкости; А – точки пробоотбора

В качестве нижнего узла обращения потоков на установке используется щелочной электролизер Φ C-525 с производительностью по водороду до 5 м³/ч. В состав установки ЭВИО также входит система поддержания заданной температуры (греющий контур), вспомогательное оборудование, контрольно-измерительные приборы, компьютерная система сбора и хранения информации.

Таблица	1
---------	---

Колонна Характеристика	LPCE-1	LPCE-2	LPCE-3		
Начало работы	2003	1995	2014		
Высота колонны, м	5,4	5,9	2,0		
Внутренний диаметр, мм	96	96	50		
Насадка/катализатор	Объемное отношение 4/1				
Насадка	Спирально-призматическая из нерж. проволоки 12X18H10T 2,2×2,2×0,2 мм				
Катализатор	PXT	РХТУ-ЗСМ			
Содержание Рt, масс. %	0,8-	0,8–1,0			
Носитель	Сополимер стирола с дивинилбензолом (SDBC)				
Диаметр гранул, мм	0,5-	0,8–1,2			

Характеристика обменных колонн установки ЭВИО

Наряду с отработкой СЕСЕ-процесса для разделения изотопов водорода установка применяется для переработки тритийсодержащих отходов тяжелой воды. Перерабатывая тяжеловодные отходы с содержанием ~10–85 % дейтерия и до 10^8 Бк/кг трития, установка производит тяжелую воду, в том числе очищенную от трития, и газообразный дейтерий с концентрацией 99,85–99,999 ат. % для нужд науки и промышленности.

Тритийсодержащий дейтерий из электролизера поступает в низ колонны LPCE-1. Проходя через колонну, вода и газ вступают в сложный повторяющийся контакт: на слоях гидрофобного катализатора идет прямоточный изотопный обмен между водородом и паром, а на слоях гидрофильной насадки – противоточный изотопный обмен между паром и водой. В результате этого поднимающийся вверх водород (дейтерий) постепенно обедняется по тяжелому изотопу, в то время как стекающая вода обогащается.

Вода природного изотопного состава, подаваемая на орошение колонны LPCE-2, по мере продвижения вниз обогащается дейтерием до концентрации, соответствующей концентрации входящего газа. Выходящая из колонны LPCE-2 вода направляется на орошение колонны LPCE-1. Обедненный по дейтерию водород из колонны LPCE-2 удаляется в атмосферу. Таким образом, колонна изотопного обмена LPCE-2, работая очень эффективно по схеме «с независимыми потоками», по сути, используется в качестве верхнего узла обращения потока по отношению к колонне LPCE-1.

В режиме детритизации: тритийсодержащая тяжелая вода питает электролизер, очищенный от трития дейтерий покидает колонну LPCE-1 и поступает на вход в низ колонны LPCE-2, тяжелая вода с пониженным содержанием трития отбирается из потока жидкости между колоннами. Колонна LPCE-3 используется для проведения экспериментальных работ.

Поток кислорода, вырабатываемый щелочным электролизером, направляется заполненный силикагелем в блок осушки для удаления паров тритийсодержащей тяжелой воды, а затем – в атмосферу.

Электролизер: устройство и опыт эксплуатации

Узлом нижнего обращения фаз на установке ЭВИО служит щелочной электролизер ФС-525 (изготовитель – Институт физико-технологических исследований, Москва). Поступающая из КИО вода разлагается в электролизере на водород и кислород. Поток водорода направляется в колонну, кислород первоначально использовался в узле сжигания водорода после КИО, а впоследствии после осушки удалялся в атмосферу.

На рис. 3 представлена технологическая схема щелочного электролизера ФС-525. Получение водорода и кислорода происходит на биполярных электродах при прохождении постоянного тока через водный раствор КОН. Электроды собраны в две сборки фильтр-прессного типа (Э1/1 и Э1/2) по 64 ячейки в каждой.



Рис. 3. Схема электролизера: Э1/1, Э1/2 – электролизные модули, НД1 – насос дозатор, РК – разделительные колонки, ПК – промывные колонки, РД – регуляторы давления, Б3/1 – бак подпитки, Ф – фильтр-влагоотделитель, Р – каталитический реактор, Г – гидрозатвор, ГТХ – анализатор газов термохимический, ЛХМ – хроматограф газовый, б/п – бачок сбора протечек насоса дозатора

Биполярный электрод выполнен в виде кольца с приваренной по внутреннему диаметру металлической мембраной. В кольце имеются отверстия с запрессованными фторопластовыми втулками, а также радиальные отверстия, образующие каналы для подвода щелочи и отвода газов. К биполярному электроду с обеих сторон примыкают выносные перфорированные электроды, увеличивающие общую поверхность. Все поверхности электродов покрыты слоем никеля, нанесенного гальваническим способом. Биполярные электроды, разделенные кольцевыми паронитовыми прокладками и асбестовой диафрагмой, образуют электролизную ячейку. Герметизация ячеек обеспечивается за счет обжатия прокладок посредством стяжных шпилек и концевых плит. Концевые плиты представляют собой крайние монополярные электроды (катоды), не изолированные от земли.

Напряжение подводится к среднему электроду (+) и крайним электродам (концевым плитам) каждой сборки (-). Водородные и кислородные полости ячейки разделены асбестовыми диафрагмами, обеспечивающими ионную проводимость и препятствующими смешению газов.

Газожидкостная эмульсия из соответствующих полостей ячеек поступает в водородный и кислородный коллекторы, поднимается по подъемным трубам в разделительные колонки (РК), где под действием силы тяжести щелочь отделяется от газов. Охлаждение жидкости происходит на горизонтальных участках подъемных и опускных труб посредством теплообменников типа «труба в трубе». На каждую сборку Э1/1 и Э1/2 приходится по паре разделительных колонок (водородная и кислородная). Разделительные колонки в паре связаны между собой по жидкости. Кислородные разделительные колонки РК1/2 и РК1/4 соединяются между собой вентилем эВ17. Восполнение жидкости в разделительных колонках осуществляется из кислородной промывной колонки ПК1/2. Потоки жидкости из водородных и кислородных РК проходят теплообменники (ТО) и, объединившись, через жидкостной коллектор, расположенный в нижней части электролизной сборки, поступают в каждую ячейку. Газы (водород и кислород) из соответствующих разделительных колонок охлаждаются в ТО и поступают в промывные колонки (ПК), где барботируют сквозь слой воды и отмываются от остатков унесенной щелочи. Из ПК водород и кислород поступают в соответствующие регуляторы давления (РД) поплавкового типа. Промывные колонки (ПК) и регуляторы давления (РД) связаны между собой как сообщающиеся сосуды, поэтому нормальная безопасная работа РД возможна при наличии жидкости в РД и ПК выше минимального уровня. Регуляторы давления работают следующим образом: при возникновении разницы давлений водорода и кислорода жидкость из полости с большим давлением перетекает в полость с меньшим давлением, при этом в последней поплавок регулятора давления всплывает и перекрывает выходное газовое отверстие, которое будет закрыто до тех пор, пока в кислородном и водородном коллекторах давление не сравняется. Естественно, при таком режиме работы РД жидкости в ПК и РД должно быть столько, чтобы не допустить смешения водорода и кислорода.

Из РД газы проходят фильтры грубой очистки Ф1, где отделяется капельная жидкость, затем в фильтрах Ф2 на ткани Петрянова очищаются от аэрозолей и барботируют в гидрозатворах Г1/1 и Г1/2. Далее часть потоков отбирается для анализа на проточные термохимические газоанализаторы (ГТХ). Кроме ГТХ на водородной и кислородной линиях установлены хроматографы ЛХМ, на которых газовый анализ выполняется периодически.

Далее газовые потоки поступают в реакторы P1/1 и P1/2. В реакторах, снабженных электрическими нагревателями и автоматическими регуляторами температуры, на палладиевом катализаторе происходит окисление примесей водорода в кислородном потоке и кислорода в водороде. Затем газы охлаждаются в TO, в фильтрах ФЗ отделяется жидкость, образовавшаяся при дожигании примесей в реакторах. Водород направляется в колонну, кислород – в систему дополнительной осушки.

Восполнение воды, истраченной на получение водорода и кислорода, осуществляется периодически насосом-дозатором (НД) плунжерного типа, по сигналам датчиков уровня в питающем баке.

Объем жидкости в электролизере составляет около 120 л, из них около 80 л – раствор щелочи.

В процессе эксплуатации некоторые узлы электролизера были реконструированы в ПИЯФ для обеспечения работы с тяжелой водой, загрязненной тритием. Так, были устранены механические дефекты оборудования, изменена система КИПиА установки (установлены другие термометры, изменена схема аварийной защиты), обеспечена возможность анализа состава газов электролиза с помощью хроматографа, что позволило исключить выброс дорогостоящего дейтерия через штатный газоанализатор.

В ходе эксплуатации была изменена система охлаждения электролизера (организована раздельная подача охлаждающей воды на теплообменники газов после реакторов и теплообменники электролита). В процессе эксплуатации ремонту подвергались насос-дозатор (замена червячного колеса вследствие износа) и фильтры грубой очистки (замена прокорродировавших деталей из углеродистой стали на нержавеющие).

При эксплуатации электролизера выявлен ряд проблем.

Регуляторы давления в водородной и кислородной полостях электролизера работают таким образом, что при возникновении разницы давлений водорода и кислорода жидкость из полости с большим давлением перетекает в полость с меньшим давлением. При этом в последней полости поплавок регулятора давления всплывает и перекрывает выходное газовое отверстие, которое будет закрыто до тех пор, пока в кислородном и водородном коллекторах давление не сравняется.

Первая проблема была связана с весом поплавковых регуляторов, рассчитанных на работу с легкой водой. При переходе к тяжелой воде, плотность которой на 10 % выше, чем легкой, поплавки всплывали раньше срабатывания датчика верхнего уровня в приемной емкости. В результате рабочее давление в электролизере возрастало вплоть до срабатывания защитных блокировок. Выходом из данной ситуации стало увеличение веса поплавков. Вторая проблема связана с тем, что благодаря поплавковой схеме регулирования давления в конструкцию электролизера заложена возможность прерывания потоков электролизного газа. Прерывание потока водорода или кислорода ведет к сбоям в работе установки ЭВИО, особенно в режиме работы с дожигателем, когда резкое изменение состава газа в дожигателе приводило сначала к прекращению реакции окисления, а затем к детонации водородокислородной смеси в трубопроводах за каталитическим реактором. В этих условиях оператор установки должен обращать особое внимание на то, чтобы разница давлений водорода и кислорода на выходе из электролизера оставалась постоянной, обеспечивающей свободный выход дейтерия и работу кислородного клапана в режиме частого открывания.

Отсутствие уклонов трубопроводов от разделительных колонок к раздаточному коллектору (особенно наличие обратного уклона на одном из трубопроводов анолита) приводит к ухудшению циркуляции электролита. При работе установки наблюдаются периодические выплески электролита из разделительной колонки кислорода в промывную колонку, что приводит нарушению работы регуляторов давления и повышенному уносу щелочи из электролита.

Наблюдался выход из строя некоторых электролизных ячеек, наиболее вероятной причиной чего являлась забивка отверстий выхода газа из ячеек и выдавливание электролита из ячейки.

Капитальный ремонт электролизера выполнялся в 2000, 2008 и 2018 гг. Проводилась полная разборка электролизных модулей, замена асбестовых мембран и вышедших из строя элементов и новая сборка электролизных модулей.

На рис. 4 показаны основные дефекты электролизных ячеек.



Рис. 4. Основные дефекты электролизных ячеек

в

Основные дефекты электролитической сборки при длительной эксплуатации: а) коррозия вокруг втулок газоотводящих коллекторов – на 15 % ячеек; б) отслоение никеля на выносных электродах – около 5 % ячеек; в) разрушение выносных электродов за счет нарушения геометрии ячейки – 2 %; г) накопление губчатого железа за счет нарушения циркуляции – менее 2 % ячеек (см. рис. 4).

Несмотря на выявленные недоработки изготовителей, в целом опыт эксплуатации показал, что электролизер ФС-525 решает поставленную задачу и может служить нижним узлом обращения потоков в установке ЭВИО и других подобных установках изотопного обмена в системе *вода* – *водород*.

Опыт эксплуатации расходомеров и регуляторов расхода

Как результаты расчетов, так и имеющийся опыт работы установки ЭВИО показывают, что для получения заданных характеристик продукта требуется высокая точность поддержания потоков жидкости и газа по колоннам изотопного обмена. Нарушение соотношения потоков в колоннах приводит к изменению концентраций дейтерия и трития в продукте и отвале. Необходимая точность поддержания потоков определяется в зависимости от задачи разделения: чем выше глубина очистки или степень концентрирования, тем требования к точности поддержания потоков должны быть выше.

Анализ работы системы контроля и регулировки потоков показывает, что наличия расходомеров нужной точности недостаточно, система должна учитывать и другие факторы, влияющие на величины потоков в колоннах. Опыт создания и эксплуатации установки ЭВИО показал, что для оптимизации работы установки требуется поддержание расходов жидкости и газа с точностью на уровне не менее 0,3 %.

При ручном управлении расходом жидкости такую точность выдержать практически невозможно. Требуется система, которая могла бы отслеживать все возмущающие факторы, влияющие на стабильность потоков, и автоматически корректировать расход жидкости, а также своевременно предупреждать оператора об отклонении основных, наиболее важных для процесса параметров, чтобы не допустить критического развития событий, ведущих как к снижению производительности установки, так и к возникновению предаварийной ситуации.

Первоначально была разработана компьютеризированная система управления расходами жидкости установки ЭВИО на основе пузырьковых расходомеров, состоящая из следующих частей:

двух пузырьковых датчиков и электронных плат расходомеров, электронных плат сопряжения (интерфейса), коммутатора расходомеров;

– компьютера, программы сбора информации и управления установки ЭВИО «WODA1» и пересчетных приборов ПСО2-4;

- пневмосистемы управления расходом жидкости.

Пузырьковый датчик формирует пузырь газа в потоке воды и регистрирует момент его входа и выхода на мерном участке трубопровода. Электронная плата усиливает импульс и формирует сигналы включения и выключения пересчетных приборов, измеряющих время прохода пузырем газа мерного участка. Коммутатор расходомеров предназначен для подключения к пересчетному прибору ПСО2-4 одного из датчиков расхода по выбору оператора с пульта установки ЭВИО и обеспечивает параллельное подключение пересчетных приборов по месту установки датчиков. Интерфейс служит для подключения датчиков к компьютеру и управления системой пневмоклапанов, обеспечивающих подачу и сброс инертного газа для регулирования потоков жидкости как в ручном (без компьютера), так и в автоматическом режимах (управление от ПК). С помощью системы клапанов обеспечивается возможность дистанционного регулирования давления азота в питающих емкостях. Повышение или понижение давления происходит путем соединения на определенный промежуток времени емкостей либо с системой азотообеспечения, либо с дренажным трубопроводом. Таким образом регулировалось давление в источнике жидкости с интервалом 2 минуты.

Система управления расходом жидкости на основе пузырьковых расходомеров проработала до 2008 г. и была заменена на систему на основе цифровых регуляторов жидкости и газа. Были установлены регуляторы теплового и кориолисова типов фирмы «Bronkhorst», обеспечивающих высокую точность измерений массового расхода (до 0,2 % от показаний + стабильность нуля для жидкостей, 0,5 % от показаний + стабильность нуля для газов).

Система управления расходом жидкости в настоящее время состоит из трех цифровых регуляторов расхода F3, F4 и F5, двух блоков управления и индикации, преобразователя интерфейсов RS232 в RS485, семи емкостей, регулирующих вентилей, электромагнитных клапанов и управляющих программ.

Регулятор расхода жидкости F3 – цифровой прибор кориолисова типа с перестраиваемым пределом измерения. Максимальный расход – 10 кг/ч. Прибор имеет индикации расхода, уставки, плотности и среды температуры.

Регулятор расхода жидкости F4 – цифровой прибор кориолисова типа с пределом измерения 6 кг/ч. Прибор имеет индикации расхода, уставки и температуры среды.

Регулятор расхода жидкости F5 – цифровой прибор теплового типа с пределом измерения 7 кг/ч. Прибор имеет индикации расхода и уставки. Для его питания используется отдельный блок питания и управления, подключенный к регулятору расхода через аналоговый разъем. Цифровой выход (разъем типа RJ45) подключен к шине FLOWBUS.

Для питания F3, F4 и газового расходомера F6 используется второй блок питания и управления. Все приборы подключены к шине FLOWBUS. Через эту шину осуществляется управление расходомерами и их опрос. Для связи с компьютером служит преобразователь RS232/RS485, получающий сигнал от шины FLOWBUS через порт регулятора расхода газа F6.

Для обеспечения подачи жидкости в регуляторы расхода служит система баков. Принцип работы системы основан на создании регулируемого сопротивления потоку жидкости при помощи регулирующего клапана, входящего в состав регуляторов расхода. Сравниваются два сигнала – уставка и измеренное значение расхода. Путем изменения положения штока регулирующего клапана обеспечивается соответствие уровня уставки и измеренного расхода. Давление над жидкостью в питающих регуляторы расхода емкостях поддерживается постоянным.

Для связи шины FLOWBUS и программы управления цифровыми расходомерами служит программа FlowDDE.exe.

Для сопряжения персонального компьютера с системой КИПиА служит интерфейс индивидуальной разработки и изготовления. Интерфейс также применяется для управления системой клапанов, обеспечивающих подачу и сброс инертного газа для регулирования давления в питающих емкостях.

Разработка методик непрерывного измерения концентрации дейтерия и трития в тяжелой воде

Основным результатом деятельности производства является получение конечного продукта с заданными показателями качества. Поэтому наиболее привлекательным и эффективным является управление установкой в зависимости от изменения качественного состава продукта. Основным показателем качества тяжелой воды является содержание в ней дейтерия и трития.

Для измерения изотопного состава путем определения остаточного содержания протия в тяжелой воде широко используется метод ИКспектрофотометрии. Однако, как правило, отбор проб и измерения проводят периодически в условиях лаборатории. В ходе доставки пробы в лабораторию возможно разбавление высококонцентрированной тяжелой воды, анализ теряет свою оперативность, обратная связь по изменению режима в зависимости от результатов анализа работает с большим запозданием. Это наиболее актуально для небольших установок.

Поэтому при получении тяжелой воды с высокой концентрацией дейтерия необходимо проводить анализ содержания протия в кондиционной тяжелой воде в проточном режиме. Постоянный контроль главного качественного показателя позволяет перейти на автоматический режим управления установкой в зависимости от содержания дейтерия (или протия) в готовом продукте.

Автоматический анализатор жидкости (тяжелой воды) типа «Анализ-3» разработан и изготовлен Северодонецким ОКБА по заказу и техническому заданию ПИЯФ. Он предназначен для измерения атомной доли протия в проточном режиме.

Оптическая измерительная схема «Анализа-3» является 4-канальной. При вращении диска модулятора с установленными на нем светофильтрами каждый светофильтр сравнения (СФС), который вырезает область 3700–3900 см⁻¹, и светофильтр измерения (СФИ), который вырезает область 3400–3650 см⁻¹, поочередно пересекает световые потоки, проходящие через рабочую кювету (КР) и кювету сравнения (КС).

Калибровку «Анализа-3» проводили по образцам тяжелой воды, содержание протия в которых определяли на ИК-спектрофотометре «Specord M80» [7]. Для этого была организована герметичная проточная система, в которой были последовательно соединены друг с другом измерительные кюветы прибора «Анализ-3» и 206 мкм проточная кювета в камере образцов «Specord M80» (кювета не извлекалась из камеры образцов в течение всей процедуры калибровки). Тяжелая вода медленно передавливалась через всю систему из исходной колбы с тяжелой водой в приемную сливную колбу. Измерение всех параметров проводилось после того, как прекращалось их изменение. В результате была получена калибровочная зависимость, позволяющая определять с помощью прибора «Анализ-3» атомную долю дейтерия в тяжелой воде.

Отработка методики, наладка и проверка работоспособности системы автоматического анализа тяжелой воды в целом проводилась на опытнопромышленной установке ЭВИО в процессе наработки тяжелой воды из тяжеловодных отходов и при проведении экспериментов. Прибор непрерывно измеряет концентрацию протия в тяжелой воде, поступающей из нижней части колонны изотопного обмена в сборник продукта.

Выходные аналоговые сигналы прибора «Анализ-3» преобразовывались в цифровые и передавались на пульт управления установки ЭВИО. Измеряемые концентрации отображаются в графическом виде на мониторе компьютера в реальном времени и сохраняются в базе данных для последующего изучения и анализа их изменения с течением времени.

Реализована также схема проточного анализа дейтерия с привязкой к ИК-Фурье спектрометру с проточной термостатируемой кюветой Rapid_Flow_Cell. ИК-Фурье спектрометр размещен в боксе, смонтированы подводящие линии к кювете и клапаны, переключающие потоки. На анализ заведены точки из нижней части первой колонны ЭВИО (точка A1.1, концентрация дейтерия около 99,9 %) и три точки по высоте второй колонны (A2.1, A2.2 и A2.3 с концентрацией дейтерия от 45 % до менее 1 %).

Предложен и тестируется вариант проточной кюветы с твердым сцинтиллятором на базе прибора РЖС-05 для непрерывного измерения концентраций трития (в диапазоне 10^{-3} – 10^{-5} Ки/л) в воде на выходе из первой колонны установки ЭВИО. Планируется провести тестовые испытания проточного жидкостного радиометра Wilma (производитель «LabLogic Systems Ltd.», Великобритания), предназначенного для измерения удельной активности радионуклидов в жидких средах, концентраций трития в проточном режиме в области концентраций 10^{-3} – 10^{-6} Ки/л

Система автоматического непрерывного анализа тяжелой воды позволяет упростить управление установкой, а также повысить ее производительность и улучшить характеристики готового продукта. В случае, когда отклонения параметров установки приводят к изменению заданной концентрации дейтерия в готовом продукте, имеется возможность быстрого реагирования и возвращения установки в заданный режим до фактического выхода из него.

Опыт эксплуатации насосного оборудования

На сегодняшний день проблема эффективных герметичных насосов малой производительности (10–50 л/ч) остается нерешенной в масштабе страны. Немногие модели, представленные на рынке, имеют ряд существенных недостатков, ограничивающих их применение для тяжелой воды. Первоначально на установке ЭВИО были установлены для перемещения жидкости между емкостями насосы типа ГНД 25/10: насос герметичный дозировочный плунжерного типа с промежуточной камерой производительностью 25 л/ч и напором 10 кгс/см², в котором плунжер воздействует на жидкость в промежуточной камере, а давление жидкости (масло) промежуточной камеры через мембраны воздействует на перемещаемую жидкость. К сожалению, данный тип химических насосов для работы с тяжелой водой оказался неудобен. Недостатки, связанные с конструкцией герметичной промежуточной камеры и клапанов, вызвали необходимость доработки. При разрыве мембраны масло из промежуточной камеры попадает в тяжелую воду, что негативно воздействует на катализатор в колоннах изотопного обмена. Замена масла на «легкую» воду с контролем электропроводимости жидкости в промежуточной камере позволила устранить элемент негативного воздействия на процесс, но постоянное залипание клапанов всасывания или нагнетания так и не удалось полностью исключить.

Насосы типа ГНД были заменен на плунжерные химические насосыдозаторы типа НД 25/16. Недостатком насосов типа НД является стоимость, огромная масса по сравнению с выполняемой работой (30 кг железа перемешают несколько грамм воды в секунду, используя 3-киловаттный электродвигатель), наличие организованной течи через уплотнение плунжера для снижения трения и высокий износ фторопластового уплотнения плунжера. Установка приемного бачка для сбора из закамерного пространства плунжера протечек воды, установка механических фильтров на напорном трубопроводе насосов позволили устранить недостатки, но удобства обслуживания не добавилось. Наличие червячного редуктора с масляной ванной и постоянная борьба с утечкой масла через сальники ванны, необходимость регулярной замены фторопластовых уплотнений плунжера, очистки фильтров от фторопластовой стружки и постоянный контроль за скоростью организованной протечки создавали неудобства. В числе неявных недостатков отметим высокую стоимость и шумность работы. Поэтому были предприняты попытки найти оборудование, более подходящее по параметрам, стоимости и энергопотреблению. Были испытаны насосы-дозаторы пистонного типа, широко применяемые в промышленности для дозирования малых порций реагентов, и бустерные насосы для обратноосмотических систем. Опыт использования этих насосов показал их явное преимущество перед промышленными агрегатами как по простоте обслуживания, так и надежности работы; при этом не требуется смазка частей, контактирующих с тяжелой водой, следовательно, нет загрязнения, отсутствуют организованные протечки, не требуется дополнительное оборудование для их сбора, очистки и возврата в процесс; насосы отличает экономичность и бесшумность работы. Это позволило сократить объемы оборудования, тем уменьшив задержку тяжелой воды в оборудовании и, как следствие, увеличив скорость выхода установки на стационарный режим при детритизации тяжелой воды и степень детритизациии.

