

УДК 621.762.24:621.039.542.4

## Исследование кинетики восстановления окисленных форм водорода применительно к системе детритизации жидкосолевого реактора

**О.А. Кучеров<sup>1</sup>, А.С. Аникин<sup>1</sup>, А.А. Семенов<sup>1</sup>, В.Р. Тарасов<sup>1</sup>, Р.В. Чекушин<sup>1</sup>,  
А.В. Ананьев<sup>1</sup>, Н.Е. Забирова<sup>1</sup>, А.В. Лизунов<sup>1</sup>, А.Н. Букин<sup>1,2</sup>, Е.В. Козлова<sup>1</sup>, А.С. Голенок<sup>1</sup>**  
<sup>1</sup>АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических  
материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

*В системе газоочистки реакторной установки исследовательского жидкосолевого реактора ИЖСР предлагается вариант реализации блока очистки от окисленных форм трития, образующихся в первом контуре – НТО и ТФ. Создан лабораторный стенд для изучения химической активности металлов-восстановителей по отношению к воде, влажному и сухому фтороводороду; рассчитаны термодинамические свойства реакций металлов и оксидных плёнок на поверхности металлов с водой, влажным и сухим газообразным фтороводородом; определены температурные зависимости констант скорости реакции взаимодействия HF и H<sub>2</sub>O с металлами-восстановителями. Показано, что при взаимодействии с водой с металлами наибольшей реакционной способностью обладают Mg, сплав ZrCo и Mn. При взаимодействии во влажно фтороводороде реакционная способность уменьшается в ряду: Mg, Mn, ZrCo. Полученные данные будут использованы при проектировании системы газоочистки ИЖСР.*

**Ключевые слова:** фтороводород, окисленные формы трития, вода, металлы-восстановители, жидкосолевой реактор, ИЖСР, система газоочистки, FLiBe, диффузия трития, энергия Гиббса, магний, цирконий-кобальт, марганец, алюминий, цинк.

---

## Investigation of the kinetics of reduction of oxidized forms of hydrogen in relation to the detrization system of a liquid salt reactor

**O.A. Kucherov<sup>1</sup>, A.S. Anikin<sup>1</sup>, A.A. Semenov<sup>1</sup>, V.R. Tarasov<sup>1</sup>, R.V. Chekushin<sup>1</sup>,  
A.V. Ananyev<sup>1</sup>, N.E. Zairova<sup>1</sup>, A.V. Lizunov<sup>1</sup>, A.N. Bukin<sup>1,2</sup>, E.V. Kozlova<sup>1</sup>, A.S. Golenok<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>JSC «A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow

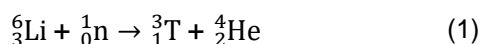
<sup>2</sup>«D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia», Moscow

*In the gas purification system of the reactor facility of the RMSR research molten salt reactor, a variant of the implementation of the purification unit from oxidized forms of tritium formed in the primary circuit - HTO and TF is proposed. A laboratory stand was created to study the chemical activity of reducing metals in relation to water, wet and dry hydrogen fluoride; thermodynamic properties of reactions of metals and oxide films on the surface of metals with water, wet and dry gaseous hydrogen fluoride were calculated; temperature dependences of the reaction rate constants of interaction of HF and H<sub>2</sub>O with reducing metals were determined. It was shown that Mg, ZrCo alloy and Mn have the highest reactivity when interacting with water and metals. When interacting in wet hydrogen fluoride, the reactivity decreases in the series: Mg, Mn, ZrCo. The obtained data will be used in designing the RMSR gas purification system.*

**Key words:** hydrogen fluoride, oxidized forms of tritium, water, reducing metals, molten salt reactor, gas-off cleaning system, FLiBe, tritium diffusion, Gibbs's energy, magnesium, zirconium-cobalt, manganese, aluminum, zinc.

---

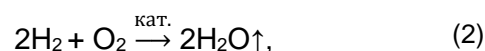
В ходе работы жидкосолевого реактора происходит выделение радиоактивных газообразных продуктов деления, в том числе дочерних осколков ядер, таких как: изотопы благородных газов криптона и ксенона, а также радиоактивный изотоп водорода тритий (Т) в виде летучих соединений: Н<sub>2</sub>, НТ, Т<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О, НТО, НТФ и ТФ. Перечисленные соединения необходимо безопасно извлечь из топливного контура со стадией концентрирования с последующей утилизацией. Основным источником трития в ИЖСР является реакция (1) захвата нейтронов литием, помимо этого тритий образуется из кислорода и фтора, присутствующих в расплаве топливной соли [1].



Тритий является одним из техногенных источников радиоактивного загрязнения, воздействующего на окружающую среду. Тритий и другие изотопы водорода могут диффундировать в конструкционные материалы, что инициирует наводороживание, то есть вызванному водородом охрупчивание конструкционных материалов, с риском нарушения целостности контура [2].

При взаимодействии с водой тритий образует химические соединения такие как НТО, ТФ смешанного изотопного состава. При эксплуатации ИЖСР существует риск проникновения трития во второй контур реакторного охлаждения посредством диффузии и его изотопного обмена с водой. Его локализация и иммобилизация является первостепенной задачей безопасности жидкосольевых реакторов. Этот изотоп в форме тритированной воды может участвовать в био-генной миграции атомов посредством химического изотопного обмена и наносить ущерб живым организмам.

