

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
**«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**Долгополов С.Ю., Ломов И.В., Шаманин И.В.**

# **ВВЕДЕНИЕ В ЯДЕРНО-ВОДОРОДНУЮ ЭНЕРГЕТИКУ**

Учебное пособие

Томский политехнический университет  
Томск 2008

УДК 621.039

**Долгополов С.Ю.**

Введение в ядерно-водородную энергетику: учебное пособие / С.Ю. Долгополов, И.В. Ломов, И.В. Шаманин. – Томск: Томский политехнический университет, 2008. – 168 с.

В учебном пособии изложено современное состояние и потенциальные возможности использования ядерных энергетических установок для производства водорода в промышленно значимых количествах. Приведены основные сведения о физических принципах работы ядерного реактора, о высокотемпературных ядерных реакторах, о физико-химических процессах, обеспечивающих возможность получения водорода с использованием электричества и высокопотенциального тела, а также о топливных элементах – устройствах, позволяющих получать электроэнергию при наличии запаса водорода. Пособие предназначено для того, чтобы ознакомить читателя с состоянием проблемы реализации концепции ядерно-водородной энергетики.

Учебное пособие подготовлено для магистрантов, обучающихся по программе «Физико-технические проблемы атомной энергетики» и студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям «Физика», «Техническая физика» и «Ядерная физика и технологии».

УДК 621.039

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета

*Рецензенты*

Доктор технических наук, профессор  
*Г.Е.Ремнев*

Доктор физико-математических наук, профессор  
*И.М.Васенин*

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ЯДЕРНЫЙ РЕАКТОР, КАК ГЕНЕРАТОР ВЫСОКОПОТЕНЦИАЛЬНОГО ТЕПЛА И ВОДОРОДА .....	8
1.1. Атомно(ядерно)-водородная энергетика .....	8
1.1.1. Историческая справка .....	8
1.1.2. Ядерный реактор – генератор водорода .....	9
1.1.3. Проект МГР-Т – первый атомный энергокомплекс для производства водорода .....	11
1.1.4. О возможности реализации проекта .....	15
1.2. Как работает ядерный реактор .....	16
1.2.1. Общие сведения .....	16
1.2.2. Выделение энергии при делении .....	18
1.2.3. Вероятность процесса деления .....	19
1.2.4. Коэффициент деления .....	21
1.2.5. Замедление нейтронов .....	22
1.2.6. Нейтронный цикл .....	23
1.2.7. Утечка нейтронов и критические размеры ядерного реактора .....	28
1.2.8. Эффективность использования ядерного топлива .....	29
1.2.9. Разновидности ядерного топлива .....	34
1.2.10. Преобразование энергии деления в тепловую энергию .....	37
1.2.11. Стадии процесса деления .....	37
1.2.12. Температура ядерного топлива и нейтронный поток (выделение тепла в ядерном топливе) .....	40
1.3. Высокотемпературные ядерные реакторы .....	45
1.3.1. Опыт разработки и эксплуатации высокотемпературных ядерных реакторов .....	45
1.4. Физико-технические особенности высокотемпературных реакторов .....	49
1.4.1. Традиционные конструкционные решения .....	49
1.4.2. Альтернативные конструкционные решения .....	54
1.4.3. ВТГР с шаровыми и призматическими ТВЭлами в сравнении .....	61
1.4.4. Инженерные проблемы создания реакторов с шаровыми ТВЭлами .....	64

1.5. Формирование топливных загрузок активных зон ВТГР .....	66
1.5.1. Влияние геометрии активной зоны на физические характеристики .....	66
1.5.2. Выбор параметров шаровых ТВЭлов .....	69
1.6. Ядерная безопасность высокотемпературных реакторов .....	76
1.6.1. Эффекты реактивности .....	76
1.6.2. Возможность вторичной критичности в результате гипотетических аварий .....	79
Литература к главе 1 .....	84
2. ВОДОРОД И ЕГО ПОЛУЧЕНИЕ .....	85
2.1. Общие сведения о водороде .....	85
2.1.1. Свойства .....	86
2.1.1. Применение водорода .....	90
2.2. Получение водорода .....	91
2.2.1. Общие сведения о процессах получения .....	91
2.2.2. Паровая конверсия метана .....	94
2.2.3. Общие сведения об электролизе .....	104
2.2.4. Структура «водородного хозяйства» .....	119
2.3. Оптимизация процесса ПКМ .....	120
2.3.1. Катализаторы и теплообмен. ....	123
2.3.2. Достижения в производстве синтез-газа .....	131
Литература к главе 2 .....	147
3. ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ (ТЭ) .....	148
3.1. Два направления развития ТЭ .....	157
3.2. Первое поколение ТЭ .....	158
3.3. Второе и третье поколение ТЭ .....	159
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	167

## ВВЕДЕНИЕ

Современный масштаб энергетических потребностей столь велик, что люди будут вынуждены задействовать весь спектр энергетических технологий. В одиночку ни традиционная, ни атомная, ни возобновляемая энергетика не решат существующих энергетических проблем.

В России постоянно ведутся дебаты, что является тем технологическим локомотивом, который способен вывести страну в разряд индустриально и технологически развитых. Очевиден и набор требований к такой технологии. Она должна быть большой, т. е. занимать значительный сектор отечественной экономики, востребованной на мировом рынке как в настоящее время, так и в перспективе, и интегрировать в себя все самые современные и инновационные технологии, от информационных до нанотехнологий. Россия ни при каких политических, экономических и социальных флуктуациях не имеет права уйти с рынка перспективных энергетических технологий.

Атомная энергетика – очень чистый (безэмиссионный), очень умный, очень удобный, пригодный для глобального развития и практически не имеющий ресурсных ограничений способ производства энергии. Это энергетика цивилизованного общества. Атомная энергетика для России – пожалуй, единственный вариант «соскочить с сырьевой иглы».

В настоящее время вновь вернулись к рассмотрению возможностей использования ядерных реакторов в различных отраслях промышленности, требующих высокотемпературных теплоносителей (высокопотенциального тепла).

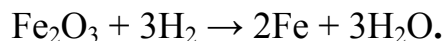
Важное значение ядерная энергетика может приобрести для черной металлургии, энергоемкость которой соответствует значительной части всего топливного баланса России, то есть, сравнима с топливопотреблением всей теплоэнергетики. Ядерные реакторы позволяют рассматривать возможность полного отказа от доменной технологии, требующей громадных количеств кокса и, следовательно, коксующихся углей. Использование доменной технологии сопряжено с загрязнением окружающей среды золой, сернистыми продуктами и окислами азота.

При использовании высокотемпературных реакторов для целей металлургии может рассматриваться такая схема:

- в высокотемпературном ядерном реакторе в качестве теплоносителя, циркулирующего через горячую активную зону, используется гелий;
- нагретый до высоких температур (1000 °С) гелий используется не только для выработки электроэнергии, но и для получения из при-

родного газа (метана) водорода с последующим его нагревом в специальном теплообменнике;

- горячий водород используется для прямого восстановления железа из руды в процессе, протекающем при высоких температурах:



Достигнутые в настоящее время температуры гелия на выходе из активной зоны 850...900 °С еще не достаточны для реализации приведенной выше схемы. Пока может быть реализована комбинированная схема, в которой нагретый за счет гелиевого теплоносителя водород доводится до необходимой температуры, например, в результате частичного сжигания водорода в кислороде.

Преимуществами такой организации технологического процесса является не только отсутствие загрязнения атмосферы, но и получение железа, свободного от таких вредных примесей, как сера и фосфор.

На пути реализации концепции использования ядерных реакторов в металлургической промышленности стоят значительные, но преодолимые трудности, связанные например, с созданием высокотемпературных теплообменников повышенной надежности и очень высоким проектным ресурсом, что потребует использования порой нетрадиционных для ядерной техники материалов. Надежность и ресурс обеспечат максимальную продолжительность эксплуатации между плановыми предупредительными ремонтами, в ходе которых неизбежен контакт с теплоносителем, неизбежно содержащим незначительные «следы радиоактивности». Существует и ряд других трудностей. Однако, перспективы таковы, что работа над решением возникающих задач заслуживает внимания.

Как уже было сказано, использование ядерных реакторов целесообразно в ряде химических производств, например для производства водорода и аммиака, а также других продуктов. Высокотемпературная тепловая энергия ядерных реакторов нового поколения представляет собой базу для экономичного и стабильного производства водорода. Благодаря ее использованию, становится экономичным и выгодным высокотемпературный электролиз в промышленном масштабе. Помимо производства высококачественного промышленного водорода возможно также производство синтетического горючего на базе атомарного водорода с привязкой CO<sub>2</sub> без каких-либо технических сложностей. Использование «атомарного синтетического горючего» позволит дополнительно сократить эмиссию газа CO<sub>2</sub>.

Проще говоря, заслуживает внимания возможность использования высокопотенциального ядерного тепла (ядерных энергетических установок) во многих технологических процессах органического и неорга-

нического синтеза и процессах конверсии сырьевых материалов, в которых требуются высокие температуры.

В настоящем учебном пособии изложены основные сведения о физических принципах работы ядерного реактора, о высокотемпературных ядерных реакторах, о физико-химических процессах, обеспечивающих возможность получения водорода с использованием электричества и высокопотенциального тела, а также о топливных элементах – устройствах, позволяющих получать электроэнергию при наличии запаса водорода. Пособие предназначено для того, чтобы ознакомить читателя с состоянием проблемы реализации концепции ядерно-водородной энергетики, а также обеспечить его требуемым минимумом базовых знаний, позволяющих приступить к решению задач, которые могут возникнуть на пути реализации этой концепции.

# 1. ЯДЕРНЫЙ РЕАКТОР, КАК ГЕНЕРАТОР ВЫСОКОПОТЕНЦИАЛЬНОГО ТЕПЛА И ВОДОРОДА

## 1.1. Атомно(ядерно)-водородная энергетика

### 1.1.1. Историческая справка

В феврале 2003 г. объявлено о начале работ по программе Минэнерго США «Атомно-водородная инициатива», нацеленной на создание до 2015 г. Атомно-водородного комплекса по производству водорода с помощью высокотемпературного ядерного реактора. В июле 2003 г. Сенат США выделил на Атомно-водородную инициативу в 2 раза больше, чем запросила Администрация Президента США.

В июне 2003 г. на сессии Международного энергетического агентства министр энергетики США Спенсер Абрахам заявил, что через 20 лет весь мир (а развитые страны и того раньше) перейдет на новый вид моторного топлива, например, водород. В течение пяти лет на разработку водородного двигателя США потратят 1,7 млрд долл., а Европейский союз выделит 2 млрд долл. на создание самого водородного топлива и иных возобновляемых источников энергии. Выступая на конференции Евросоюза в Брюсселе, С. Абрахам призвал Европу присоединиться к разработкам по развитию водородной энергетике, базируясь на атомных энергоисточниках.

25 июня 2003 г. в совместном заявлении Президент США Дж. Буш и председатель Евросоюза Романо Проди заявили о необходимости международного сотрудничества по развитию Водородной энергетике.

Во время российско-американского делового энергетического саммита (Санкт-Петербург, 22–23 сентября 2003 г.) американским и российским министрами энергетики были сделаны заявления о сотрудничестве России и США в работах по развитию водородной экономики.

На последнем саммите «большой восьмерки», проходившем в Санкт-Петербурге летом 2006 года, Россия была включена в число участников международного проекта ведущих стран мира по разработке перспективных ядерных энергетических реакторов («Поколение IV»). Выделено два инновационных направления, где российские ученые и специалисты достигли наибольших успехов, признанных в мире. Это – реакторы на быстрых нейтронах и высокотемпературная ядерная энерготехнология для промышленного производства водорода. Значительный вклад в развитие этих направлений внесло нижегородское ОКБМ, являющееся главным разработчиком ядерных реакторов указанного типа.



### 1.1.2. Ядерный реактор – генератор водорода

Выработка ядерными реакторами высокопотенциальной тепловой энергии (350...1000 °С), необходимой для проведения различных энергоемких технологических процессов, позволяет решать проблемы экономии ценных видов органического топлива, таких, как нефть и природный газ, основными потребителями которых являются металлургическая, химическая, нефтехимическая и другие отрасли промышленности, транспорт, а также промышленное и коммунальное теплоснабжение.

