УДК 621.039.534

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ РЬ И РЬ-Ві В НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД

В.В. Ульянов, В.А. Гулевский, П.Н. Мартынов, А.С. Фомин, В.М. Шелеметьев, Р.П. Садовничий, С.-А.С. Ниязов ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



Приведены результаты исследований, доказывающие перспективность применения тяжелых жидкометаллических теплоносителей Pb и Pb-Bi в новых технологиях получения водяного пара, пресной воды, легких фракций нефтепродуктов, водорода, синтез-газа и других технологических продуктов.

Разработаны и испытаны макетные образцы испарителя и опреснителя воды с прямоконтактным жидкометаллическим подводом тепла. Результаты испытаний показали преимущества разработанных макетных образцов по сравнению с прямоконтактными моделями, разрабатываемыми в Японии.

Изготовлены и испытаны демонстрационные образцы генераторов водорода на основе процессов электрохимического разложения воды и оксидной конверсии газообразных углеводородов в свинцовом теплоносителе. Выявлено, что более предпочтительным для дальнейшей разработки является генератор водорода на основе электрохимического разложения воды.

Обоснована перспективность изучения процессов взаимодействия нефтепродуктов (мазута, кубовых остатков, битуминозных песков и др.) с тяжелыми теплоносителями с точки зрения углубленной переработки нефти и нефтепродуктов.

Ключевые слова: прямой контакт, тяжелый жидкометаллический теплоноситель, опреснитель, генератор водорода, переработка нефтепродуктов.

Key words: direct contact, heavy liquid metal coolant, desalination, hydrogen generator, refining petroleum products.

Применение тяжелых жидкометаллических теплоносителей (ТЖМТ) Pb и Pb-Bi в реакторных установках (РУ) обусловлено целым рядом их преимуществ [1, 2]. Они слабо активируются в реакторных условиях, обладают достаточно хорошими ядерно-физическими свойствами, в условиях герметичной РУ практически не могут оказывать токсическое действие на обслуживающий персонал и население прилегающих территорий. Они невзрывоопасны, так как химически слабо актив-

[©] В.В. Ульянов, В.А. Гулевский, П.Н. Мартынов, А.С. Фомин, В.М. Шелеметьев, Р.П. Садовничий, С.-А.С. Ниязов, 2012

ны, при температурах ниже точки кипения не происходит интенсивного парообразования, а давление их насыщенного пара при рабочих температурах очень мало. Рь и Рь-Ві обладают сравнительно низкой теплоемкостью, поэтому при извлечении из реактора вместе с оборудованием (например, при ремонтах) быстро замерзают, что предотвращает загрязнение ими рабочей зоны.

ТЖМТ имеют также физико-химические особенности, которые позволяют рассматривать не только принципиально новые и более эффективные схемы производства тепла и электричества в ЯЭУ, но и варианты получения при непосредственном смешении ТЖМТ с перерабатываемыми средами в контурах ЯЭУ таких ценных технологических продуктов, как водород, синтез-газ, нефтепродукты, пресная вода и водяной пар [3, 4].

Разработки прямоконтактных технологий и устройств, проводимые в ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ» можно условно разделить на три направления: получение водяного пара и пресной воды; производство водорода и синтез-газа; повышение глубины переработки нефтепродуктов (мазут, кубовые остатки, битуминозные пески и др.).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ВОДЯНОГО ПАРА И ПРЕСНОЙ ВОДЫ В ТЖМТ

- В рамках первого направления на сегодняшний день достигнуто следующее:
- спроектированы и изготовлены макетные образцы прямоконтактных испарителя и опреснителя (рис. 1 фотография работающего макетного образца с «принудительной» циркуляцией теплоносителя);
- разработана методика расчета теплообмена при прямом смешении жидкого металла с водой;
- проведены испытания созданных макетных образцов (температура расплава Pb-Bi, подаваемого в зону испарения воды, от 150 до 450°С, давление в макетных образцах -1,1-3,0 бар, расход воды через зону испарения изменялся от 0,5 до 8 кг/ч, объем зоны испарения $\sim 2,5$ л).