Заключение

Создана и успешно эксплуатируется опытная установка ЭВИО для разделения изотопов водорода на основе методов химического изотопного обмена между водой и водородом на гидрофобном катализаторе и электролиза воды (СЕСЕ-процесс). На установке отрабатывается технология СЕСЕ-процесса и осуществляется производство тяжелой воды и дейтерия.

Опыт, полученный при эксплуатации установки в течение более 90000 ч, свидетельствует о высокой эффективности разделения. Наряду с получением тяжелой воды реакторного качества продемонстрирована возможность детритизации тяжелой воды.

За годы эксплуатации установка претерпела ряд значительных изменений и усовершенствований, позволивших автоматизировать работу основных узлов, создать автоматизированную систему онлайн-анализа потоков получаемой продукции и поднять производительность по тяжелой воде в 1,5 раза. Основные вехи в модернизации установки ЭВИО представлены в табл. 2.

Таблица 2

Год	Выполненные работы
1995	Ввод в эксплуатацию в составе: электролизер, одна колонна LPCE, аппарат сжигания
2001	Модернизация: удаление аппарата сжигания, монтаж колонны LPCE-2
2008	Замена всех регуляторов расхода
2008	Замена насосного оборудования (ГНД на плунжерные)
2012	Монтаж колонны LPCE-3
2022	Модернизация технологической схемы для детритизации, уменьшение промежуточных емкостей для снижения задержки, замена насосов

Основные вехи в развитии установки ЭВИО

Проведенные исследования и многолетняя эксплуатация установки ЭВИО позволили отработать технологию СЕСЕ-процесса и обоснованно рекомендовать процесс изотопного обмена *вода – водород* на гидрофобном катализаторе для промышленного использования. Благодаря успешной работе установки ЭВИО на основе СЕСЕ-процесса уже разработана и построена установка извлечения трития из тяжелой воды реактора ПИК и проектируются аналогичные установки для других реакторов.

Список литературы

1. Алексеев И. А., Розенкевич М. Б., Уборский В. В. 25 лет получения тяжелой воды в России на опытной установке ЭВИО в ПИЯФ им. Б. П. Константинова // Химическая промышленность сегодня. 2021. № 2. С. 24–27. 2. Alekseev I. A., Bondarenko S. D., Fedorchenko O. A., Grushko A. I., Karpov S. P., Konoplev K. A., Trenin V. D., Arkhipov E. A., Vasyanina T. V., Voronina T. V., Uborsky V. V. Operating Experience of the Experimental Industrial Plant for Reprocessing of Tritiated Water Wastes // Fusion Engin. and Design. 2001. Vol. 58–59. P. 439.

3. Alekseev I. A., Bondarenko S. D., Fedorchenko O. A., Vasyanina T. V., Konoplev K. A., Arkhipov E. A., Uborsky V. V. Fifteen years of operation of CECE experimental industrial plant in PNPI // Fusion Sci. and Techn. 2011. Vol. 60. P. 1117–1120.

4. Алексеев И. А., Архипов Е. А., Бондаренко С. Д., Васянина Т. В., Коноплев К. А., Федорченко О. А., Уборский В. В. Получение тяжелой воды и дейтерия методом изотопного обмена вода – водород в ПИЯФ РАН // Перспективные материалы. 2010. Спец. вып. 8. С. 203–210.

5. Fedorchenko O. A., Alekseev I. A., Bondarenko S. D., Vasyanina T. V. Recent Progress in the Experimental Study of LPCE Process on «EVIO» Pilot Plant // Fusion Sci. and Technol. 2017. Vol. 71, N 4. P. 432–437 [doi: 10.1080/15361055. 2016.1273695].

6. Пат. РФ № 2307708. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой / Ю. А. Сахаровский, Д. М. Никитин, Э. П. Магомедбеков, Ю. С. Пак // Изобретения. Полезные модели. 2007. № 28.

7. Алексеев И. А., Воронина Т. В., Грушко А. И., Федорченко О. А., Харитонова Л. Г., Чижов А. С. Измерение содержания протия в высококонцентрированной тяжелой воде методом ИК-спектрофотометрии : препринт ПИЯФ-2456. – Гатчина, 2001. С. 27.

УДК: 621.039.322 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_240

Автоматизированная система пробоотбора и анализа тяжелой воды на реакторе ПИК

Т. В. Воронина, П. А. Григорьев, А. А. Каверзина, М. Ю. Климов

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина, Ленинградская обл.

Вопросы взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами для химиков, работающих на ядерных установках, в первую очередь сводятся к вопросам коррозии реакторного оборудования. В НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ в настоящее время вводится в эксплуатацию высокопоточный тяжеловодный исследовательский реактор ПИК. При эксплуатации тяжеловодных ядерных установок значительная часть дозовой нагрузки на персонал реактора обусловлена тритием. Все работы с тяжелой водой (D₂O), включая химический контроль, являются радиационно опасными. Кроме того, D₂O – это дорогостоящий специальный неядерный материал, который необходимо возвращать после измерений обратно в тяжеловодный контур. В связи с этим актуальной задачей на реакторе ПИК является организация системы пробоподготовки и анализа тяжелой воды (АСПА ТВ). В состав АСПА ТВ для контроля химического состава D₂O включены отечественные проточные анализаторы. Для контроля изотопного состава D₂O специалисты ПИЯФ предложили использовать ИК фурьеспектрометр Matrix-F (измерение дейтерия) и радиометр Wilma (измерение трития). Эксплуатация такой системы позволит непрерывно контролировать изотопный и химический состав тяжелой воды, возвращать D₂O обратно в контур ТВО и снизить дозовую нагрузку на персонал реактора ПИК. Кроме того, АСПА ТВ повысит оперативность химического контроля тяжелой воды и тем самым расширит возможности совершенствования водно-химического режима, что является одним из наиболее эффективных способов предотвращения коррозионных повреждений.

Введение

В настоящее время наиболее частой причиной неплановых остановок (до 80%) и снижения уровня мощности ядерных установок (ЯУ) является коррозионное повреждение оборудования [1]. При эксплуатации оборудования и трубопроводов энергоблоков атомных станций коррозионные проблемы сначала решали заменой поврежденных участков. Однако накопленный опыт показал, что массовая замена поврежденных участков не решает данную проблему. Наиболее эффективным способом предотвращения коррозионных повреждений является совершенствование водно-химического режима (BXP) [2, 3]. Водно-химический режим – это нормы, характеристики и параметры эксплуатации, определяющие состояние теплоносителей, образование отложений на оборудовании и трубопроводах, коррозию поверхностей оборудования и трубопроводов и обеспечивающие безопасную и экономичную работу ЯУ в течение проектного срока эксплуатации. ВХР устанавливает нормы качества воды первичного заполнения и подпитки; нормы качества теплоносителя во время эксплуатации; требования к средствам обеспечения ВХР; объем химического контроля и корректирующие мероприятия при отклонениях показателей качества теплоносителя от нормируемых значений.

Развитие коррозии в контуре зависит от использованных конструкционных материалов и физико-химических условий эксплуатации. Заменить конструкционные материалы и конструктивные особенности систем реактора практически невозможно, поэтому решающее значение во время эксплуатации имеет химический состав теплоносителя. Коррозионная активность реакторных теплоносителей определяется в основном показателем pH и концентрацией примесей. Задача снижения скорости коррозии конструкционных материалов трубопроводов и оборудования на всех реакторных установках (РУ) решается поддержанием высокого качества теплоносителей. Важной составляющей поддержания BXP является грамотный и оперативный химический контроль.

Актуальность задачи

В НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ вводится в эксплуатацию тяжеловодный высокопоточный исследовательский реактор ПИК. Использование концентрированной тяжелой воды с содержанием дейтерия не менее 99,8 % в качестве отражателя позволит получить уникальные проектные параметры нейтронных пучков: 4,5·10¹⁵ нейтр./см²·с в легководной ловушке и 1,2·10¹⁵ нейтр./см²·с в тяжеловодном отражателе (ТВО) [4, 5]. Кроме того, применение тяжелой воды в качестве отражателя позволяет размещать экспериментальные устройства любой конфигурации и при необходимости их менять.

Однако D₂O имеет и свои недостатки. Во-первых, при эксплуатации тяжеловодных ЯУ значительная часть (до 40 %) дозовой нагрузки на персонал реактора обусловлена тритием, образующимся в тяжелой воде под воздействием нейтронов. Все работы с тяжелой водой, включая химический контроль, являются радиационно опасными. Во-вторых, D₂O с содержанием дейтерия выше 50 % – это специальный неядерный материал [6], который подлежит такому же государственному учету и контролю, как ядерные материалы. Учитывая стоимость тяжелой воды, обращение с ней строится на минимизации потерь и снижении дозовой нагрузки на персонал. В связи с этим была поставлена задача автоматизации изотопного и химического анализа D₂O и выполнение его в безотборном режиме (online). Для этого на реакторе ПИК была разработана автоматизированная система контроля изотопного и химического состава тяжелой воды (АСПА ТВ). В отличие от существующих на атомных электростанциях систем автоматического химического контроля эта система должна была обеспечить не только измерение изотопных и химических показателей теплоносителя, но и возврат тяжелой воды обратно в контур ТВО, а также сигнализировать о выходе параметров тяжеловодных теплоносителей контуров реактора ПИК за пределы нормальной эксплуатации. Отечественного аналога такой установки не было.

Этапы создания АСПА ТВ

Проектирование АСПА ТВ было начато в 1990-е гг. Первый проект был разработан специалистами ОАО «СПИИ ВНИПИЭТ» [7]. На первом этапе проектирования АСПАТВ (1994 г.) были решены следующие задачи:

- определено помещение АСПА ТВ;

- установлены точки контроля АСПА ТВ:

- из рабочих баков контура ТВО;
- из контура ТВО после теплообменника;
- после ионообменных фильтров XBO TBO;
- после выпарной установки ХВО ТВО;

– установлены точки возврата проб после АСПА ТВ:

- в рабочие баки контура ТВО;
- на вход циркуляционных насосов контура ТВО;

определены параметры теплоносителя, которые должна контролировать система:

• изотопные: концентрация дейтерия *a*_D, объемная активность трития *c*_T,

• химические: удельная электрическая проводимость, показатель кислотности/щелочности pH, концентрация растворенного кислорода (КРК), концентрация растворенного водорода (КРВ), мутность, концентрация хлорид-ионов.

Оборудование АСПА ТВ было представлено как стойка для приборов, 2 вытяжных шкафа и 5 блоков переключения потоков жидкости (БППЖ) (рис. 1). В проекте на тот момент не были определены типы проточных анализаторов и устройств подготовки проб. Проект требовал доработки, поэтому с некоторым перерывом в 2013 г. проектирование АСПА ТВ было продолжено АО «Альянс-гамма» в сотрудничестве со специалистами ПИЯФ.



Рис. 1. Схема размещения оборудования АСПА ТВ в соответствии с проектом 1994 г.

На втором этапе проектирования были определены:

 проточные анализаторы для АСПА ТВ (табл. 1), которые должны были одновременно удовлетворять требованиям использования на объектах атомной энергетики и задачам контроля тяжелой воды контура ТВО (по диапазону, точности и чувствительности измерения);

– устройства пробоподготовки, включающие механический фильтр, датчики по температуре и давлению, расходомеры;

– щиты измерения для размещения проточных анализаторов;

- автоматическая система управления АСПА ТВ;

– система сбора и выдачи отработанных проб для возврата тяжелой воды после АСПА ТВ в контур ТВО.

Таблица 1

Нанменорание прибора/датника	Анализируемый	Количество,
Паименование приоора/датчика	показатель	ШТ.
Кондуктометр-солемер Марк-602/ДП-025С	УЭП	2
Анализатор рН Марк 902/БД-902	pН	2
Анализатор растворенного кислорода Марк-409/ДК-409	КРК	2
Анализатор растворенного водорода Марк-509/ДВ-509	КРВ	2
Хлоридомер (автоматический)	Концентрация	2
Ха-06/ПП (электроды ЭХС-01)	хлорид-ионов	2
Сигнализатор мутности ПОТОК – СМТ(H)	Мутность	4
БИК фурье-спектрометр Matrix-F с проточными кюветами типа IN242D01/ IN242D02	Концентрация дейтерия в D ₂ O	1
Радиометр Wilma с проточными кюветами с твердым сцинтиллятором	Объемная активность трития в D ₂ O	1

Перечень анализаторов АСПА ТВ

Обоснование показателей тяжелой воды ТВО, контролируемых АСПА ТВ

Качество тяжелой воды как отражателя реактора определяется содержанием дейтерия. Проектом реактора ПИК установлено, что концентрация тяжелой воды в контуре ТВО должна поддерживаться на уровне 99,8 %. По расчету разбавление тяжелой воды в тяжеловодном отражателе реактора ПИК на 1 % приводит к уменьшению потока тепловых нейтронов на 30 %, т. е. к заметному ухудшению нейтронно-физических параметров реактора ПИК.

В тяжеловодных контурах реактора ПИК скорость образования трития по реакции D(n, γ) \rightarrow T высока и составляет до 2·10¹¹ Бк/дм³·год (5,4 Ки/дм³·год). Тритий оказывает заметный вклад в дозовую нагрузку на персонал реактора ПИК. Поэтому проектом [4] максимальная объемная активность тяжелой воды в контуре TBO реактора ПИК ограничена – не более 7,4·10¹⁰ Бк/дм³ (2 Ки/дм³), и этот показатель также нуждается в контроле.

Чтобы обеспечивать допустимые скорости коррозии конструкционных материалов, необходимо максимально снизить содержание в теплоносителе растворимых и нерастворимых примесей. Примеси водного теплоносителя в соответствии с их физико-химической природой и режимом работы технологического оборудования переносятся по контуру. Отложения загрязнений на оборудовании повышают его радиационную активность и приводят к его меньшей доступности при эксплуатации и ремонте. Химическая чистота тяжелой воды определяется в первую очередь удельной электропроводностью, которая характеризует содержание в теплоносителе растворенных примесей. Показатель pH характеризует кислотность/щелочность теплоносителя. Контролировать показатель pH тяжеловодного теплоносителя важно, так как в баке ТВО находятся экспериментальные каналы реактора ПИК, изготовленные из сплавов алюминия (АД1 и АМг3), которые чувствительны к pH. Оптимальный диапазон показателя pH для сплавов алюминия довольно узок и составляет 5,5–6,5.

Мутность (прозрачность) показывает содержание в теплоносителе нерастворимых примесей. Основным конструкционным материалом аппаратов контура ТВО являются аустенитная нержавеющая сталь марок 12X18H10T и 08X18H10T. Поэтому при разработке ВХР в первую очередь нужно иметь в виду не общую коррозию, а коррозионное растрескивание. В качестве активатора такой коррозии чаще всего выступают хлорид-ион и растворенный молекулярный кислород. Поэтому на всех РУ принято поддерживать содержание хлоридов в теплоносителе на минимально возможном уровне.

При работе реактора на мощности ожидается радиолиз теплоносителя. В связи с этим необходимо контролировать концентрацию растворенных газов – кислорода и водорода.

Технологическая схема и спецификация проточных анализаторов АСПА ТВ

В проекте АСПА ТВ 2017 г. [8] были определены проточные анализаторы, устройства пробоподготовки, щиты измерения, система сбора и возврата отработанных проб.

На рис. 2 показана принципиальная схема АСПА ТВ [8].



Рис. 2. Схема АСПА ТВ по проекту 2017 г.: ЩИ – щит измерения; УПП – устройство пробоподготовки; Т1-Т4 – точки отбора проб тяжелой воды; М – мутномер

Из точек отбора T1–T4 тяжелая вода сначала направляется на мутномеры. Это связано с тем, что далее по линии подачи пробы в устройствах пробоподготовки (УПП) стоят фильтры на механические примеси. После измерения мутности D₂O идет на УПП, пройдя через которые, попадает на щиты измерений ЩИ1–ЩИ5, где находятся проточные анализаторы кондуктометры и рНметры, кислородомеры и водородомеры (ЩИ1, ЩИ 2), хлоридомеры (ЩИ3, ЩИ4), проточный радиометр (без ЩИ) и ИК фурье-спектрометр (ЩИ5). После всех измерений пробы собираются в бачке (система сбора и возврата отработанных проб), из которого насосом подаются обратно в контур или рабочие баки ТВО.

Для контроля химических параметров тяжелой воды, таких как удельная электропроводность, показатель pH, концентрация растворенного кислорода и концентрация растворенного водорода, использованы отечественные проточные анализаторы ООО «ВЗОР», которые широко применяются на АЭС и имеют хорошие отзывы. Для измерения содержания хлоридов и мутности в проект включили также датчики отечественного производства:

– для измерения содержания хлоридов-ионов – хлоридомер (автоматический) ХА-06 производства ООО «ЭЛП», г. Санкт-Петербург;

– для контроля мутности – сигнализатор мутности ПОТОК-СМТ(Н) производства ООО «НПП «Аквастандарт», г. Севастополь.

Для контроля изотопного состава тяжелой воды специалисты ПИЯФ предложили использовать проточные датчики зарубежного производства: фурье-спектрометр Matrix-F (производства «Bruker», внесен в Реестр средств измерения РФ) и проточный радиометр Wilma (производства «LabLogic», внесен в Реестр средств измерения РФ).

В 2014–2017 гг. система АСПА ТВ была спроектирована. В 2017 г. были выполнены закупки оборудования. В 2019–2020 гг. система была смонтирована. В настоящее время (2021–2022 гг.) выполняются пусконаладочные работы.

Организация изотопного контроля тяжелой воды на АСПА ТВ

Определение концентрации дейтерия в тяжелой воде. Для определения концентрации дейтерия в D_2O в ПИЯФ был выбран метод инфракрасной спектрометрии, основанный на зависимости показателя поглощения тяжелой воды от содержания в ней изотопов водорода – протия и дейтерия. Этот метод выбран благодаря его высокой чувствительности, быстроте и малому количеству необходимого для анализа вещества. Кроме того, ИК-спектрометрия позволяет организовать контроль D_2O в проточном режиме.

В настоящее время лабораторный анализ выполняется на ИК фурьеспектрометре Tensor 37 (MIR). Этот прибор работает в среднем ИК-диапазоне, а для анализа используются самые чувствительные валентные и деформационные колебания воды. Методика анализа на лабораторном приборе отработана много лет назад, аттестована во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева [9].

Однако для online-измерений средний ИК-диапазон имеет свои недостатки. Из-за большого поглощения в этой спектральной области для измерений требуются «тонкие» кюветы (толщиной менее 1 мм), работать с которыми в режиме online сложно. Сами приборы – это, как правило, либо однолучевые приборы, которые требуют регистрации фона перед каждым измерением, что крайне затруднительно при online-измерениях, либо громоздкий двухлучевой прибор, который сложно встроить в технологический контур.

Поэтому для решения поставленной задачи решено было попробовать использовать БИК фурье-спектрометр, т. е. прибор, работающий в ближней ИК-области. В этом случае мы анализируем обертоны и составные колебания воды, поэтому толщина проточной кюветы может быть увеличена до 5 мм. Прибор имеет выносное кюветное отделение, и, что немаловажно, такие приборы уже существовали в промышленном исполнении и широко использовались в нефтехимической промышленности.

Однако необходимо было убедиться, что чувствительность БИК фурьеспектрометра будет достаточной для организации online-контроля концентрации дейтерия в тяжелой воде. В 2014–2015 гг. в лаборатории на реакторе ПИК была выполнена предварительная работа на лабораторном приборе (MPA, «Bruker»). Весовым способом было приготовлено 19 градуировочных растворов тяжелой воды. Были получены спектры тяжелой воды в широком диапазоне концентраций (рис. 3). По этим данным были построены градуировочные зависимости, которые показали, что в диапазоне проектных концентраций погрешность определения содержания дейтерия в тяжелой воде составляет не более 0,01 % [10], что достаточно для организации online-контроля. По результатам работы была предложена комплектация системы для online-измерения содержания дейтерия в тяжелой воде на основе промышленного БИК фурье-спектрометра Matrix-F.



Рис. 3. Спектры тяжелой воды в широком диапазоне концентраций (0,02–99,99 ат. %), полученные на лабораторном БИК фурье-спектрометре

В 2017–2019 гг. после закупки оборудования в лабораторных условиях был создан макет проточного анализатора тяжелой воды, который состоит из Matrix-F, проточной кюветы толщиной 2 мм и оптоволокна для передачи сигнала с кюветы на прибор, в термостате находится емкость с тяжелой водой, циркуляция организована при помощи перистальтического насоса. Для градуировки проточного анализатора было приготовлено 70 градуировочных растворов тяжелой воды. На рис. 4 представлены полученные на макете проточного анализатора спектры тяжелой воды. По этим данным выполнена градуировка. Полученные результаты подтвердили возможность использования Matrix-F в качестве подсистемы нижнего уровня АСПА ТВ для контроля содержания дейтерия в теплоносителе контура ТВО реактора ПИК [11].



Рис. 4. Спектры тяжелой воды в широком диапазоне концентраций (0,02–99,99 ат. %), полученные на макете проточного анализатора



Рис. 5. Результаты измерения концентрации дейтерия в тяжелой воде во время пусконаладочных работ АСПА ТВ. Вид на мониторе Matrix-F

В 2020 г. анализатор был смонтирован в составе системы АСПА ТВ реактора ПИК. В 2021–2022 гг. были выполнены работы по пусконаладке Matrix-F в рамках системы. На рис. 5 показаны результаты измерения концентрации D_2O во время пусконаладочных работ АСПА ТВ. Параллельно выполнялся лабораторный анализ D_2O на Tensor 37. Были получены близкие результаты. Работа на АСПА ТВ по увеличению точности градуировки Matrix-F продолжается.

Определение объемной активности трития в тяжелой воде

Для анализа тяжелой воды на тритий в лаборатории используется жидкосцинтилляционный счетчик – радиометр Triathler LSC (фирмы ХАЙДЕКС). Однако использование жидкого сцинтиллятора имеет очевидные недостатки для online-контроля – образуются невозвратные отходы из растворов сцинтиллятора и тяжелой воды. Следовательно, для системы АСПА ТВ потребуются дополнительные емкости для подачи жидкого сцинтиллятора и сбора грязных проб тяжелой воды.

Поэтому для реактора ПИК производители проточного радиометра Wilma («LabLogic») укомплектовали прибор проточными кюветами с твердым сцинтиллятором объемом 200 мкл (свободный объем 50 мкл) и 400 мкл (свободный объем 140 мкл). В качестве твердого сцинтиллятора использован мелкодисперсный порошок CaF₂.

Летом 2017 г. прибор успешно прошел испытания во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Была выполнена работа по установлению основных метрологических характеристик прибора, результатом чего явилось включение радиометра Wilma в Реестр средств измерения РФ, свидетельство № WIL/0417/002 [12].

В 2017–2018 гг. в лабораторных условиях были выполнены градуировки проточного радиометра на кюветах с твердым и жидким сцинтиллятором [13]. На рис. 6 показаны хроматограммы, полученные на Wilma. На рис. 7 представлена градуировочная зависимость объемной активности тяжелой воды от числа зарегистрированных импульсов (распадов), полученная для кюветы с твердым сцинтиллятором. Результаты длительных измерений подтвердили стабильность работы проточного радиометра: эффективность регистрации Wilma по тритию для кювет с твердым сцинтиллятором составила не менее 9 %, для кювет с жидким сцинтиллятором – 14 %.

Полученные результаты подтвердили возможность использования Wilma в качестве подсистемы нижнего уровня АСПА ТВ для контроля содержания трития в теплоносителе контура ТВО. В 2020 г. анализатор был смонтирован в составе системы АСПА ТВ [11]. В 2021–2022 гг. были выполнены работы по пусконаладке Wilma в рамках системы АСПА ТВ на реакторе ПИК. Активность трития (накопление трития) в теплоносителе ТВО будет изменяться медленно, поэтому анализатор работает online, но в периодическом режиме, т. е. отбирает пробу из байпасной емкости по установленной периодичности: 1 раз в сутки или 1 раз в неделю.



Рис. 6. Хроматограммы, полученные на проточном радиометре Wilma для тяжелой воды с различным содержанием трития: 1 – 4,07 · 10⁸ Бк/л; 2 – 4,29 · 10⁷ Бк/л; 3 – 4,44 · 10⁶ Бк/л; 4 – 4,44 · 10⁵ Бк/л. Кювета с твердым сцинтиллятором (объем 200 мкл)



Рис. 7. Зависимость объемной активности тяжелой воды от числа зарегистрированных импульсов, для радиометра Wilma и кюветы с твердым сцинтиллятором (объем 200 мкл)

Организация химического контроля тяжелой воды на АСПА ТВ

На рис. 8 приведены фотографии смонтированных и прошедших пусконаладку проточных кондуктометров, pH-метров, водородомеров и кислородомеров (ООО «ВЗОР»), хлоридомеров, мутномеров, радиометра и БИК фурьеспектрометра.