Для решения данной проблемы была рассмотрена возможность восстановления НТО до НТ, с целью последующего диффузионного выделения трития и его концентрирования в контролируемых условиях. В качестве металлов-восстановителей были выбраны: гранулированный цинк, алюминий, марганец в виде кусков металла, интерметаллическое соединение ZrCo и магний в стружке. В качестве источника воды использовали реактор, наполненный катализатором Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) для образования воды при каталитическом окислении Н<sub>2</sub> (1).



Целью настоящей работы является выбор оптимального материала, способного восстанавливать тритий из окисленных форм: НТО, Н(Т)Ф. Для выполнения данной цели необходимо было решить ряд поставленных задач:

1) Спроектировать, собрать и подготовить к эксплуатации исследовательский стенд блока химического восстановления окисленных форм трития, состоящий из аппарата окисления водорода как источника воды, аппарата восстановления окисленных форм трития, коммуникаций, детекторов;

2) Изучить кинетику взаимодействия металлов-восстановителей с водой, сухим и влажным фтороводородом;

3) Определить наиболее оптимальный металл и технологический режим работы химического блока очистки системы ИЖСР.

### Методическая часть

Для восстановления водорода из воды и фтороводорода были выбраны кандидатные металлы и интерметаллид, представленные в таблице 1

Таблица 1

Металлы восстановители для системы газоочистки

Металл/ИМС	Фракция	Марка/Техническая спецификация (нормативный документ)
Цинк (Zn)	Плоские гранулы	ЧДА. ТУ 6-09-5294.
Алюминий (Al)	Плоские гранулы	Ч. ТУ 6-09-02-529.
Магний (Mg)	Грубодисперсная стружка	МГС-99 ГОСТ 804
Марганец (Mn)	Куски металла	МН 998 ГОСТ 6008-90
Интерметаллид цирконий-кобальт (ZrCo)	Сферические гранулы (интерметаллид)	Порошок интерметаллического соединения ИМС ZrCo (50 % ат. Zr, 50 % ат. Co), синтезированный в АО «ВНИИНМ» путем центробежного распыления расплава ИМС в атмосфере гелия.



а) внешний вид ZrCo

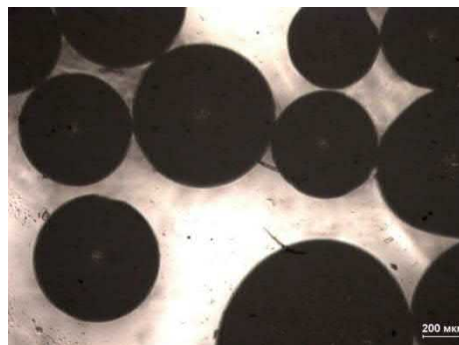
б) изображение ZrCo при увеличении  $\times 50$ 

Рис. 1. Внешний вид гранул сорбента ZrCo и изображение, полученное с помощью металлографического микроскопа Leica DM IRM



Рис. 2. Внешний вид разных металлов-восстановителей

Все представленные образцы металлов являются коммерчески доступными кроме интерметаллида ZrCo, который был синтезирован в АО «ВНИИНМ» методом центробежного распыления расплава циркония и кобальта. Материалы охарактеризованы дополнительно в таблице 1.

Эксперименты укрупнённо делятся на три условных блока: восстановление водорода из паров воды; восстановление водорода из сухого фтороводорода; восстановление водорода из смеси воды и фтороводорода, то есть из влажного фтороводорода.

Эксперименты варьировали по температуре, типу металла-восстановителя и объёмному расходу газовых смесей, составы которых указаны в таблице 2. Верхняя граница температуры проведения эксперимента для Zn, Mg, Al определялась температурой плавления соответствующего металла (таблица 3). Для марганца и ИМС ZrCo верхний предел определялся технологическими параметрами – при достаточно высоких температурах перенос экспериментальных данных на укрупнённую систему газоочистки при масштабировании повлечёт за

собой чрезмерную диффузию трития через конструкционные материалы реактора восстановителя. Дозирование и напуск поверочных газовых смесей (ПГС) для дальнейшего смешения в

буферной ёмкости осуществляли при помощи цифровых регуляторов расхода газа (РРГ) с электромагнитным клапаном и блоками управления, индикации, питания (БУИП)

Таблица 2

Составы газовых смесей, используемых в эксперименте

№ газовой смеси	Подгруппа	Состав смеси, об. %			
		He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HF
1	H <sub>2</sub> O	99,132	0,787	0,054	0
2	H <sub>2</sub> O	98,588	1,250	0,1083	0
3	H <sub>2</sub> O	98,146	1,529	0,2165	0
4	HF + H <sub>2</sub>	98,780	0,982	0	0,238
5	HF + H <sub>2</sub>	98,696	0,921	0	0,383
6	HF + H <sub>2</sub>	98,323	1,228	0	0,449
7	HF + H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	98,951	0,887	0,026	0,122
8	HF + H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	98,643	1,081	0,0527	0,1966
9	HF + H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	98,237	1,375	0,1055	0,2305

Таблица 3

Физические свойства металлов восстановителей

Металл	Температура плавления, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Теплопроводность, Вт/(м·К)	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г (по БЭТ)
Zn	419	7,13	116	0,0124
Al	660	2,71	209	0,0065
Mg	650	1,74	156	7,1340
Mn	1243	7,21	66	0,1276
ZrCo	1349	~7,40	–	0,0091