Полученные при испытаниях данные показали преимущества испытанных макетных образцов по сравнению с прямоконтактными моделями, разработанными

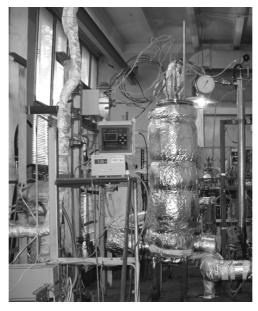


Рис. 1. Макетный образец прямоконтактного испарителя с «принудительной» циркуляцией теплоносителя

японскими исследователями — основными конкурентами российских разработчиков прямоконтактных систем. Определенные по результатам испытаний значения усредненного объемного коэффициента теплообмена существенно выше, чем в экспериментах, выполненных в частном институте CRIEPI (Токио, Япония), и близки к данным, полученным в Токийском технологическом институте (хотя последние были получены в условиях, более благоприятных для процессов теплообмена, — при высоком давлении в системе — вплоть до 5,0 МПа) [5]. Указанные преимущества достигнуты за счет эффективной конструкции диспергатора пароводяной смеси (цилиндр с вертикальными прорезями в нижней половине) и удачной конструкции макетных образцов. Благодаря этому инжекция воды осуществлялась не только по центру зоны испарения (как это происходило у японских исследователей), а практически во весь объем расплава. Поэтому при проведении испытаний в прямоконтактном теплообмене участвовал больший, чем в японских моделях, объем жидкометаллического теплоносителя.

Выполненный расчет кожухотрубной модели на основании режимных параметров при проведении экспериментов с макетными образцами показал существенное преимущество (уменьшение размеров и повышение эффективности теплообмена) прямоконтактных систем по сравнению с кожухотрубными.

Во всех режимах испытаний макетные образцы работали устойчиво и без «паровых взрывов». Установление и изменение режима работы макетных образцов не вызывало каких-либо затруднений и осложнений.

Дополнительно был сделан анализ примесей свинца и соли в полученном конденсате. Анализ проведен аккредитованным испытательным лабораторным центром г. Обнинска, его результаты приведены в табл. 1. Видно, что содержание свинца и соли в конденсате соответствует нормам ГОСТ по питьевой воде.

Примеси свинца и соли в конденсате

Таблица 1

Примесь	Суммарное содержание в пробе, мг/л	Нормы по ГОСТ, мг/л
Свинец	0,012±0,003	≤0,03
Соли	<100	350

Полученные результаты убедительно продемонстрировали преимущества прямоконтактных технологий испарения и опреснения воды, главными из которых являются высокий объемный коэффициент теплообмена при смешении ТЖМТ с водой, простота конструкции и технологичность изготовления аппаратов для их реализации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА В ТЖМТ

В рамках второго направления предлагается создание генераторов водорода и синтез-газа на основе следующих процессов: разложение водяного пара, оксидная конверсия газообразных углеводородов.

При взаимодействии водяного пара с расплавом Pb-Bi ($t = 400-1000^{\circ}$ C) протекает реакция

$$(Pb-Bi) + H20 \Leftrightarrow (Pb-Bi) + H2 + [0].$$
 (1)

Возможная схема процесса представлена на рис. 2. Для интенсификации процесса получения водорода необходимо постоянно отводить растворенный в расплаве кислород из зоны реакции. Это можно осуществить при помощи специаль-

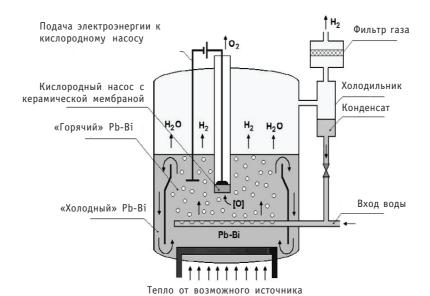


Рис. 2. Производство водорода при электролизе воды

ного кислородного насоса, состоящего из керамики, имеющей ионную проводимость по кислороду. В проводимых исследованиях использовался кислородный насос на основе датчика контроля кислорода, разрабатываемого при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 16.526.12.6008).