Г









e



Рис. 8. Проточные анализаторы АСПА ТВ: а – кондуктометр-солемер Марк-602/ДП-025С, б – анализатор рН Марк 902/БД-902, в – хлоридомер (автоматический) Ха-06/ПП (электроды ЭХС-01), г – анализатор растворенного водорода Марк-509/ДВ-509, д – БИК фурье-спектрометр Matrix-F с проточными кюветами типа IN242D01/ IN242D02, е – радиометр Wilma с проточными кюветами с твердым сцинтиллятором, ж – анализатор растворенного кислорода Марк-409/ДК-409 Таким образом, на реакторе ПИК создана автоматизированная система пробоотбора и анализа тяжелой воды [14], которая позволит:

- обеспечить возврат тяжелой воды в контур ТВО;

- повысить оперативность химического контроля тяжелой воды;

- исключить человеческий фактор из технологического контроля;

- снизить дозовую нагрузку на персонал реактора;

 контролировать концентрацию дейтерия в тяжеловодном отражателе исследовательского реактора ПИК, чтобы поддерживать его нейтроннофизические характеристики;

– расширить возможности совершенствования ВХР тяжеловодных систем реактора ПИК.

Кроме того, на АСПА ТВ была выполнена работа по определению экспериментальной разницы показаний проточных анализаторов на H₂O и D₂O, результаты которой представлены ниже.

Экспериментальное определение разницы показаний анализаторов АСПА ТВ на тяжелой и легкой воде

Масса молекулы D₂O на 11 % превышает массу молекулы H₂O. Это приводит к различиям в их физических, химических и биологических свойствах (табл. 2).

Таблица 2

Показатель воды	H ₂ O	D ₂ O	
Молекулярная масса, а.е.м.	18,015	20,027	
Плотность при 25 °С, г/мл	0,997	1,104	
Температура кипения при атмосферном давлении, °С	100,00	101,43	
Температура плавления при атмосферном давлении, °С	0,000	3,813	
Вязкость относительная при 25 °С	1,000	1,232	
Константа диссоциации (ионное произведение воды)	$1,0.10^{14}$	1,35.1015	
Показатель преломления (6438 Å)	1,331	1,327	
Подвижность ионов при 25 °C: – H ⁺ (D ⁺) – K ⁺ – Na ⁺ – Cl ⁻ – NO ₃ ⁻	315,2 64,2 43,2 65,2 61,6	220,4 52,5 34,9 53,4 51,0	
Коэффициент замедления нейтронов	61	5700	

Сравнение физико-химических свойств H₂O и D₂O [18]

Таким образом:

1. Подвижность (предельная молярная проводимость) ионов тяжелой воды D^+ и OD^- в 1,4 раза ниже, чем подвижность ионов легкой воды H^+ и OH^- [15, 16].

2. Подвижность катионов – калия, натрия и др., анионов – хлоридов, нитратов и др. [17] в тяжелой воде ниже, чем в легкой, в 1,21–1,26 раза.

3. Растворимость солей в тяжелой воде на 7-12 % меньше, чем в легкой [17].

4. Тяжелая вода слабее ионизирована, чем легкая [17, 18]. Ионное произведение (константа ионизации) для тяжелой воды равна $1,35 \cdot 10^{15}$, тогда как для легкой воды $1,0 \cdot 10^{14}$ (pD = 14,9 против pH = 14,0) [8].

Это однозначно должно отразиться на результатах измерения удельной электропроводности, показателя pH и концентрации катионов и анионов (например, хлоридов), особенно при измерении кондуктометрическим или потенциометрическим методом. Поэтому в лабораторных условиях была выполнена работа с целью экспериментально установить разницу в показаниях приборов на тяжелой и легкой воде с равным содержанием измеряемого показателя на базе проточных анализаторов АСПА ТВ.

Определение разницы в показаниях проточных кондуктометров при измерении удельной электропроводности легководных и тяжеловодных растворов с равным солесодержанием

Теоретически подвижность катионов и анионов [17] в тяжелой воде ниже, чем в легкой, в 1,21–1,26 раза. Следовательно, можно ожидать, что при равном солесодержании удельная электропроводность тяжелой воды будет примерно в 1,2 раза ниже, чем легкой.

Для определения разницы при определении удельной электропроводности был собран лабораторный стенд, в котором для измерений использовались проточные кондуктометры ACПA ТВ МАРК-602/1, для организации циркуляции – насос перистальтический LS-301. Для работы было приготовлено 3 контрольных раствора (КР) NaCl с молярными концентрациями 0,01; 0,001 и 0,0001 М на легкой и тяжелой воде. 0,01 М раствор NaCl готовили весовым способом (из стандарт-титра) без приготовления промежуточного раствора. Растворы 0,001 моль/дм³ и 0,0001 моль/дм³ готовили из 0,01 М раствора NaCl. Для приготовления КР использовали плоскодонные мерные колбы первого класса с одной кольцевой отметкой на цилиндрической части емкостью 1 дм³, погрешность объема не более $\pm 0,4$ см³ по ГОСТ 1770-74. Перед проведением работ используемую посуду многократно промыли XOB и пронумеровали. КР одной концентрации готовили в одних и тех же колбах. Расчет УЭП приготовленных растворов выполняли по формуле

$$\forall \Im \Pi = \left(\left(C \cdot l_+ \right) + \left(C \cdot l_- \right) \right) \cdot 1000, \tag{1}$$
где *С* – концентрация контрольного раствора NaCl, моль/дм³; l_+ – ионная подвижность катиона, (См·м²)/моль; l_- – ионная подвижность аниона, (См·м²)/моль; 1000 – коэффициент пересчета в мкСм/см.

Ионные подвижности Na⁺ и Cl⁻ в легкой воде взяты из справочника [15]. УЭП исходной легкой воды (<0,1 мкСм/см) в расчете не учитывали. Результаты расчета удельной электропроводности КР приведены в табл. 3. Результаты, полученные экспериментально, приведены в табл. 4.

Таблица 3

Результаты расчета удельной электропроводности для приготовления КР NaCl

I/D	V_{outpower}	Ионная по,	движность, мкСм/см	УЭП (расчет),
KP	концентрация кР, моль/дм	Na	Cl	мкСм/см
KP1	0,01			1265,0
KP2	0,001	50,1	76,4	126,5
КР3	0,0001			12,7

Таблица 4

Сравнение результатов измерения удельной электропроводности на легкой и тяжелой воде

٧D	λ _{изм} , мі	кСм/см	$\delta = 1 \Delta \delta = \log(C_{12}/c_{12})$	S 0/	
Kſ	H ₂ O	D_2O	$O_{abc} \pm \Delta O_{abc}, MKCM/CM$	0 _{отн} , %	
KP1	1160 ± 23	964 ± 19	196 ± 30	17	
KP2	121 ± 2	101 ± 2	20 ± 3	17	
КРЗ	$13,4 \pm 0,3$	$11,6 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,4$	13	

Таким образом, с использованием проточных анализаторов АСПА ТВ экспериментально показано, что при равном солесодержании удельная электропроводность растворов тяжелой воды ниже, чем легкой, на 17 %. Это необходимо учитывать в дальнейшем, анализируя результаты химического контроля тяжеловодных теплоносителей. Так, при равном значении удельной электропроводности содержание растворимых примесей в тяжелой воде будет в 1,17 (1,2) раза выше, чем в легкой воде. Например, регламентом химического контроля [19] установлено предельно допустимое значение удельной электропроводности, равное 4 мкСм/см как для легкой, так и для тяжелой воды. Однако солесодержание в тяжелой воде с удельной электропроводностью 4,8 мкСм/см. Следовательно, чтобы обеспечить такое же химическое качество (такое же солесодержание) тяжеловодного теплоносителя, необходимо нормы для тяжеловодного теплоносителя снизить с 4,0 до 3,4 мкСм/см.

Расчеты значений в табл. 4 проводили по следующим формулам:

1) абсолютная разница значений УЭП для раствора с одним солесодержанием между легкой и тяжелой водой

$$\delta_{a\delta c} = \lambda_{H_2O} - \lambda_{D_2O}; \tag{2}$$

2) погрешность абсолютной разницы значений УЭП

$$\Delta \delta_{a\delta c} = \sqrt{\Delta \lambda_{H_2O}^2 + \Delta \lambda_{D_2O}^2}; \qquad (3)$$

3) относительная разница значений УЭП для раствора с одним солесодержанием между легкой и тяжелой водой

$$\delta = \frac{\delta_{a6c}}{\lambda_{H_2O}} \cdot 100 \%, \tag{4}$$

где $\delta_{a\delta c}$ [мкСм/см] – абсолютная погрешность; $\lambda_{H_{2}O}$ [мкСм/см] – удельная электропроводность легкой воды; $\lambda_{D_{2}O}$ [мкСм/см] – удельная электропроводность тяжелой воды.

Определение разницы в показаниях проточных хлоридомеров при измерении легководных и тяжеловодных растворов с равным содержанием хлоридов

Для определения разницы при измерении концентрации хлоридов были использованы проточные хлоридомеры АСПА ТВ ХА-06. В основе действия ХА-06 лежит потенциометрический способ определения малых концентраций хлорид-ионов в проточной ячейке с двумя одинаковыми хлоросеребряными электродами. Один электрод играет роль электрода сравнения и омывается потоком раствора, не содержащего хлорид-ионов (раствором сравнения – ХОВ), другой – измерительный, омывается потоком анализируемого раствора. При подаче в ячейку анализируемого раствора между электродами возникает разность потенциалов, которая линейно зависит от концентрации хлоридионов в растворе.

Тот факт, что подвижность (предельная молярная проводимость) ионов тяжелой воды D^+ и OD^- в 1,4 раза ниже, чем подвижность ионов легкой воды H^+ и OH^- [17], теоретически не должен повлиять на результаты измерения на проточном хлоридомере XA-06, так как анализируемая среда подается в оба канала анализатора (канал измерения и канал сравнения). Однако можно ожидать, что более низкая подвижность хлоридов в тяжелой воде скажется на показаниях XA-06. При одинаковом содержании NaCl в легкой и тяжелой воде показания прибора могут различаться в 1,2 раза (на 20 %).

Для работы были приготовлены контрольные растворы: 4 КР на легкой воде и 5 КР на тяжелой воде. Для приготовления КР использовали плоскодонные мерные колбы первого класса с одной кольцевой отметкой на цилиндрической части емкостью 1 дм³, погрешность объема не более ±0,4 см³ по ГОСТ 1770-74. Растворы одной концентрации готовили в одних и тех же колбах. Для тяжеловодных и легководных растворов использовались разные емкости. Растворы готовились из раствора KCl с концентрацией 1 г/дм³, предоставленного заводом-изготовителем, методом объемного разбавления XOB с использованием дозатора Biohit 20–200 мкл и дозатора пипеточного ДПВ-1-200-1000. Для приготовления контрольных растворов КР1–КР4 использовали легкую воду. Удельная электропроводность исходной легкой воды, измеренная погружным методом, составляла 0,3–0,7 мкСм/см. Для приготовления контрольных растворов КР5–КР9 использовали тяжелую воду, удельная электропроводность которой составила 0,8 мкСм/см. Объем КР1–КР9 составлял 1 дм³. Концентрации контрольных растворов КР5–КР9 приведены в табл. 5.

Таблица 5

Mo I/D	$C \rightarrow c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Исходная	Объем раствора KCl 1 г/дм ³ , исполь-
JNº KP	Скр, мкг/дм	вода	зованный для приготовления, мкл
KP1	50	H ₂ O	50
KP2	100	H ₂ O	100
КРЗ	200	H ₂ O	200
КР4	800	H ₂ O	800
КР5	50	D_2O	50
КР6	200	D_2O	200
KP7	400	D_2O	400
KP8	600	D_2O	600
КР9	800	D ₂ O	800

Концентрация контрольных растворов КР1-КР9

Перед началом измерения тяжеловодных растворов первичный преобразователь анализатора (канал сравнения и канал измерения) предварительно промывали D₂O. Только после тщательной промывки в канал измерения подавали тяжеловодные контрольные растворы, начиная с самого разбавленного. Результаты, полученные экспериментально для легководных и тяжеловодных контрольных растворов с известным содержанием хлоридов, приведены в табл. 6 и на рис. 9.

Таблица б

	C	$C_{\rm изм}$, м	ікг/дм ³	S I A S	2
$KP(H_2O)/KP(D_2O)$	С _{КР} , мкг/дм ³	H ₂ O/	D ₂ O/	$O_{\rm H3M} \pm \Delta O_{\rm H3M},$	о _{отн} , %
		H_2O	D_2O	мкі/дм	
KP1/KP5	50	51	66	15 ± 10	29
КРЗ/КРб	200	199	239	40 ± 32	20
КР4/КР9	800	809	912	103 ± 123	13

Сравнение результатов измерения хлоридомеров XA-06 на H₂O и D₂O



Рис. 9. Сравнение показаний ХА-06 ЩИЗ № 120 концентрации тяжеловодных и легководных КР по легководной градуировке: 1 – D₂O; 2 – H₂O

Для легкой и тяжелой воды получена линейная зависимость. Однако тяжеловодная градуировка отличается от легководной. Значения концентрации хлоридов, измеренные в контрольных тяжеловодных растворах анализатором XA-06, завышены на 20–30 %. Такое различие было ожидаемо, поэтому использовали заложенную в приборе возможность ручной корректировки градуировочного коэффициента S_1 и определили его значение как для легкой (1,07), так и для тяжелой (0,93) воды.

Завышение показаний хлоридомеров на тяжелой воде можно объяснить физико-химическими отличиями тяжелой и легкой воды с учетом принципа измерения анализатора. Концентрация хлоридов *С*, которую показывает хлоридомер XA-06, находится следующим образом:

$$C = \frac{\Delta E}{S_1 \cdot k},\tag{5}$$

где ΔE [мВ] – разность потенциалов, возникающая между электродами; S_1 – градуировочный коэффициент, вводимый в настройки прибора; k – внутренний коэффициент в приборе.

Коэффициент *k* зависит от многих факторов, заложен для измерений на легкой воде и определяется по формуле (3):

$$K = \frac{\gamma \cdot \sqrt[3]{D_{\rm Cl}}}{\sqrt{\Pi P} \cdot \sqrt[3]{D_{\rm Ag}}},\tag{6}$$

где γ – коэффициент активности ионов в D₂O; ПР = {Ag⁺}·{Cl⁻} – произведение растворимости ионов серебра и хлора; D_{Ag} , D_{Cl} – коэффициенты диффузии ионов серебра и хлора (вместо коэффициентов диффузии можно использовать подвижности ионов Ag⁺ и Cl⁻ – их отношение такое же).

Значения ПР и у заложены заводом-изготовителем в XA-06 для легкой воды. Однако известно, что растворимость солей в тяжелой воде на 7–12 %

меньше, чем в легкой, а подвижность катионов и анионов в тяжелой воде ниже, чем в легкой, в 1,21–1,26 раза. По расчету по формуле (6) коэффициент в знаменателе этой формулы для тяжелой воды будет

$$\begin{split} &k(\mathbf{D}_{2}\mathbf{O}) \approx \frac{(\gamma/1,26) \cdot \sqrt[3]{D_{\text{Cl}}}}{\sqrt{\Pi P/(1,07 \cdot 1,07)} \cdot \sqrt[3]{D_{\text{Ag}}}} = 0,84 \cdot k(\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}), \\ &k(\mathbf{D}_{2}\mathbf{O}) \approx \frac{(\gamma/1,22) \cdot \sqrt[3]{D_{\text{Cl}}}}{\sqrt{\Pi P/(1,12 \cdot 1,12)} \cdot \sqrt[3]{D_{\text{Ag}}}} = 0,90 \cdot k(\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}). \end{split}$$

В связи с этим можно ожидать завышение результата измерения для тяжеловодных растворов примерно на 20 %, что и было установлено экспериментально. Поэтому градуировку хлоридомеров ХА-06 АСПА ТВ для контроля тяжелой воды в ТВО необходимо выполнять только на тяжеловодных растворах, тогда при эксплуатации результаты измерений концентрации хлоридов на ХА-06 не потребуют пересчета (в отличии от показаний кондуктометров при измерении удельной электропроводности). Показания анализаторов будут соответствовать содержанию хлоридов в тяжеловодном теплоносителе.

Определение разницы в показаниях других проточных анализаторов при измерении легководных и тяжеловодных растворов

1. Определение разницы для показателей pH/pD.

Как было сказано выше, тяжелая вода слабее ионизирована, чем легкая. Ионное произведение (константа ионизации) для тяжелой воды $1,35 \cdot 10^{15}$, тогда как для легкой воды $1,0 \cdot 10^{14}$ (pD = 14,9 против pH = 14,0) [17, 18]. Нейтральный показатель pD для тяжелой воды равен 7,44 [18]. Запланирована работа по экспериментальному определению показателя pD в тяжелой воде. Теоретически ожидается сдвиг показателя на 0,4 в сторону завышения.

2. Определение разницы мутности, содержания продуктов коррозии и солей жесткости.

Такие важные для контроля химические показатели, как мутность (прозрачность), концентрация продуктов коррозии (по железу и алюминию), определяются фотометрическим методом. Общая жесткость определяется титриметрическим методом. Теоретически при измерении данными методами анализа разницы в показателях концентрации железа и алюминия, солей жесткости, мутности не ожидается.

Список литературы

1. Крицкий В. Г. Проблемы коррозии и водно-химических режимов АЭС. – С.-Пб. 1996. С. 263. 2. Герасимов В. В., Касперович А. И., Мартынова О. И. Водный режим атомных электростанций. – М.: Атомиздат, 1976. С. 397.

3. Маргулова Т. Х., Мартынова О. И. Водные режимы тепловых и атомных электростанций. – М.: Высшая школа, 1987. С. 318.

4. Отчет по обоснованию безопасности комплекса с исследовательским ядерным реактором ПИК (ООБ ИР ПИК), 18РК-015.00 ООБ. Гатчина, 2018.

5. Захаров А. С., Коноплев К. А., Косолапов И. М. и др. Возмущения нейтронных потоков в отражателе реактора ПИК : препринт. ПИЯФ-2976. – Гатчина, 2015. С. 21.

6. НП-030-19. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Основные правила учета и контроля ядерных материалов». – М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2019. С. 43.

7. Рабочая документация. Монтажные чертежи подключения к существующим установкам комплекса ПИК АСПА ТВ. Инв. № 558201.0100.931759-ТХ. – Сосновоборское проектно-изыскательское отделение ВО «ВНИПИЭТ», 1994. Листов 6.

8. Технологические решения. Основной комплект рабочих чертежей. Технология производства. Радиохимические лаборатории. Обращение с РВ и РАО. Инв. № 40.12.14-100А-ТХЗ. – АО «Альянс-гамма», 2017. Листов 27.

9. Методика выполнения измерений содержания дейтерия в тяжелой воде методом ИК-спектрометрии № 18ЭД.ПИК-051.00М, 2018. С. 20.

10. Воронина Т. В., Запитецкая И. В. Перспективы создания дополнительной системы безопасности реактора ПИК на базе промышленного фурьеспектрометра в ближней инфракрасной области // Материалы VII межотраслевой науч.-техн. конф. «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике» (Атомэнергоаналитика-2014). Сосновый Бор, 2014. С. 67–79

11. Voronina T. V., Tugusheva D. Yu., Nikitin E. A. Online deuterium content monitoring in the heavy-water moderator of the PIK reactor // Progress of Cryogenics and Isotopes Separation. 2019. Vol. 22, Issue 1. P. 29–36.

12. Свидетельство № WIL/0417/002.

13. Воронина Т. В., Тугушева Д. Ю., Толстоухов С. С. Online-контроль содержания трития в водных теплоносителях реактора ПИК на базе проточного радиометра Wilma // Технологии обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. 2018. № 2 (12). С. 32–41.

14. Воронина Т. В., Тугушева Д. Ю. Автоматизированная система пробоотбора и анализа тяжелой воды на реакторе ПИК // Энергетик. 2020. № 4. С. 20–22.

15. Краткий справочник физико-химических величин. – С.-Пб.: Иван Федоров, 2003. С. 240.

16. Некрасов Б. В. Основы общей химии. – М., 1965. С. 534.

17. Киршенбаум И. Тяжелая вода. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1953. С. 437.

18. Stefanescu I., Chitu, A. Measuring the pD of heavy water solutions. Scientific Symposium on Advances in Cryogenics and Isotope Separation. – Calimanesti (Romania), 1996. P. 52.

19. Регламент химического контроля водных теплоносителей и технологических сливов реактора ПИК, инв. № 22РК-027.00Р, 2022. С. 25. УДК: 66.081.6:661.965 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_260

Использование мембранной технологии для извлечения водорода из технологических газовых смесей

А. В. Варежкин

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий, Москва

ale-varezhkin@yandex.ru

Рассмотрены наиболее перспективные варианты мембранного газоразделения в целях выделения водорода из технологических газовых смесей. Рассмотрены механизмы разделения газовых смесей на различных типах мембран. Показано, что полимерные мембраны используются в крупномасштабных технологических процессах выделения водорода. Продемонстрированы преимущества и недостатки металлических мембран на основе палладия и его сплавов и их перспективы для использования в высокотемпературных процессах получения водорода высокой чистоты.

Введение

Водород – самый распространенный химический элемент, при этом он является безуглеродным источником энергии и обладает наибольшей теплотворной способностью на единицу массы по сравнению с другими известными видами топлива (табл. 1).

Таблица 1

Тип топлива	Агрегатное состояние при температуре окружающей среды	Теплотворная способность, МДж/кг
Водород	Газ	141,9
Метан	Газ	55,5
Этан	Газ	51,9
Бензин	Жидкость	47,5
Дизельное топливо	Жидкость	44,8
Метанол	Жидкость	20,0

Теплота сгорания различных видов топлива [1]

По различным источникам, в настоящее время годовое производство водорода составляет около 70–75 млн т, которые потребляются в основном, в производстве аммиака, нефтепереработке, а также при рафинировании и обработке металлов. Порядка 75–80 % этого водорода получают из природного газа (50 %) и нефти (25–30 %), а подавляющее количество остального объема – газификацией угля. При этом в атмосферу поступает порядка 830 млн т диоксида углерода, причем удельные показатели по выбросу диоксида углерода на количественную единицу водорода, произведенного из газа и угля, соотносятся как 1:3. Получение водорода из возобновляемых источников в настоящее время находится на уровне 0,1 % от общего объема [2–4].

Одной из главных проблем использования газообразного водорода в качестве топлива является его недоступность в несвязанной форме в природе. Для получения водорода в чистом виде необходимы существенные энергетические затраты для разрыва химических связей, например с углеродом, если в качестве сырья рассматривать углеводороды, либо с кислородом, если сырье – вода. Кроме этого необходимо затратить определенную энергию для выделения водорода из реакционной смеси после реакции разрыва этих химических связей. Решение этих задач предполагает наличие технологий, которые позволят сделать массовое производства водорода экономически конкурентоспособным. Таким образом, крупномасштабное производство водорода представляет собой принципиальную проблему водородной энергетики.

Наиболее разработанным промышленным способом производства водорода является паровая конверсия метана (ПКМ). Этот процесс не требует подачи кислорода, протекает при наиболее низкой операционной температуре и обладает лучшим соотношением H₂/CO по отношению к другим конверсионным методам [4].

Принципиальная упрощенная схема получения водорода методом ПКМ представлена на рис. 1.



Рис. 1. Принципиальная схема процесса паровой конверсии метана

Химизм процесса ПКМ представлен реакциями (1)-(3):

каталитический конвертор:
$$C_n H_m + nH_2 O \rightarrow nCO + \left(n + \frac{1}{2}m\right) H_2$$
, (1)

дополнительный конвертор: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, (2)

метанирование: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O.$$
(3)

Метан после выхода из блока десульфуризации смешивается с водяным паром и подается в конвертор, где на никелевом катализаторе при температуре 850–900 °C протекает процесс по реакции (1). Далее в реакционную смесь подается дополнительное количество воды, и парогазовая смесь поступает в реактор дополнительной конверсии (ДК), где над другим катализатором при температуре порядка 340 °C проходит окисление оксида углерода по реакции (2).

Стадия метанирования предназначена для глубокого удаления оксидов углерода, проводится в каталитическом реакторе при температуре порядка 420 °С.

Если в качестве сырья используется метан, то в уравнении (1) коэффициенты n и m равны соответственно 1 и 4. Степень конверсии метана в данном случае находится в диапазоне 75–84 %.

Реализация и поддержание эндотермического процесса паровой конверсии требует сжигания 35–50 % сырья (например, метана). В частности, и по этой причине ПКМ дает больший объем выбросов оксидов углерода в атмосферу по сравнению с методами парциального окисления и автотермическим риформингом.

Для увеличения глубины переработки сырья и исключения выбросов продуктов сжигания в окружающую среду предлагается технология паровой конверсии метана с подводом тепла от высокотемпературного газоохлаждаемого реактора (ВТГР). Связка ВТГР–ПКМ в виде атомного энерготехнологического комплекса открывает путь крупномасштабного экологически чистого производства водорода [5].

В процессе ПКМ на выходе из дополнительного конвектора неизбежно возникает необходимость стадии концетрирования водорода. Эта задача может быть решена различными способами: абсорбционным, адсорбционным, мембранным либо их комбинацией.