Первую серию экспериментов (H<sub>2</sub>O + Me) проводили следующим образом, в систему газовых коммуникаций подавали смесь двух ПГС различного состава: (H<sub>2</sub> + He) и (O<sub>2</sub> + He), газы смешивали в буферной ёмкости, в общем потоке коммуникаций подавали их в реактор-катализатор, наполненный гетерогенным катализатором Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 %) см. рис. 3. Температура внутри реактора-катализатора составляла 700 °С. Внешний вид реактора-восстановителя продемонстрирован на рис. 4. Реактор-катализатор имеет конструкцию, идентичную реактору-катализатору конструкции. Для обеспечения транспорта газовых смесей и препятствию конденсации влаги и фтороводорода в газовых

коммуникациях мы использовали электронагреватели ленточные (ЭНГЛ), намотанные на газовые коммуникации установки. Герметичность реакторов-восстановителя и -катализатора была обеспечена фланцем и фторопластовым уплотнителем, а для теплоотвода от тефлоновой прокладки через рубашку мы использовали воду. Циркуляция воды осуществляли при помощи мембранного насоса. Различные компоненты газовых коммуникаций соединяли между собой цанговыми соединениями типа swadge-lok.

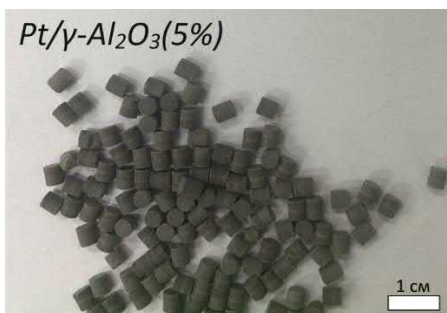
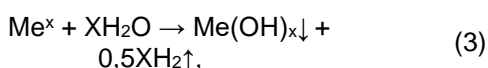


Рис. 3. Гетерогенный катализатор Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5 %)

В ходе химической реакции окисления водорода кислородом (1), на поверхности катализатора образовывались пары воды. Далее водяной пар поступал в реактор, заполненный восстановителем (таблица 1, рис. 1-2), где происходило восстановление водорода в молекулярную двухатомную химическую форму H<sub>2</sub> по реакции



где  $x$  – валентность металла [2].

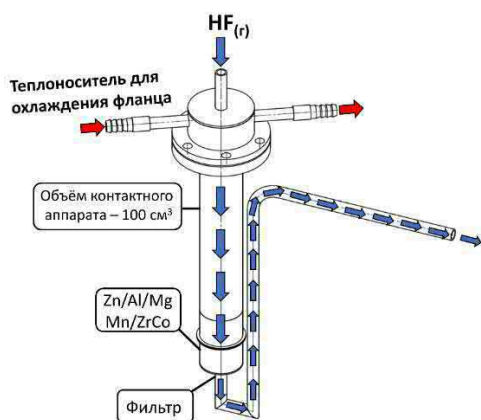


Рис. 4. Принцип работы контактного аппарата (реактора) с восстановителем

Полученные пары воды пропускали через байпасную линию (БЛ) в обход реактора-восстановителя до установления равновесия, которое контролировалось датчиками влажности с точностью до единиц ppm. Как только показания термогигрометров достигали постоянных значений, газовый поток перенаправляли через вентиль в реактор-восстановитель и фиксировали разницу по содержанию влаги. После этого продували всю установку чистым гелием до постоянных значений влаги и повторяли эксперимент с другим объёмным расходом газа Q.

После выполнения всех экспериментов с различными Q, температуру в реакторе увеличивали и повторяли эксперимент с варьированием объёмного расхода газа. Контроль температур осуществляли при помощи ХА-термопар. В качестве температуры реактора принимали среднеарифметическое значение показаний двух термопар, установленных в двух участках реактора (которые соответствовали верхнему и нижнему уровням засыпки металлов).

После проведения всех экспериментов с различными Q и T, проводили замену металла в реакторе-восстановителе, измеряя насыпной объём методом с использованием воронки согласно ГОСТ 19440 [3] и массу навески.

Второй блок экспериментов (HF + Me) осуществлялся аналогичным способом, только в поток газа-носителя вместо кислорода вводили контролируемое количество фтороводорода: после установления температурного равновесия мониторили приращение концентрации HF до формирования линейной зависимости, которая свидетельствовала о выходе на стационарный режим, далее фиксировали тангенс угла наклона на зависимости, который отражает приращение количества фтора в системе за единицу времени (г/мин). Контроль концентрации фтороводорода на выходе из установки осуществляли с применением электрохимического метода: при помощи фторселективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, размещённых в буферных растворах и бидистиллированной воды.

Третий блок экспериментов (HF + H<sub>2</sub>O + Me) проводили так: сначала мы напускали по байпасной линии поверочные газовые смеси, содержащие кислород и водород для синтеза воды на поверхности катализатора. Дожидались стационарного режима по влаге и температуре после чего открывали вентиль, открывающий путь газам на реактор, и подачу фтороводорода одновременно. Также проводили эксперимент до момента формирования тангенса угла наклона роста концентрации фтороводорода во времени и фиксировали его. После каждого эксперимента все газовые коммуникации и реактор-восстановитель продували чистым гелием.