Начиная с 70-х годов прошлого века в стране были выполнены и получили необходимое научно-техническое обоснование и экспериментальное подтверждение проекты высокотемпературных гелиевых реакторов (ВТГР) атомных энерготехнологических станций (АЭС) для химической промышленности и черной металлургии. Основой для проектов ВТГР послужили разработки ядерных ракетных двигателей на водороде. Созданные в нашей стране для этих целей испытательные высокотемпературные реакторы и демонстрационные ядерные ракетные двигатели продемонстрировали работоспособность при нагреве водорода до рекордной температуры 3000 К.

Конструкция этого типа ядерных реакторов имеет ряд особенностей, приводящих к необходимости осуществления широкого круга научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ. При выборе конкретных проектных решений требуются обоснованные рекомендации и заключения, базирующиеся на результатах расчетно-теоретических исследований по физике и топливным циклам этих реакторов.

К наиболее важным инженерно-физическим проблемам проектирования высокотемпературных реакторов относятся задачи выбора и обоснования топливного цикла, формирования топливных загрузок активной зоны, обеспечения ядерной безопасности, создания систем контроля и управления пространственным энергораспределением и др.

Высокотемпературные реакторы с гелиевым теплоносителем – это новый тип экологически чистых универсальных атомных энергоисточников, уникальные свойства которых – способность вырабатывать тепло при температурах более 1000 °С и высокий уровень безопасности – определяют широкие возможности их использования для производства в газотурбинном цикле электроэнергии с высоким КПД и для снабжения высокотемпературным теплом и электричеством процессов производства водорода, опреснения воды, технологических процессов химической, нефтеперерабатывающей, металлургической и др. отраслей промышленности.

В настоящее время крупнотоннажное производство водорода и водородосодержащих продуктов осуществляется в мире в основном путем

паровой конверсии природного газа – метана. При этом около половины исходного газа расходуется на поддержание эндотермического процесса разложения метана. С целью экономии природного газа и снижения нагрузки на окружающую среду была разработана технологическая схема паровой конверсии метана (ПКМ) с подводом тепла от высокотемпературного ядерного реактора.

Одним из наиболее продвинутых в этой области является международный проект ГТ-МГР, который разрабатывается совместными усилиями российских институтов (ОКБМ, РИЦ «Курчатовский институт», ВНИИНМ, НПО «Луч») и американской компании GA при управлении и финансировании со стороны Минатома РФ и DOE US. С проектом сотрудничают также компании Фраматом и Фуджи электрик.



*Рис. 1.1. Модульный гелиевый реактор с паровой конверсией метана*



*Рис. 1.2. Компоновка модульного гелиевого реактора в здании*

К настоящему времени разработан проект модульного гелиевого реактора для генерации электричества (с КПД ~ 50 %) с использованием прямого газотурбинного цикла. Энергетическая установка ГТ-МГР состоит из двух связанных воедино блоков: модульного высокотемпературного гелиевого реактора (МГР) и газотурбинного преобразователя энергии прямого цикла (ГТ). Работы находятся на стадии технического проектирования с экспериментально-стендовой отработкой ключевых технологий: топливо и система преобразования энергии. В настоящее время проводится оценка технологического применения этого проекта для производства водорода с использованием термохимических циклов, в том числе и на базе паровой конверсии метана (ПКМ) (см. рис. 1.1, 1.2). Создание такого тандема (ВТГР-ПКМ) открывает путь широкому при-

менению ядерной энергии в энергоемкой промышленности: крупнотоннажной химии, металлургии, а также позволяет путем выработки вторичного энергоносителя (чистого водорода или его смеси с СО – синтез газа) создавать ядерные энерго-технологические комплексы для регионального теплоэнергоснабжения с поставкой топлива для транспорта и низкопотенциального тепла – для коммунально-бытовых нужд и коммерческого сектора.

Термохимический процесс получения водорода из воды использует цикл реакций с химически активными соединениями, например, соединениями брома или йода, и проводится при высокой температуре. Требуется несколько стадий – обычно три, чтобы выполнить полный процесс. Предложено и рассматривается несколько сотен возможных циклов. В ведущих странах мира этому процессу уделяется особое внимание как потенциально наиболее эффективной технологии производства водорода из воды с помощью ВТГР. Такой цикл может быть построен и на базе ПКМ, поскольку при паровой конверсии метана половина водорода производится не из метана, а из воды. Довести в этом цикле долю водорода, получаемого расщеплением воды, до 100 % и, тем самым, полностью избежать расхода метана можно, если получать в качестве промежуточного продукта метанол с последующим электрохимическим восстановлением метана, возвращаемого в голову процесса. Подобное развитие технологии по отношению к связке «ВТГР-ПКМ» может стать рентабельным при росте цен на природный газ свыше 120...150 долл./1000 нм<sup>3</sup>.

### **1.1.3. Проект МГР-Т – первый атомный энергокомплекс для производства водорода**

В основе проекта – 30-летний опыт ОКБМ в области высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов. За этот период был разработан целый ряд проектов реакторов для применения в энергоемких промышленных процессах, таких как производство аммиака, глубокая переработка нефти, газификация угля и т. п. Создана комплексная экспериментальная база для проведения НИОКР. С 1995 г. ОКБМ участвует в международном проекте по созданию высокотемпературного реактора с газотурбинным блоком преобразования энергии (проект GT-MHR), являясь головным предприятием с российской стороны. Работы по этому проекту позволили значительно продвинуться в освоении этой инновационной технологии.

Проект МГР-Т разрабатывается в нескольких модификациях, различающихся способом производства водорода. В варианте с паровой конверсией метана высокопотенциальное тепло, получаемое в реакторе (гелий с температурой 950 °С) передается непосредственно к парогазовой

смеси в высокотемпературных теплообменниках (ВТО), отделяющих реакторный контур от химико-технологической части установки.

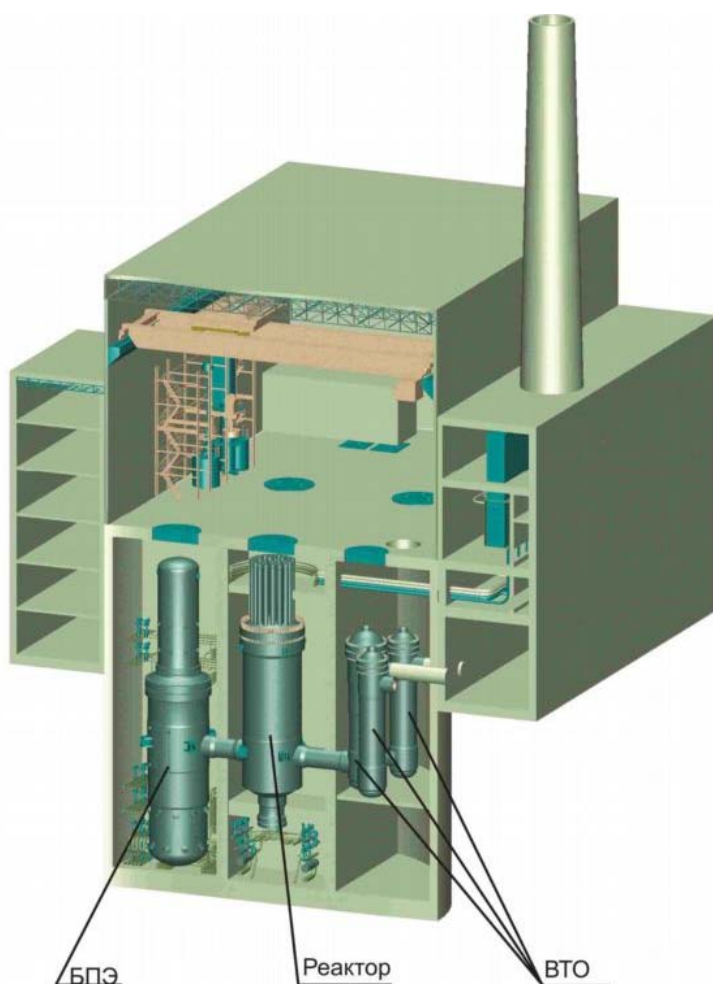
В варианте с термохимическим циклом разложения воды передача теплоты от реакторного теплоносителя с температурой 1000 °С осуществляется в ВТО к гелию промежуточного контура и далее – рабочей среде химико-технологической части. Промежуточный гелиевый контур служит дополнительным барьером безопасности, гарантирующим радиационную чистоту получаемого продукта.

Однако процессу паровой конверсии метана присущи очевидные сырьевые и экологические ограничения, что стимулирует разработку промышленных процессов с использованием воды в качестве исходного сырья для производства водорода. Среди способов получения водорода из воды практический интерес представляют: электролиз, термохимические циклы (ТХЦ) разложения воды и высокотемпературный электролиз водяного пара.

В настоящее время в США (GA, ORNL и др.) и Японии (JAERI, университеты) активизировалась разработка термохимических процессов производства водорода из воды с использованием энергии ВТГР. Основным стимулом этих работ является сопоставление общего КПД производства водорода при использовании современного промышленного электролизера и электроэнергии от АЭС с традиционными реакторами (ЛВР) и при использовании термохимического разложения воды в сочетании с ВТГР. Общий КПД для варианта электролиз + ЛВР не выше 25 %, в то время как для варианта термохимия + ВТГР общий КПД может достигать 45...48 %. Преимущество термохимических процессов обусловлено, наряду с указанным выше, переходом с экстенсивных поверхностных систем разложения воды на электродах к интенсивным объёмным процессам в химических реакторах. Одним из существенных ограничений крупномасштабного электролизного производства водорода является потребность в драгоценных металлах (платина, родий, палладий) для катализаторов, которая пропорциональна мощности и, следовательно, поверхности электродов. Например, для производства 5 млн т/год водорода необходимо создать электролизеры суммарной электрической мощностью более 30 ГВт, для их изготовления потребовалась бы вся производимая сегодня в мире платина. При использовании паровой конверсии метана в сочетании с ВТГР требуемая тепловая мощность ВТГР составляет в расчёте на 5 млн т водорода около 6,5 ГВт. В перспективе, когда стоимость природного газа будет повышаться, доля водорода, производимого из воды, может быть доведена до 100 % за счёт замыкания цикла восстановлением метана из промежуточного продукта – метанола, с использованием электроэнергии.

Как показал анализ этих технологий получения водорода, экономичность его производства зависит от эффективности производства потребляемой энергии и уровня температур используемой в процессе теплоты. Промышленное производство водорода с высокой эффективностью возможно при создании адекватного по температурным возможностям ядерного энергоисточника с температурой нагрева теплоносителя 950...1000 °С с низким уровнем радиоактивного загрязнения получаемого продукта. Этим требованиям отвечает разрабатываемый ОКБМ ядерный реактор для производства водорода МГР-Т.

Реакторный модуль МГР-Т, в обоих вариантах, размещен в заглубленном реакторном здании (рис. 1.3). Он включает собственно ядерный реактор, блок преобразования энергии (БПЭ) и ВТО, скомпонованные в единую конструкцию и размещенные в отдельных шахтах реакторного здания под герметичной защитной оболочкой. Основные технические характеристики установки приведены в табл. 1.1.