Пористые мембраны

Выделение водорода из газовой смеси и его очистка мембранным способом имеет определенное преимущество по отношению к другим методам в плане эффективности, энергосбережения, простоты эксплуатации и масштабирования.

Главный недостаток мембранной технологии применительно к конкретной ситуации – отсутствие отечественного промышленного производства мембран с нужным комплексом характеристик [6].

В качестве селективных газоразделительных барьеров могут быть использованы как пористые, так и плотные мембраны. На рис. 2 схематично представлены различные структуры мембран и соответствующие им механизмы, которые принципиально могут быть использованы в процессах разделения газов.

Мембранное разделение газов характеризуется двумя показателями: селективностью и производительностью (потоком) по целевому компоненту.

Для двухкомпонентной системы селективность определяется коэффициентом разделения, который представляет собой отношение потоков компонентов газов *i* и *j*, проникающих через мембрану:



Рис. 2. Механизмы проникновения газов через пористые и плотные газоразделительные мембраны

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i}{J_j}.$$
(4)

Поток газа через мембрану определяется размером пор. Если поры относительно большие – от 0,1 до 10 мкм, то газ проникает через них как обычный конвективный поток в соответствии с законом Пуазейля

$$J = \frac{r^2 \varepsilon}{8\eta \tau} \cdot \frac{\left(p_0 - p_l\right)}{l},\tag{5}$$

где r – радиус поры, ε – пористость, p_0 и p_l – давление газа на входе в пору и выходе из нее соответственно, η – вязкость газа, τ – извилистость, l – длина поры. В этих условиях преобладает вязкостный поток и молекулы газа чаще сталкиваются друг с другом, а не со стенками поры. Очевидно, что в соответствии с уравнением (5) коэффициент разделения определяется следующим выражением:

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i}{J_j} = \frac{\eta_j}{\eta_i}.$$
(6)

По мере уменьшения радиуса пор увеличивается отношение длины свободного пробега молекулы газа λ к радиусу поры *r*. Длина свободного пробега молекул газа при атмосферном давлении находится в диапазоне 500–1000 Å. Если отношение λ/r становится больше единицы, то молекулы газа совершают больше соударений о стенки поры, чем с другими молекулами, т. е. начинает преобладать диффузия Кнудсена. Если поры имеют форму правильных цилиндров, то диффузионный поток Кнудсена можно описать уравнением

$$J = \frac{4r\varepsilon}{3} \left(\frac{2RT}{\pi m}\right)^{0.5} \frac{p_0 - p_l}{lRT},\tag{7}$$

где *m* – молекулярная масса газа; *R*, *T* – газовая постоянная и температура соответственно.

Если поры меньше 0,1 мкм, то диаметр пор равен или меньше среднего свободного пробега молекул газа. Диффузия через такие поры регулируется диффузией Кнудсена, и скорость переноса любого газа обратно пропорциональна квадратному корню из его молекулярной массы. Таким образом, в случае преобладания диффузии Кнудсена фактор разделения определяется молекулярными массами газов *i* и *j*:

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i}{J_j} = \sqrt{\frac{m_j}{m_i}} \,. \tag{8}$$

Расчетные значения коэффициента разделения водорода по отношению к другим газам на пористых мембранах при температуре 293 К представлены в табл. 2.

Таблица 2

Селективность разделения водорода по отношению к другим газам на пористых мембранах при T = 293 К

Тип потока	Газ	N_2	CO_2	O_2	H_2	He	CH_4	Ar	Ne
н v	Вязкость, η, 10 ⁻⁵ Па∙с.	1,76	1,47	2,04	0,84	1,96	1,1	2,23	3,13
Пуазейль	$\alpha H_{2/j}$	2,1	1,75	2,43	1	2,33	1,31	2,65	3,73
Кнулсен	Молекулярная масса	28	44	32	2	4	16,0	39,9	20,2
тагудеен	$\alpha H_{2/j}$	3,7	4,7	4	1	1,41	2,8	2,8	3,2

Наконец, если поры мембраны чрезвычайно малы, порядка 5–20 Å, то газы отделяются молекулярным просеиванием. Транспорт через этот тип мембраны является сложным и включает в себя как диффузию в газовой фазе, так и диффузию адсорбированных частиц на поверхности пор (поверхностная диффузия). В основном такой тип мембран представлен твердыми углеродными мембранами, которые получают термическим разложением полимерно-го прекурсора [7, 8].

Эти мелкопористые мембраны пока не использовались в больших масштабах, но на лабораторном уровне в ряде случаев показали очень высокую селективность по быстропроникающим газам: например, до 2800 по паре He/N₂ [9]. Основной недостаток мембран данного типа – низкая механическая прочность в свете того, что для оптимальной плотности упаковки в мембранном аппарате необходима мембрана в виде полого волокна.

Плотные полимерные мембраны

Хотя микропористые мембраны представляют значительный исследовательский интерес, все современные коммерческие технологии мембранного газоразделения основаны на плотной полимерной мембране. Разделение через плотные полимерные пленки происходит по механизму *растворение – диффузия*.

Газовая проницаемость представляют собой функцию свойств мембраны, природы проникающего вещества и взаимодействия между мембраной и проникающим веществом. Таким образом, коэффициент проницаемости можно представить как произведение трех разделительных факторов

$$P = A \cdot B \cdot C,\tag{9}$$

где A – функция физической и химической структуры мембраны; B – функция размера, формы и полярности молекулы газа; C – функция взаимодействия между молекулами газа и материалом мембраны.

Поскольку параметры A и B определяют диффузионные характеристики данного газа, проникающего через конкретную мембрану, то они могут быть объединены в единый коэффициент диффузии D. Фактор C обычно отождествляют с коэффициентом растворимости S.

В итоге коэффициента проницаемости – результат действия двух показателей: коэффициента растворимости *S* и коэффициента диффузии *D*:

$$P = D \cdot C \,. \tag{10}$$

Коэффициент растворимости вещества S в полимере может быть вычислен исходя из соображений термодинамического равновесия компонента в потоке и мембране. Коэффициент диффузии D – кинетическая величина, он отражает степень взаимодействия пенетранта со средой, через которую идет проницание.

Перенос индивидуального газа через плотные полимерные мембраны описывается выражением

$$J = \frac{DS(p_0 - p_d)}{d},\tag{11}$$

где J – удельный поток газа; p_0 и p_d – давление газа со стороны питающего потока и в зоне пермеата соответственно (по разные стороны мембраны); d – толщина мембраны.

Таким образом, идеальная селективность полимера, т. е. вычисленная на основании данных по проницаемости индивидуальных газов при прочих равных условиях, по паре газов представляет собой следующее выражение:

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i}{J_j} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j} = \frac{P_i}{P_j}.$$
(12)

Экспериментально доказано, что изменения химического состава и структуры полимера, которые влияют на коэффициенты растворимости и диффузии какого-либо конкретного газа-пенетранта, в той же степени изменяют эти показатели и для других газов [10, 11]. По этой причине при изменении материала мембраны чаще всего можно достигнуть существенного изменения величины потока через мембрану, но не селективности, которая фактически определяется отношением потоков разных газов через мембрану. При прочих равных условиях коэффициент диффузии зависит как от самого диффундирующего вещества, так и от свойств диффузионной среды и может изменяться в очень широких пределах в зависимости от системы: $10^{-1}-10^{-30}$ см²·c⁻¹. Для газов и жидкостей этот диапазон у́же: $10^{-5}-10^{-7}$ см²·c⁻¹ [12].

Для полимеров существует такое понятие, как конформация макромолекулы, под которым понимают размер и конкретные формы, приобретаемые ею в результате суммарного влияния теплового движения и внешних сил.

На рис. 3 представлена упрощенная схема вращения сегментов (звеньев) в карбоцепном полимере. В макромолекуле произвольной формы, скелет которой состоит из углеводородной цепи с валентным углом $\alpha = 109^{\circ}30'$, под действием теплового движения и (или) внешних сил поворот сегментов может происходить вокруг связи С-С по траектории основания конуса 1-2-3-4-5-6-7. В разбавленных растворах полимера, в так называемых θ -условиях, по сравнению с твердым состоянием вероятен поворот на больший угол φ .



Рис. 3. Схема вращения соседних атомов углерода вокруг одинарных связей в карбоцепных полимерах

На рис. 3: α – валентный угол; β – дополнительный угол к валентному углу; φ – угол внутреннего вращения; пунктиром и точками 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 показана траектория возможного вращения в отдельной макромолекуле; сплошной линией и точками 1, 6, 7 показана область колебаний в куске полимера в твердом состоянии [13].

В диеновых полимерах наряду с одинарными связями есть и двойные, поворот вокруг которых невозможен без разрыва π -связей. По этой причине группа CH=CR считается жесткой, а полимер – состоящим из повторяющихся звеньев a_i , a_{i+2} , a_{i+4} и т. д. Вращение повторяющихся звеньев возможно вокруг простых связей a_{i+1} , a_{i+3} и т. д. по траектории основания конуса (рис. 4).



Рис. 4. Схема вращения звеньев в диеновых полимерах типа –[CH₂-CR=CH-CH₂]– [13]

Независимо от сложности макромолекулы изменение конформации происходит в результате вращения, поворота или колебания повторяющихся структургых единиц вокруг σ-связей основной цепи под действием теплового движения или внешних сил и не сопровождается разрывом валентных химических связей.

За счет этих постоянных конформационных изменений макромолекул непрерывно изменяются размеры микрополостей между макромолекулами в полимере. Таким образом, термин «непористая мембрана» недостаточно точен, так как в них существуют динамические поры молекулярного уровня, через которые и осуществляется транспорт молекул пенетранта.

Изменение конформации отдельных макромолекул, а значит, и размера микрополостей между полимерными цепями в элементе малого объема происходит за интервалы порядка десятков пикосекунд и может быть рассчитано. Движение молекулы пенетранта, который находится в таком малом объеме полимера, также может быть рассчитано.

В качестве илюстрации на рис. 5 представлена схема движения молекулы пенетранта в полостях между макромолекулами полимера.

Молекула пенетранта может продвигаться сквозь условно сплошной полимер только через динамические микрополости. Как видно из рис. 5 (слева), в начальный интервал времени (порядка 100 пс) размер «выхода» из микрополости меньше размера молекулы пенетранта, которая перемещается только внутри этой микрополости, чей ориентировочный размер составляет порядка 5 Å. Для того чтобы молекула совершила «прыжок» из одного объема в другой, необходимо, чтобы несколько сегментов макромолекулы совершили поворот в нужном для этого направлении. То есть должно совершиться так называемое кооперативное движение. Если оно, рано или поздно, состоится, то происходит «прыжок» (длиною порядка 10 Å) молекулы в другую микрополость – справа на рис. 5, где она остается до следующего кооперативного движения полимерной цепи, которое позволит ей «прыгнуть» в другую полость. Вероятность этого события низка сама по себе и тем ниже, чем крупнее молекула проникающего вещества, так как нужна большая кооперация разных сегментов. По этой причине коэффициент диффузии крупных молекул в полимере существенно ниже по сравнению с низкомолекулярной средой.



Рис. 5. Движение молекулы газа в полимерной матрице [14]

По сути, коэффициент диффузии можно рассматривать как совокупный продукт частоты поворота сегментов и длины «прыжка» молекулы пенетранта в среде. Следовательно, коэффициент диффузии определяется силой взаимодействия локальной окружающей среды и молекулы конкретного пенетранта [15].

Разработка мембраны в виде полого волокна и ее коммерциализация является одним из главных событий мембранной технологии. Важное преимущество такой мембраны – очень высокая удельная поверхность по сравнению с плоской геометрией. Это преимущество нивелируется обычно более низким по сравнению с плоскими мембранами из того же материала значением величины потоков.

Наружный диаметр полых волокон варьируется в диапазоне от 50 до 500 мкм. Для разделения газов структура стенки может быть как симметричной плотной, так и асимметричной, т. е. сочетать в себе как пористую, так и плотную структуры. Плотный селективный слой может располагаться как с внутренней стороны полого волокна, так и с наружной. Плотный слой может быть единым целым с волокном – в этом случае он образуется в процессе формования из того же материала, что и все волокно (рис. 6). Также он может быть нанесен на микропористую подложку, и в этом случае получается композитная мембрана.



а

б

Рис. 6. Поперечный скол асимметричной газоразделительной мембраны в виде полого волокна: а – внешний вид; б – структура мембраны вблизи плотного селективного слоя с наружной поверхности мембраны

Для изготовления мембранного модуля воло́кна собираются в пучок и запечатываются в металлические кожухи. Мембранный модуль с рабочей поверхностью несколько метров требует нескольких километров волокна. По этой причине производство полого волокна должно иметь высокую воспроизводимость и строгий контроль качества, а при сборке модуля необходимо исключить поломку волокон.

Волокна диаметром от 50 до 200 мкм могут выдерживать очень высокое гидростатическое давление, прикладываемое извне, поэтому они используются в системах для разделения газов под высоким давлением. Значение прило-

женного давления может составлять 10 МПа и выше. Сырьевой поток подается со стороны внешней поверхности волокон, а пермеат удаляется из внутреннего объема (рис. 7). Конструкция такого типа используется, в частности, для выделения водорода из технологических газовых смесей.

Конструкция такого модуля содержит замкнутый пучок волокон (петлю). Модуль размещается в кожухе, процессе который в эксплуатации находится под давлением порядка 10 МПа и выше. Модуль такого дизайна относительно прост в изготовлении и позволяет организовать большую рабочую поверхность мембраны в аппарате. Но есть и определенная проблема, связанная с существенным падением движущей силы по длине волокна.



Рис. 7. Схема газоразделительного мембранного аппарата с мембраной в виде полых волокон с подачей питания со стороны внешней поверхности мембраны

Внутренний диаметр таких волокон настолько мал, что возникает существенное сопротивление движению пермеата внутри волокна. Это приводит к перепаду давления по его длине и, соответственно, падению движущей силы трансмембранного переноса вещества. Это особенно заметно для газовых систем с быстропроникающим компонентом, например, *водород – метан*.

Второй тип половолоконного модуля – модуль, в котором питающий (сырьевой) поток подается вовнутрь волокна (рис. 8).

Полые волокна в этом типе модуля открыты с обоих концов. Подаваемый газ проходит вдоль внутренней поверхности полых волокон. Давление подачи внутрь мембраны в аппаратах этого типа обычно ограничивается сверху до 1,1 МПа.



Рис. 8. Схема газоразделительного мембранного аппарата с мембраной в виде полого волокна с подачей питания внутрь волокна

Для модулей данного типа очень важно, чтобы качество мембран было постоянным в плане внутреннего диаметра и проницаемости. Если эти параметры отличаются в пределах ± 10 %, то наблюдаются существенные различия в разделительных характеристиках аппаратов с одной и той же мембраной. Это связано с тем, что поток газа внутри полого волокна увеличивается пропорционально квадрату внутреннего диаметра волокна (уравнение (5)), тогда как рабочая поверхность мембраны возрастает прямо пропорционально значению диаметра. Таким образом, возникает ситуация, при которой в случае увеличения внутреннего диаметра волокна по сравнению расчетным значением длины волокна не хватает, чтобы достичь ожидаемой степени извлечения по одному из компонентов [16, 17].

В табл. З приведены сравнительные данные о рабочей поверхности мембраны в аппаратах одинаковых габаритов в зависимости от внешнего диаметра полого волокна. Сравнение проведено с рулонным модулем с плоской мембраной, который также используется в некоторых случаях для разделения газовых смесей.

Как видно из представленных данных, рабочая поверхность мембраны в виде полого волокна в случае газового разделения существенно превосходит этот показатель для плоской мембраны.

Таблица 3

	Газовое разделение			
Характеристики мембранного модуля	Высокое	Циркор тертонир		
	давление	пизкое д	авление	
Диаметр волокна, мкм	100	250	500	
Количество волокон в модуле ×1000, шт.	1000	250	40	
Поверхность мембраны, м ²	315	155	65	
Плотность упаковки, см ² /см ³	100	50	20	

Сравнение рабочей поверхности мембраны в аппарате в зависимости от диаметра полого волокна

Габариты аппарата: диаметр 0,2 м, высота (длина) 1 м, 25 % от объема аппарата занято полыми волокнами. Объект сравнения – спиральный модуль (плоская мембрана) аналогичных габаритов: рабочая поверхность 20–40 м², плотность упаковки 6–13 см²/см³.

Первым крупномасштабным коммерческим применением мембранной сепарации газов стало выделение водорода из продувочных газов процесса синтеза аммиака, который был осуществлен компанией «Монсанто» в 1980 г. Далее мембранная сепарация водорода была применена в таких крупномасштабных процессах, как разделение водорода и метана в ходе каталитического гидрокрекинга нефти и корректировка состава водород – оксид углерода при производстве синтез-газа [18].

Водород – это легкий неконденсирующийся газ, который обладает высокой проницаемостью по сравнению со всеми другими газами. Проницаемость и селективность водорода через некоторые материалы, которые используются для изготовления мембран, ориентированных на выделение водорода, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Материал	Селекти	ивность по	паре газов	Нормализованный по давлению
мембраны (разработчик)	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	H_2/N_2	поток водорода, $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 (\text{H.y.}) \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1} \cdot (\text{см рт. ст})^{-1}$
Полиарамид (Medal)	100	> 200	> 200	Ι
Полисульфон (Permea)	40	80	80	100
Ацетат целлю- лозы (Separex)	30–40	60–80	60–80	200
Полиимид (Ube)	50	100–200	100-200	80–200

Промышленные мембраны для выделения водорода из газовых смесей [18]

Азот и водород, которые являются сырьем для производства аммиака, получают соответственно из воздуха (азот) и природного газа (водород). Таким образом, сырьевой азот содержит примеси аргона, а водород – метана. Аммиак, образующийся в реакторе высокого давления, удаляется конденсацией, поэтому примеси аргона и метана накапливаются до тех пор, пока их содержание в реакторе не достигнет ~15 %, и реактор продувается. Водород, потерянный с этим продувочным газом, может составлять 2–4 % от общего количества потребляемого водорода. Поскольку производство аммиака – исключительно крупномасштабный процесс, то возвращение водорода в цикл представляет серьезный экономический интерес.

Принципиальная схема процесса представлена на рис. 9. На данной схеме для снижения затрат на рекомпрессию использована двухступенчатая мембранная система. На первой ступени питающий поток имеет рабочее давления реактора синтеза аммиака 13,5 МПа, давление в зоне пермеата 7 МПа, что дает отношение давлений 1,9. Концентрация водорода на входе приблизительно 45 %; этого достаточно, чтобы в пермеате достигалась концентрация водорода 90 %.

Оставшийся в зоне питания первой ступени газ поступает на вторую ступень, которая работает при более низком давлении в зоне пермеата 2,8 МПа, что обеспечивает отношение давлений 4,7. Такое высокое значение отношения давлений существенно увеличивает концентрацию водорода в пермеате. Разделение мембранной на системы на 2 стадии позволяет добиться степени извлечения водорода 90 % при минимуме затрат на рекомпрессию.



Рис. 9. Упрощенная двухступенчатая схема мембранной системы PRISM для выделения водорода из продувочных газов синтеза аммиака

Основные показатели процесса приведены в табл. 5.

Таблица 5

Газ Состав потока, % Пермеат Пермеат Питание Питание высокого низкого первой стадии второй стадии Параметр лавления лавления Водород 62 21 87.3 84.8 Азот 21 44 7.1 8.4 Метан 11 23 36 4.3 13 2.0 2,5 Аргон 6 Давление, МПа 13.5 13,2 7.0 2,8 Расход. 0.94 0,35 0.39 0.20 M^{3} (H.Y.)/c

Показатели процесса мембранного выделения водорода из продувочных газов синтеза аммиака

Следующим крупномасштабным мембранным процессом является выделение водорода из отходящих газов различных операций переработки нефти, например, гидрокрекинга [19].

Гидрокрекинг – каталитический химический процесс, используемый на нефтеперерабатывающих заводах для преобразования высококипящих составляющих углеводородов в нефти в более ценные низкокипящие продукты, такие как бензин, керосин, дизельное топливо и т. д. Процесс протекает в среде водорода, при повышенных температурах (260–425 °C) и давлениях (12–17 МПа). В процессе гидрокрекинга высококипящие углеводороды с высоким молекулярным весом сначала расщепляются до низкокипящих низкомолекулярных олефиновых и ароматических углеводородов, а затем гидрируются. Мембранная система служит для возвращения водорода в цикл.

Принципиальная схема мембранного выделения водорода из продувочных газов гидрокрекинга представлена на рис. 10.

Как и в случае синтеза аммиака, в данном процессе идет оптимизация по линии выбора концентрации водорода в пермеате и давления пермеата с целью снижения затрат на рекомпрессию. В приведенном примере отношение давлений адекватно концентрации пермеата 96,5 % – 3,9. Показатели процесса приведены в табл. 6.



Рис. 10. Схема мембранной системы PRISM для снижения молекулярного веса нефти в процессе гидрокрекинга

Таблица б

Показатели процесса мембранного выделения водорода в процессе гидрокрекинга нефти

Газ	Состав потока				
	Продувочный	Выделенный	Топочный		
Параметр	газ	водород	газ		
Водород	82	96,5	34,8		
Метан	12	2,6	43,3		
Этан	4,6	0,7	17,1		
Пропан	1,2	0,2	4,8		
Давление, МПа	12,4	3,1	10		
Расход, м ³ (н.у.)/ч	21000	16200	4800		

Приведенные примеры показывают, что полимерные мембраны успешно применяются в крупномасштабных производствах, которые связаны с выделением водорода из газовой смеси, при очень высоких операционных давлениях. Применение мембранной технологии в промышленных процессах газоразделения постоянно растет и совершенствуется. Большинство крупных промышленных газовых компаний в настоящее время имеют мембранные филиалы: Air Products – Permea, MG – Generon, Air Liquide – Medal, Praxair – IMS.

Металлические мембраны

Твердые металлические мембраны обладают экстраординарной селективностью по отношению к водороду. Проницание водорода через палладий и его сплавы, по аналогии с полимерами, происходит по механизму *растворение* – *диффузия*. В случае низкой концентрации водорода в фазе гидрида происходит проницание водорода через металл посредством диффузии, и процесс может быть описан уравнением

$$J = kD \frac{p_0^{0.5} - p_l^{0.5}}{d},$$
(13)

где $J [M^3 \cdot M^{-2} \cdot c^{-1}]$, кмол · $M^{-2} \cdot c^{-1}]$ – поток водорода, $k [кмол \cdot M^{-3} \cdot \Pi a^{-0.5}]$ – константа Генри, $D [M^2 \cdot c^{-1}]$ – коэффициент диффузии, p_0 и p_d [Πa] – давление водорода над мембраной (зона высокого давления) и под мембраной (зона низкого давления) соответственно, d [M] – толщина мембраны.

По аналогии с уравнением (10) коэффициент проницаемости в данном случае представляет собой выражение P = kD поскольку толщина мембраны d – трудно определяемый параметр, то проще использовать понятие проницаемости, за которое принимается комплекс P = kD/d. В более общей форме уравнение (13) можно записать как

$$J = P\left(p_0^n - p_d^n\right),\tag{14}$$

где $0,5 \ge n \ge 1$. Если n = 0,5, то это выражение известно как закон Сивертса.

Интерес к металлическим мембранам обусловлен разработкой высокотемпературных мембранных реакторов, а также производством высокочистого водорода для топливных элементов.

Высокая селективность металлических мембран объясняется механизмом проницания водорода. Это многостадийный процесс, принципиальная схема которого представлена на рис. 11 [20].



Рис. 11. Схема механизма проницания водорода через металлическую мембрану

Согласно этой схеме процесс проницание протекает в несколько стадий:

1) молекула водорода сорбируется на поверхности металла;

2) молекула водорода диссоциирует на атомы;

3) атом водорода теряет электрон на поверхности металла и диффундирует сквозь решетку в виде иона;

4) на противоположной стороне мембраны происходит объединение атомов в молекулу;

5) молекула водорода десорбируется с поверхности металла.

Поскольку такой механизм трансмембранного переноса может реализоваться только с водородом, то в результате достигается высокая селективность по отношению к другим газам.

При температуре выше 573 К процессы сорбции и диссоциации молекулы водорода протекают быстро и лимитирующей стадией процесса является диффузия водорода через кристаллическую решетку металла. При более низкой температуре лимитирующей стадией процесса становятся стадии сорбции и диссоциации.

Палладиевые мембраны имеют существенные недостатки. Первый из них – высокие значения операционных параметров процесса: при давлении 3 МПа для достижения коммерчески приемлемого потока водорода через мембрану температуру необходимо поддерживать на уровне 640 К. Второе – высокая стоимость самой мембраны: при толщине слоя Pd 25 мкм на один квадратный метр мембраны потребуется приблизительно 250 г Pd. При текущей цене Pd (~60 USD/г, август 2022 г.) квадратный метр такой мембраны, приблизительно в 300 раз дороже типичной полимерной газоразделительной мембраны.

Высокую операционную температуру (от 573 К и выше) необходимо поддерживать для преодоления водородной хрупкости металлов эффективным способом минимизации водородного охрупчивания Pd – переходом от чистого металла к сплавам. Например, сплав Pd/Ag предотвращает водородное охрупчивание металла даже в том случае, если процесс идет при комнатной температуре [21].