Величину парового потока регистрировали при помощи гигрометра модели ИВГ-1 с пределом обнаружения 0 ÷ 12250 ppm. Упрощённая трехмерная модель установки представлена на рис. 5.

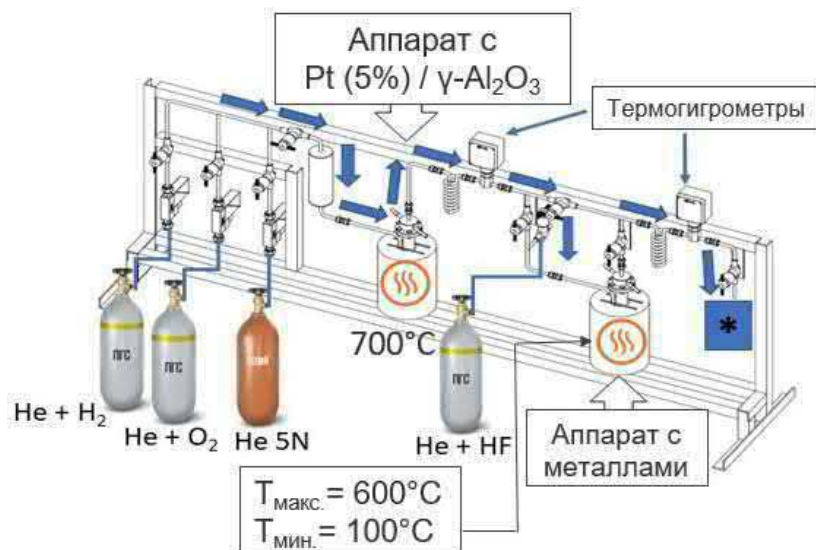


Рис. 5. Трехмерная модель установки восстановления окисленных форм трития,

Для измерения концентрации ионов фтора после взаимодействия с металлом в реакторе-восстановителе использовали анализатор жидкости «Эксперт-001» в режиме иономера с фторид-селективным электродом. Принцип действия анализаторов основан на измерении сигналов первичных измерительных преобразователей (электродов и датчиков) с последующим их преобразованием в значения измеряемых величин и выводе на графический дисплей результатов измерений ЭДС, рН, Eh, рХ, молярной и массовой концентрации ионов. Схема установки приведена на рис. 6.

зователей (электродов и датчиков) с последующим их преобразованием в значения измеряемых величин и выводе на графический дисплей результатов измерений ЭДС, рН, Eh, рХ, молярной и массовой концентрации ионов. Схема установки приведена на рис. 6.

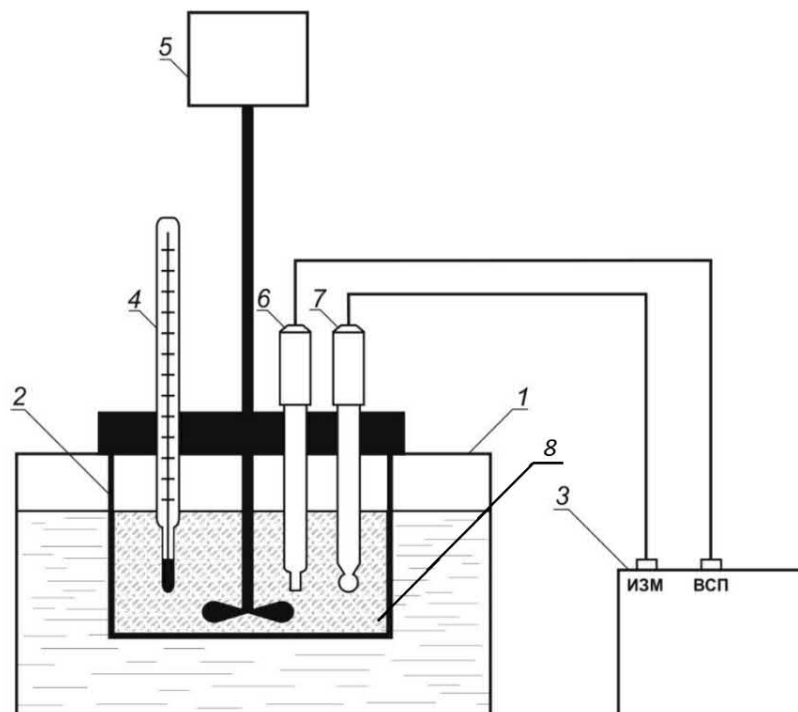


Рис. 6. 1. термостатирующая жидкость (вода); 2 – ячейка (корпус); 3 – логический блок; 4 – термометр ртутный; 5 – мешалка верхнеприводная магнитная; 6 – электрод F селективный; 7 – электрод сравнения хлорид-серебряный; 8 – дистиллированная вода + БРОИС + фосфатный буфер + HF (газообразный)  
Рис. 6 Схема электрохимической ячейки для измерения концентрации ионов фтора

Измерение величины рН, рХ, а также молярной и массовой концентрации ионов в растворах производили потенциометрическим методом при использовании стеклянных рН-электродов и ионоселективных электродов.

Градуировочный график строится микропроцессором анализатора автоматически на основе измеренных и сохраненных в памяти значений ЭДС электродной системы и соответствующих им значений рХ или массовой концентрации иона в градуировочных растворах в

ходе градуировки. Значение рХ в анализируемом растворе находили автоматически с использованием градуировочного графика по измеренному значению ЭДС электродной системы.