*Рис. 1.3. Компоновка реакторного модуля МГР-Т для варианта с паровой конверсией метана*

Таблица 1.1

Характеристики	Цикл производства $H_2$	
	ПКМ	ТХЦ
Тепловая мощность, МВт:		
• реактора	600	600
• на производство водорода	160	211
• на производство электроэнергии	435	384
Температура гелия на выходе из реактора, °С	950	1000
Давление теплоносителя в реакторе, МПа	7,5	
Срок службы реактора	60 лет	

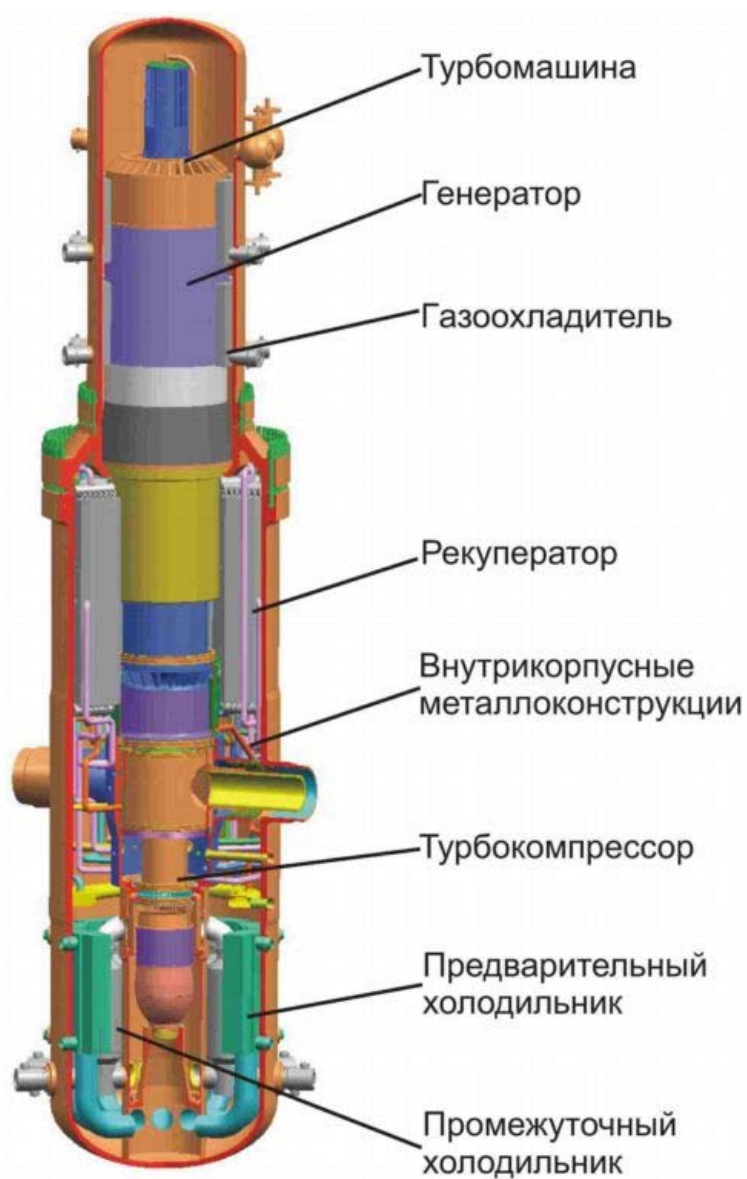


Рис. 1.4. Блок преобразования энергии

Блок преобразования тепловой энергии в электрическую – вертикальная турбомашина (рис. 1.4), включающая газовую турбину, электрогенератор и турбокомпрессор, объединенные в единую одновальную конструкцию, вращающуюся в электромагнитных подшипниках. Создание такой уникальной машины сопряжено с решением ряда сложных инженерных задач, требующих проведения масштабных исследований и опытно-конструкторских работ. Такие работы проводятся нами совместно с ведущими российскими специализированными предприятиями в рамках упомянутого международного проекта GT-MHR.

Технические трудности создания ядерных реакторов для производства водорода связаны, прежде всего, с очень высоким уровнем рабочих температур всех узлов реакторной установки. Это, естественно, усложняет обоснование выбора, применение и разработку конструкционных материалов, особенно для конструкций, работающих под давлением гелиевого теплоносителя. Еще одной новой и сложной научно-технической задачей в рамках данного проекта является отработка технологии изготовления ВТО из жаропрочной конструкционной керамики. К решению указанных проблем также привлечен целый ряд специализированных институтов нашей страны.

#### **1.1.4. О возможности реализации проекта**

Проведенные к настоящему времени исследования и разработки дают основания для уверенности в том, что ядерный реактор, способный реально обеспечить высокотемпературным теплом и электроэнергией экономически эффективное промышленное производство водорода, может быть создан уже в следующем десятилетии.

Реальный срок сооружения демонстрационного энергоблока данного типа, по нашим оценкам, – 2017 год. А к 2020 году может быть сооружен головной энерготехнологический комплекс с реакторами МГР-Т для производства водорода. Проект такого энергокомплекса, состоящего из четырех высокотемпературных ядерных реакторов тепловой мощностью 600 МВт каждый, производительностью от 200 до 500 тыс. тонн водорода в год, разрабатывается в настоящее время. Расчетная себестоимость производства водорода в таком комплексе – около 1,6 рублей за куб. м. При этом срок окупаемости такого комплекса составит 3 года, а чистый доход от реализации водорода за срок службы станции – около 15 млрд долларов США. Международное сотрудничество в рамках программы «Поколение IV» позволит ускорить осуществление этого инновационного проекта, способного радикально изменить к лучшему энергетическое будущее человечества уже в первой половине XXI века.

## 1.2. Как работает ядерный реактор

### 1.2.1. Общие сведения

В процессе деления ядер под действием нейтронов ( $^{235}\text{U} + \mathbf{n} \rightarrow$  продукты деления +  $\nu\mathbf{n}$ ) на каждый поглощенный нейтрон в среднем образуется 2,5 новых нейтронов ( $\nu$ ). Эти нейтроны могут использоваться для деления других ядер  $^{235}\text{U}$ , приводя к образованию еще большего числа нейтронов. В ядерном реакторе цепные ядерные реакции регулируются таким образом, что состояние равновесия достигается, когда на каждый акт деления используется только один из новых нейтронов для дальнейшего деления. В этих условиях эффективный коэффициент размножения равен 1. Если этот коэффициент выше, число нейтронов и, следовательно, интенсивность делений возрастают по экспоненциальному закону. Без какого-либо механизма регулирования выделяющееся при делении тепло в конечном итоге разрушило бы установку на основе цепной реакции деления. Это исключено в энергетических реакторах благодаря различным механизмам регулирования. В ядерных боеприпасах регулирующие механизмы не применяются. Напротив, фактически все условия созданы для достижения возможно большей интенсивности протекания реакции.

Существует широкая возможность выбора конструкции для управляемой цепной реакции деления. Каждая реакторная концепция имеет свои преимущества и недостатки, поэтому было разработано и введено в эксплуатацию более десятка различных типов промышленных и опытных атомных электростанций (АЭС). Более 90 % этих АЭС относятся к водо-водяным энергетическим реакторам. Поэтому описание реакторов начнем с АЭС с водо-водяным реактором, причем основное внимание будет уделено принципам работы и основным компонентам ядерной энергетической установки.

Основной частью любого реактора является активная зона, в которой размещен делящийся топливный материал. Обычно это обогащенный изотопом  $^{235}\text{U}$  диоксид урана ( $\text{UO}_2$ ) в виде стержней, заключенных в трубки из циркониевого сплава (оболочка). Эти тепловыделяющие элементы (ТВЭлы), собранные в пучки, образуют тепловыделяющие сборки (ТВС) или кассеты.

Образующиеся в результате деления ядерного топлива осколки имеют высокую кинетическую энергию, которую они теряют при столкновении с атомами в окружающем материале, в результате чего практически вся кинетическая энергия превращается в тепло. Чтобы поддерживать устойчивую рабочую температуру в реакторе по мере выделения этого тепла, необходимо обеспечить теплоотвод. Охлаждающий материал (теп-



лоносите́ль), которым в легководном реакторе (LWR) является вода и который поступает в активную зону снизу, нагревается, проходя вдоль ТВЭлов, и выходит из активной зоны в верхней части или в виде перегретой воды (в реакторах с водой под давлением (PWR, DWR, ВВЭР)), или пара высокой температуры (в кипящих реакторах (BWR)). В реакторах с водой пар генерируется в отдельном теплообменнике. Этот пар приводит в движение ротор турбины, соединенный с генератором электрического тока, и конденсируется во внешнем контуре охлаждения на выходе из турбины. За исключением внешней системы охлаждения (река, градирни и т. д.), пароводяные контуры представляют собой замкнутые контуры.

Скорость цепной реакции деления в реакторе регулируется с помощью стержней управления и защиты, которые изготавливают из материала с большим сечением поглощения нейтронов.

Чтобы максимально увеличить сечение деления, которое является наибольшим для нейтронов низких энергий, нейтроны «замедляют» материалом (замедлителем), который упруго рассеивает, а не захватывает нейтроны. В реакторах с водой под давлением функции замедлителя и теплоносителя выполняет обычная (но очень чистая) вода. В других реакторах замедлителем может быть твердый материал, например, графит, а теплоносителем – газ, например гелий.

Реакторы этого типа, в которых топливо физически отделено от замедлителя, называют гетерогенными, тогда как в гомогенных реакторах топливо непосредственно растворено в материале замедлителя (например, жидкосолевые реакторы).

Система активной зоны реактора размещена в баке (корпусе) из нержавеющей стали. Чтобы защитить обслуживающий персонал от воздействия нейтронов и  $\gamma$ -излучения, испускаемых при делении, корпус реактора окружен толстой биологической защитой. Здание реактора полностью находится во внешней защитной оболочке, так что в случае аварии исключается возможность попадания радиоактивности в окружающую среду. Небольшие потоки воздуха и воды, сбрасываемые с АЭС, подвергаются контролю и очистке от радиоактивных загрязнителей в устройствах «подавления» активности (УПАК).

Тепловыделяющие сборки нельзя использовать до 100%-го расхода  $^{235}\text{U}$ . Деление приводит к образованию продуктов деления. Некоторые из них имеют очень большие сечения поглощения нейтронов (более 100 б) и конкурируют с цепной реакцией деления в установлении баланса нейтронов. Прежде чем реактор будет «отравлен» или «зашлакован» этими продуктами деления, ТВС приходится заменять. Это осуществляется с помощью разгрузочно-загрузочной машины. Из-за большого числа радиоактивных продуктов деления отработавшие ТВС всегда выдержи-

вают («охлаждают»), чтобы снизить радиоактивность и тепловыделение, в течение нескольких месяцев в бассейнах-хранилищах, заполненных водой и расположенных в здании реактора.

Отработавшие (облученные) ТВС можно позднее перерабатывать, чтобы извлечь невыгоревший делящийся материал, а также любой сырьевой (воспроизводящий) материал; ядра сырьевого материала могут превращаться в делящиеся ядра, например,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$ , захватывая нейтроны, образуют делящиеся  $^{233}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$ , соответственно. Химическая переработка ядерного топлива позволяет удалить продукты деления, некоторые из которых являются достаточно ценными. Однако большей частью продукты деления не выделяют индивидуально, а хранят как радиоактивные отходы. Извлеченный делящийся материал можно использовать для изготовления новых ТВС.

### 1.2.2. Выделение энергии при делении

Как видно из табл. 1.2, при делении  $^{235}\text{U}$  тепловыми нейтронами образуются осколки деления с кинетической энергией около 165 МэВ (в среднем), 2,5 образующихся при делении мгновенных нейтрона имеют среднюю кинетическую энергию около 5 МэВ в целом, а сопутствующие мгновенные  $\gamma$ -кванты – 7 МэВ. Это мгновенное, связанное с единичным актом деления, выделение энергии, равное 177 МэВ, поглощается в окружающем материале.