Термодинамический анализ [6] показал, что в реакции (1) теоретически возможно разложение (на водород и кислорода) от 50 до 95 %об. от количества вступающего в реакцию с расплавом Pb-Bi водяного пара.

Для проведения экспериментальных исследований был создан демонстрационный образец (рис. 3) установки для электрохимического разложения воды в Pb-Bi

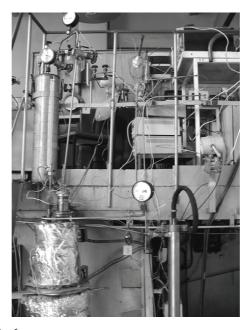


Рис. 3. Демонстрационный образец генератора водорода при электрохимическом разложении воды в Pb-Bi

с производительностью по водороду более 5 л/ч и проведены его испытания.

Условия проведения испытания демонстрационного образца для электрохимического разложения воды в Pb-Bi: температура – от 620 до 830°С; разность потенциалов между внешним и внутренним электродами насоса – от 1,4 до 1,78 В; расход подаваемой в Pb-Bi воды – от 5 до 6 г/ч.

Результаты испытания демонстрационного образца генератора водорода для электрохимического разложения воды в Pb-Bi позволили получить производительность по водороду 7,1 л/ч при температуре 830° С (ожидалась производительность на уровне ~ 5 л/ч).

При оксидной конверсии (рис. 4) углеводородов (при $t \ge 500 \, ^{\circ}$ С) возможна реакция

$$CH_4 + PbO \Leftrightarrow CO + 2H_2 + Pb.$$
 (2)

Оксидная конверсия может протекать при более низких температурах по сравнению с традиционной паровой конверсией. Повышение эффективности конверсии происходит за счет новых, ранее не применяемых процессов: окисление углеводородов оксидами теплоносителя, присутствующими в зоне реакции в растворенном в расплаве виде и (или) в виде твердой фазы.

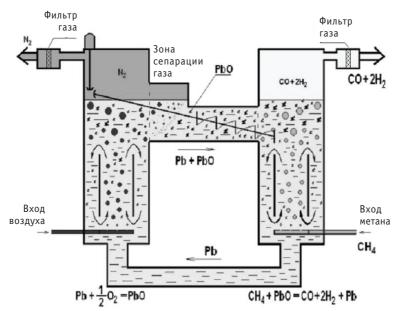


Рис. 4. Производство водорода (сингаза) при взаимодействии метана с оксидами в расплаве Рb или Pb-Bi

Непрерывное получение PbO возможно непосредственно в контуре циркуляции при окислении жидкого металла кислородом воздуха по реакции

$$Pb + 1/2 O_2 \Leftrightarrow PbO. \tag{3}$$

При протекании реакции (3) выделяется тепло [2], которого достаточно для обеспечения теплом реакции (2). Таким образом, система для реализации реакций (2) и (3) может не нуждаться в непрерывном подводе тепла.

В ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ» создан демонстрационный образец (рис. 5) установки для оксидной конверсии газообразных углеводородов в Pb-Bi с производительностью по водороду более 50 л/ч и проведены его испытания.

Условия проведения испытания демонстрационного образца для конверсии газообразных углеводородов в Pb-Bi: температура — от 500 до 650°С; вид перера-

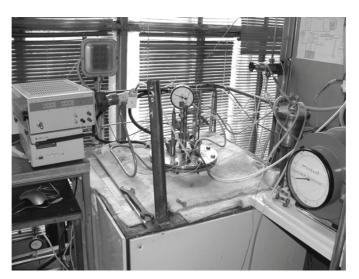


Рис. 5. Демонстрационный образец генератора водорода при оксидной конверсии газообразных углеводородов в Pb-Bi

батываемого углеводорода – метан; катализатор конверсии – никель; оксид, используемый в конверсии, – PbO; расход газов через демонстрационный образец – 150 л/ч.