На основании аппроксимации методом наименьших квадратов результатов серии измерений было выведено уравнение, которое использовали для определения концентраций в ходе эксперимента по величине ЭДС. Результаты представлены в таблице 4 и на рис. 7.

Таблица 4

Значения концентраций и ЭДС при градуировке в растворах NaF

№ измерения	Концентрация F <sup>-</sup> , мг/л	ЭДС, мВ	Температура, °С	Время установления равновесия, сек	Концентрация F <sup>-</sup> , моль/л
1	0,19	286,4	15,0	180	10 <sup>-5</sup>
2	1,9	340,3	15,1		10 <sup>-4</sup>
3	19	401,5	16,0		10 <sup>-3</sup>
4	190	464,5	16,0		10 <sup>-2</sup>
5	1900	530,2	16,0		10 <sup>-1</sup>

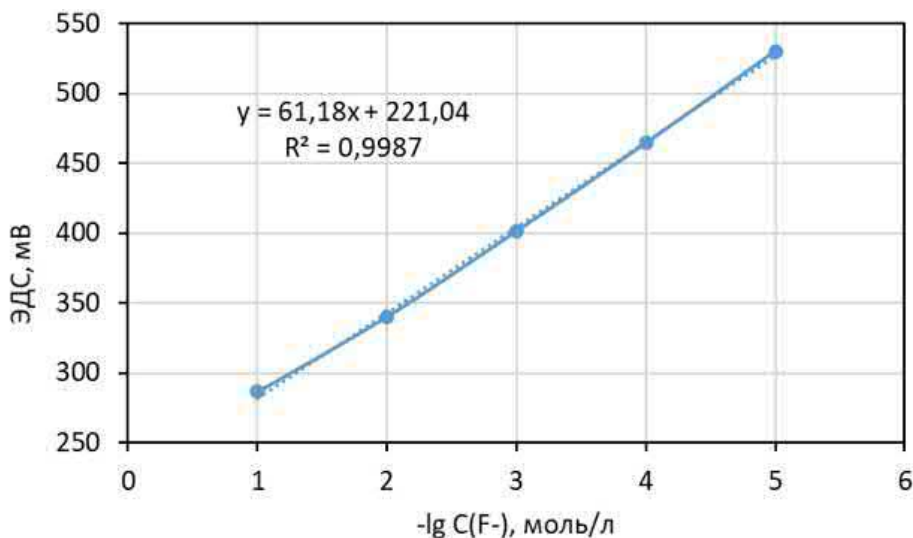


Рис. 7. Зависимость ЭДС от концентрации [F<sup>-</sup>] в градуировочных растворах NaF

Как видно из графика, зависимость в логарифмических координатах имеет линейный характер, согласуясь с уравнением Нёрнста

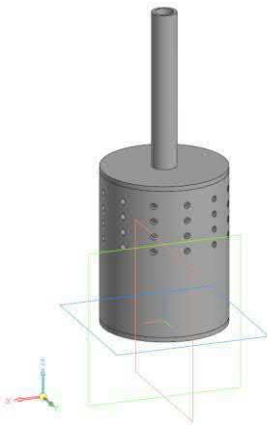
$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (4)$$

В общем виде, ячейка для измерения ЭДС представляла собой термостатированную через водяную рубашку ёмкость, заполненную

составом буферным раствором, поддерживающим постоянную общую ионную силу (БРОИС), фосфатным буфером и дистиллированной водой, в которую были помещены два разноимённых электрода: фторид-селективный и хлорсеребряный (рис. 8). Через ячейку с жидкостью барботировали при помощи насадочного элемента (рис. 9) газообразный фтороводород, который проходя искусственно увеличенный путь растворялся в воде и детектировался иономером.



Рис. 8. Ионмер с подключённым фторид-селективным электродом и ЭСр. Ag/Cl для измерения калибровочной зависимости



а) трёхмерная модель барботёра

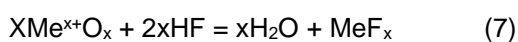
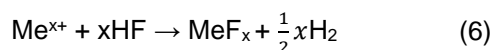
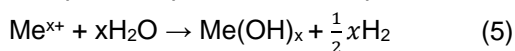


б) ячейка с барботёром и электродами

Рис. 9. Насадочный элемент (барботёр) погружённый в ячейку

### Экспериментальная часть

Для подтверждения возможности протекания химических реакций, лежащих в основе восстановления газов реактором-восстановителем, мы провели расчёт энергии Гиббса на основе справочных данных методом Тёмкина-Шварцмана [4]. Нами были определены температурные зависимости констант равновесия химических реакций типа (5-7) Расчёт проводили для металлов и соответствующих им оксидов для тех, кто склонен к образованию оксидной плёнки – Zn, Al, Mg, Mn. Для ИМС ZrCo соответствующий расчёт проводили по цирконю.



Для достижения приемлемых скоростей и выходов реакций был принят температурный интервал термодинамического расчёта реакций

восстановления 100 – 900 °С (373 – 1173 К). Исходные данные для расчёта термодинамических параметров взяты из [4-5].

Сводные данные по энергии Гиббса в зависимости от температуры процессов:

$\text{Me}^{x+} + x\text{HF} \rightarrow \text{MeF}_x + \frac{1}{2}x\text{H}_2\uparrow$ , приведены на рис. 10.