Продукты деления – радиоактивны и распадаются, испуская  $\beta$ -частицы,  $\gamma$ -кванты и антинейтрино; общая энергия распада продуктов деления составляет около 23 МэВ. Около 11 МэВ (значение точно неизвестно) теряется вследствие утечки антинейтрино из реактора и около 1 МэВ энергии распада остается в ТВЭлах реактора; таким образом, в реакторе поглощается ~12 МэВ энергии  $\beta$ -частиц и  $\gamma$ -излучения, которая делится примерно поровну между ними. Захват мгновенных нейтронов в материале реактора происходит с выделением энергии связи; она составляет примерно 10 МэВ. Таким образом, общее количество энергии, выделяющейся в одном акте деления в управляемом реакторе с защитой, составляет примерно  $177 + 12 + 10 \approx 199$  МэВ. На практике пользуются средним значением 200 МэВ на деление:

$$E_f = 200 \text{ МэВ/деление} = 3,20 \cdot 10^{-11} \text{ Дж.} \quad (1.1)$$

Таким образом,  $(3,20 \cdot 10^{-11})^{-1} \approx 3,1 \cdot 10^{10}$  делений в секунду соответствуют производству 1 Вт тепла в реакторе. Тепловую мощность реактора можно определить по соотношению:

$$P = E_f \Delta N_f / \Delta t, \quad (1.2)$$

где  $\Delta N_f/\Delta t$  – число делений в единицу времени. Атомная электростанция, производящая 3 ГВт тепловой энергии, будет иметь электрическую мощность 1 ГВт при КПД процесса преобразования тепловой энергии в электрическую 33 %; это соответствует  $8,1 \cdot 10^{24}$  делений/сут. Так как масса ядра  $^{235}\text{U}$  равна  $3,90 \cdot 10^{-22}$  г, то это должно соответствовать делению  $8,1 \cdot 10^{24} \cdot 3,9 \cdot 10^{-22} = 3160$  г  $^{235}\text{U}$ /сут; истинный расход  $^{235}\text{U}$  несколько выше, поскольку незначительная часть нейтронов поглощается ядрами  $^{235}\text{U}$  без деления.

### 1.2.3. Вероятность процесса деления

При облучении урана нейтронами в дополнение к их захвату с последующим делением ( $n, f$ ) протекает несколько различных процессов: реакции рассеяния, ( $n, \gamma$ ), ( $n, 2n$ ) и т. д. Все эти реакции важны при анализе физики реакторов, а также при определении химического состава облученных ТВС. Вероятность протекания различных реакций зависит от энергии нейтронов. Различают три области 1) в случае тепловых нейтронов со средними кинетическими энергиями  $E_n \leq 1$  эВ деление преобладает над захватом нейтронов, т. е.  $\sigma_f > \sigma_\gamma$ ; 2) в случае надтепловых нейтронов  $1 \leq E_n \leq 10^5$  эВ преобладают значительный радиационный захват и резонансное деление. В этой области образуются тяжелые изотопы по реакциям ( $n, \gamma$ ):  $^{235}\text{U}(n, \gamma)^{236}\text{U}$ ;  $^{238}\text{U}(n, \gamma)^{239}\text{U}$ ;  $^{239}\text{Pu}(n, \gamma)^{240}\text{Pu}$ ; 3) в случае быстрых нейтронов  $E_n > 0,1$  МэВ сечения относительно малы (менее 1 б).

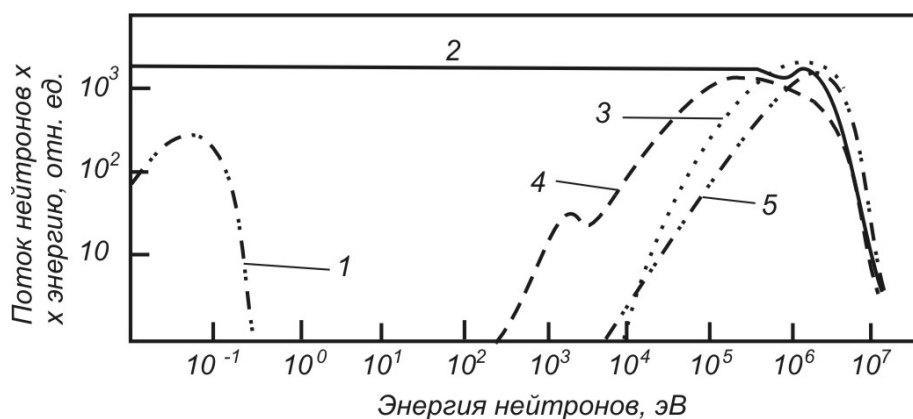


Рис. 1.5. Нейтронные спектры некоторых систем на основе цепной реакции деления:

1 – максвелловское распределение; 2 – тепловой реактор; 3 – ядерное оружие;  
4 – быстрый реактор; 5 – спектр незамедленных нейтронов деления

Деление преобладает над радиационным захватом. Особое значение имеет возможность деления  $^{238}\text{U}$  при высоких энергиях нейтронов.

Таблица 1.2

## Ядерные характеристики основных нуклидов [1]

Параметр	$^{232}\text{Th}$	$^{233}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	Природный U	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$
Радиоактивный распад:	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	Спонтанное деление	Спонтанное деление
Период полураспада, годы	$1,405 \cdot 10^{10}$	$1,59 \cdot 10^5$	$7,04 \cdot 10^8$	$4,47 \cdot 10^9$	–	$2,44 \cdot 10^4$	$6,54 \cdot 10^3$	14,9
Удельная радиоактивность, расп./(с·мкг)	$4,06 \cdot 10^{-3}$	357	0,0800	0,01244	–	2270	8430	$3,69 \cdot 10^6$
Тепловые нейтроны (0,025 эВ):								
радиационный захват, $\sigma_{\gamma}, \text{б}$	7,40	48	99	2,70	3,42	269	290	368
деление, $\sigma_f, \text{б}$	–	531	582	<0,5 мб	4,18	742	0,030	1009
выход нейтронов, $\nu$	–	2,49	2,42	–	–	2,87	2,90	3,00
коэффициент деления, $\eta$	–	2,29	2,07	–	1,33	2,11	–	2,15
Быстрые нейтроны (0,25/1 МэВ):								
радиационный захват, $\sigma_{\gamma}, \text{б}$	0,18/0,15	0,39/0,08	0,24/0,11	0,14/0,17	0,16	0,27/0,09	0,20	0,18
деление, $\sigma_f, \text{б}$	–	2,25/1,95	1,35/1,25	0,17	0,18	1,62/1,65	0,11/1,59	1,96/1,65
выход нейтронов, $\nu$	–	2,52/2,59	2,49/2,58	2,85	0,11	2,93/3,02	–	2,47/3,3
коэффициент деления, $\eta$	–	2,29/2,45	2,12/2,39	–	–	2,53/2,88	–	–

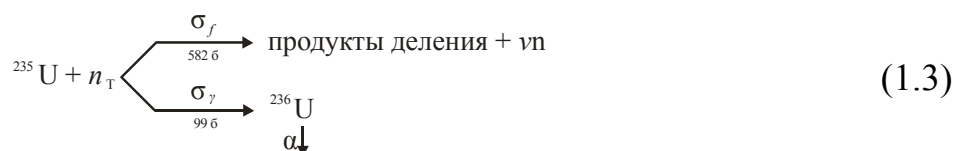
Спектр нейтронов реактора играет важную роль в физике реактора. На рис. 1.5 показан спектр незамедленных нейтронов деления при  $E_n \approx 2$  МэВ. В ядерном оружии практически все деление происходит на быстрых нейтронах. Ядерные реакторы можно спроектировать таким образом, чтобы деление происходило главным образом на быстрых или медленных нейтронах (нейтронах, замедленных до тепловых энергий, прежде чем они вызовут деление). Это позволяет реализовать две концепции реакторов – реакторы на быстрых и тепловых нейтронах.

На рис. 1.5 показан примерный вид спектра нейтронов для реакторов этих типов. В настоящее время наиболее распространены реакторы на тепловых нейтронах, поэтому удобно начать рассмотрение с физики этих реакторов.

Можно предположить, что в реакторе на тепловых нейтронах большая часть нейтронов находится в термодинамическом равновесии с атомами замедлителя, хотя на практике спектр потока нейтронов в энергетических реакторах смещен в сторону больших энергий. Поскольку  $E_n = kT$ , то при температуре около  $300^\circ\text{C}$  (обычная температура в реакторе типа LWR)  $E_n \approx 0,05$  эВ (рис. 1.5). Сечения при «энергиях тепловых нейтронов» ( $E_T$ ) нормализованы к моноэнергетическим нейтронам, имеющим скорость  $2200$  м/с; что соответствует  $E_n = 0,025$  эВ. Значения сечений при этой энергии приведены в табл. 1.2 для сырьевых и делящихся нуклидов. По закону  $1/v$  можно рассчитать сечения при низких энергиях нейтронов для нерезонансных областей. Поскольку в реакторах на тепловых нейтронах нет энергетического спектра тепловых нейтронов в «чистом виде», для расчета выходов продуктов деления в реакторе следует применять значения эффективных сечений, которые отличаются для различных реакторов ввиду особенностей конструкции и материального состава активной зоны.

#### 1.2.4. Коэффициент деления

В реакторах на тепловых нейтронах  $^{235}\text{U}$  расходуется главным образом за счет деления и радиационного захвата (поглощения без деления):



$^{236}\text{U}$  испытывает  $\alpha$ -распад. Вследствие большого периода полураспада ( $T = 2,3 \cdot 10^7$  лет) он накапливается в реакторе. Ядро  $^{236}\text{U}$  до  $\alpha$ -распада может захватывать нейтрон, образуя  $^{237}\text{U}$ , который через несколько су-

ток распадается с образованием  $^{237}\text{Np}$ . Выход нейтронов на деление  $\nu$  зависит от энергии нейтрона, вызвавшего деление; в случае деления  $^{235}\text{U}$  тепловыми нейтронами  $\nu = 2,42$  (см. табл. 1.2).

Если ввести отношение:

$$\alpha = \sigma_{\gamma} / \sigma_f = \Sigma_{\gamma} / \Sigma_f, \quad (1.4)$$

то вероятность, что поглощенный нейтрон вызовет деление, равна  $\sigma_f / (\sigma_f + \sigma_{\gamma}) = 1 / (1 + \alpha)$ . Число нейтронов, произведенных на каждый нейтрон, поглощенный в делящемся нуклиде, равно:

$$\eta = \nu / (1 + \alpha), \quad (1.5)$$

где  $\eta$  – выход нейтронов на поглощение, называемый также коэффициентом деления. Одним из основных условий для протекания цепной реакции деления является  $\eta > 1$ . В табл. 1.2 приведены величины  $\eta$  для наиболее важных нуклидов. Наибольшее значение  $\eta$  имеет в случае деления  $^{233}\text{U}$  тепловыми нейтронами и деления  $^{239}\text{Pu}$  быстрыми нейтронами.

Для смеси изотопов в расчете  $\alpha$  следует использовать макроскопическое сечение  $\Sigma_{\gamma}$ . Так как для природного урана  $\Sigma_f \approx 0,71 \cdot 582 / 100$  и  $\Sigma_{\gamma} \approx (0,71 \cdot 99 + 99,3 \cdot 2,7) / 100$ , то  $\alpha = 0,82$  и  $\eta = 1,33$ , что означает возможность цепной реакции деления в природном уране в ядерной энергетической установке на тепловых нейтронах.

### 1.2.5. Замедление нейтронов

Техническая реализация процесса замедления нейтронов – одна из определяющих конструктивных особенностей теплового реактора. Быстрые нейтроны, испускаемые при делении, теряют свою кинетическую энергию при упругих столкновениях с ядрами конструкционных материалов.

Среднеарифметическая потеря энергии нейтронов на одно столкновение определяется выражением:

$$\xi = \ln(E_n^0 / E_n'), \quad (1.6)$$

где  $E_n'$  – энергия нейтрона после столкновения. Из табл. 1.3 видно, что обычная вода (т. е.  $\text{H}_2\text{O}$ ) наиболее эффективно понижает энергию (скорость) нейтрона. Среднее число столкновений  $N$ , требуемое для понижения энергии нейтрона с  $E_n^0$  до  $E_n$  определяется выражением:

$$N = \frac{1}{\xi} \ln(E_n^0 / E_n). \quad (1.7)$$

Таблица 1.3

Физические свойства некоторых материалов замедлителей [1]

Свойство	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	Be	C
Ядерная концентрация $N_0 \cdot 10^{-30}$ , ядер/м <sup>3</sup>	0,0334	0,0334	0,123	0,0803
Плотность $\rho$ , т/м <sup>3</sup>	1,0	1,10	1,84	1,62
Микроскопическое сечение поглощения $\sigma_a$ (тепловые), б	0,66	0,00092	0,009	0,0045
Макроскопическое сечение поглощения $\Sigma_a$ (тепловые), м <sup>-1</sup>	1,7	0,0080	0,13	0,036
Микроскопическое сечение рассеяния $\sigma_s$ (надтепловые), б	49	10,6	5,9	4,7
$\xi$	0,927	0,510	0,209	0,158
$\xi \cdot \Sigma_s$ (надтепловые) $\cdot \Sigma_a^{-1}$ (тепловые)	62	5860	138	166
Квадрат длины диффузии $L_m^2$ , м <sup>2</sup>	$7,62 \cdot 10^{-4}$	2,89	$4,8 \cdot 10^2$	0,287
Возраст $\tau$ , м <sup>2</sup>	0,0028	0,0115	0,0100	0,0380

Замедляющая способность (ЗС) замедлителя зависит также от сечения рассеяния нейтронов и числа ядер рассеивающей среды на единицу объема ( $N_0$ ) [1]:

$$ЗС = \xi N_0 \sigma_s = \xi \Sigma_s. \quad (1.8)$$

Замедляющая способность – средняя величина по всей надтепловой области энергий нейтронов. Хороший замедлитель должен слабо поглощать нейтроны, т. е. иметь малое сечение поглощения нейтронов.