Результаты испытания демонстрационного образца генератора водорода для конверсии газообразных углеводородов в Pb-Bi позволили получить производительность по водороду 93 л/ч при температуре 600° С (ожидалась производительность на уровне ~ 50 л/ч).

Проведен анализ результатов экспериментальных исследований обоих процессов, вследствие чего

- обоснован выбор процесса генерации водорода при электрохимическом разложении воды в тяжелом жидкометаллическом теплоносителе Pb-Bi как наиболее предпочтительного для использования в дальнейшем в разрабатываемых новых технологии и оборудовании;
- разработаны рекомендации по реализации процесса генерации водорода при электрохимическом разложении воды в теплоносителе Pb-Bi:
- использование методики проведения исследований процессов, протекающих при взаимодействии теплоносителя Pb-Bi с перерабатываемыми средами; конструкции демонстрационных образцов генераторов водорода; конструкции кислородного насоса; смеси порошков графита и меди в качестве высокотемпературного токосъемника, контактирующего с воздухом;
- проведение расчетных и экспериментальных исследований, направленных на обоснование оптимальной циркуляции среды «теплоноситель Pb-Bi водяной пар»; предотвращения выноса за пределы прямоконтактного аппарата капель и аэрозолей теплоносителя Pb-Bi и его возврата в технологический цикл; новых перспективных материалов кислородных насосов, имеющих повышенную ионную проводимость.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ТЖМТ

В рамках третьего направления предлагается повысить глубину переработки нефти и очистку ее от серы при прямоконтактном жидкометаллическом подводе тепла к перерабатываемому нефтепродукту.

Известно [7], что за последние десять лет производственные мощности отечественных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) снизились на 53 млн. т за счет вывода из производства наиболее изношенного и устаревшего оборудования. Однако и на оставшихся мощностях российских НПЗ выход светлых нефтепродуктов из тонны нефти существенно ниже, чем на зарубежных предприятиях. На НПЗ России глубина переработки нефти не превышает 68 – 70% против 90% в США и 80% в Европе.

Повысить глубину переработки возможно только за счет внедрения новых технологий, позволяющих более полно извлекать топливные фракции из нефти при ее первичной перегонке, выпускать наиболее ценные нефтепродукты. Увеличение глубины переработки с 65 до 70% обеспечивает экономию более 30 млн. т нефти. Капитальные же вложения при приросте производства нефтепродуктов на одну тонну в 3,5 раза меньше, чем при добыче необходимого дополнительного количества нефти.

Кроме того, нефть, добываемая в России, является высокосернистой (содержание серы около 1,3%). Из-за этого ее стоимость ниже, чем у известной марки Brent. Решение проблемы очистки от серы самой нефти или производимых из нее нефтепродуктов позволит повысить их себестоимость на мировом рынке.

Применение теплообменных аппаратов с жидким металлом при переработке нефти и ее тяжелых фракций, например, мазута, позволит заметно увеличить срок службы нагревательных устройств (теплообменных поверхностей) за счет существенного снижения (вплоть до полной ликвидации) процессов смоло- и коксоотложений, которые приводят к периодическим остановкам аппаратов для выжигания твердых продуктов распада углеводородов.

К настоящему времени проведен первый этап исследований, целью которого являлось исследование физико-химических процессов, протекающих при прямом контакте нефтепродуктов с ТЖМТ, определение принципиальной возможности применения этих процессов для очистки нефтепродуктов от серы и дополнительного извлечения из них легких фракций. При этом выявлено следующее.