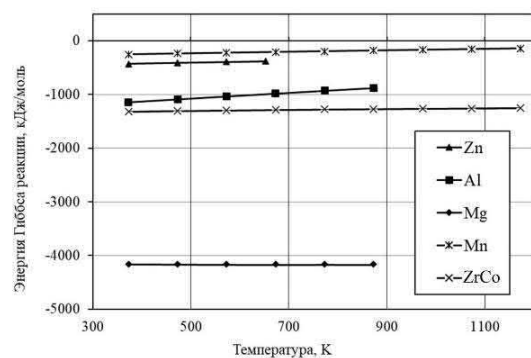


Рис. 10. Энергии Гиббса реакций металлов-восстановителей с парами фтороводорода при различных температурах

Как видно из графиков, все химические реакции между металлами-восстановителями и газообразным фтороводородом являются эндозергическими (самопроизвольными). Наибольшим критерием самопроизвольности обладает металлический магний и интерметаллид цирконий-кобальт, что согласуется с экспериментальными данными.

Сводные данные по зависимости энергии Гиббса процессов (4) от температуры: приведены на рис. 11.

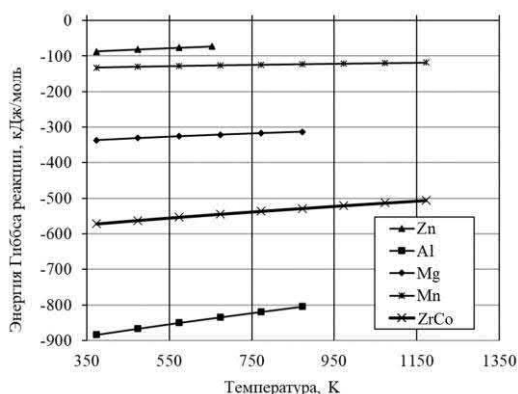


Рис. 11. Энергии Гиббса реакций металлов-восстановителей с парами воды при различных температурах

Так было установлено, что для реакций металлов с парами воды, как мы видим, наименьшим порогом реакционной способности обладает алюминий. Он обладает высокой химической активностью, но при этом имеет способность покрываться тонкой пленкой (1 – 10 нм) оксида алюминия  $Al_2O_3$ , которая защищает его от дальнейшего воздействия окружающей среды в условиях влажного климата, то есть предохраняет его от коррозии [6]. Энергии Гиббса реакций оксидной пленки металлов с фтороводородом при различных температурах приведены на рис. 12.

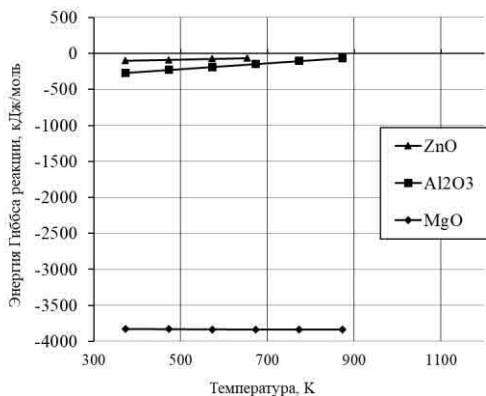


Рис. 12. Энергии Гиббса реакций оксидной пленки металлов с фтороводородом при различных температурах

Защитная пленка оксида магния также демонстрирует наибольшую самопроизвольность процесса взаимодействия с фтороводородом. Температурные зависимости энергии Гиббса реакций, как и в предыдущих случаях, носят линейный характер. Чистый магний характеризуется высокой химической активностью и легко окисляется. Оксидная пленка  $MgO$  имеет значительно большую плотность ( $3,2 \text{ г/см}^3$ ), чем чистый магний, и склонна к растрескиванию. При нагреве оксидная пленка теряет свои защитные свойства и скорость окисления магния быстро возрастает, а при  $623 \text{ }^\circ\text{C}$  магний воспламеняется на воздухе и горит [6].

При использовании газовой среды используют газообразные реагенты, например, фтороводород  $HF$  и водород. Так, фторид водорода, взаимодействуя с оксидной пленкой, способствует получению фторидов металлов, а водород подается для корректного моделирования условий работы системы газоочистки ИЖСР. В среднем температура очистки варьируется в интервале температур  $320 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  [7]. Расчет константы скорости реакции вели по формуле 8:

$$K = \frac{-\ln(1-F)}{\tau}, \quad (8)$$

где  $F$  – степень конверсии;  $\tau$  – время контакта паров с поверхностью металлов.

$$F = \frac{X_{\text{начальная}} - X_{\text{конечная}}}{X_{\text{начальная}}}, \quad (9)$$

где  $X_{\text{по газу}}$  – мольный поток газа до контакта, моль/с;  $X_{\text{конечная}}$  – мольный поток  $HF$  после контакта, моль/с.

$$X_{\text{по газу}} = C(HF) \cdot Q(\text{He} + HF), \quad (10)$$

где  $C$  – концентрация фтороводорода в газовой смеси, об. доля;  $Q$  – объемный расход газовой смеси приведенный к нормальным условиям  $T_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  или  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ , н.мл/мин.

$$\tau = \frac{V \cdot 273,15}{Q \cdot T}, \quad (11)$$

где  $T$  – температура;  $V$  – насыпной объем металла.