В этом отношении воду H<sub>2</sub>O превосходят тяжелая вода (т. е. D<sub>2</sub>O) и графит, так как в случае H<sub>2</sub>O относительно велика вероятность реакции  $^1\text{H}(n,\gamma)^2\text{H}$  (табл. 1.3). Чтобы учесть это свойство, в качестве критерия качества замедлителя в тепловой области энергий нейтронов используют понятие коэффициента замедления [1]:

$$K_{\text{зам}} = ЗС / \Sigma_a = \xi \Sigma_s / \Sigma_a. \quad (1.9)$$

Замедляющие свойства некоторых материалов приведены в табл. 1.3. Качество замедлителя уменьшается в порядке D<sub>2</sub>O > C > Be > H<sub>2</sub>O. В случае энергетического реактора следует также учитывать стоимость и другие факторы, поэтому в большинстве реакторов при выборе между H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O предпочтение отдается H<sub>2</sub>O.

### 1.2.6. Нейтронный цикл

Для возникновения и поддержания цепной реакции, по меньшей мере, один из нейтронов, испускаемых при делении, должен вызвать

новый акт деления. Это условие определяется эффективным коэффициентом размножения  $k$  :

$$k = \frac{\text{Число нейтронов в данном поколении}}{\text{Число нейтронов в предыдущем поколении}}. \quad (1.10)$$

При  $k > 1$  число нейтронов во втором поколении превышает число поглощенных нейтронов. При этом условии поток и, следовательно, число актов деления увеличиваются в каждом последующем поколении нейтронов, что в результате приводит к росту мощности реактора.

При  $k = 1$  число делений в единицу времени и, следовательно, производство энергии постоянны. При  $k < 1$  цепная реакция не может поддерживаться. Реактор, работающий при  $k = 1$ , называют критическим, при  $k > 1$  – надкритическим и  $k < 1$  – подкритическим. Значение коэффициента размножения регулируют с помощью стержней управления и защиты. Они выполняются из материалов, сильно поглощающих нейтроны.

В каждом поколении нейтроны вступают в различные типы взаимодействий (рис. 1.6). Некоторые нейтроны покидают пределы реактора или поглощаются конструкционными материалами или защитой (например, стержнями управления и защиты, замедлителем, теплоносителем и т. д.). Это также следует принимать во внимание. На практике используют два различных коэффициента размножения:  $k_\infty$  – в среде бесконечных размеров (т. е. к реактору без утечки нейтронов), и  $k_{эф}$  – в физической среде (т. е. в реакторе конечных размеров):

$$k_{эф} = k_\infty \Lambda, \quad (1.11)$$

где  $\Lambda$  – вероятность для нейтрона деления избежать утечки из активной зоны. Его называют эффективным коэффициентом размножения.

Чтобы свести утечку нейтронов к минимуму, активную зону реактора окружают отражателем нейтронов, которым для тепловых нейтронов обычно бывает графит, вода или бериллий, а для быстрых нейтронов часто используют железо.

Рассмотрим нейтронный цикл в реакторе, т. е. судьбу нейтронов по мере их перехода из одного поколения в следующее (рис. 1.6), где учтена также утечка, рассмотренная ниже). Начнем с предположения, что имеется реактор, содержащий природный уран и графитовый замедлитель в конфигурации, которая допускает пренебрежимо малую утечку нейтронов ( $\Lambda = 1$ ). Если урановое топливо поглощает 100 нейтронов ( $N_1$ ), то при делении испускается  $N_1 \cdot \eta$  или  $100 \cdot 1,34 = 134$  новых нейтрона. Эти быстрые нейтроны вызывают деление в уране, в результате чего испускаются новые нейтроны. Этот процесс характеризуется величиной



$\varepsilon$  – коэффициентом размножения на быстрых нейтронах. Значение этой величины в ядерном реакторе зависит от замедлителя. Для природного урана в графите  $\varepsilon \equiv 1,03$ . В результате к 134 нейтронам, выделяющимся при делении на исходных 100 тепловых нейтронах, добавляются еще нейтроны и всего их станет  $N_1 \cdot \eta \cdot \varepsilon$  или  $1,03 \cdot 134 = 138$  нейтронов. В гомогенных реакторах  $\varepsilon \approx 1$ .

Эти высокоэнергетические нейтроны замедляются в результате столкновений с ядрами окружающей среды, их энергии постепенно снижаются до тепловой. В диапазоне энергий от 1 до  $10^4$  эВ зависимости сечений от энергии для  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  имеют большие резонансные пики, характеризующие радиационный захват, тогда как деление ядер  $^{235}\text{U}$  преобладает при тепловых энергиях. Чтобы максимально повысить вероятность деления, необходимо предельно уменьшить потери в результате радиационного захвата в надтепловой области. Этого можно достичь, разделив пространственно замедлитель и ТВС. Быстрые нейтроны, которые образуются в ТВС, замедляются главным образом в замедлителе. Поскольку замедлитель представляет собой материал с легкими ядрами, число столкновений, требуемое для замедления этих нейтронов, минимально. Поэтому недопустимо, чтобы нейтроны диффундировали в ТВС (и поглощались) до того, как будут достигнуты тепловые энергии.

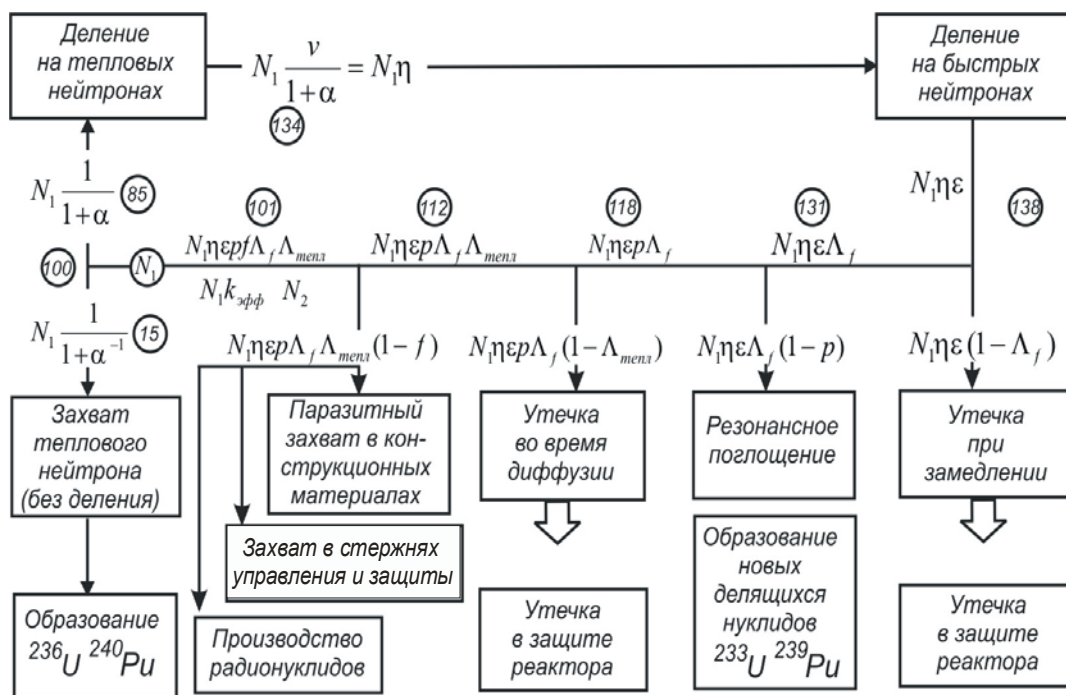


Рис. 1.6. Нейтронный цикл в тепловом реакторе

Значения числа нейтронов в зависимости от  $N_1 = 100$  (первое поколение), приведенные в кружках, относятся к бельгийскому исследова-

тельскому воздухоохлаждаемому реактору ВРІ с графитовым замедлителем (в соответствии с [1]) Вероятность, что нейтроны пройдут через область энергий резонансных пиков без захвата, называется вероятностью избежать резонансного поглощения и обозначается  $\varphi$ . Из первоначального числа нейтронов  $N_1$  будет, вероятно, получено  $N_1 \cdot \eta \cdot \varepsilon \cdot \varphi$  нейтронов. В реакторе с природным ураном и графитом  $\varphi \approx 0,9$ . Поэтому из первоначальных 100 нейтронов в область тепловых энергий попадут  $138 \cdot 0,9$  или 124 нейтрона следующего поколения.

Сечения поглощения нейтронов увеличиваются для всех нейтронов при приближении к тепловой энергии. В результате, даже если используются материалы с небольшим сечением, некоторое число нейтронов поглощается конструкционным материалом и замедлителем. Вероятность избежать захвата для тепловых нейтронов, таким образом, обозначается  $\theta$  и называется коэффициентом использования тепловых нейтронов, который в нашем случае можно принять 0,9. Таким образом, из первоначального числа нейтронов  $N_1$  из следующего поколения остаются 112 тепловых нейтронов, чтобы вызвать деление в ядерном горючем.

Эти 112 тепловых нейтронов составляют второе поколение нейтронов, которое в соответствии с определением коэффициента размножения нейтронов соответствует  $k_\infty$ :

$$k_\infty = \eta \cdot \varepsilon \cdot \varphi \cdot \theta. \quad (1.12)$$

Это выражение называют формулой четырех сомножителей. В нашем случае  $k_\infty = 1,12$ .

Для любого гомогенного реактора:

$$\theta = \Sigma_a(\text{горючее}) [\Sigma_a(\text{горючее}) + \Sigma_a(\text{замедлитель}) + \Sigma_a(\text{другие материалы})]^{-1}, \quad (1.13)$$

где выражение в квадратных скобках – макроскопическое сечение всех реакций поглощения в ТВС; последний термин включает поглощение примесями в конструкционных материалах и продуктами деления равновесной концентрации, образующимися в процессе работы реактора. При введении в активную зону стержней управления  $\Sigma_a(\text{другие материалы})$  возрастает. В случае нуклидов с большими надтепловыми резонансами следует использовать значение эффективных сечений.

Чтобы компенсировать уменьшение  $\theta$  во время работы, энергетические реакторы проектируют с  $k_\infty = 1,2 \div 1,3$ , а не 1,12, как в приведенном выше примере. Используют еще более высокие значения  $k_\infty$ , как, например, в случае реакторов с высокообогащенным топливом. В реак-

тор с высоким  $k_{\infty}$ , который обеспечивает большую глубину выгорания топлива, чтобы уменьшить  $k_{\infty}$ , вначале кампании вводят выгорающий поглотитель нейтронов. Таким поглотителем является гадолиний, особенно  $^{157}\text{Gd}$ , который составляет 16 % природного гадолиния и имеет сечение поглощения для тепловых нейтронов 254000 б. Даже небольшое количество гадолиния значительно понижает  $\theta$ . Хотя концентрация гадолиния непрерывно убывает в процессе работы реактора, одновременно образуются продукты деления, являющиеся поглотителями нейтронов, компенсируя таким образом убыль гадолиния. В результате поддерживается удовлетворительное значение  $k_{\infty}$ , позволяющее без затруднений компенсировать его превышение над единицей с помощью стержней управления.