- Подтверждена принципиальная возможность прямоконтактной жидкометаллической переработки кубовых остатков для дополнительного извлечения из них легких фракций.
- Взаимодействие расплавов на основе свинца с «тяжелыми» нефтепродуктами (после их обезвоживания) происходит при температурах от 130 до 450°С спокойно (без «паровых» взрывов и гидравлических ударов).
- Выявлены затруднения (снижение расхода очищаемой среды при заданном перепаде давления на фильтре) при проведении режимов фильтрации нефтепродуктов при температурах ниже 200°С. Не исключено, что в дальнейших разработках прямоконтактных технологий переработки нефтепродуктов более предпочтительно будет применение расплава свинца.
- Выявлено интенсивное выделение легких фракций из тяжелых нефтепродуктов (мазута, гудрона продуктов первичной переработки нефти) при относительно низких (от 350 до 450°С) температурах. Результат подтверждает высокоэффективный теплообмен при прямом контакте фаз, а также позволяет предположить наличие каталитических свойств расплавов Pb-Bi и Pb.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены расчетные и экспериментальные исследования, результаты которых показывают перспективность применения тяжелых жидкометаллических теплоносителей Pb-Bi и Pb в новых технологиях получения водяного пара, пресной воды, легких фракций нефтепродуктов, водорода, синтез-газа и других продуктов.

Разработаны, изготовлены и успешно испытаны макетные образцы испарителя и опреснителя воды. Результаты испытаний показали преимущества испытанных макетных образцов по сравнению с прямоконтактными моделями, разрабатываемыми в Японии.

Изготовлены и испытаны демонстрационные образцы генераторов водорода на основе процессов электрохимического разложения воды и оксидной конверсии газообразных углеводородов в тяжелом жидкометаллическом теплоносителе. Выявлено, что более предпочтительным для дальнейшей разработки является генератор водорода на основе электрохимического разложения воды.

Проведен первый этап исследований процессов взаимодействия нефтепродуктов (мазута, кубовых остатков, битуминозных песков и др.) с теплоносителем Рь-Ві, показавших принципиальную возможность углубленной переработки нефтепродуктов при прямоконтактном жидкометаллическом подводе тепла.

Необходимо продолжать исследования данного направления науки и техники, чтобы перейти от работ по созданию научно-технического задела к опытно-конструкторским разработкам и созданию опытных образцов новых аппаратов с жидкометаллической греющей средой.

Настоящие исследования проводятся при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (ГК № 16.526.12.6008).

Литература

- 1. $\mbox{\it Mapmынов}\,\Pi.H.$, $\mbox{\it Гулевский}\,B.A.$, $\mbox{\it Ульянов}\,B.B.$ и $\mbox{\it dp}$. $\mbox{\it Гидродинамические}$ проблемы технологии ТЖМТ в РУ петлевой и моноблочной конструкции//ВАНТ. Серия «Физика ядерных реакторов». 2008. Вып. 4. С. 15-33.
- 2. Громов Б. Ф., Орлов Ю.И., Мартынов П.Н., Гулевский В.А. Проблемы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (свинец-висмут, свинец)/Международная конференция «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». Т. 1. Обнинск, 1999. С. 92-106.
- 3. *Martynov P.N., Gulevich A.V., Orlov Yu.I., Gulevsky V.A.* Water and Hydrogen in Heavy Liquid Metal Coolant Technology//Progress in Nuclear Energy. 2005. V. 47. Iss. 1-4. P. 604-615.
- 4. *Gulevich A.V., Martynov P.N., Gulevsky V.A., Ulyanov V.V.* Technologies for hydrogen production based on direct contact of gaseous hydrocarbons and evaporated water with molten Pb and Pb-Bi// Energy Conversion and Management. 2008. V. 49. Iss. 5. P. 1946-1950.
- 5. *Takahashi M., Uchida Sh., Hata K. et al.* Pb-Bi cooled Direct Contact Boiling Water Small Reactor //Progress in Nuclear Energy. 2005. V. 47. Iss. 1-4. P. 190-201.
- 6. Мартынов П.Н., Ульянов В.В., Гулевский В.А. и др. Исследование процессов получения водорода при взаимодействии паров воды и органических газов с жидкометаллическим теплоносителем (Pb, Pb-Bi) ядерной энергетической установки//Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. 2006. Вып. 10. 0. 138-146.
- 7. Зайко А. Синтез без анализа//Энергия промышленного роста. 2006. № 4 [5], http://www.epr-magazine.ru/prompolitics/maintheme/himprom/.