Повышение стойкости Pd к водородному охрупчиванию – не единственное преимущество сплава перед чистым металлом: в ряде случаев достигается существенное увеличение проницаемости водорода через мембрану из сплава по сравнению с чистым Pd (табл. 7) [22].

Таблица 7

Металл сплава	Массовое содержание в сплаве, соответствующее максимальной проницаемости водорода, масс. %	Нормализованная про- ницаемость по водороду, $P_{\text{сплав}}^{\text{H}_2} / P_{\text{Pd}}^{\text{H}_2}$
Y	10	3,8
Ag	23	1,7
Ce	7,7	1,6
Cu	40	1,1
Au	5	1,1
Чистый Pd	0	1,0

Проницаемость водорода через мембрану из бинарного сплава при T = 523 К

Кроме того, сокращение Pd в сплаве, который, в конечном счете, является материалом мембраны, существенно сокращает ее себестоимость.

Для решения вопроса себестоимости предложен целый ряд вариантов. Например, возможно нанесение тонкого (1000–5000 Å) слоя Pd на микропористую металлическую либо полимерную подложку [23].

Другой подход заключается в нанесение микронного слоя Pd на тантал либо ванадий. Эти металлы обладают высокой проницаемостью по отношению к водороду, но значительно дешевле (~0,3 и 0,22 USD/г соответственно, август 2022 г.). Самостоятельно они не могут использоваться в качестве материала мембраны, так как очень чувствительны к окислению, а пленка их оксида непроницаема для водорода. По этой причине на поверхность этих металлов наносится микронный слоя Pd для защиты рабочей поверхности от окисления [24].

В любом случае Pd мембрану готовят как композит: максимально возможно тонкая и плотная пленка Pd либо его сплава наносится на пористую подложку. Подложка может быть как металлической, так и керамической.

Преимущество керамической подложки заключается в ее высокой химической стабильности, а также в том, что поры, которые можно в ней изготовить, имеют меньший диаметр и более узкое распределение. Это позволяет нанести более тонкий и плотный слой металлического материала, который, собственно, и обеспечит сепарационные свойства мембраны. С другой стороны, керамический материал хрупок и имеет тенденцию к растрескиванию. Кроме того, возникают понятные технические проблемы в процессе изготовлении металлического мембранного аппарата при фиксации в нем керамической мембраны.

Металлическая пористая подложка может быть изготовлена из нержавеющей стали либо других специальных сплавов, у которых не будет проблемы интеграции с металлическим материалом мембранного аппарата. Однако более крупные поры металлической подложки и более широкое распределение пор по размеру затрудняет нанесение тонкого плотного слоя Pd либо его сплава. Кроме того, в результате интерметаллической диффузии между материалом подложки и мембраны может снижаться поток водорода, особенно при высокой температуре. Для устранения последней проблемы предлагается нанесение специального диффузионного барьера между металлической подложкой и селективным слоем мембраны. Принципиальная конструкция такой мембраны представлена на рис. 12 [25].



Рис. 12. Структура композитной металлической мембраны

В качестве материала такого слоя может быть использован, например, γ - Al₂O₃ [26].

Типичная зависимость потока водорода от перепада давлений между зонами питания и пермеата представлена на рис. 13 [27].

По сравнению с полимерной мембраной (см. табл. 4) при перепаде давления через мембрану в 1 атм в случае металлической мембраны поток водорода больше приблизительно в 2–4 раза: 0, 2–0,4 м³ (н.у.). ч⁻¹против 0,8 м³ (н.у.). ч⁻¹.

Поскольку механизм проницания водорода не позволяет другим газам проникать через металлическую кристаллическую решетку, то теоретически селективность в таких системах должна быть бесконечной. Появление той или иной примеси в пермеате возможно только из-за каких-либо дефектов мембраны. В табл. 8 в качестве примера приведены данные про селективности металлических мембран в системе *водород – азот*.



Подложка - нержавеющая сталь

Рис. 13. Зависимость потока водорода от перепада давления через мембрану и в координатах Сивертса

Таблица 8

Мембрана					Коэффициент
Материал	Толщина, мкм	Материал подложки	<i>Т</i> , К	$\alpha H_2/N_2$	проницаемости по водороду, моль·м· m^{-2} · c^{-1} · $\Pi a^{-0.5}$
	3,5	Al_2O_3	773	4300	1,9.10-8
Pd	7,5	Пористая нержа- веющая сталь	873	865	1,9.10-8
	12 Полиот т ни		773		3,5.10-9
D4/Cu	10	пористыи ни-	702	∞	4,6.10-9
Fu/Cu	19	КСЛЬ	125		9,9·10 ⁻⁹

Сепарационные и газотранспортные свойства металлических мембран

Как видно из приведенных данных, в случае сплава Pd/Cu зафиксировать наличие азота под мембраной не удалось.

Заключение

Потребность в водороде определенно будет увеличиваться, что дает огромные возможности развития мембранной технологии разделения газов и их использования в производстве водорода различного масштаба. Применение мембранных технологий дает возможность получения чистого водорода из ископаемого сырья при существенном ограничении поступления в окружающую среду диоксида углерода. Мембранная технология будет развиваться в направлении высокотемпературного разделения. Композитные металлические мембраны на основе палладия и его сплавов особенно подходят для решения данной задачи, поскольку обладают очень высокой селективностью и производительностью по водороду в области высоких операционных температур.

Список литературы

1. Dincer. I., Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability // Int. J. Hydrog. Energy. 2015. Vol. 40. P. 11094.

2. Marbán G., Valdés-solís T. Towards the Hydrogen Economy? // Int. J. Hydrog. Energy. 2007. Vol. 32. P. 1625.

3. Егоров. А. Перепись водорода // Корпоративный журнал ПАО «Газпром» I. 2019. № 9. С. 42.

4. Holladay, Hu J., King D. L., Wang Y. An overview of hydrogen production technologies // Catalysis Today. 2009. Vol. 139, Issue 4. P. 244.

5. Пономарев-Степной Н. Н., Алексеев С. В., Петрунин В. В., Кодочигов Н. Г., Кузнецов Л. Е., Фатеев С. А., Кодочигов Г. Н. Атомный энерготехнологический комплекс с высокотемпературными газоохлаждаемыми реакторами для масштабного экологически чистого производства водорода из воды и природного газа // Газовая промышленность. 2018. № 11(777). С. 94.

6. Обзор рынка водорода и оборудования для его производства в России [Электронный pecypc]. – https://infomine.ru/research/14/248.

7. Ismail A. F., David L. I. A review of the latest development of carbon membranes for gas separation // J. Membr. Sci. 2001. Vol. 193. P. 1.

8. Saufi S. M., Ismail A. F. Fabrication of carbon membranes for gas separation // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 241.

9. Haraya K., Sauda H., Yanagishita H., Matsuda S. Asymmetric capillary membrane of a carbon molecular siev // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. Vol. 17. P. 1781.

10. Tanaka K., Kita H., Okano M., Okamoto K. Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-flurunated polyimides // Polymer. 1992. Vol. 33. P. 585.

11. Park J. Y., Paul D. R. Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via modified free volume based group contribution method // J. Membr. Sci. 1997. Vol. 125. P. 29.

12. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. 3-е изд. – Л.: Химия, 1982. С. 592.

13. Тугов И. И., Костыркина Г. И. Химия и физика полимеров. – М.: Химия, 1989. С. 432.

14. Smit E., Mulder M. H. V., Smolders C. A. et al. Modeling of the Diffusion of Carbon Dioxide in Polyimide Matrices by Computer Simulation // J. Membr. Sci. 1992. Vol. 73. P. 247.

15. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны. – М.: Химия, 1991. С. 336.

16. Crowder R. O., Cussler E. L. Mass Transfer in Hollow-fiber Modules with Nonuniform Fibers // J. Membr. Sci. 1997. Vol. 134. P. 235.

17. Lemanski J., Lipscomb G. G. Effect of Fiber Variation on the Performance of Counter-current Hollow-fiber Gas Separation Modules //J. Membr. Sci. 2000. Vol. 167. P. 241.

18. Baker R. W. Membrane technology and applications. – John Wiley & Sons Ltd, 2004. P. 538.

19. Bollinger W. A, MacLean D. L. Narayan R. S. Separation Systems for Oil Refining and Production // Chem. Eng. Prog. 1982. Vol. 78. P. 27.

20. Hunter J. B. Ultrapure hydrogen by diffusion through palladium alloys // Disv. Pet. Chem. Prepr. 1963. Vol. 8. P. 4.

21. Hunter J. B. A new hydrogen purification process // Platinum Met. Rev. 1960. Vol. 4. P. 130.

22. Kapton A. G. Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes – a review of high permeability materials // Plat. Met. Rev. 1977. Vol. 21. P. 44.

23. Athayde A. L., Baker R. W., Nguyen P. Metal composite for hydrogen separation // J. Membr. Sci. 1994. Vol. 94. P. 299.

24. Buxbaum R. E., Marker T. L. Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum, vanadium // J. Membr. Sci. 1993. Vol. 85. P. 29.

25. Nicolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production process // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2017. Vol. 67. P. 597.

26. Eldund D. J., McCarthy J. The relationship between intermetallic diffusion and flux decline in composite metal membranes: Implications for achieving long membrane lifetime // J. Membr. Sci. 1995. Vol. 107. P. 147.

27. Ma Y. H., Mardilovich I. P., Engwall E. E. Thin composite palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation // Ann. N.Y. Acad. Sci. 2003. Vol. 984. P. 346.

УДК: 621.6 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_281

Установка очистки газовой среды от трития

О. А. Тивикова, А. А. Юхимчук, И. П. Максимкин, В. В. Балуев, Е. В. Буряк, Р. К. Мусяев, А. А. Кирдяшкин, В. М. Першина, А. В. Рыжухина

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

arkad@triton.vniief.ru

При проведении работ с тритием одним из основных является вопрос обеспечения безопасности: существует необходимость очистки рабочей газовой среды (воздуха или инертного газа) от трития и поддержания общего радиационного фона в пределах регламентированной нормы. В ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» для этого разработан ряд специализированных установок, основанных на принципе накопления трития и тритиевой воды на специальных сорбентах.

В докладе представлены принципиальная схема установки очистки газовой среды от трития и ее конструкция. Описаны принципы работы отдельных узлов, приведены основные технические характеристики, полученные в ходе испытаний одной из установок.

Введение

В настоящее время в области ядерных и термоядерных исследований все большую актуальность приобретают экспериментальные работы, связанные с использованием трития. При проведении работ с ним требуется соблюдение норм радиационной безопасности: существует необходимость очистки рабочей газовой среды (воздуха или инертного газа) и поддержания общего радиационного фона в пределах регламентированной нормы [1].

В настоящей работе рассмотрены конструкция и принципиальная схема установки очистки газовой среды от трития, разработанной в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»; описаны принципы работы отдельных узлов установки. Приведены основные технические характеристики, полученные в ходе испытаний установки очистки, включенной в состав специализированной инфраструктуры исследовательского комплекса «Фабрика мишеней» экспериментальной установки лазерного термоядерного синтеза [2].

Принцип работы установки очистки газовой среды от трития

Установка очистки газовой среды от трития представляет собой типичную проточную систему с последовательно расположенными в ней функциональными элементами [3]: конвертером, теплообменником, адсорбером и побудителем потока (воздуходувкой). Разработанная установка газоочистки предназначена для поддержания объемной активности (ОА) трития в газовой среде до уровня не более $5 \cdot 10^5$ Бк/м³, по водяному пару – не более 10 ppm. Принципиальная газовакуумная схема установки, представленная на рис. 1, аналогична системе газоочистки установки ТРИТОН [4, 5], разработанной ранее для ЛЯП ОИЯИ (г. Дубна).



Рис. 1. Принципиальная газовакуумная схема: ВР1, ВР12–ВР14 – вентили ручные с фланцами DN50; ВР2–ВР11 – вентили ручные с фланцами DN40; В1, В2 – вентили ручные с цанговыми соединениями; ВМ1, ВМ2 – вентили цельнометаллические ручные с фланцами DN40; ТО1, ТО2 – воздушные теплообменники; ВН1, ВН2 – вентиляторы для теплообменников; А1, А2 – адсорберы с молекулярным ситом на основе цеолита; ВД – воздуходувка;ДВ1, ДВ2 – датчики влажности газа; ДД1–ДД3 – датчики давления; ДПД – дифференциальный датчик давления; К1, К2 – конвертеры с реагентом/катализатором и нагревателем; ДТ – температурный датчик; ТДВ1, ТДВ2 – тензодатчики вса; Ф1 – газовый фильтр с фланцем DN50

Принцип работы установки рассмотрим на примере очистки рабочей среды бокса. При обнаружении трития в коммуникациях бокса (т. е. при возникновении утечки трития в среду бокса) на систему контроля и управления исследовательским комплексом поступает сигнал, запускающий циркуляцию среды бокса через блок газоочистки. При этом циркулирующий поток газа проходит через конвертеры К1, К2, заполненные реагентом (или катализатором) при высокой температуре (до 400 °С), на которых происходит процесс окисления трития до формы НТО. Пройдя через конвертеры, газовый поток охлаждается с помощью теплообменника ТО1 и поступает на адсорберы А1, А2, где происходит поглощение влаги, включая НТО, на молекулярном

сите (цеолит). Затем очищенная газовая среда прокачивается воздуходувкой ВД и дополнительно охлаждается с помощью выходного теплообменника TO2. Циркуляция газового потока продолжается до тех пор, пока ОА трития в газовой среде бокса (или на выходе из газоочистки) не снизится до требуемого безопасного уровня. После очистки газовой среды следует переключить циркуляцию среды бокса в штатный режим, минуя объем газоочистки, а сама установка газоочистки переходит в так называемый байпасный режим (режим «stand-by»).

Газовые коммуникации, соединяющие последовательно один конвертер и один адсорбер через теплообменник, образуют линию очистки. В состав установки входят две линии очистки, соединенные параллельно. Вторая линия (резервная) используется в том случае, когда первая линия недостаточно эффективна или выведена из эксплуатации для проведения технического обслуживания. В случае параллельной работы двух адсорберов скорость очистки увеличивается, однако эффективность использования адсорберов снижается. Поэтому при работе с тритием рекомендуется использовать сначала одну линию, чтобы максимально насытить в адсорбере цеолит влагой с примесью НТО при более высокой ОА трития в потоке газа, а затем использовать вторую линию очистки с более «чистым» адсорбером, чтобы снизить ОА очищаемой газовой среды до требуемого уровня.

Основные технические характеристики и параметры установки приведены в таблице.

Характеристика, единица измерения	Значение
Газовая среда	Воздух, азот, аргон
Рабочий диапазон давлений газовой среды в коммуникациях, Па (мбар)	От -100 до -5000 (от -1 до -50)
Уровень очистки (ОА) трития при установке новых адсорберов, Бк/м ³ , не более	5·10 ⁵
Масса катализатора в одном конверторе газоочистки, кг	Не менее 12,5
Масса молекулярного сита (цеолита) в одном адсорбере газоочистки, кг	Не менее 15
Количество конвертеров, шт.	2
Количество адсорберов, шт.	2
Диапазон рабочих температур конвертера, °С	250-400
Напряжение питания, В	220
Частота электрической сети, Гц	50
Суммарная мощность нагревателей двух конвертеров, кВт	10
Максимальная мощность воздуходувки, кВт	2,2
Максимальная скорость газового потока, м ³ /ч	120
Габариты блока газоочистки (В×Ш×Г), мм	2155×1200×795
Масса блока газоочистки, кг	1400

Технические характеристики и параметры установки очистки газовой среды от трития

Состав установки очистки газовой среды от трития

Внешний вид установки очистки газовой среды от трития представлен на рис. 2. Установка включает в себя следующие основные части:

 два конвертера, заполненные гранулированным реагентом или катализатором;

 два адсорбера, заполненные гранулированным цеолитом (молекулярное сито);

- основной теплообменник;

- побудитель потока (воздуходувка);

- выходной теплообменник;

- автоматизированную систему контроля и управления (АСКУ).

Составные части установки и связывающие их коммуникации размещены на верхнем и нижнем уровнях каркасного металлического шкафа. На верхнем уровне шкафа установлены два конвертера, которые располагаются вертикально и симметрично относительно центра, а также теплообменники, необходимые для охлаждения газовой среды после конвертера и побудителя потока. На нижнем уровне установлены по центру побудитель потока – воздуходувка, размещенная в герметичном кожухе, а по бокам – два адсорбера.

Блок АСКУ установлен в отдельном металлическом коробе (не показан на рис. 2): регистрирует и контролирует температуру нагревателей конвертеров, давление и влажность газовой среды вдоль линий очистки и состояние побудителя потока (воздуходувки). Настройка значений параметров АСКУ

> и дистанционное управление входящим в состав газоочистки оборудованием, как показано в работе [6], осуществляется оператором с помощью мнемосхемы на управляющем компьютере.

> Устройства для измерения ОА трития газовой среды (радиометры трития на базе проточных ионизационных камер), не входящие в состав газоочистки, обычно подключаются на выходе установки через байпасные коммуникации. На основании измеренных показаний ОА трития в газовой среде в совокупности с другими показаниями (влажность, давление, температура) АСКУ, интегрированная в исследовательский комплекс, может управлять (автоматически или через посредством оператора) предупреждений, сообщений и блокировок параметрами работы газоочистки.

Рис. 2. Основные составные части установки очистки газовой среды от трития: 1 – конвертер; 2 – адсорбер; 3 – теплообменник; 4 – воздуходувка; 5 – выходной теплообменник



Устройство и работа конвертера

Конвертер выполнен из нержавеющей стали и представляет собой герметичный цилиндрический корпус (рис. 3), заполненный гранулами реагента (например, CuO) или катализатора (например, палладиевый АПН (1 % Pd) с размерами гранул от 3 до 5 мм).

Для создания равномерной по объему рабочей температуры в корпусе конвертера размещены два нагревателя мощностью по 2,5 кВт: внутренний нагреватель имеет вид спирали, дополнительный внешний нагреватель припаян к наружной стенке корпуса конвертера. Для контроля и регулировки температуры разогрева в состав конвертера также входят две герметичные металлические трубки-капилляры с установленными в них термодатчиками (капиллярными термопарами), одна из которых погружена в наполнитель (гранулы реагента/катализатора), а вторая установлена снаружи корпуса конвертера. В зависимости от типа наполнителя (реагент или катализатор) температура разогрева конвертера может изменяться от 250 до 280 °C (для реагента CuO) и от 350 до 400 °C (для палладиевого катализатора). Максимальная температура разогрева конвертера не может превышать 450 °C (срабатывает блокировка от АСКУ).

Вдоль оси конвертера коаксиально размещены его газовые коммуникации (выходные трубопроводы во входных), конструктивно выполненные таким образом, чтобы при наличии потоков газовой среды происходил эффективный теплообмен между стенками трубопроводов. Засыпка реагента/катализатора в виде гранул осуществляется через специальный фланец (DN25), размещенный сверху, который герметизируется заглушкой с алюминиевой прокладкой.

Фланцы, штуцеры и разъемы, включая электроконтакты нагревателей и термопар, выведены на верхний фланец корпуса конвертера, где осуществляется их соединение и стыковка. Остальные стенки и низ корпуса теплоизолируются. Герметизация соединений выходного патрубка, имеющего высокую температуру стенок за счет конвективного переноса тепла в потоке газа, также осуществляется с использованием медной или алюминиевой прокладки.

Газовая смесь, поступая через входной штуцер конвертера, попадает в центральный трубопровод и сначала проходит вниз, через «лабиринт», огибая систему выходных трубок, играющих роль теплооб-



Рис. 3. Основные составные части конвертера: 1 – камера герметичная, 2 – внешний нагреватель, 3 – внутренний спиральный нагреватель, 4 – корпус термопары, 5 – фланец для засыпки наполнителя менника, а затем по внешнему цилиндрическому объему центрального трубопровода выходит в верхнюю внутреннюю часть конвертера. Далее поток газа поступает вниз через насыпку гранул реагента/катализатора, фильтруется и проходит сквозь перфорированную перегородку в полость на дне корпуса конвертера. Из донной полости поток фильтрованного газа распределяется по системе выходных трубок и поступает в выходной патрубок конвертера.

При недостаточно эффективной конвертации трития в пары воды (НТО), что может быть вызвано малой концентрацией кислорода в газовом потоке при использовании катализатора или восстановлением меди при использовании реагента CuO, на вход конвертера можно подать (например, от баллона) дополнительный поток газа с необходимой примесью кислорода через вентили В1 или В2 (см. рис. 1). В случае применения реагента в качестве наполнителя такой способ на стадии технического обслуживания позволит также регенерировать медь до исходной оксидной формы CuO.

Устройство и работа адсорбера

Адсорбер выполнен из нержавеющей стали и представляет собой герметичный цилиндрический корпус (рис. 4), заполненный молекулярным ситом (используется цеолит типа NaX с размерами гранул до 5 мм). Входной трубопровод соединен на дне камеры со свободной полостью, которая отгорожена от молекулярного сита перфорированной перегородкой.

Адсорбер монтируется в составе газоочистки путем соединения входных и выходных патрубков с трубопроводами линии очистки и подвешивается за петлю на верхнем торце корпуса на рычаг с тензометрическим датчиком веса (ТДВ1 или ТДВ2). Датчик веса позволяет проводить периодические взвешивания устройства с целью определения количества адсорбированной влаги в молекулярном сите.

Газовая смесь, поступая по входному трубопроводу, попадает в нижнюю полость камеры адсорбера и фильтруется через насыпку гранул цеолита снизу вверх, поступает к выходному патрубку. В ходе фильтрации происходит поверхностная сорбция (адсорбция) паров воды, включая форму НТО, в пористых гранулах цеолита. Сорбционная емкость цеолита по влаге составляет (в зависимости от производителя и типа сорбента) от ~10 до ~20 % от исходной «сухой» массы цеолита. Поэтому очевидно, что для эффективной очистки газовой среды от трития необходимо использовать предварительно осушенный цеолит (желательно на уровне не более 1 ррт по влажности).

Предварительная осушка цеолита (молекулярного сита) в устройстве адсорбера проводится отдельно на специализированных стендах и непосредственно перед монтажом адсорбера в установку газоочистки. В зависимости от условий эксплуатации и технической возможности для восстановления сорбционной емкости молекулярных сит используется несколько вариантов конструкций адсорберов, разработанных в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», которые отличаются вместимостью (объемом для наполнителя) и наличием внутреннего нагревателя. Так, например, для осушки цеолита в корпусе многоразового адсорбера, показанного на рис. 4, размещен нагреватель, имеющий вид спирали. Контроль и регулирование мощности нагревателя в данном устройстве осуществляется по измерениям температуры на внешней стенке корпуса адсорбера.

Показанное на рис. 4 устройство адсорбера с максимальной массой цеолита до 15 кг может поглотить до 36 Ки адсорбированного трития при уровне ОА газовой среды ~4,5·10⁵ Бк/м³ и влажности ~1 ррт или до 800 Ки адсорбированного трития при уровне ОА газовой среды ~4,5·10⁷ Бк/м³ и влажности до ~10 ррт.

Адсорберы, полностью насыщенные тритированной влагой (НТО/DTО) до допустимого контрольного уровня по объемной активности (ОА) трития в насыщенных парах, должны быть герметично закрыты, отсоединены от коммуникаций газоочистки и переданы для восстанов-



Рис. 4. Основные составные части многоразового адсорбера: 1 – камера герметичная, 2 – нагреватель, 3 – входной трубопровод, 4 – выходной патрубок

ления (осушки) на специализированных стендах в организациях, имеющих лицензии на работы с тритированной водой (в жидкой фазе), или для захоронения в качестве твердотельных радиоактивных отходов.

Устройство побудителя потока

Побудитель потока (воздуходувка) установлен вертикально в герметичном кожухе (рис. 5), который предотвращает выход циркулирующего газа в окружающую среду и обеспечивает одновременно обдув корпуса воздуходувки при ее работе входным потоком газовой среды, которая поступает через входной фланец крышки кожуха. Выходной патрубок воздуходувки напрямую через трубопровод соединен с выходным фланцем крышки кожуха. Между входным и выходным фланцами кожуха воздуходувки установлен дифференциальный датчик давления, позволяющий по разности давления между входом и выходом определять скорость потока, побуждаемого воздуходувкой.



Рис. 5. Основные составные части побудителя потока (воздуходувки): 1 – кожух герметичный, 2 – воздуходувка, 3 – входной фланец, 4 – выходной фланец

Управление работой воздуходувки (скоростью потока) осуществляется путем изменения частоты (от 10 до 50 Гц) частотного преобразователя в АСКУ через мнемосхему газоочистки на управляющем компьютере. При необходимости для фиксированных частот можно получить калибровочную кривую зависимости скорости потока от давления разрежения на дифференциальном датчике давления.