Поскольку некоторые элементы имеют очень большие сечения поглощения тепловых нейтронов, все материалы в реакторе должны быть исключительно чистыми (ядерно-чистыми материалами), чтобы  $k_{\infty}$  был возможно большим. Точные соотношения, которые определяют зависимость различных сомножителей формулы (1.12) от геометрии, изотопного состава топлива и т. д., весьма сложны. С помощью современных вычислительных средств расчетным путем можно достаточно точно определить оптимальное геометрическое расположение топлива и замедлителя.

Одним из важных факторов является температурная зависимость  $k$ . Повышение температуры обычно оказывает незначительное влияние на  $\eta\varepsilon$ , но  $\theta$  увеличивается – приближается к 1 – вследствие уменьшения плотности замедлителя и увеличения средней энергии нейтронов, а это приводит к большему захвату нейтронов с последующим делением в  $^{239}\text{Pu}$ , который имеет резонанс реакции деления при энергии 0,3 эВ. С другой стороны, вследствие доплеровского уширения линий сечения захвата в резонансах в надтепловой области уменьшается  $\phi$ . Доплеровское уширение также увеличивает захват в стержнях управления. Эти эффекты обычно преобладают, так что  $k_{\infty}$  несколько уменьшается с ростом температуры в активной зоне реактора. Этот эффект называют отрицательным температурным коэффициентом реактивности. В кипящем реакторе отрицательный температурный коэффициент обеспечивается также за счет образования пузырьков пара (или паровых пустот), образующихся в замедлителе. Это уменьшает интенсивность термализации нейтронов при одновременном повышении вероятности утечки нейтронов.

Эти особенности важны с точки зрения безопасности реактора. Если возрастает  $k$ , то увеличивается интенсивность деления и повышается температура. Если температурный коэффициент положительный, то  $k$  будет продолжать возрастать, приводя к дальнейшему повышению темпера-

туры и т. д. В конечном итоге реактор достигнет температуры, при которой произойдет термическое разрушение активной зоны, если не будут приведены в действие органы управления и защиты, чтобы уменьшить  $k$ . Однако при отрицательном температурном коэффициенте происходит саморегулирование реактора: повышение мощности (и, следовательно, температуры) уменьшает  $k$ , что ведет к ограничению повышения мощности. Это называется отрицательной обратной связью по температуре.

### 1.2.7. Утечка нейтронов и критические размеры ядерного реактора

Во всех действующих реакторах имеет место утечка нейтронов из активной зоны. Вероятность избежать утечки  $\Lambda$  приблизительно описывается вероятностью избежания утечки для быстрого или теплового нейтрона  $\Lambda_f$  и  $\Lambda_T$ , соответственно:

$$\Lambda = \Lambda_f \Lambda_T. \quad (1.14)$$

Влияние этой утечки, показанное на рис. 1.6, приводит к уменьшению числа нейтронов во втором поколении (112), рассчитанного ранее для  $k_\infty$ , до  $N_2 = 101$ . Следовательно,  $k_{эф} = 101$  и  $\Lambda = 0,9$ , т. е. 10 % нейтронов теряется в результате утечки. Пример, приведенный на рис. 1.6, относится к небольшому исследовательскому реактору, работающему на природном уране. В энергетических реакторах  $k_\infty$  значительно больше вследствие больших величин  $\eta$  (ввиду использования обогащенного топлива), хотя утечка нейтронов значительно меньше. Вероятность избежать утечки в них составляет более 0,97.

Утечка зависит от среднего расстояния, которое проходит нейтрон от точки рождения, до точки, где он вызовет новое деление, и от геометрии активной зоны и отражателя (геометрического параметра  $B$ ):

$$\Lambda_f = \exp(-B^2 \tau), \quad (1.15)$$

$$\Lambda_T = (1 + B^2 L^2)^{-1}, \quad (1.16)$$

где  $B$  – геометрический параметр;  $L$  – длина диффузии для теплового нейтрона и  $\tau$  – возраст нейтронов (переменная, введенная в возрастной теории Ферми).

Объединив все уравнения, можно получить критическое уравнение:

$$k_{эф} = \frac{k_\infty \exp(-B^2 \tau)}{1 + B^2 L^2} \approx \frac{k_{эф}}{1 + B^2 (L^2 + \tau)}. \quad (1.17)$$

Величину  $L^2 + \tau$ , обычно обозначаемую  $M^2$ , называют площадью миграции, а  $M$  – длиной миграции:

$$M^2 = L^2 + \tau. \quad (7118)$$

Следовательно, для критического реактора больших размеров на тепловых нейтронах имеет место равенство:

$$k_{эф} = \frac{k_{\infty}}{1 + B^2 M^2} = 1. \quad (1.19)$$

Длину диффузии для теплового нейтрона  $L$  рассчитывают по выражению:

$$L^2 = L_m^2 (1 - \theta), \quad (1.20)$$

где  $L_m$  – длина диффузии в чистом замедлителе. Значения  $L_m^2$  и  $\tau$  для различных замедлителей приведены в табл. 1.3.

Геометрический параметр зависит от распределения потока нейтронов в реакторе, которое в свою очередь зависит от общей геометрии ТВС, включая граничные условия. Расчет геометрического параметра для гетерогенных реакторов довольно сложный, а для однородных реакторов действительны следующие простые отношения:

$$B^2 = \pi^2 r^{-2} (\text{сфера}), \quad (1.21a)$$

$$B^2 = 3\pi^2 a^{-2} (\text{куб}), \quad (1.21б)$$

$$B^2 = 33b^{-2} (\text{цилиндр}), \quad (1.21в)$$

где  $r$  – радиус сферы;  $a$  – сторона куба;  $b$  – высота цилиндра, равная его диаметру.

Для иллюстрации выше изложенного можно рассмотреть задачу:

ядерный реактор работает на постоянном уровне мощности ( $k_{эф} = 1$ ).

Потеря нейтронов в результате поглощения без деления составляет 45 %. Какова доля нейтронов, покидающих активную зону?

Решение: на каждые  $\approx 2.5$  нейтрона, рождающихся при делении ядра, один расходуется на поддержание цепной реакции (реактор работает на постоянном уровне мощности). В соответствии с условием задачи,  $2,5 \cdot 0,45 = 1,1$  нейтрона поглощается без деления. В активной зоне поглощается  $1 + 1,1 = 2,1$  нейтрона. Активную зону покидает  $2,5 - 2,1 = 0,4$  нейтрона или  $0,4/2,5 \approx 0,16$  (16 %).

### 1.2.8. Эффективность использования ядерного топлива

Следует начать с определений. Под ядерным топливом понимается материал, в состав которого входят делящиеся нуклиды. Например, «свежий» (необлученный) диоксид урана является ядерным топливом, в состав которого входит делящийся нуклид  $^{235}\text{U}$ . В состав «свежего»

оксидного топлива входит также нуклид  $^{238}\text{U}$ , называемый сырьевым, и кислород. Под ядерным горючим следует понимать именно делящийся материал. Например, изотопически чистый  $^{235}\text{U}$ . Такой материал в природе отсутствует, а в ядерной промышленности нет необходимости в его получении. Имеется высокообогащенный уран.

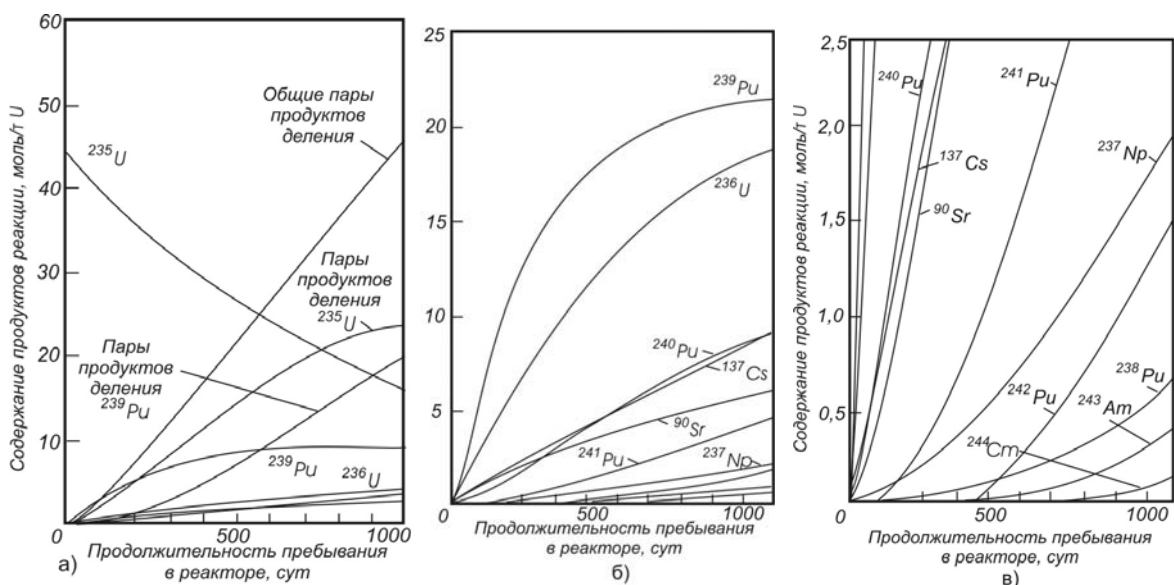


Рис. 1.7. Накопление продуктов деления и актиноидов в топливе:  
 а – топливо с начальным обогащением  $^{235}\text{U}$  до 1%,  
 облученное в графитовом реакторе малой тепловой мощности ( $\sim 230\text{ МВт}$ );  
 б, в – топливо с начальным обогащением  $^{235}\text{U}$  до 3,3%, облученное  
 в водо-водяном реакторе высокой электрической мощности ( $\sim 1000\text{ МВт}$ )  
 (в соответствии с [1])

На рис. 1.7 показан расход делящегося нуклида  $^{235}\text{U}$  и образование новых делящихся нуклидов  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$  (также некоторых продуктов деления и других актиноидов) в результате радиационного захвата в сырьевом нуклиде  $^{238}\text{U}$ . Данный рисунок относится к определенному типу реактора, а для других реакторов будут несколько другие зависимости. В реакторе, работающем на тепловой мощности 3 ГВт, будут претерпевать деление  $3,16\text{ кг }^{235}\text{U/сут}$ . Некоторое дополнительное количество урана расходуется вследствие реакции  $^{235}\text{U} (n, \gamma) ^{236}\text{U}$  [см. уравнение (1.3)]. Чтобы это учесть, используем множитель  $(\sigma_f + \sigma_\gamma) / \sigma_f = 1,17$ ; следовательно, расход  $^{235}\text{U}$  составляет  $3,16 \cdot 1,17 = 3,70\text{ кг/сут}$ . Это значение действительно для свежей активной зоны реактора; однако после того как активная зона проработает некоторое время, деление в  $^{239}\text{Pu}$ , образующемся в результате захвата нейтрона в  $^{238}\text{U}$ , начинает вносить заметный вклад в производство энергии, а еще позднее вклад будет вносить также деление  $^{241}\text{Pu}$ . По этой причине расход  $^{235}\text{U}$  постепенно уменьшается при

приблизительно постоянном производстве энергии в работающей активной зоне. В течение всего срока службы активной зоны из урана, обогащенного до  $2 \div 3 \%$  по  $^{235}\text{U}$ , примерно  $40 \%$  общего производства энергии обусловлено делением изотопов плутония (рис. 1.8). В среднем АЭС с реактором LWR электрической мощностью  $1000 \text{ МВт}$  (КПД  $33 \%$ ) в течение кампании расходует  $2,2 \text{ кг } ^{235}\text{U}$  и  $2,0 \text{ кг } ^{238}\text{U}$  в сутки.