Поступила в редакцию 25.09.2012

УДК 621.039.58: 356.24

Thermodynamic Cycles of NPPs Operated with Supercritical Water\V.M. Abdulkadyrov, G.P. Bogoslovskaya, V.A. Grabejnaya; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 7 pages, 1 illustration. – References, 22 titles.

УДК 621.039.586

Experimental Researches of the Processes Accompanying an Accident «The Intercontour Leak of a Steam Generator» for Fast Reactor with HLMC\A.V. Beznosov, T.A. Bokova, O.O. Novozhilova, A.K. Matjunin, V.L. Khimich, S.N. Pichkov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 10 pages, 7 illustrations. – References, 3 titles.

Results of experimental and settlement-theoretical studies of the processes accompanying an intercontour leak of a steam generator for power installations on lead or lead-bismuth coolants are presented. The results of research the processes of appearing a micro-, operational and acceptable, and a large leak of the working body in the reactor loop and recommendations of the actions of operational personnel in similar accidents are given. A review of experimental studies carried out at NNSTU on the structure and characteristics of two-component flows at different flow the working body in the flow of lead and lead-bismuth coolant at a temperature of 600 °C, flow rates from 0.1 to 5.0 m/s, the content «light» phase 1–3% to 50% by volume is presented.

УДК 621.039.534

The Use of Coolants Pb and Pb-Bi in the New Technologies of Recycling Solid, Liquid and Gaseous Media \ V.V. Ulyanov, V.A. Gulevsky, P.N. Martynov, A.S. Fomin, V.M. Shelemetev, R.P. Sadovnichy, S.-A.S. Niasov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 8 pages, 1 table, 5 illustrations. – References, 7 titles

The results of studies demonstrating promising use of heavy liquid metal Pb and Pb-Bi in the new technologies of production steam, fresh water, light oil fractions, hydrogen, synthesis gas, and other technology products.

Developed and tested model samples vaporizer and water desalination with direct-contact liquid metal heat input. The test results showed the advantages the developed prototypes over direct-contact models developed in Japan.

Manufactured and tested demonstration samples hydrogen generators based on the processes of electrochemical decomposition of water and oxide conversion of hydrocarbon gases in the lead coolant. Revealed that more preferable to the further development is the hydrogen generator based on electrochemical decomposition of water.

Substantiated perspective of studying the processes of interaction oil products (fuel oil, bottoms, tar sands, etc.) with heavy coolant in terms of depth of refining oil and oil products.

УДК 621.039.53

Structural Studies of 15H2NMFAA Steel and its Welds after Long Thermal Exposures and Irradiation at the Operating Temperature of Reactor Pressure Vessel\B.A. Gurovich, E.A. Kuleshova, D.A. Maltsev, S.V. Fedotova, A.A. Frolov, O.O. Zabusov, M.A. Saltykov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 12 pages, 6 tables, 7 illustrations. – References, 8 titles.

A complex of microstructural studies (TEM, SEM and Auger) of VVER-1000 surveillance samples of the temperature sets in the initial state, after long thermal exposures (up to 180 000 hours) and irradiation was conducted in this paper.

It was shown that in non-irradiated elements of RPV the critical brittleness temperature shift can be caused by the development of reversible temper brittleness. Herewith its contribution to the total embrittlement of the material increases with increasing of operation time and can be decisive at extending the lifetime of VVER-1000 RPV up to 60 years and more. The level of grain-boundary segregations in various states was established. It is experimentally shown that radiation-enhanced diffusion of phosphorus to grain boundaries is observed in RPV steels.