После открытия всех необходимых вентилей на линии очистки начинается запуск установки газоочистки с включения воздуходувки на малой начальной мощности (~20 % при 10 Гц на частотном преобразователе) и постепенного увеличения производительности до необходимого уровня, который определяется допустимым давлением разрежения во входных коммуникациях установки (например, при подключении перчаточного бокса к газоочистке давление разрежения в боксе обычно не должно превышать 1,5 кПа).

Обдув корпуса воздуходувки внутри герметичного корпуса приводит к тому, что выходной поток имеет повышенную температуру газа, поэтому после выходной коммуникации из побудителя потока устанавливается дополнительный теплообменник, охлаждающий поток газовой среды до приемлемого уровня.

Устройство теплообменника

В состав установки очистки газовой среды от трития, показанной на рис. 1, входят два теплообменника: основной теплообменник охлаждает поток газовой среды непосредственно после конвертеров, а дополнительный выходной теплообменник снижает температуру газа на выходе побудителя потока. В зависимости от требований к условиям эксплуатации установки газоочистки в помещениях на радиационно-опасных участках существуют ограничения по использованию водяных систем охлаждения, более эффективных в отношении теплообмена. Поэтому авторами настоящей работы были разработаны варианты систем охлаждения газового потока с теплообменниками как газоводяного, так и газовоздушного типов.

Использование газоводяного теплообменника, несмотря на эффективный теплообмен, требует дополнительного подвода к установке газоочистки контуров водоснабжения, а при необходимости и замкнутых водяных контуров, как показано в работе [2], с отдельными подсистемами регулирования потоков воды, водяными насосами и теплообменниками. Использование газовоздушного теплообменника приводит к упрощению конструкции системы охлаждения, но накладывает дополнительное требование к помещению, где располагается установка газоочистки, которое заключается в необходимости наличия системы вентиляции, интенсивность которой достаточна для вывода выделяющегося от установки тепла. Для примера рассмотрим газовоздушный теплообменник, устанавливаемый на выходе воздуходувки, принцип работы которого заключается в сле-

дующем: газовая среда, поступающая через входной фланец теплообменника, проходит по внутренним каналам корпуса, который снаружи обдувается потоком воздуха, создаваемого вентилятором, закрепленным на кожухе. Таким образом происходит теплообмен между воздухом и газовой средой и рассеивание тепла. Основные составные части теплообменника показаны на рис. 6.

Для регулирования интенсивности обдува вентилятором через АСКУ при необходимости на выходе теплообменника внутри коммуникации устанавливают температурный датчик, показывающий температуру потока газовой среды.



Рис. 6. Основные составные части теплообменника: 1 – входной фланец, 2 – корпус, 3 – кожух, 4 – вентилятор

Автоматизированная система контроля и управления

АСКУ предназначена для регистрации состояния и управления функциональными элементами газоочистки в ручном (по командам оператора) и автоматическом режимах.

АСКУ газоочистки [6] представляет собой распределенную сеть, состоящую из управляющего компьютера, находящегося на удалении от установки, набора модулей (аналогового и цифрового ввода/вывода серии I-7000), а также устройств измерения физических параметров установки.

В качестве основного программного средства для создания ACKУ установки используется официально зарегистрированный пакет CRW-DAQ [7], разработанный и применяемый в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». Пакет обеспечивает работу с модулями аналогового и цифрового ввода/вывода серии I-7000, позволяет обрабатывать и отображать измеряемые данные в текстовой и графической форме в режиме реального времени, а также строить и применять пользовательский интерфейс для управления программой в удобной для оператора форме в виде мнемосхем.

Программное обеспечение АСКУ обеспечивает:

непрерывный дистанционный мониторинг основных физических параметров установки (давления, температуры, влажности, состояния нагревателей и т. д.);

 отображение результатов измерений на экране монитора управляющего компьютера в виде мнемосхемы и графиков;

 – управление узлами (нагреватели, воздуходувка и т. п.) газоочистки по командам оператора;
– оповещение персонала об изменениях, происходящих в работе газоочистки (например, срабатывание блокировок), путем подачи звуковых сигналов и речевых сообщений;

 – непрерывное сохранение данных измерений в файлах на жестком диске управляющего компьютера.

Для отображения состояний основных параметров газоочистки используется графический интерфейс, основанный на активной графической мнемосхеме и окнах настройки. [6]. Графический интерфейс обеспечивает пользователю удобство управления газоочисткой. Измеряемые параметры (температура, давление и др.), а также состояние контролируемых элементов отображаются на мнемосхеме. Управление элементами газоочистки производится нажатием курсора на активные области (сенсоры) мнемосхемы.

Результаты испытаний

Работоспособность описанной выше установки очистки газовой среды от трития была подтверждена в ходе специальных испытаний. Испытания проводились в процессе очистки смеси азота с тритием, накопленного в ресивере вместимостью 1 м³ и показали снижение ОА газовой среды с $5 \cdot 10^8$ до $1 \cdot 10^6$ Бк/м³ за час работы. Последующая продолжительная работа газоочистки в течение 2 ч снижает ОА рабочей газовой смеси до уровня менее $4 \cdot 10^5$ Бк/м³.

На рис. 7 приведены результаты измерений ОА потока газа двумя различными приборами одновременно: отечественным радиометром УДГБ и канадским радиометром ТҮNE. Из рисунка видно, как снижается объемная активность газовой среды в течение часа.



Рис. 7. Результаты измерений ОА газовой смеси двумя различными радиометрами на выходе из газоочистки в ходе процесса очистки ресивера от трития

Заключение

Разработанная в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» установка газоочистки предназначена для эффективной очистки от трития и тритийсодержащих примесей газовой среды перчаточных боксов, ресиверов и газовых коммуникаций различных экспериментальных установок и их инфраструктуры. Технические характеристики газоочистки позволяют при организации замкнутого контура коммуникаций осуществлять интенсивную циклическую очистку рабочей газовой среды от влаги (до 10 ppm) и трития (снижение объемной активности до уровня менее 5. 10^5 Бк/м³) при высоких потоках путем конвертации трития до водной формы НТО на гранулах реагента/катализатора и последующей адсорбции влаги на молекулярном сите на основе цеолита.

Созданная для экспериментального комплекса установка очистки газовой среды от трития показала свою работоспособность, при этом технические характеристики установки, полученные после испытаний, продемонстрировали соответствие установленным требованиям.

Список литературы

1. ОСПОРБ 99/2010. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности.

2. Мусяев Р. К. и др. Тритиевая инфраструктура для установки лазерного термоядерного синтеза // Сб. докл. 7-й Международ. конф. и 14-й Международ. школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова IHISM'21 Junior. – Гатчина, 2021. С. 207.

3. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. – М.: Энергоатомиздат, 1985.

4. Юхимчук А. А. и др. Комплекс газового обеспечения экспериментов по мюонному катализу ядерных реакций синтеза // ПТЭ. 1999. № 6. С. 17–23.

5. Виноградов Ю. И. и др. Автоматизированная система контроля и управления комплексом подготовки газовой смеси для экспериментального исследования мюонного катализа ядерных реакций синтеза // ПТЭ. 2004. № 3. С. 29–41.

6. Гурин Н. Е., Тумкин А. Д., Вихлянцев О. П., Фильчагин С. В., Курякин А. В., Мусяев Р. К., Буряк Е. В. Автоматизация установки очистки газовой среды перчаточных боксов и газовых коммуникаций от тритийсодержащих примесей // Сб. докл. 13-й Международ. школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова IHISM'19 Junior. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2019. С. 213.

7. Курякин А. В., Виноградов Ю. И. Программное обеспечение автоматизированных измерительных систем в области тритиевых технологий // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2008. Вып. 2. С. 80–90. УДК: 621.039.633 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_292

Оптическая диагностика слоя изотопов водорода в криогенной мишени для лазерного термоядерного синтеза

Е. Ю. Зарубина, М. А. Рогожина

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

oefimova@otd13.vniief.ru

Приведены промежуточные результаты работы над программой оптической теневой диагностики слоя изотопов водорода в криогенной мишени. Мишень представляет собой сферическую оболочку с намороженным на ее внутренней поверхности криогенным слоем изотопов водорода. Перед постановкой мишени в лазерный эксперимент по зажиганию необходимо провести ее диагностику на соответствие требуемым параметрам: разнотолщинность криослоя должна быть менее 1 %, шероховатость внутренней поверхности криослоя в полимерной оболочке – менее 1 мкм [1].

Измерение геометрических параметров криослоя основано на определении положения характеристического «яркого кольца» относительно края оболочки на теневом изображении [2]. Построена теоретическая модель прохождения света через оптически прозрачную оболочку с топливом. Параметры оболочки с твердым криослоем, полученной в эксперименте по выравниванию криослоя на установке OMEGA [3], использовались для сравнения расчетов с экспериментальными данными: радиус 438 мкм, толщина полистирольного слоя 4,2 мкм, толщина криогенного слоя DT ~79 мкм. Расчетный нормированный радиус яркого кольца равен 0,905, экспериментальный нормированный (измеренный по изображению) – 0,91 ± 0,05. Таким образом, выполнена экспериментальная проверка теоретической модели. Получена зависимость толщины криослоя от положения яркого кольца на теневом изображении и параметров оболочки. Зависимость согласуется с графиками, полученными ФИАН [4].

В настоящее время проводится работа над программой диагностики криослоя. Далее описаны основные этапы программы на примере теневого изображения криомишени (рис. 1). В программе необходимо задать диаметр и толщину стенки оболочки в мкм, необходимый шаг по углу в градусах, название изображения для обработки и название файла для записи результата. Входные данные для изображения на рис. 1: диаметр оболочки 1215 мкм, толщина стенки оболочки 17 мкм, шаг по углу 0,2°. Все описанные ниже этапы выполняются автоматически.

Основные этапы программы:

– выделение границ на изображении;



Рис. 1. Теневое изображение криогенной мишени (диаметр оболочки 1215 мкм, толщина стенки оболочки 17 мкм)

- итеративный поиск внешней границы и центра оболочки;

– развертка изображения в полярных координатах из центра оболочки;

 идентификация внешней границы оболочки и «яркого кольца» из развернутого изображения;

 вычисление соответствующей толщины криослоя, вычисление спектра мощности Фурье внутренней поверхности криослоя.

На первом этапе цветное изображение преобразуется в полутоновое. Применяется метод Канни обнаружения границ на изображении (участки изображения, в которых есть перепад яркости больше установленного по умолчанию порога). Если полученное в эксперименте изображение отличается от обычного (например, перепад яркости на границах меньше – в случае, если диаметр оболочки близок к диаметру смотровых окон), то можно подкорректировать порог в блоке «Корректировка результатов». Далее производится морфологическое смыкание близко расположенных пикселей и удаляются объекты, содержащие количество пикселей менее установленной величины. Результат обработки показан на рис. 2.

На втором этапе выполняется поиск внешней границы и центра оболочки. Сначала вычисляется центр изображения (x_center_1, y_center_1) и горизонтальный ряд пикселей, которому принадлежит центр, записывается в матрицу «у». Находится точка 2 справа на границе: начиная от конца матрицы «у» (правого края изображения) перебираются пиксели, и как только находится пиксель со значением «1», его координата записывается в переменную i_right_1. Далее на установленном интервале ищется левый край этой границы. Последний пиксель со значением «1» записывается в переменную i_right_2 (i_right_1 и i_right_2 обозначены цифрой 1 и голубым цветом на рис. 2). Окончательное положение точки на границе оболочки справа будет: (y_center_1, i_right_edge) (обозначено цифрой 2 и красным цветом на рис. 2).

Аналогично ищется точка 3 слева на границе оболочки (y_center_1, i_left_edge). По найденным двум точкам проводится вторая итерация поиска центра оболочки: изменяется горизонтальная координата: (y_center_1, x_center_2). Вертикальный ряд пикселей, которому принадлежит новый центр, записывается в матрицу «х». Аналогично находятся 4 и 5 точки (5 точка ищет-ся в смещенном вправо ряду пикселей, потому что сверху может быть вклеен капилляр в оболочки и там будут лишние пиксели «1», не принадлежащие границе оболочки).

На третьем этапе по четырем найденным точкам, принадлежащим границе оболочки, проводится аппроксимация границы эллипсом (общий случай, если оболочка не является идеально сферической). Найденный эллипс обозначен цифрой 7 и красным цветом на рис. 2. Решается система уравнений с четырьмя неизвестными (полуоси и две координаты центра эллипса). Эта третья итерация поиска центра (x_center_3, y_center_3).



Рис. 2. Идентификация внешнего края оболочки: 1–5 – точки, принадлежащие внешней границе оболочки; 6 – центры, найденные при разных итерациях; 7 – идентифицированная внешняя граница оболочки; 8 – найденные пиксели внешней границы оболочки на развернутом изображении; 9 – интерполяционная функция внешней границы оболочки

На четвертом этапе изображение после применения фильтра Канни (без морфологического смыкания и удаления одиночных пикселей) разворачивается в полярные координаты через последний центр, нижняя часть обрезается [5]. Размер полярного изображения по горизонтали определяется заданным шагом по углу. Начало координат – в левом верхнем углу изображения.

Развертка изображения является самой длительной процедурой при работе программы, поэтому скорость обработки изображения определяется в основном по ней и зависит от размера исходного изображения и углового шага при развертке. Например, для изображения размером 4912×3684 пикселей, описываемого в примере, с угловым шагом при развертке 1° время обработки составляет 3 минуты.

На пятом этапе выполняется поиск внешней границы оболочки на развернутом изображении. Вертикальный ряд пикселей записывается в матрицу, и, начиная с конца матрицы, находятся пиксель со значением «1» и записывается в переменную edge_1; на установленном интервале пикселей определяется пиксель, принадлежащий внутренней границе, и последний со значением «1» записывается в переменную edge_2. Средняя координата (j, edge), где j – номер столбца на изображении, записывается в матрицу. Найденные пиксели обозначены цифрой 8 на рис. 2. Далее фильтруются выпадающие точки, которые возникают из-за дефектов изображения, пылинок на оболочке, выделенных границ капилляра и т. д. Вместо координаты выпавшей точки записывается координата точки из предыдущего столбца изображения. Далее проводится интерполяция; интерполяционная функция (на рис. 2 обозначена цифрой 9 и зеленым цветом) и будет считаться внешней границей оболочки на развернутом изображении, а среднее значение составляющих ее координат будет радиусом оболочки (radius_3) на развернутом изображении.

На шестом этапе проводится идентификация «яркого кольца», как показано на рис. 3.



Рис. 3. Идентификация «яркого кольца» на развернутом изображении: 1 – пиксели внешнего края «яркого кольца»; 2 – нормированное положение внешнего края «яркого кольца» после фильтрации выпадающих точек; 4 – пиксели внутреннего края «яркого кольца»; 5 – идентифицированные координаты «яркого кольца»; 6 – финальные координаты «яркого кольца»

В цикле для каждого столбца изображения на установленном вертикальном интервале с отрицательным шагом по вертикали (снизу вверх, начиная от внешней границы оболочки) находятся первые пиксели со значением «1» и их вертикальные координаты записываются в матрицу; эти пиксели принадлежат внешнему краю «яркого кольца» (обозначены цифрой 1 на рис. 3). Затем записанные координаты нормируются на радиус оболочки radius_3 (обозначены цифрой 2 на рис. 3). Выполняется фильтрация выпадающих точек, полученных из-за дефектов изображения, разрывов в «ярком кольце» и т. д. Результат фильтрации показан цифрой 3 на рис. 3. Вместо выпадающих точек в матрице остаются пустые ячейки.

На седьмом этапе проводится идентификация внутреннего края «яркого кольца». Аналогично в цикле для каждого столбца изображения в установленном вертикальном интервале находятся пиксели «1», принадлежащие внутреннему краю «яркого кольца». Результат показан на рис. 3 цифрой 4. Далее координаты внутреннего края нормируются на радиус оболочки.

На восьмом этапе находится среднее значение координаты «яркого кольца» для каждого столбца развернутого изображения отдельно. Идентифицированный набор координат, описывающий «яркое кольцо», показан на рис. 3 цифрой 5. Видно, что присутствуют осцилляции, связанные с разрывами в границах «яркого кольца»: на четвертом этапе при развертке бинарного изображения проводится ступенчатая интерполяция по соседним точкам для присвоения величины «О» или «1» пикселю на развернутом изображении. Для устранения данных осцилляций далее проводится аппроксимация координат «яркого кольца», и финальный набор координат, нанесенный на развернутое изображение, записывается в pdf-файл с результатами диагностики. На рис. 3 финальные координаты «яркого кольца» обозначены цифрой 6.

На девятом этапе для каждого значения «яркого кольца» находится значение толщины криослоя t_{cr} (в мкм) по формуле (1), полученной в результате теоретического моделирования прохождения излучения через сферически-симметричную криогенную мишень:

$$t_{cr} = \frac{D_{SH}}{2} \times \left(1 - t_{sh} - \frac{R_k}{n_{cr} \cos\left(\arcsin\left(R_k\right) - \arcsin\left(\frac{R_k}{n_{sh}}\right) + \arcsin\left(\frac{R_k}{n_{sh}(1 - t_{sh})}\right) - \arcsin\left(\frac{R_k}{n_{cr}(1 - t_{sh})}\right)\right)}\right), \quad (1)$$

где D_{SH} [мкм]– диаметр оболочки, t_{sh} – нормированная на $\frac{D_{SH}}{2}$ толщина стенки оболочки, n_{sh} и n_{cr} – показатели преломления оболочки и криослоя соответственно, R_k – нормированный радиус «яркого кольца».

Далее вычисляется среднее значение толщины криослоя и строится профиль внутренней поверхности криослоя (отклонение локальной толщины

от средней) в плоскости локализации изображения, вычисляется спектр мощности Фурье до моды 10 (мода 1 – эксцентриситет внешней сферической поверхности оболочки и внутренней поверхности криослоя, мода 2 – эллиптичность [3, 6]). Результат представлен на рис. 4. Информация о профиле и спектре мощности Фурье внутренней поверхности криослоя, средней толщине и разнотолщинности криослоя, параметрах оболочки записывается в файл. Спектр мощности нужен для моделирования процесса имплозии мишени в эксперименте по зажиганию.

Разнотолщинность криослоя определяется формулой

$$\Delta = \frac{t_{cr_{\max}} - t_{cr_{\min}}}{t_{cr_{\max}} + t_{cr_{\min}}} \cdot 100\% , \qquad (2)$$

где $t_{cr_{max}}$ и $t_{cr_{min}}$ – максимальная и минимальная толщина криослоя.



Рис. 4. Профиль и спектр мощности Фурье внутренней поверхности криослоя в плоскости локализации изображения

Программа уже на данном этапе может применяться для получения профиля и спектра мощности Фурье внутренней поверхности криослоя в плоскости локализации изображения. Метод оптической теневой диагностики применим для определения шероховатости внутренней поверхности криослоя на уровне 1 мкм. Планируется оценить погрешности и границы применимости оптического метода, исследовать возможность оценки размеров локальных неровностей, например, канавок по границам кристаллов льда изотопов водорода. Также необходимо разработать метод и программу диагностики криослоя рентгеновским методом для оптически непрозрачных оболочек и метод частичной реконструкции слоя с использованием двух осей наблюдения.

Список литературы

1. Kucheev S. O., Hamza A. V. Condensed hydrogen for thermonuclear fusion // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. P. 091–101.

2. Cryogenic Target Handling System Operations Manual, Volume IV-CTHS Description, Chapter 8: Characterization Station (CS), Revision A. May, 2004. P. 14.

3. Three-Dimensional Characterization of Spherical Cryogenic Targets Using Ray-Trace Analysis of Multiple Shadowgraph Views // LLE Review. Vol. 109. P. 46.

4. Koresheva E. R., Nikitenko A. I., Aleksandrova I. V. Possible approaches to fast quality control of IFE targets // Nuc. Fusion. 2006. Vol. 46. P. 891.

5. Three-dimensional characterization of cryogenic target ice layers using multiple shadowgraph views // LLE Review. Vol. 104. P. 169.

6. Lamy F. Fusion Science and Technology. A Model to Characterize the D-T Layer of ICF Targets by Backlit Optical Shadowgraphy // Fusion Sci. and Technol. 2005. Vol. 48. P. 1307.

УДК: 621.039.633 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_299

Метод формирования сферического слоя изотопов водорода в криогенной мишени для лазерного термоядерного синтеза

М. А. Рогожина, Е. Ю. Зарубина

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

oefimova@otd13.vniief.ru

Для формирования криогенного однородного по толщине слоя изотопов водорода в сферической оболочке используется метод радиальных температурных градиентов. Приведены варианты реализации этого метода, теоретическое обоснование возможности реализации метода в используемой конструкции бокса и результат эксперимента по формированию сферического слоя дейтерия, разнотолщинность которого удовлетворяет заданным требованиям.

Введение

Проведение экспериментов в области лазерного термоядерного синтеза (ЛТС) предполагает использование криогенных мишеней. Мишень представляет собой полую сферическую оболочку с намороженным на ее внутренней поверхности гладким и однородным по толщине слоем твердого водородного топлива. Оболочка помещена в центр бокса, который обеспечивает ее равномерное тепловое окружение на этапе формирования криослоя и конвертацию лазерного излучения в рентгеновское на этапе проведения экспериментов по зажиганию.

К качеству криогенного слоя предъявляются высокие требования, в частности разнотолщинность слоя (отклонения от сферичности) не должна превышать 1 % [1]. Для симметризации слоя используется метод радиальных температурных градиентов. В упрощенном случае одномерной передачи тепла в радиальном направлении можно взять сконденсированный водородный слой с объемным источником тепла и теплоотводом на стенке сферической оболочки. Объемное тепло производится при бета-распаде ядер трития в случае содержащих тритий слоев и для ИК-выравнивания – при сферически равномерной ИК-подсветке оболочки [2]. Поскольку только одна сторона слоя имеет теплоотвод, в установившемся состоянии в слое будет развиваться радиальный температурный градиент с максимальной температурой на поверхности лед/пар и уменьшающейся температурой по направлению к теплоотводу (например, стенка оболочки).



Рис. 1. Принцип работы метода радиальных температурных градиентов

Таким образом, на сегодняшний день наиболее эффективными и распространенными методами получения однородного криогенного слоя в мишенях непрямого облучения для экспериментов по ЛТС являются бетавыравнивание (в случае с DT-смесью) и ИК-выравнивание (для нерадиоактивных изотопов водорода).

В методе бета-выравнивания в качестве механизма выравнивания по толщине твердого DT-слоя используется тепло, выделяющееся в процессе

бета-распада трития [3]. Реализация метода предполагает выдерживание оболочки с водородным топливом в изотермических условиях при температуре ниже температуры замерзания топлива. В этом случае из-за большего выделения тепла в объеме толстой области DT-слоя ее поверхность будет более нагрета, чем поверхность тонкой области. Вещество слоя будет испаряться с более нагретой области и конденсироваться в менее нагретой области на поверхности слоя, как показано на рис. 1. Процесс выравнивания толщины имеет экспоненциальный характер, поскольку по мере выравнивания слоя градиент температуры на его поверхности снижается.

В методе бета-выравнивания источником внутренней энергии является процесс бета-распада атомов трития. Таким образом, этот метод применим только для содержащих тритий мишеней. При работе с нерадиоактивными изотопами водорода (D_2 , H_2) и их смесью (HD) энергия для объемного прогрева может быть подведена за счет внешнего ИК-облучения криогенного слоя [4, 5].

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул. Однако поглощение происходит не во всем спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах.

Применение метода ИК-выравнивания [2] выглядит следующим образом. Оболочка с криогенным слоем помещается в изотермическую камеру (в центр внутренней сферической полости бокса), ИК-излучение заводится в эту внутреннюю сферическую полость, в результате чего криогенный слой поглощает излучение и нагревается. Чтобы выравнивать слои инфракрасным поглощением, длина волны должна быть выбрана для конкретного изотопа или смеси, в основном в диапазоне от 2 до 3,5 мкм (2,57 мкм – пик поглощения HD-смеси, 3,16 мкм – D₂). При этом так же, как и в методе бетавыравнивания, толстая область становится более нагретой, чем тонкая, в результате чего происходит перераспределение вещества и выравнивание слоя по толщине. Аналогично бета-выравниванию процесс ИК-выравнивания имеет экспоненциальный характер. В этом случае также предъявляются высокие требования к изотермичности экспериментального бокса, в котором располагается оболочка с топливом. Дополнительным требованием для ИК-выравнивания выступает оболочка, прозрачная для инфракрасного излучения. Однако данный метод может использоваться для получения базовых знаний о физическом механизме образования криослоя водорода, о необходимой конструкции криомишени, алгоритмах проведения экспериментов на нерадиоактивных изотопах водорода, тем самым снижая риски, возникающие при работе с радиоактивными веществами.

Метод ИК-выравнивания может также успешно применяться при работе с твердым DT-топливом в качестве усиления эффекта бета-выравнивания (в случае, если тритийсодержащие слои не имеют требуемой однородности). Более того, именно комбинация обоих методов может значительно увеличить вероятность получения однородного криогенного слоя даже при наличии неоднородного температурного окружения оболочки с водородным топливом, а также сократить время формирования слоя.