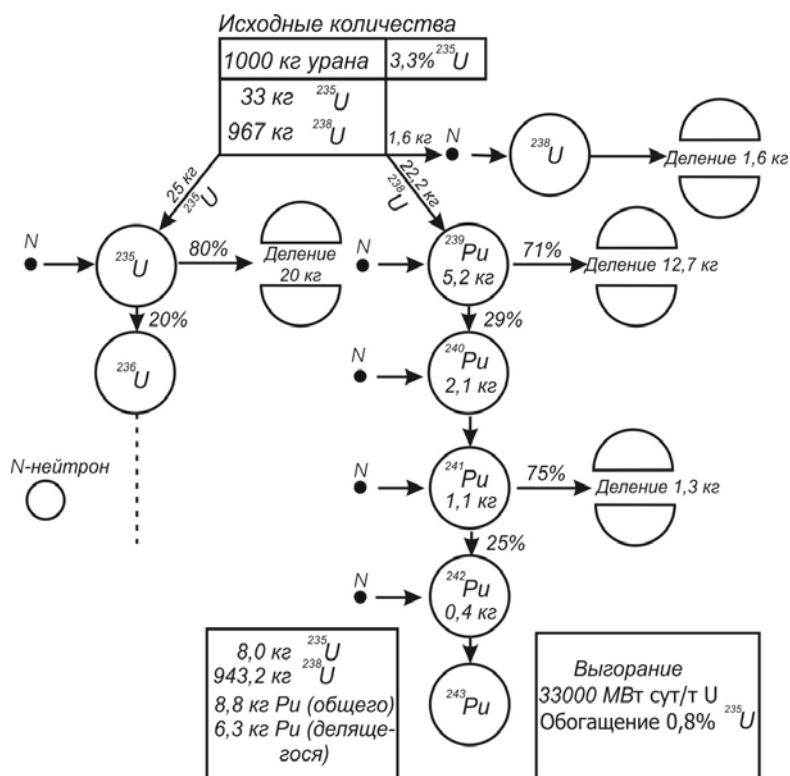


Рис. 1.8. Баланс актиноидов в водо-водяном энергетическом реакторе (в соответствии с [1])

В результате деления урана и плутония образуется около  $3,1 \text{ кг}$  продуктов деления в сутки. Чтобы рассчитать выходы этих продуктов, необходимо использовать значения эффективных сечений. Чем больше будет произведено  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$  на каждое ядро сгоревшего  $^{235}\text{U}$ , тем эффективнее может быть использование топлива.

Эффективность использования топлива определяется коэффициентом воспроизводства  $C$ :

$$C = \eta - 1 - S, \quad (1.22)$$

где  $S$  – потери нейтронов на утечку и радиационный захват в конструкционных материалах, замедлителе и теплоносителе. Если предположить  $C=0,8$  (действительное значение для реактора на тяжелой воде), деление  $100$  ядер  $^{235}\text{U}$  ведет к образованию  $80$  новых ядер  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$ .

Во втором поколении образуются  $C^2$  новых ядер  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Pu}$ . Доля делящихся ядер в топливе, которые претерпевают превращение, составляет  $x_i (1 + C + C^2 + \dots) \approx x_i/(1-C)$ , где  $x_i$  – первоначальная доля делящихся ядер (0,00714 для природного урана).

Отношение  $x_i/(1-C)$  определяет максимальную эффективность использования топлива. Если бы реактор мог работать таким образом, чтобы был израсходован весь делящийся материал (как исходный, так и образовавшийся в процессе работы реактора), то можно было бы, приняв  $C = 0,8$ , произвести в 5 раз больше энергии, чем только за счет использования исходного количества  $^{235}\text{U}$ . К сожалению, это невозможно из-за большого сечения захвата продуктов деления. Реакторы со значениями  $C$ , близкими к единице, называют реакторами-конверторами, а реакторы с  $C < 1$  – сжигателями. Водо-водяные реакторы могут иметь  $C \leq 0,6$  и их классифицируют как сжигатели.

Уменьшение  $\theta$  [см. уравнение (1.13)] вследствие накопления продуктов деления и уменьшение количества делящихся ядер – главные причины, которые обуславливают необходимость замены топлива. Очевидно, что если  $\Sigma_a(\text{горючее})$  – очень большое, как в случае высокообогащенного топлива, то можно допустить образование большего количества продуктов деления, т. е. из топлива можно произвести больше энергии, прежде чем  $\theta$  станет слишком малым.

Эффективность использования топлива определяется выгоранием. Выгорание можно выражать количеством топлива (в процентах), израсходованным до момента, когда его нужно заменять. Например, выгорание, равное 1 %, означает, что на 1 т топлива расходуется 10 кг делящихся и сырьевых ядер (за счет деления и захвата). Однако обычно выгорание топлива выражается количеством тепловой энергии, выделенной на 1 т топлива. На производство 33000 МВт·сут тепловой энергии [МВт(т)·сут] из 1000 кг обогащенного урана в водо-водяном реакторе расходуется 25 кг  $^{235}\text{U}$  и 23,8 кг  $^{238}\text{U}$  (рис. 1.8) или 4,88 % первоначального количества урана. Тогда 1%-е выгорание соответствует  $33000/4,88 = 6762$  МВт(т)·сут/тU. Однако, если учесть 6,3 кг образующегося делящегося плутония (который «заменяет»  $^{235}\text{U}$ ) общий расход уменьшится до  $48,8 - 6,3 = 42,5$  кг (или 4,25 %). Следовательно, 1%-е выгорание соответствует 7765 МВт(т)·сут/тU.

Если учесть количество всего израсходованного урана ( $\approx 7$  т природного урана на 1 т урана, обогащенного до 3,3 % по  $^{235}\text{U}$ ), то использование природного урана значительно меньше. Однако при возврате плутония в топливный цикл тепловых реакторов эффективность использования топлива повышается до общих цифр, приведенных на рис. 1.9.



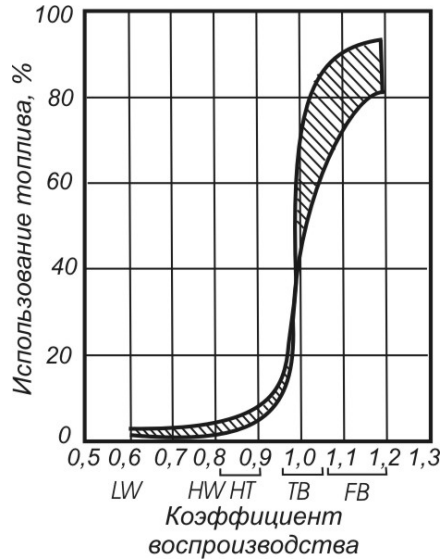


Рис. 1.9. Коэффициенты воспроизводства и эффективность использования топлива [1]:  
*LW* – водо-водяной реактор; *HW* – тяжеловодный реактор;  
*HT* – высокотемпературный реактор; *ТВ* – реактор-размножитель на тепловых нейтронах; *FB* – реактор-размножитель на быстрых нейтронах; потери при переработке 1 %, концентрация делящегося материала 0,7 ÷ 2 %, за исключением *FB* (10 ÷ 20 %)

Максимальный коэффициент воспроизводства при пуске работающего на уране реактора определяется выражением:

$$C = \eta \varepsilon (1 - \varphi) \exp(-B^2 \tau) + \Sigma_a(238) / \Sigma_a(235), \quad (1.23)$$

где два слагаемых дают число нейтронов, захваченных  $^{235}\text{U}$  в резонансной и тепловой областях, соответственно, на нейтрон, поглощенный в  $^{235}\text{U}$ ; величина  $\eta$  относится к  $^{235}\text{U}$ . Множитель  $\exp(-B^2 \tau)$  обозначает долю быстрых нейтронов, которые не покидают объем активной зоны (вероятность избежать утечки). Пользуясь этим приближенным выражением, определяем  $C = 0,50$ . Если активная зона реактора находится в состоянии равновесия, то необходимо внести поправки на деление в образующемся плутонии. Это дает более высокий коэффициент воспроизводства: обычно 0,7 в реакторе типа LWR.

При  $C > 1$  существует возможность произвести больше делящегося материала, чем его расходуется. Этот процесс называют расширенным воспроизводством. Способность реактора к расширенному воспроизводству определяется избыточным коэффициентом воспроизводства ядерного топлива  $G = \eta - 2 - S$ .

Из табл. 1.2 видно, что все нуклиды  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  имеют  $\eta > 2$ ; на практике, когда при расчете используют значения эффективных

сечений  $\eta$  даже больше. В реакторе с этими нуклидами и сырьевым материалом, например  $^{232}\text{Th}$  или  $^{238}\text{U}$ , можно производить больше делящегося материала, чем расходуется, при условии, что потери нейтронов пренебрежимо малы. Такие реакторы называют реакторами – размножителями. Хотя использование топлива в конверторах можно увеличить, вероятно, до 10 %, расширенное воспроизводство делает возможным использование топливного материала (природного урана и тория) примерно до 70 % (рис. 1.9) при условии многократного оборота топлива (рециклинга).

Из табл. 1.2 видно, что наибольшую величину  $\eta$  имеют  $^{233}\text{U}$  в тепловой области энергий нейтронов и  $^{239}\text{Pu}$  в быстрой области энергий нейтронов. Это предполагает два различных типа реакторов – размножителей: реакторы на тепловых нейтронах, в основе действия которых лежит реакция  $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{233}\text{U}$ , и реакторы на быстрых нейтронах, основанных на реакции  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{239}\text{Pu}$ . Для эффективной работы эти реакторы – размножители должны быть загружены большими (15 ÷ 30 %) количествами  $^{233}\text{U}$  или  $\text{Pu}$ . Эти материалы в настоящее время можно получить только в обычных реакторах – неразмножителях.

Использование топлива в случае быстрого реактора – размножителя, подобного французскому реактору Phenix, выше, чем в реакторах типа LWR: 1%-е выгорание соответствует примерно 8500 МВт(т)·сут/т тяжелых атомов. Достигнуто выгорание до 15 % (130 000 МВт·сут/т).

### 1.2.9. Разновидности ядерного топлива

Во всех энергетических реакторах в настоящее время в качестве топлива используется уран: или природный, содержащий 0,714 %  $^{235}\text{U}$  (тяжеловодные реакторы), или, как правило, обогащенный, в котором содержание  $^{235}\text{U}$  повышено до нескольких процентов. Некоторые опытные энергетические реакторы работают также на  $^{232}\text{Th}$  (в них воспроизводится делящийся изотоп  $^{233}\text{U}$ ) или на  $^{239}\text{Pu}$  в смеси с  $^{238}\text{U}$  в качестве добавки к  $^{235}\text{U}$  («смешанное топливо»).

Независимо от того, какое топливо используется в реакторе, ТВЭЛ должен обладать способностью выдерживать температуры, значительно превышающие 1000 °С, не испытывая какого-либо физического или химического повреждения под воздействием тепла или облучения. ТВЭЛы, изготовленные из металлического урана, обладают высокой теплопроводностью, что максимально снижает теплонапряженность, но, к сожалению, уран плавится при 1130 °С, а плутоний при 640 °С. Более того, металлический уран имеет три, а плутоний шесть аллотропических форм в пределах от комнатной температуры до их температур плавления. В результате влияние поля излучения и высокой температуры как

в отдельности, так и вместе, может вызывать перекристаллизацию в различных аллотропических формах, приводя к значительным изменениям физических размеров топливного стержня. Такие деформации в ТВЭле снижают механическую прочность и повышают возможность коррозии, даже если ТВЭлы имеют металлическую оболочку.

В большинстве энергетических реакторов в настоящее время в качестве топлива используют заключенные в оболочку керамические таблетки из  $UO_2$ ,  $PuO_2$  и  $ThO_2$ . В некоторых реакторах испытывается УС. Размер цилиндрических таблеток примерно  $10 \times 10$  мм (диаметр  $\times$  высота). ТВЭлы из керамического топлива обладают термостойкостью, не испытывают фазовых превращений металлов и более устойчивы к радиационным эффектам. К сожалению, теплопроводность керамических ТВЭлов ниже чем у металлических, в результате чего в керамических ТВЭлах часто возникают довольно высокие температурные градиенты (до  $100$  °C/мм). Установлено, что в результате существования таких градиентов керамическое топливо может плавиться в центре ТВЭла (температура плавления  $UO_2 = 2700$  °C), даже если температура на поверхности ТВЭла значительно ниже температуры плавления топлива. Чтобы обеспечить максимальную теплопроводность в керамическом топливном материале его спекают и прессуют до плотности около  $11$  г/см для  $UO_2$ .