Для подтверждения на практике возможности осуществления гетерофазных химических реакций по восстановлению водорода из  $H_2O$  и  $HF$  было поставлено несколько серий экспериментов, результаты которых приведены в таблице 5.

Таблица 5

Объёмный расход газовых смесей

№ газовой смеси	Подгруппа	Объёмный расход газа, н.мл/мин.			
		He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HF
1	H <sub>2</sub> O	251,74	51,20	9,64	0
2	H <sub>2</sub> O	209,79	82,71	19,27	0
3	H <sub>2</sub> O	167,83	106,34	38,55	0
4	HF+H <sub>2</sub>	188,81	63,02	0	86,09
5	HF+H <sub>2</sub>	146,85	59,08	0	138,70
6	HF+H <sub>2</sub>	104,89	78,77	0	162,62
7	HF+H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	440,55	114,22	9,64	86,09
8	HF+H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	356,63	141,79	19,27	138,70
9	HF+H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	272,72	185,11	38,55	162,62

Была проведена серия опытов для оценки эффективности восстановительной способности металлов по удельной константе скорости реакции, приведённой на моль металла, результаты которой приведены на рис. 13.

Так как металлы, используемые нами, имели разную массу засыпки, мы решили привести их восстановительную способность к количеству вещества. Результаты представлены в таблице 6 и на графиках (13-15).

Таблица 6

Количество металла, засыпанного в реактор-восстановитель

Фракция	Восстановитель	Насыпной объём загрузки, см <sup>3</sup>	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Количество восстановителя, моль
Приплюснутые гранулы гладкие	Zn	20	3,84	1,18
Приплюснутые гранулы гладкие	Al	30	1,29	1,43
Стружка (чешуйчатый)	Mg	20	0,29	0,24
Куски металла шероховатые	Mn	20	2,31	0,24
Сферические гранулы	ZrCo	10	4,51	0,60

При взаимодействии газообразного фтороводорода с металлами мы наблюдали, что при увеличении температуры реактора-восстановителя все они более активно вступают в реакцию, что согласуется с теоретическими расчётами и литературными данными. Наиболее реакционноспособным оказался магний в стружке, возможно, что не только по причине своей высокой химической активности, но ещё и за счёт более развитой поверхности (таблица 3). На графике 13 также представлены экспериментальные данные по взаимодействию газообразного фтороводорода с рядом металлов.

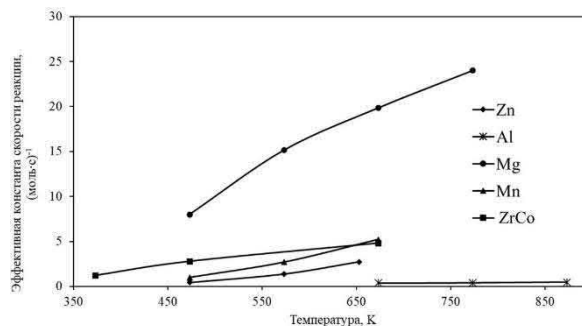


Рис. 13. Кинетика взаимодействия металлов-восстановителей с HF при различных температурах

Из полученных зависимостей следует, что повышение температуры всегда увеличивает константу скорости реакции. Характер зависимостей близок к линейному, значения, выпадающие за пределы погрешностей, можно связать с изменением режима протекания физических процессов в реакторе-восстановителе (физическая адсорбция, диффузия, хемосорбция). Наилучшим образом себя в качестве восстановителей проявили Mg, ZrCo, Mn в порядке убывания. Марганец проявляет активные восстановительные свойства только при температурах выше 600 °С.

Был проведен ряд экспериментов в системе «H<sub>2</sub>O-Me» аналогичный предыдущим. На рис. 14 представлен результат определения константы скорости реакции в зависимости от температуры, приведённые к молю вещества

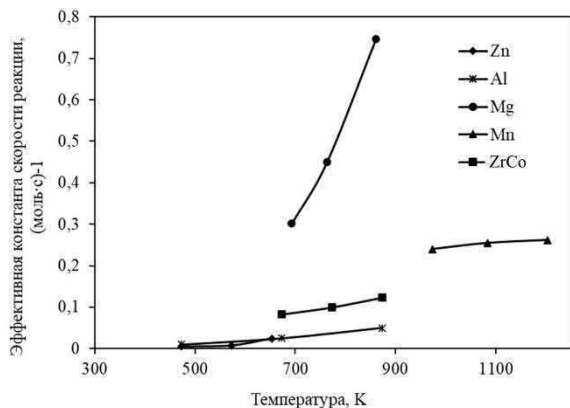


Рис. 14. Кинетика взаимодействия металлов-восстановителей с H<sub>2</sub>O при различных температурах

При взаимодействии воды с металлами мы наблюдаем аналогичную с фтороводородом ситуацию (рис. 14): наиболее перспективными восстановителями являются Mg, ZrCo и Mn. Марганец восстанавливает удовлетворительно, но только при высоких температурах, при которых тритий интенсивно диффундирует через конструкционные материалы, что неприемлемо в условиях газоочистки ИЖСР.

Все металлы кроме марганца и восстановленного цинка интенсивнее реагируют с парами воды при повышении температуры реактора-восстановителя. Это можно объяснить образованием вторичной оксидной пленки или гидроксидного полимолекулярного слоя на поверхности металлов.

На рис. 15 представлены изобары, отражающие взаимодействие металлов-восстановителей в системе «HF-H<sub>2</sub>O-Me» при различных температурах.