В этой работе показан способ формирования однородного по толщине твердого слоя дейтерия с использованием ИК-излучения.

Методика проведения эксперимента

В качестве источника ИК-излучения был выбран твердотельный лазер с диодной накачкой среднего инфракрасного диапазона с центральной длиной волны 3,16 мкм и выходом под одномодовое оптоволокно. Средняя выходная мощность излучения составляет 80 мВт. В качестве проводника излучения был выбран одномодовый оптоволоконный кабель, изготовленный на основе оптических волокон из фтористого циркония (ZrF4) с рабочим диапазоном в области длин волн 2,3–4,1 мкм.

В общем случае существуют две основные схемы проведения эксперимента по выравниванию криогенного слоя изотопов водорода в сферической оболочке с помощью инфракрасного излучения [6].

1. Схема «внешнего» облучения (рис. 2). Оптоволоконный кабель закреплен на пятикоординатном столике для ориентации пучка излучения в пространстве и заведения его в специальное отверстие бокса через окна криостата, криоэкрана и бокса.



Рис. 2. Схема «внешнего» облучения: 1 – источник инфракрасного излучения, 2 – смотровые окна криостата, 3 – криогенный экран, 4 – окна криогенного экрана, 5 – окна бокса; 6 – сферическая оболочка с водородным топливом, 7 – столик пятикоординатный

Ключевой задачей является реализация нагрева только криогенного топлива рассеянным ИК-излучением, избегая попадания излучения на экспериментальный бокс и саму оболочку. Кроме того, необходимо подобрать материалы окон так, чтобы потери ИК-излучения при прохождении через них были минимальны.

2. Схема «внутреннего» облучения (рис. 3). Оптоволоконный кабель заводится непосредственно в отверстие бокса. Преимуществом данной схемы является гарантированное непопадание пучка излучения непосредственно на оболочку и отсутствие потерь ИК-излучения, но технически реализовать данный метод гораздо сложнее из-за конструктивных особенностей расположения бокса в криостате и технических характеристик оптоволокна.



Рис. 3. Схема «внутреннего» облучения: 1 – источник инфракрасного излучения, 2 – смотровые окна криостата, 3 – криогенный экран, 4 – окна криогенного экрана, 5 – окна бокса, 6 – сферическая оболочка с водородным топливом

Приоритетной схемой проведения эксперимента по выравниванию криогенного слоя дейтерия в сферической оболочке с помощью ИК-излучения была выбрана схема «внешнего» облучения.

Эксперименты по формированию криогенного слоя изотопов водорода в сферической полистирольной оболочке проводились на стенде для исследования мишеней при низких температурах (рис. 4) [7]. Стенд состоит из исследовательского криостата со сменяемым мишенным узлом, системы одновременной откачки газовых магистралей, систем напуска гелия и изотопов водорода, оптической схемы визуального контроля, системы контроля температуры, ИК-лазера.



Рис. 4. Стенд для исследования мишеней при низких температурах

Эксперименты по получению криогенного слоя изотопов водорода проводятся в несколько этапов (рис. 5) [8]:

 откачка рабочего объема криостата и систем напуска газов (гелий, изотопы водорода) до 10⁻⁴ мбар;

- охлаждение экспериментальной сборки до 19 К;

- напуск теплообменного газа гелия в полость бокса (до 10⁻² мбар);

 напуск изотопов водорода в сферическую полистирольную оболочку, дозирование количества жидкости в оболочке до необходимого уровня;

понижение температуры с заданными параметрами скорости до полного преобразования жидкой фазы в твердую;

- перераспределение льда в оболочке с помощью ИК-нагрева.



Рис. 5. Этапы формирования криогенного слоя изотопов водорода в оболочке

Тепловые расчеты конструкции и результаты экспериментов

Ключевым условием получения однородного по толщине криогенного слоя водородного топлива по методу радиальных температурных градиентов является выдерживание оболочки с водородным топливом в изотермических условиях, т. е. градиенты температур на поверхности сферической полости бокса, как и на поверхности оболочки, должны отсутствовать (в идеальном случае). С целью проверки выполнения условия изотермичности сферической полости бокса был проведен нестационарный тепловой анализ конструкции. Особый интерес вызвали результаты теплового расчета при включении источника ИК-излучения. Известно, что на длине волны 3,16 мкм коэффициент поглощения кварцевого стекла, из которого сделан капилляр, вклеенный в оболочку, близок к 1. Поэтому на капилляр добавлена нагрузка, моделирующая поглощение рассеянного ИК-излучения капилляром. На рис. 6 видно, что до включения источника поверхность оболочки была относительно изотермичной, затем в месте вклейки капилляра оболочка стала теплее на 10 мК. При проведении эксперимента по формированию криослоя на конструкции бокса, приближенной к расчетной модели, были получены результаты, подтверждающие теорию. На рис. 7 отчетливо видно влияние капилляра: оболочка в месте вклейки капилляра теплее, следовательно, лед в этой области тоньше. Для увеличения отражательной способности капилляра нужно покрывать его золотом, что позволит снизить поглощение ИК-излучения со 100 до 4 % [9].



Рис. 6. Изменение распределения температур в оболочке



Рис. 7. Теневое изображение оболочки, полученное при проведении эксперимента на конструкции бокса, приближенной к расчетной модели



Рис. 8. Распределения температур в оболочке

Далее был проведен нестационарный расчет для капилляра с золотым напылением. На капилляр добавлена нагрузка, моделирующая поглошение 4 % рассеянного ИК-излучения капилляром с золотым стеклянным напылением. На рис. 8 представлены результаты расчета: использование капилляра с золотым напылением позвоисключить локальный лило нагрев в месте вклейки капилляра в оболочку от ИК-излучения, но теперь оболочка охлаждается в основном через капилляр и лишь немного через теплообменный газ. Это объясняется тем. что металлическая часть составного капилляра подачи изотопов водорода на большом участке контактирует с холодной стенкой бокса. Также наблюдается влияние теплопритоков от окон бокса.

На рис. 9 представлено теневое изображение оболочки, полученное в эксперименте на сборке, аналогичной расчетной модели. Отчетливо видно влияние капилляра сверху: оболочка в месте вклейки капилляра холоднее, соответственно, лед перераспределяется туда из более теплых областей, слой там становится толще. Кроме того, теплопритоки от окон греют области оболочки слева и справа на изображении, лед оттуда перераспределяется в более холодные области, слой становится тоньше. Такое перераспределение происходит до выстраивания внутренней поверхности криослоя по изотермической поверхности.

Следующим этапом в достижении изотермичности оболочки является минимизация теплопритоков через окна криостата и бокса. Проведен нестационарный расчет с двумя закрытыми фольгой окнами бокса. На рис. 10 видно, что теплопритоки через закрытые окна прекратились, что положительно сказывается на тепловом окружении оболочки.

На рис. 11 представлено теневое изображение той же оболочки, что и на рис. 9, полученное в другом эксперименте, после закрывания окон фольгой. Очевидно, что, по сравнению с рис. 9, влияние окон устранено, а влияние капилляра сохранилось.



Рис. 9. Теневое изображение оболочки, полученное при проведении эксперимента на конструкции бокса, приближенной к расчетной модели



Рис. 10. Тепловые потоки в гелии в плоскости соединения половин бокса



Рис. 11. Теневое изображение оболочки, полученное при проведении эксперимента на конструкции бокса, приближенной к расчетной модели

Для подтверждения возможности исключения влияния холодного стального капилляра на изотерму поверхности в следующем расчете стальной капилляр изолирован от стенки бокса полимерной трубкой. На рис. 12 показано, что большой тепловой поток от оболочки через капилляр прекратился, оболочка охлаждается через гелий. При этом поверхность оболочки является изотермической (рис. 13).



Рис. 12. Тепловые потоки через оболочку



Рис. 13. Изотермические поверхности оболочки

Это означает, что при данной конфигурации экспериментальной сборки (стеклянный капилляр с золотым напылением, изоляция капилляра от стенки бокса, минимизация теплопритоков от окон) может быть выполнено условие равномерного теплового окружения оболочки для получения криогенного слоя с требуемой разнотолщинностью. Соответствующие изменения были внесены в конструкцию бокса, после чего проведена серия экспериментов по формированию однородного по толщине слоя дейтерия в оболочке.

В результате были получены слои дейтерия, удовлетворяющие требованиям разнотолщинности слоя. Результат одного из экспериментов приведен на рис. 14.



Рис. 14. Результат эксперимента по формированию криослоя дейтерия

Данный эксперимент по схеме «внешнего» облучения проводился на оболочке диаметром 1544 мкм. После напуска дейтерия в оболочку при T = 19 K (датчик температуры расположен выше сборки с оболочкой, поэтому приведенные температуры могут несколько отличаться от истинных значений температур на оболочке) и его ожижения температура сборки быстро понижалась до полной кристаллизации вещества (T = 18,3 K), а затем плавно повышалась с небольшим приращением (≈0,001-0,01 К/мин), чтобы расплавить основную массу льда за исключением небольшого кристалла. Как только затравочный кристалл был получен (T = 18,53 K), температуру снижали с небольшой скоростью (0,001-0,005 К через 5-10 минут в зависимости от динамики роста кристалла), одновременно нагревая вещество ИК-излучением. Такой режим формирования льда позволил получить относительно однородный слой льда без явных видимых дефектов за 180 минут от момента начала формирования льда из затравочного кристалла. Формирование слоя было завершено при температуре 18,5 К. Оценочная разнотолщинность [10] криогенного слоя дейтерия составила ≈1 % при средней толщине криослоя 311 мкм. Оптимальные температурные и временные параметры для выращивания монокристалла изотопов водорода, время жизни слоя и анализ дефектов и неоднородностей в его объеме являются задачами для дальнейших исследований в области создания криогенных мишеней и будут представлены в следующих публикациях по данной тематике.

Заключение

На данном этапе создания криомишеней для ЛТС проводится отработка всех технологических процессов создания мишени – от конструктивных особенностей мишени до влияния различных аспектов на формирование однородного слоя льда. На этом этапе актуальнее проводить эксперименты с нерадиоактивными изотопами водорода, чтобы снизить трудозатраты и исключить риски, которые возникают при работе с радиоактивными веществами. Для симметризации криослоя нерадиоактивных изотопов водорода применяется метод ИК-выравнивания. В экспериментах по формированию криогенного слоя дейтерия методом ИК-выравнивания были получены криослои с параметрами разнотолщинности, близкими к требуемым, что является важным этапом на пути создания криогенной мишени для ЛТС.

Список литературы

1. Kucheev S. O., Hamza A.V. Condensed hydrogen for thermonuclear fusion // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. P. 91–101.

2. Sangster T. C., Betti R., Craxton R. S. Cryogenic DT and D2 Targets for Inertial Confinement Fusion, LLE Review. Vol. 108.

3. Martin A. J., Simms R. J., Jacobs R. B. // Vac. J. Sci. Technol. 1988. Vol. 6. P. 1885.

4. Sangster C., Betti R., Craxton R. S., Delettrez J. A. // Phys. Plasmas. 2007. Vol. 14. P. 058101.

5. London R. A., Kozioziemski B. J., Marinak M. M., Kerbel G. D. // Fusion Sci. Technol. 2006. Vol. 49. P. 608.

6. Bittner D. N. at al. Forming Uniform HD Layers in Shells Using Infrared Radiation / UCRL-JC-131371, PREPRINT, Lawrence Livermore National Laboratory, 12.10.1998.

7. Осетров Е. И., Изгородин В. М., Пепеляев А. П. и др. Эксперименты по выравниванию криогенного слоя изотопов водорода инфракрасным излучением в сферической полистирольной оболочке // Сб. докл. 17-й науч.технич. конф. «Молодежь в науке». – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2019. С. 546.

8. Izgorodin V. M., Solomatina E. Y., Pepelyaev A. P., Rogozhina M. A., Osetrov E. I. The polystyrene microsphere filling with hydrogen isotopes through the fill tube with consequent freezing // J. of Phys. Conf. Ser. 2016. Vol. 747.

9. Bittner D. N., Collins G. W., Sater J. D. Generating Low Temperature Layers with IR Heating Preprint. UCRL-JC-143446. Lawrence Livermore National Laboratory, 31.01.2003.

10. Зарубина Е. Ю., Соломатина Е. Ю., Изгородин В. М. и др. Диагностика криогенного слоя изотопов водорода в сферической оболочке по теневым изображениям // Сб. науч. тр. V Международ. конф. «Лазерные, плазменные исследования и технологии». 2019. С. 320–321. УДК: 621.039.322 DOI: 10.53403/9785951505378_2023_309

Исследование изотопных эффектов при использовании электрохимического водородного насоса

Д. А. Кузьмин, О. А. Федорченко, А. А. Брык, И. А. Алексеев

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, г. Гатчина kuzmin da@pnpi.nrcki.ru

Протонообменные мембраны (РЕМ) обычно используются в электролизерах воды или топливных элементах в качестве твердополимерных электролитов (ТПЭ). Электролизер и топливный элемент могут быть использованы в качестве узлов обращения потоков в установках разделения изотопов водорода. Протонообменные мембраны также востребованы в электрохимическом компрессоре, используемом для повышения давления газообразного водорода и его рециркуляции, например между двумя обменными колоннами при организации двухтемпературного процесса. Представляет интерес аппарат, способный заменить собой верхний и нижний узлы обращения потока (топливный элемент и электролизер), существенно упростив процесс (отсутствие проблем с кислородом) и снизив эксплуатационные затраты СЕСЕустановки. Таким аппаратом в какой-то мере может стать электрохимический водородный насос (ЭВН). В лаборатории разделения изотопов водорода в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ был собран экспериментальный образец ЭВН, состоящий из одной ячейки диаметром 80 мм. Изучены электрохимические характеристики ячейки, а также процесс передачи протонов через мембрану по цепочке водородных связей при диффузионном противотоке молекул тяжелой воды.

Введение

Одной из проблем реализации разделения изотопов системы с водой и молекулярным водородом в широком масштабе является необходимость высокоэффективного обращения потоков, а именно, перевода потока водорода в поток жидкой воды. Классическая схема установки, работающая по принципу СЕСЕ (Combined Electrolysis and Catalytic Exchange), включает колонну изотопного обмена (КИО) и узлы обращения потоков: нижний (НУОП) и верхний (ВУОП). Для оптимизации работы таких установок важно повышать их эффективность для данной системы с соблюдением всех требований безопасности и эффективности работы, предъявляемых к узлам обращения потоков. Основным требованием является обеспечение максимальной степени конверсии водорода в поток жидкой воды, что позволит избежать дополнительного неконтролируемого отбора при работе колонны разделения. В качестве ВУОП для данной системы могут использоваться как аппараты каталитического окисления водорода, так и отмывочная колонна, перспективным выглядит и применение топливного элемента. Примером установки, где в течение эксплуатации менялся ВУОП, является ЭВИО (Электролиз Воды – Изотопный Обмен), располагающаяся на территории НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, город Гатчина [1].

Другой немаловажной проблемой реализации процесса СЕСЕ является оптимизация энергозатратного НУОП. В качестве него используются электролизеры, которые могут быть щелочными или с твердополимерным электролитом. Возможная взрыво- и радиационная опасность системы накладывает дополнительные требования к их конструкции.

Хотя система *вода* – *водород* в настоящее время не является основой для крупномасштабного производства тяжелой воды, ее можно рассматривать как наиболее перспективную для решения задач по извлечению трития из отходов, очистки от протия и трития теплоносителя тяжеловодных реакторов и кондиционирования тяжелой воды.

Поэтому представляет большой интерес электрохимическое устройство, объединяющее в себе и заменяющее собой верхний и нижний узлы обращения потоков для обменной колонны *вода – водород* (рис. 1). По своему расположению в схеме устройство является аналогом горячей колонны двухтемпературного процесса. В качестве прототипа такого устройства можно рассматривать в первом приближении электрохимический водородный насос (ЭВН), энергозатраты на работу которого в 3–5 раз ниже, чем на электролизер, обеспечивающий тот же поток водорода, так как требуется разность потенциалов только для преодоления внутреннего сопротивления ячейки и возникающих перенапряжений на электродах, при этом кислород не выделяется.



Рис. 1. Схема применения ЭВН для системы вода – водород: 1 – ВУОП, 2 – НУОП, 3 – КИО

Электрохимический водородный насос (ЭВН) является электрохимическим устройством, позволяющим обеспечивать транспорт водорода с анодной стороны на катодную с использованием электрической энергии. Данное устройство состоит из каталитических слоев, составляющих основу электродов, и протонпроводящего электролита, разделяющего анод и катод. Водород подводится к активным центрам анодного электрокатализатора, где происходит его разделение на протоны и электроны. Протоны, в свою очередь, проходят через протонпроводящий материал (мембрану) к катоду, и рекомбинируют с электронами, перенесенными внешним источником тока, с образованием молекул водорода. Таким образом, эффективность ЭВН напрямую зависит от активности электрокатализаторов и проводимости электролита. В действительности реакции окисления и восстановления водорода в высокой степени обратимы в ЭВН [2], таким образом, вклад перенапряжения на аноде и катоде является незначительным, и наибольшее влияние на эффективность устройства оказывает сопротивление материала электролита [3]. ЭВН может успешно применяться в различных системах как для увеличения давления водорода, так и для его отчистки от примесных газов [4]. К преимуществам данных устройств можно отнести высокую эффективность сжатия водорода, высокую степень очистки, отсутствие движущихся частей и, как следствие, возможность достижения более длительного срока службы. Основным недостатком ЭВН является сильная зависимость эффективности от материала и свойств протонпроводящего электролита.

Ключевым компонентом любого электрохимического устройства является мембранно-электродный блок (МЭБ), состоящий из мембраны с нанесенными на нее каталитическими слоями. В большинстве исследований, как правило, в качестве стандартного катализатора реакции выделения водорода (PBB) используют материалы на основе платины (Pt), поскольку она имеет высокую активность в PBB и демонстрирует повышенную стабильность в кислой среде. В настоящее время эталонными катализаторами для PBB являются материалы на основе Pt с высокодисперсным углеродным носителем [5, 6].

Мембрана является основой ячейки электролизера воды и ЭВН на основе ТПЭ, обычно используются мембраны из полимера перфторсульфоновой кислоты (PFSA), такие как Nafion®, Fumapem®, Flemion® и Aciplex®. Среди коммерчески доступных мембран стоит выделить два типа:

1) перфторированные сополимеры на основе перфторсульфоновой кислоты (perfluorosulfonic acid) с короткой боковой цепью (short side chain, SSC-PFSA) – мембраны Aquivion®, Fumapem®, Dow®, Hyflon®. Они имеют высокую термическую стабильность и проводимость, низкий кроссовер и высокую прочность;

2) Nafion XL®, Gore-Select ® – композитные мембраны, высокопрочные и устойчивые к радикалам.

Следует отметить, что активность и стабильность каталитических слоев существенно зависит от состава и структуры каталитического слоя, во многом определяющихся методом формирования МЭБ [7, 8].

В качестве материала для электролита ЭВН на практике часто применяют перфторированные сульфосодержащие мембраны марки Nafion® (DuPont)

толщиной около 0,1 мм. Данные мембраны обладают высокой протонной проводимостью ~50 мСм·см⁻¹ [9] и не проводят электроны. Рабочие значения плотности тока для ЭВН с ТПЭ обычно находятся в диапазоне 0,5–1 А/см² [10], что в среднем в 10 раз больше, чем для ЭВН с керамическим электролитом. Стоит отметить, что для работы ЭВН необходимо обеспечение эффективного водного менеджмента в объеме мембраны, в частности из-за оттока воды от анодной стороны в ходе транспорта ионов гидроксония или при работе в условиях пониженной влажности и высоких температур. Структура мембраны Nafion® остается стабильной вплоть до 120 °C [11], однако, при высоких рабочих температурах удержание воды оказывается особенно трудной задачей.

ЭВН является довольно новой и активно развивающейся технологией, которая, несмотря на широкую область применения, высокий КПД, возможность очищать и компримировать водород в одну стадию, в настоящее время адаптирована только в ограниченной сфере. В первую очередь ЭВН интересен для водородной энергетики, так как позволяет очищать водород от примесей при его производстве в различных технологических процессах, таких как риформинг углеводородов и газификация угля, а также сочетается с другими электрохимическими устройствами, такими как электролизеры и водородные топливные элементы [12]. Ведутся работы по рассмотрению возможности применения ЭВН в различных системах топливного цикла термоядерных установок [13].

Неочевидным, но перспективным видится использование ЭВН в качестве узла обращения потоков для обменных колонн, работающих в системе *вода – водород*. Для изучения этого направления в лаборатории разделения изотопов водорода в НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ был собран экспериментальный образец ЭВН, состоящий из одной ячейки диаметром 80 мм. Исследованы электрохимические характеристики ячейки, а также процесс передачи протонов через мембрану по цепочке водородных связей при диффузионном противотоке молекул тяжелой воды. Оценена перспектива его дальнейшего использования.

Экспериментальная часть

Для изучения изотопных эффектов при работе с ЭВН использовали МЭБ, компоненты для сборки которого нам были предоставлены коллегами из лаборатории портативных топливных элементов НИЦ «Курчатовский институт», Москва. Далее приведен состав МЭБ.

Анод: газодиффузионный слой (ГДС) – бумага марки Sigracet 39 ВС (с микропористым гидрофобным слоем с одной стороны), каталитический слой (КС) – гидрофобный электрокатализатор Рt/С (содержание платины 40 масс. %, носитель – сажа марки Vulcan XC-72, гидрофобизатор носителя – тефлон, содержание гидрофобизатора в носителе 10 масс. %, производство

НИЦ «Курчатовский институт»), слой нанесен на мембрану, плотность нанесения ≈ 0.8 мг/см². Содержание иономера в КС составило ≈ 15 масс. %.

Катод: ГДС – бумага марки Sigracet 39 ВС (с микропористым гидрофобным слоем с одной стороны), каталитический слой – гидрофильный электрокатализатор Рt/С (содержание платины 40 масс. %, носитель – сажа марки Vulcan XC-72, производство НИЦ «Курчатовский институт»), слой нанесен на мембрану, плотность нанесения ≈ 0.8 мг/см². Содержание иономера в КС ≈ 15 масс. %.

ТПЭ: протонпроводящая мембрана марки Nafion[®] 117 толщиной 183 мкм.

Далее МЭБ был собран на подготовленной оснастке, состоящей из круглых титановых биполярных пластин, концевых пластин из нержавеющей стали и обжимных пластин из оргстекла с каждой стороны. Диаметр активной поверхности ячейки составил 80 мм. Фотографии процесса сборки и окончательный вид представлены на рис. 2 и 3, а схематическое расположение узлов полученной ячейки ЭВН – на рис. 4.



Рис. 2. Процесс сборки ЭВН



Рис. 3. ЭВН в сборе

Концевая пластина Ті биполярная пластина Pt40/Vulcan XC-72 (гидрофобный) Nafion 117 Pt40/Vulcan XC-72 Ті биполярная пластина Концевая пластина

Рис. 4. Схематичное расположение составных частей ЭВН

Поскольку МЭБ собирается сухим, большое значение для эффективности его работы, а именно высокой эффективности протонного проведения, имеет достаточная степень увлажнения мембраны в процессе «сращивания» (горячего прессования). При нем частицы электрокаталитических слоев внедряются в мембрану, обеспечивая при этом необходимую границу перехода между электронной (частицы электрокатализатора) и ионной (мембрана) проводимостью. Для этого анодное и катодное пространство ячейки заполнялось дистиллированной водой (удельная электропроводность (æ) < 1 мкСм/см). Далее ячейка термостатировалась при температуре 80 °C в течение одного часа путем циркуляции воды через анодную и катодную полости, подогреваемой через термостат.

После успешной операции сращивания была снята вольт-амперная характеристика (ВАХ) ЭВН (рис. 5). В качестве источника постоянного тока использовали блок питания (Gophert CPS-6017) с возможностью регулировки выходного напряжения от 0,01 до 60 В и силы тока от 0,01 до 17 А с автоматической поддержкой установленного значения тока или напряжения. Напряжение на мембране измерялось при помощи мультиметра и не поднималось выше 1,23 В (при больших значениях может начаться процесс электролиза воды). Температура измерялась датчиком, установленным между краем титановой и концевой пластиной с точностью 1 °С.



Рис. 5. Вольт-амперная характеристика ЭВН на дистиллированной воде

Эксперимент проводился следующим образом: через анодное пространство подавалось постоянное количество водорода из электролизера с ТПЭ с расходом ≈ 32 л/ч, а в катодную полость при помощи перистальтического насоса – дистиллят с расходом 1,25 мл/мин. На источнике тока выставлялось напряжение с шагом 0,1 В и менялось каждые 15 минут сначала в сторону увеличения, а затем обратно. Как видно из графика, максимальная плотность тока $j_I = 0,34$ A/см² с использованием данного источника питания была достигнута при напряжении на мембране U = 0,426 В.

Был проведен эксперимент со снятием ВАХ (рис. 6), но теперь количество подаваемого водорода в ЭВН было равно количеству перекачиваемого водорода через мембрану. Эксперимент проводили с избыточным давлением в анодной полости $P_{\text{H36}} = 0,1$ кгс/см². В этом случае максимальная плотность тока $j_I = 0,34$ A/см² была достигнута при напряжении на мембране U = 0,387 B.



Рис. 6. ВАХ ЭВН на дистиллированной воде при полной перекачке подаваемого водорода

Для проведения изотопных экспериментов был собран стенд, схема которого приведена на рис. 7.



Рис. 7. Схема установки для проведения изотопных экспериментов

Постановка эксперимента позволяла зафиксировать следующие изотопные эффекты (рис. 8):

1) кинетический изотопный эффект, обусловленный различной скоростью переноса протия и дейтерия из анодного пространства в катодное через мембрану;

2) изотопный обмен между протоном и водой в теле мембраны согласно уравнению

$$H(D_2O)_n^+ + D_2O_{(\text{жидкость})} \leftrightarrow D(D_2O)_n^+ HDO_{(\text{жидкость})}$$
(1)

 изотопный обмен между молекулярным водородом и водой на поверхности платинового катализатора с обеих сторон от мембраны согласно уравнению

$$H_{2(ra3)} + HDO_{(жидкость)} \leftrightarrow HD_{(ra3)} + H_2O_{(жидкость)}.$$
 (2)



Рис. 8. Изотопные эффекты при использовании ЭВН

Для оценки эффективности работы ячейки ЭВН мы рассмотрели ее как аналог КИО с независимыми потоками (рис. 9): поток протонов обеспечивался плотностью тока ($j_I \equiv G_{in} = G_{out}$), а противоток – диффузией воды через мембрану (L_{in}). Входная концентрация газа (y_{in}) принята равной нулю, так как с анодной стороны поступал газ природного изотопного состава, а выходная концентрация (y_{out}) измерялась при сжигании потока водорода, покидающего ЭВН. Входная концентрация (x_{in}) потока (L_{in}) равна концентрации воды в катодном контуре, а выходная концентрация потока (L_{out}) – концентрации (x_{out}) в конденсированных парах с анодной стороны. Мольное соотношение потоков (λ) находится как отношение разности концентраций дейтерия в жидкости и газе.



Рис. 9. Схематичное представление ЭВН как колонны с независимыми потоками

Большее число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) означает большую эффективность работы. Эксперимент был поставлен следующим образом: водород в анодную полость подавался из электролизера с ТПЭ путем разложения воды природного изотопного состава в большом избытке \approx 71 л/ч. Перед входом в ЭВН он осушался на силикагелевой ловушке от паров воды. В катодной полости при помощи перистальтического насоса по замкнутому контуру циркулировала тяжелая вода с концентрацией по дейтерию $a_D > 91$ ат. %. В течение серии экспериментов проводили измерения плотности тока (j_I) и температуры ($t_{\text{ЭВН}}$).

Отбор проб осуществляли в трех точках:

1) конденсат паров воды на выходе из анодного пространства (x_{out});

2) концентрация водорода с катодной стороны после его сжигания в кислороде (*y*_{out});

3) концентрация тяжелой воды в катодном контуре (x_{in}).

Анализ проб дейтерия проводился на ИК спектрофотометре Nicolet iS50R FT-IR. Результаты экспериментов с плотностью тока j_I от 0,08 до 0,34 A/см² представлены в табл. При небольшой и максимальной нагрузке дополнительно изучено влияние температуры λ на изотопный обмен. ЧТСР находили графическим методом, пример для двух проб приведен на рис. 10.

N⁰	<i>U</i> _{ЭВН} , В	<i>j</i> _I , А∕см²	<i>G</i> _{газ} , моль/ч	<i>t</i> _{ЭВН} , °С	C _D (<i>x</i> _{in}), ат. %	C _D (<i>x</i> _{out}), ат. %	C _D (у _{out}), ат. %	(L _{out}), мл/ч	<i>G/L</i> , λ	ЧТСР, n
1	0,336	0,34	0,317	72	95,48	32,10	40,85	10	1,55	2,7
2	0,596	0,34	0,317	66	91,08	21,13	30,90	5	2,26	3,0
3	0,173	0,19	0,177	53	95,55	26,07	25,28	5	2,75	2,0
4	0,084	0,10	0,094	67	92,52	40,75	30,10	15	1,72	1,4
5	0,086	0,10	0,094	52	92,08	28,55	20,80	6	3,06	1,5
6	0,069	0,08	0,075	51	94,00	28,32	20,42	6	3,22	1,3

Результаты изотопных экспериментов при использовании ЭВН



Рис. 10. Визуализация графического расчета ЧТСР для проб № 2 (слева) и № 4 (справа) из табл. 1, где 1 – равновесная линия, 2 – рабочая линия, 3 – ТСР, 4 – диагональ

Проведенная серия экспериментов показывает (рис. 11), что эффективность изотопного обмена при работе ЭВН, если рассматривать его как колонну с независимыми потоками, прямо пропорциональна плотности тока на мембране: при максимальном значении достигается наибольшая концентрация дейтерия в выходящем газе. Изменение температуры внутри сборки оказывает хоть и небольшое влияние на ЧТСР, но ее снижение увеличивает эффективность процесса.



Рис. 11. Зависимость ЧТСР от плотности тока на ячейке

По результатам экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Проводимость в мембране возникает за счет смешения двух механизмов переноса протонов: транспортного механизма (Vehicle Transport Mechanism), т. е. совместного движения H_3O^+ и H_2O , и механизма проводимости типа Гротгуса (Grotthuss-type conduction mechanism), обеспечиваемого молекулами воды, связанными водородной связью с кислотными группами мембраны.

2. При малых нагрузках (небольших плотностях тока) преобладает транспортный механизм: мембрана находится в условиях достаточной увлажненности и, хотя гидратированный протон захватывает с собой несколько молекул воды (по разным оценкам, от 3 до 5), общий поток воды в сторону катода компенсируется встречным диффузионным потоком. Поэтому дефицита воды с анодной стороны не наблюдается, а прирост содержания дейтерия в водороде возникает в основном за счет изотопного обмена на каталитических слоях.

3. При больших значениях плотности тока встречный диффузионный поток перестает справляться и мембрана с анодной стороны начинает подсушиваться. Становится более заметен физический процесс переноса протонов в среде с водородной связью – механизм Гротгуса. В нем лимитирующей стадией является перестройка (поворот) молекулы воды, которая связана с сульфогруппами в использованной нами мембране. Движущийся протон как бы передается по цепочке связанных молекул воды, но при этом на каждом шаге происходит его замена на новый, ранее связанный протон. В результате на катоде в процессе образования молекулы водорода участвует, скорее, протон, не пришедший в оболочке молекул воды напрямую от анода, а протон, который был ранее встроен в водородную связь со стороны катода (т. е. в нашем случае это, скорее, дейтрон). В результате в выходящем газе концентрация дейтерия дополнительно возрастает, что для наших целей полезно.

Важнейшей задачей модификации ЭВН и предметом будущих исследований следует рассматривать внесение таких изменений в его устройство, которые привели бы к дальнейшему приближению изотопной концентрации покидающего его водорода к изотопной концентрации подаваемой в устройство воды. Поэтому целесообразно продолжить разработки в данном направлении: испытать разные материалы мембраны или мембраны разных толщин. Интересны мембраны, у которых механизм переноса протонов близок к механизму Гротгуса. Заслуживает внимание биполярная мембрана, работающая в режиме формирования молекул воды на границе раздела катионита и анионита.

Заключение

В настоящее время электрохимический водородный насос зарекомендовал себя как перспективное и практичное устройство для водородной энергетики благодаря своей способности очищать водород от примесей при его производстве в различных технологических процессах, возможности использования в качестве водородного компрессора и хорошей сочетаемости с другими электрохимическими устройствами, такими как электролизеры и водородные топливные элементы. Хорошие перспективы применения ЭВН есть и в системе *вода – водород* в качестве узлов обращения потоков, однако необходимо провести дальнейшие исследования в этой области.

Благодарность

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории портативных топливных элементов НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва) за предоставленные компоненты для сборки МЭБ. Благодарим Н. А. Иванову и Д. Д. Спасова за консультации по вопросам сборки ЭВН.

Список литературы

1. Алексеев И. А., Розенкевич М. Б., Уборский В. В. 25 лет получения тяжелой воды в России на опытной установке ЭВИО в ПИЯФ им. Б. П. Константинова // Химическая промышленность сегодня. 2021. № 2. С. 24–27.

2. Ströbel R. et al. The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design // J. of Power Sources. 2002. Vol. 105, N 2. P. 208–215.

3. Nordio M. et al. Experimental and modelling study of an electrochemical hydrogen compressor // Chem. Engin. J. 2019. Vol. 369. P. 432–442.

4. Sdanghi G. et al. Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2019. Vol. 102. P. 150–170.

5. Shirvanian P., van Berkel F. Novel components in Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolyzers (PEMWE): Status, challenges and future needs. A mini review // Electrochemistry Commun. 2020. Vol. 114, 106704. P. 52.

6. Millet P. (2016). Degradation processes and failure mechanisms in PEM water electrolyzers. PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications. – New York: CRC Press-Taylor & Francis Group, 2016. P. 23.

7. Su H., Linkov V., Bladergroen B. J. Membrane electrode assemblies with low noble metal loadings for hydrogen production from solid polymer electrolyte water electrolysis // Int. J. of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38(23). P. 9601–9608.

8. Spasov D. D., Ivanova N. A., Mensharapov R. M. et al. Nanostructured $Pt_{20}/SiO_x2/C$ Electrocatalysts for Water-Balance Stabilization in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell // Nanotechnol. Russia, 2022. Vol. 17. P. 320–327.

9. Li Q. et al. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C // Chemistry of Materials. 2003. Vol. 15, N 26. P. 4896–4915.

10. Grigoriev S. A. et al. Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator based on solid polymer electrolyte technology // Int. J. of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, N 6. P. 4148–4155.

11. Teng H. Overview of the development of the fluoropolymer industry // Appl. Sci. 2012. Vol. 2, N 2. P. 496–512.

12. Sircar S. and Golden T. C., Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption // Sep. Sci. Technol. 2000. Vol. 35, N 5. P. 667–687.

13. Иванов Б. В., Иванова Н. А., Меншарапов Р. М., Синяков М. В., Ананьев С. С., Фатеев В. Н. О возможности применения электрохимического водородного насоса в топливном цикле ТЯР // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2022. Т. 45. Вып. 4. С. 105–119.



Калин Борис Александрович 16.07.1935 – 25.11.2021

Калин Борис Александрович родился 16 июля 1935 г. С 1954 по 1958 гг. он проходил военную службу в рядах Советской армии в званиях матроса, старшины II статьи на Тихоокеанском флоте.

В 1966 г. Борис Александрович с отличием окончил Московский инженернофизический институт по специальности «Металлофизика и металловедение», по-

лучив квалификацию инженера-физика, и начал трудовую деятельность в МИФИ в лаборатории № 7 в должности инженера. С 1966 по 1969 гг. обучался в очной аспирантуре МИФИ.

Борис Александрович проработал в НИЯУ «МИФИ» более 50 лет. В 1971 г. ему присуждена ученая степень кандидата технических наук, в 1980 г. присвоено ученое звание доцента, в 1985 г. присуждена ученая степень доктора физико-математических наук, в 1987 г. присвоено ученое звание профессора. В 2000 г. он стал лауреатом премии Правительства России в области науки и техники.

В 1984 г. Борис Александрович был назначен заведующим кафедрой № 9 «Физические проблемы материаловедения». Под его руководством проделана значительная учебно-методическая, научная и организационная работа.

Долгие годы он работал директором спортивно-оздоровительного лагеря «Волга», директором экспериментального опытного завода «Квант».

Борис Александрович был членом Международной академии наук высшей школы (МАН ВШ), председателем научного совета «Технологии новых материалов» секции горных наук, металлургии и технологии новых материалов МАН ВШ, вице-президентом межрегиональной общественной организации «Научно-техническое общество материаловедов» (МОМ), членом НТС-2 и 7 ГК «Росатом», членом НТС АО «ТВЭЛ», членом координационных научно-технических советов РАН по проблемам радиационной физики твердого тела, релятивистской сильноточной электроники и пучкам заряженных частиц, членом экспертного специального совета № 1 ВАК при Минобрнауки России, членом Правления ООО «Ядерное общество России», членом диссертационных советов НИЯУ «МИФИ», АО «НИИ НПО «ЛУЧ»» и НИЦ «Курчатовский институт».

Борис Александрович Калин – автор более 600 научных и учебнометодических публикаций. Он подготовил и издал 8-томный учебник «Физическое материаловедение», три издания которого вышли под его редакцией. По инициативе Бориса Александровича издана книга «Кафедра физических проблем материаловедения: годы, люди, события», посвященная 70-летию кафедры. Борис Александрович являлся членом редакции журналов «Физика и химия обработки материалов», «Ядерная физика». Борис Александрович являлся инициатором проведения девятнадцати международных школ-конференций для молодежи по проблеме «Новые материалы». В качестве заместителя председателя международного программноорганизационного комитета и члена этого комитета он активно участвовал в организации и проведении трех международных конференций и девяти международных школ «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами».

Борису Александровичу присвоены почетные звания «Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации», «Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации», «Ветеран атомной энергетики и промышленности» ГК «Росатом», звание «Ветеран труда МИФИ»; он награжден орденом «Знак Почета», знаком отличия ГК «Росатом» «Е. П. Славский», юбилейной медалью ГК «Росатом» «75 лет атомной отрасли России», почетной грамотой Федерального агентства по атомной энергии, медалями «В память 850-летия Москвы», «70 лет МИФИ», «За вклад в развитие НИЯУ МИФИ», отмечен почетными грамотами и благодарностями НИЯУ «МИФИ».

Борис Александрович был яркой личностью, пользовался большим авторитетом и уважением коллег, студентов и людей, с которыми ему приходилось встречаться и работать. Его кончина – это огромная, невосполнимая утрата для российского образования и науки, служению которым он посвятил всю свою жизнь.

Борис Александрович оставил яркий творческий след в науке. Светлая память о нем навсегда останется в наших сердцах.



Шарапов Валерий Михайлович 26.11.1940 – 18.06.2022

С прискорбием сообщаем, что 18 июня 2022 г. на 82 году жизни скоропостижно умер наш товарищ и коллега доктор физикоматематических наук Шарапов Валерий Михайлович.

Валерий Михайлович родился 26 ноября 1940 г. В 1958 г. окончил школу в г. Монино с золотой медалью и поступил на физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. После его окончания с красным дипломом поступил

в аспирантуру физфака. Валерий Михайлович начал трудовую деятельность в Институте физической химии АН СССР в 1969 г. Здесь им защищены кандидатская и докторская диссертации. Основным направлением его научных исследований было взаимодействие водорода с твердым телом, в первую очередь применительно к проблемам термоядерного материаловедения. Им совместно с сотрудниками лаборатории поверхностных явлений при низкоэнергетических воздействиях был выполнен большой цикл работ по изучению закономерностей проникновения водорода сквозь металлические системы, находящиеся в контакте с водородной плазмой. Эти работы внесли важный вклад в понимание явления рециклинга изотопов водорода в экспериментальных термоядерных установках и были использованы для оценки диффузионных утечек трития сквозь плазмоконтактирующие материалы термоядерного реактора-токамака. Валерием Михайловичем была разработана методика плазмохимического осаждения бороуглеродных пленок с использованием карборана. Под его руководством этот метод был использован для боронизации крупных термоядерных установок – токамаков и стеллараторов для улучшения параметров термоядерной плазмы.

Совместно с сотрудниками были проведены исследования по захвату и накоплению изотопов водорода в бериллии и вольфраме, а также по эрозии углеродных материалов при плазменном облучении. В последние годы Валерий Михайлович активно сотрудничал с МГУ им. М. В. Ломоносова, МГТУ им. Н. Э. Баумана и ИОФ им. А. М. Прохорова РАН по программе исследования конструкционных материалов для международного термоядерного реактора ИТЭР. В соавторстве и самостоятельно Валерием Михайловичем было опубликовано более 110 оригинальных научных работ и обзоров. В 2022 г. вышел обзор по боронизации токомаков в журнале «Вопросы атомной науки и техники. Серия: термоядерный синтез», членом редколлегии которого он был многие годы.

Валерий Михайлович имел широкий кругозор, интересовался литературой, живописью, театром, фотографией. Его снимок «Доверительный разговор» занял первое место на Всесоюзном конкурсе любительских фотографий, проводившимся газетой «Правда» в 1976 г. Различные фотокомпозиции Валерия Михайловича использовались во многих спектаклях Дома ученых Академии наук, а также в сборниках воспоминаний и стихов его студенческих друзей. Он активно участвовал в студенческих строительных отрядах и до последних дней поддерживал связи со многими выпускниками физического факультета. Валерий Михайлович был в числе первых организаторов Школы «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами».

Выражаем искреннее соболезнование семье, родственникам и близким в связи с тяжелой утратой.

Авторский указатель

A

Алексеев И. А. 224, 309 Алимов В. Н. 10, 38 Ананьев С. С. 69, 194 Анфимова Т. А. 86 Аскербеков С. К. 77 Аханов А. М. 77

Б

Балуев В. В. 281 Белова Ю. С. 189 Бобырь Н. П. 69, 86 Бойцов И. Е. 116 Бондаренко С. Д. 224 Брык А. А. 309 Букин А. Н. 209 Буряк Е. В. 281 Буснюк А. О. 10, 38

B

Варежкин А. В. 260 Васянина Т. В. 224 Воронина Т. В. 240

Г

Голубева А. В. 194 Голубков А. Н. 124 Горелов А. М. 189 Григорьев П. А. 240

Д

Демидов Д. Н. 69 Дугин Д. С. 86

3

Забавин Е. В. 96 Забродина О. Ю. 96 Зарубина Е. Ю. 292, 299

И

Иванов Б. В. 177 Иванова Н. А. 177

К

Каверзина А. А. 240 Казимов М. В. 116 Кирдяшкин А. А. 281 Климов М. Ю. 240 Козлов Д. А. 86 Кудияров В. Н. 165 Кузенов С. Р. 10, 38 Кузьмин Д. А. 309 Кульсартов Т. В. 77 Курдюмов Н. Е. 165 Кутеев Б. В. 194

Л

Лившиц А. И. 10, 38

M

Максимкин И. П. 281 Малков И. Л. 116, 124 Марунич С. А. 209 Меншарапов Р. М. 177 Митрохин С. В. 124 Мовляев Э. А. 124 Мокрушин В. В. 96 Мосеева В. С. 209 Мусяев Р. К. 124, 281

Π

Пак Ю. С. 209 Передистов Е. Ю. 10, 38 Першина В. М. 281 Половинкин П. Е. 96 Постников А. Ю. 96 Прохоренков М. А. 124 Пушилина Н. С. 165

P

Рогожина М. А. 292, 299 Розенкевич М. Б. 86, 209 Рыжухина А. В. 281
С

Селезнева А. Д. 96 Симанов В. А. 96 Синяков М. В. 177 Сисяев А. В. 96 Склярова Н. А. 96 Сомкина Е. В. 189

Т

Тарасов А. А. 189 Тивикова О. А. 281

Φ

Федорченко О. А. 224, 309

Ц

Царев М. В. 96 Царева И. А. 96 **Ч** Чуканов А. Н. 106

Ш

Шаймерденов А. А. 77 Шевнин Е. В. 116 Шкандыбина В. В. 177

Э

Эльман Р. Р. 165

Ю

Юхимчук А. А. 281

Я

Яковенко А. А. 106 Ялышева А. В. 116

Содержание

Предисловие	5
Беловодский Лев Федорович	6
Приветственная речь	7
Секция 1. Кинетика и термодинамика взаимодействия изотопов водорода с твердыми телами, включая эффекты радиогенного гелия	9
Алимов В. Н., Буснюк А. О., Кузенов С. Р., Передистов Е. Ю., Лившиц А. И. Рециркуляция изотопов водорода сверхпроницаемыми мембранами в термоядерных установках: мембраны из ванадиевого сплава с пониженной растворимостью водорода	10
Алимов В. Н., Буснюк А. О., Кузенов С. Р., Передистов Е. Ю., Лившиц А. И. Транспорт водорода через мембраны из ОЦК бинарных сплавов V–Fe: про- ницаемость, диффузия, эффекты отступления от закона Сивертса	38
Демидов Д. Н., Бобырь Н. П., Ананьев С. С. Определение энергетических и диффузионных параметров взаимодей- ствия водорода с ловушками в ОЦК вольфраме: анализ термодесорбци- онных спектров	69
Аханов А. М., Шаймерденов А. А., Кульсартов Т. В., Аскербеков С. К. Выделение трития из однофазной литиевой керамики при высоко- температурном нейтронном облучении в реакторе BBP-К	77
Бобырь Н. П., Анфимова Т. А., Дугин Д. С., Козлов Д. А., Розенкевич М. Б. Удаление дейтерия из бронзы CuCrZr методом изотопного обмена с водородом в газовой фазе	86
Селезнева А. Д., Постников А. Ю., Царев М. В., Забавин Е. В., Сисяев А. В., Симанов В. А., Половинкин П. Е., Мокрушин В. В., Забродина О. Ю., Царева И. А., Склярова Н. А.	
проницаемости стенок по гелию и водороду	96
Секция 2. Механические свойства и структурные превращения конструкционных материалов в среде водорода 1	105
<i>Чуканов А. Н., Яковенко А. А.</i> Механическая спектроскопия в изучении водородной деградации и началь- ных этапов разрушения	106
Ялышева А. В., Бойцов И. Е., Казимов М. В., Малков И. Л., Шевнин Е. В. Исследование влияния водорода высокого давления на механические свойства и структуру титанового сплава ВТ20 1	116

Секция 3. Гидриды и гидридные превращения 123
Мусяев Р. К.
Металлогидридные порошковые материалы в экспериментальной физике.
Особенности подготовки и применения 124
Голубков А. Н., Малков И. Л.
Исследование свойств гидридов металлов при высоких давлениях водо-
рода 143
Прохоренков М. А., Митрохин С. В., Мовлаев Э. А.
Гидриды ИМС фаз Лавеса с высоким давлением диссоциации 157
Кудияров В. Н., Пушилина Е. С., Эльман Р. Р., Курдюмов Н. Е.
Выбор оптимальной геометрии дисков для теплопереноса в системах
металлогидридного хранения водорода 165
Иванов Б. В., Шкандыбина В. В., Меншарапов Р. М., Синяков М. В.,
Иванова Н. А.
исследование влияния наводороживания титановых коллекторов тока на характеристики электропизной днейки с ТПЭ
X_{a} participation X_{a} contrast X_{a} contrest X_{a} contrest X_{a} contrest
Сомкина Е. В., Велова Ю. С., Тарасов А. А., Горелов А. М. Анация процесса вакуумно-терминеской обработки прессованных образ-
иов из гилрила пития
Секция 4. Аппаратура и методы исследования 193
Ананьев С. С., Голубева А. В., Кутеев Б. В.
Перспективы использования термоядерных источников неитронов в РФ 194
Букин А. Н., Марунич С. А., Мосеева В. С., Пак Ю. С., Розенкевич М. Б.
методы детритизации технологических и соросных газовых потоков
рабочих помещении ядерных объектов $Z_{0,2}$
Боноаренко С. Д., Алексеев И. А., Васянина І. В., Феоорченко О. А. Оборудование установки изотопной опистки тяхедой роды НИЦ «Курца-
товский институт» – ПИЯФ Опыт эксплуатации 224
Ronowing T R $\Gamma_{\text{minor}} = \Pi A Kaeensuma A A Kunnoe M HO$
Автоматизированная система пробоотбора и анализа тяжелой волы на
реакторе ПИК
Варежкин А. В.
Использование мембранной технологии для извлечения водорода из тех-
нологических газовых смесей
Тивикова О. А., Юхимчук А. А., Максимкин И. П., Балуев В. В., Буряк Е. В.,
Мусяев Р. К., Кирдяшкин А. А., Першина В. М., Рыжухина А. В.
установка очистки газовой среды от трития 281
зетановка очистки газовой среды от трития
Зарубина Е. Ю., Рогожина М. А. Оптическая диагностика слоя изотопов водорода в криогенной мишени

Рогожина М. А., Зарубина Е. Ю.	
Метод формирования сферического слоя изотопов водорода в криогенной	
мишени для лазерного термоядерного синтеза	299
Кузьмин Д. А., Федорченко О. А., Брык А. А., Алексеев И. А.	
Исследование изотопных эффектов при использовании электрохимическо-	
го водородного насоса	309
Калин Борис Александрович. Некролог	321
Шарапов Валерий Михайлович. Некролог	323
Авторский указатель	325

















































































































Научное издание

Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'22 JUNIOR

Сборник докладов 15-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова

Печатается с оригинальных текстов авторов

Компьютерная подготовка оригинала-макета: Ю. В. Пичурова

Подписано в печать 09.06.2023 Формат 70×108/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. ≈29. Уч.-изд. л. ≈28,3 Тираж 120 экз. Зак. тип. 1378-2023

Отпечатано в ИПЦ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» 607188, г. Саров Нижегородской обл., ул. Силкина, 23