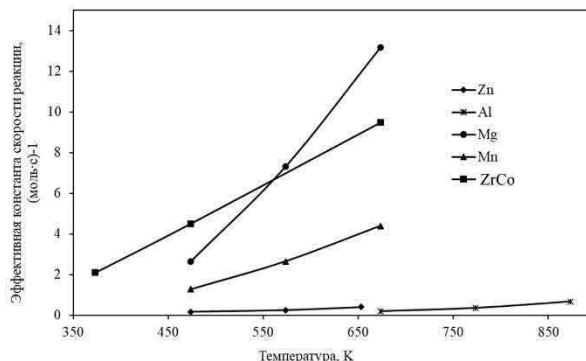
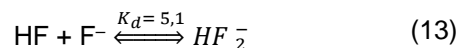
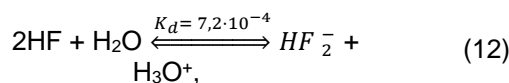


Рис. 15. Кинетика взаимодействия металлов-восстановителей с влажным HF при различных температурах

Из графиков на рис. 15 следует, что добавление паров воды в систему интенсифицирует процесс восстановления фтороводорода металлами-восстановителями, что может быть связано с реакциями (12) и (13), при которых фтороводород превращается в более реакционноспособную частицу [8]



Характер зависимостей и их расположение относительно друг друга по сравнению с предыдущим экспериментом не изменилось. ZrCo и Mg восстанавливают влажный фтороводород при наиболее низких температурах 100 °С и 200 °С соответственно. Цинк и алюминий приемлемых результатов по восстановлению не показали.

При выборе металла-восстановителя необходимо также учесть, что с повышением температурного режима работы контактного аппарата будет происходить экспоненциальный рост диффузии трития через конструкционные материалы [9-10], что приведет к его проникновению за пределы реакторной установки. Поэтому одним из приоритетных критериев выбора металла-восстановителя для процесса химического восстановления является низкая температура протекания химической реакции при относительно высоком значении кинетики.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе исследования были получены следующие результаты:

1 Создан и испытан лабораторный стенд для изучения кинетики восстановления окисленных форм трития.

2 Рассчитаны термодинамические параметры реакций металлов, оксидных плёнок на поверхности металлов с парами воды, влажным и сухим газообразным фтороводородом.

3 Определены температурные зависимости констант скорости реакции взаимодействия HF и H<sub>2</sub>O с металлами-восстановителями.

4 Установлено, что при взаимодействии воды с металлами наибольшей реакционной способностью обладают Mg, ZrCo и Mn. Марганец восстанавливает окисленные формы водорода только при высоких температурах, поэтому он не пригоден как восстановитель в

системе газоочистки ИЖСР из-за высокой диффузии трития в этих условиях.

5 По отношению к фтороводороду наилучшие результаты в качестве восстановителей показали Mg, ZrCo и Mn (в порядке уменьшения восстановительной активности). По удельным характеристикам магний также превосходит марганец и ZrCo во влажном фтороводороде.

6 В качестве реактора-восстановителя в системе газоочистки ИЖСР предлагается использовать контактный аппарат – сухой скруббер с псевдоожиженным слоем восстановителя, например, типа TORBED. Псевдоожиженный слой интенсифицирует химическую реакцию при взаимодействии газообразного фтороводорода и паров воды с поверхностью металлов за счёт увеличения площади контакта гетерофазного процесса. Для восстановления водорода в реакторе лучше всего использовать стружку магния, который показал наилучшие характеристики.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Calderoni P. et al. Measurement of tritium permeation in flibe (2LiF–BeF<sub>2</sub>) // *Fusion Engineering and Design*. – 2008. – Т. 83. – №. 7-9. – С. 1331-1334.
2. Неорганическая химия в реакциях. Справочник. Лидин Р.А., Молочко В.А, Андреева Л.Л.
3. ГОСТ 19440-94 Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта.
4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя. Л.: Химия, 1983. 232 с.
5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. - Справочник термодинамических величин (для геологов). Москва., Атомиздат, 1971, с.1-240.
6. Прикладное материаловедение: Металлы и сплавы: учебное пособие / Э.И. Денисова, В.В. Карташов, В.Н. Рычков. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 216 с.
7. Способы очистки сопловых лопаток газотурбинного двигателя от оксидов металлов / Д.И. Логинова, Д.Д. Фомина, О.А. Федотова, В.З. Пойлов // *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*. – 2023. – № 1. – С. 19–34.
8. Ахметов Н. С. «Общая и неорганическая химия» М.: Высшая школа, 2001.; Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. *Общая и неорганическая химия*. М.: Химия, 1994.
9. Grant, D. M. Hydrogen in 316 steel - diffusion, permeation and surface reaction / D. M. Grant, D. L. Cummings, D. A. Blackburn // *Journal of Nuclear Materials*. — 1988. — V. 152. — № 2-3. — P. 139-145.
10. Grant, D. M. Hydrogen in 304 steel: diffusion, permeation and surface reaction / D. M. Grant, D. L. Cummings, D. A. Blackburn // *Journal of Nuclear Materials*. — 1987. — V. 149. — № 2. — P. 180-191.

Поступила в редакцию / Received 18.04.2025

Поступила после рецензирования / Revised 25.04.2025

Принята к публикации / Accepted 05.05.2025