В том случае, когда применяются ТВЭлы из смешанного уран-плутониевого топлива, например в водо-водяных ( $<5\%$   $PuO_2$ ) или быстрых ( $\leq 15\%$   $PuO_2$ ) реакторах, смесь  $UO_2 - PuO_2$  должна быть более однородной в структурном отношении и находиться в форме твердого раствора. Это лучше всего достигается при совместном осаждении этих четырехвалентных актиноидов, обычно в форме оксалатов, с последующим прокаливанием получаемого осадка. Тепловыделяющие сборки из смешанного уран-плутониевого топлива уже в течение многих лет включают в активные зоны многих европейских водо-водяных реакторов без каких-либо технических трудностей. Кроме того, смешанные топлива на основе оксидов урана и тория используются в реакторах на тяжелой воде.

В гомогенном реакторе активная зона может состоять из расплавленного металла, расплавленной соли, водного или органического раствора. В гетерогенных реакторах топливо большей частью представляет собой стержни из оксида металла. Топливным материалом может быть почти любое сочетание ядер делящегося и сырьевого материала в смеси. Возможно их отделение друг от друга, как в концепции «активная зона (делящийся материал) и зона воспроизводства (сырьевой материал)». В качестве замедлителя можно использовать  $H_2O$ ,  $D_2O$ , Be, графит или органический растворитель. Выбор теплоносителя еще шире: им может

быть расплавленный металл, расплавленная соль,  $H_2O$ ,  $D_2O$  или органический растворитель, а также газообразная  $CO_2$ , гелий или водяной пар. Ниже приведены сокращения названий реакторов различных типов, используемые в отечественной и зарубежной практике.

1. БН – Реактор на быстрых нейтронах с жидкометаллическим теплоносителем.
2. ВВЭР – Некипящий реактор с обычной водой (под давлением) в качестве замедлителя и теплоносителя – Водо-водяной энергетический реактор.
3. ГТ-МГР – Высокотемпературный реактор с газовым теплоносителем и графитовым замедлителем – Газо-турбинный модульный графитовый реактор.
4. МКЭР – Реактор с графитовым замедлителем и обычной водой в качестве теплоносителя – Многопетлевой канальный энергетический реактор.
5. РБМК – Реактор с графитовым замедлителем и обычной водой в качестве теплоносителя (кипение имеет место в верхней части активной зоны – на выходе) – Реактор большой мощности канальный.
6. АGR – Усовершенствованный реактор с газовым теплоносителем и графитовым замедлителем.
7. ВНWR – Кипящий реактор с тяжелой водой в качестве замедлителя и теплоносителя.
8. ВWR – Кипящий реактор с обычной водой в качестве замедлителя и теплоносителя.
9. FBR – Реактор на быстрых нейтронах.
10. GCFBR – Быстрый реактор – размножитель с газовым теплоносителем.
11. GCR – Реактор с газовым теплоносителем и графитовым замедлителем.
12. HTGR – Высокотемпературный реактор с газовым теплоносителем и графитовым замедлителем.
13. HWGCR – Реактор с газовым теплоносителем и тяжеловодным замедлителем.
14. HWLWR – Реактор с тяжелой водой в качестве замедлителя и обычной водой в качестве теплоносителя.
15. LGWR – Реактор с графитовым замедлителем и обычной водой в качестве теплоносителя.
16. LMFBR – Быстрый реактор – размножитель с жидкометаллическим теплоносителем.
17. LWR – Реактор с обычной водой в качестве замедлителя и теплоносителя.

18. OMR – Реактор с органическим теплоносителем и органическим замедлителем.
19. PHWR – Реактор с тяжелой водой (под давлением) в качестве замедлителя и теплоносителя.
20. PWR – Некипящий реактор с обычной водой (под давлением) в качестве замедлителя и теплоносителя.
21. SGR – Реактор с натриевым теплоносителем и графитовым замедлителем.

### 1.2.10. Преобразование энергии деления в тепловую энергию

Атомные электростанции работают за счет энергии, выделяющейся при делении ядер тяжелых элементов, служащих ядерным горючим (в основном изотопов уран  $U^{235}$  и плутоний  $Pu^{239}$ ), в активной зоне ядерных реакторов.

Типичный баланс энергии, выделяющийся при делении ядер  $U^{235}$ , следующий:

Кинетическая энергия осколков деления .....	82.0 %
Кинетическая энергия нейтронов деления .....	2.5 %
Энергия излучения $\gamma$ -квантов .....	5.3 %
Энергия излучения $\beta$ -распада .....	3.4 %
Энергия излучения, возникающего при захвате нейтронов без деления .....	1.5 %
Энергия нейтрино .....	5.3 %

Как видно из приведенного баланса, кинетическая энергия осколков деления ядер является основной частью выделяющейся энергии. Практически все осколки деления остаются в объеме таблеток ядерного топлива, теряя всю свою кинетическую энергию. Материал таблеток нагревается и эта энергия может быть отведена в виде тепла от тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) ядерного реактора. Энергия нейтронов деления и  $\gamma$ -излучения выделяется также в виде тепла, в основном в замедлителе и отражателе, а частично в конструкционных материалах корпуса реактора и в биологической защите, где теряется при охлаждении. Почти полностью теряется, не превращаясь в тепловую, также энергия нейтрино, возникающих при  $\beta$ -излучении, поскольку они (нейтрино) слабо взаимодействуют с веществом и покидают реактор без отдачи энергии.

### 1.2.11. Стадии процесса деления

Понятие «процесс деления ядра» охватывает все события, связанные с делением составного ядра на два новых. Составное ядро образуется в результате взаимодействия нейтрона с делящимся ядром. На рис. 1.10 схематично изображены стадии деления ядра и указаны ос-

новные процессы, сопровождающие деление. Оно начинается с образования составного ядра. Спустя примерно  $10^{-14}$  с это ядро делится на два осколка, которые, ускоряясь под действием кулоновских сил отталкивания, разлетаются в противоположные стороны. Ускоренное движение осколков заканчивается спустя примерно  $10^{-17}$  с с момента их образования. К этому моменту времени они имеют суммарную кинетическую энергию примерно 170 МэВ и находятся на расстоянии друг от друга примерно  $10^{-8}$  см (порядка размера атома).

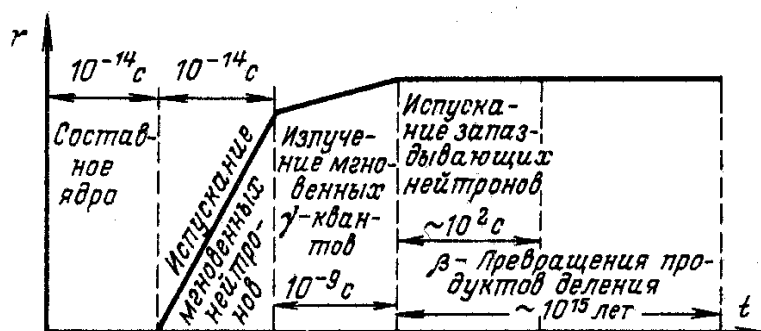


Рис. 1.10. Схематичное изображение стадий процесса деления:  
 $r$  — расстояние, между образовавшимися ядрами — осколками деления;  
 $t$  — время протекания стадий. Перемещение осколков деления условно отражается зависимостью  $r$  от  $t$

Часть энергии деления переходит в энергию возбуждения осколков деления. Возбуждение «снимается» либо переходом в основное состояние с излучением  $\gamma$ -квантов, либо испусканием нуклонов с превращением в новые ядра. Последние, в свою очередь, также могут оказаться в возбужденных состояниях, а их поведение будет аналогично поведению ядер, образовавшихся при делении исходного составного ядра.

Испускание ядром нуклона возможно лишь в случае, когда энергия возбуждения превышает энергию связи нуклона в ядре. Тогда испускание нуклона более вероятно, чем испускание  $\gamma$ -кванта, поскольку последний процесс протекает гораздо медленнее, чем первый (электромагнитное взаимодействие намного слабее ядерного). Чаще всего испускаемым нуклоном является нейтрон, так как ему не приходится преодолевать кулоновский барьер при вылете из ядра. Для осколков деления испускание нейтронов наиболее вероятно, так как они «перегружены» нейтронами (нейтронно-избыточны). Энергия возбуждения осколков деления (примерно 20 МэВ) намного больше энергии связи нейтрона в осколках. Следовательно, возможно испускание одного или двух нейтронов каждым из осколков спустя  $10^{-17} \dots 10^{-14}$  с с момента образования последних. Таким образом, практически мгновенно после деления составного ядра осколки деления испускают два или три нейтро-

на, которые так и принято называть *мгновенными*. Так как энергия возбуждения осколков велика, то мгновенные нейтроны испускаются с большой кинетической энергией (в среднем 2 МэВ).

Образовавшиеся ядра по-прежнему находятся в возбужденных состояниях, однако в каждом из них энергия возбуждения оказывается меньше энергии связи нейтрона. В результате остатки энергии возбуждения излучаются в виде  $\gamma$ -квантов через  $10^{-14} \dots 10^{-9}$  с с момента испускания мгновенных нейтронов. Эти  $\gamma$ -кванты также называются *мгновенными*.

Дальнейшее движение осколков деления не сопровождается какими-либо их превращениями. Осколки увлекают за собой не все электроны исходного атома, в результате чего они являются многозарядными ионами (тяжелыми заряженными частицами). Поэтому при движении в среде кинетическая энергия ионов тратится на ионизацию и возбуждение атомов среды, что в основном и вызывает их торможение. В конце пути ионы превращаются в нейтральные атомы, ядра которых находятся в основных энергетических состояниях. Эти атомы принято называть *продуктами деления*.

Атомы-продукты деления имеют нейтронно-избыточные ядра. Это означает, что ядра продуктов деления  $\beta^-$ -радиоактивны, и каждое из них служит началом целой серии  $\beta^-$ -превращений, заканчивающихся только при достижении стабильного состояния. Ядра одной серии образуют так называемую цепочку распада. В среднем цепочка состоит из трех  $\beta^-$ -распадов. Скорость  $\beta^-$ -распадов зависит от избытка нейтронов и уменьшается по мере приближения к стабильному состоянию. Однако она всегда много меньше скоростей рассмотренных ранее стадий процесса деления ядра.  $\beta^-$ -распад сопровождается испусканием антинейтрино, которые по причине ничтожно малой вероятности взаимодействия с веществом покидают активную зону ядерных реакторов.

В результате  $\beta^-$ -распадов ядра могут образовываться также в возбужденных состояниях. Такие ядра переходят в основные состояния путем излучения  $\gamma$ -квантов или, что происходит очень редко, превращаются в другие ядра путем испускания нейтронов. Эти нейтроны называются *запаздывающими* и благодаря их существованию возможно управление самоподдерживающейся реакции деления ядер.

Вся цепочка последовательных и параллельно протекающих событий, связанных с процессом деления исходного ядра, заканчивается образованием стабильных ядер.

В процессе деления также возможно образование частиц, не упомянутых выше. Например,  $\alpha$ -частиц, либо осколков деления в количестве, большем двух. Однако эти события настолько маловероятны, что не имеют существенного значения в физике ядерного реактора.

### 1.2.12. Температура ядерного топлива и нейтронный поток (выделение тепла в ядерном топливе)

При делении тяжелого ядра освобождается около 200 МэВ и более 80 % этой энергии составляет кинетическая энергия осколков деления. Остальная часть распределяется между нейтронами,  $\gamma$ -квантами,  $\beta^-$ -частицами и антинейтрино. В табл. 1.4 приведены составляющие распределения энергии деления. Соотношение между отдельными составляющими энергии деления слабо зависит от делящегося ядра и от энергии нейтрона, вызывающего процесс деления.

Два осколка деления в форме кинетической энергии уносят чуть меньше 81 % от всей энергии, освобождающейся при делении ядра  $U^{233}$ , около 81,25 % – при делении ядра  $U^{235}$ , и около 81,55 % – при делении ядра  $Pu^{239}$ .

Как и любой другой, материал топливной таблетки, в которой идет деление ядер под действием нейтронов, образован атомами. Например, материал таблетки из диоксида урана, образован атомами урана и атомами кислорода. Атомы урана представлены двумя изотопными разновидностями –  $U^{235}$  и  $U^{238}$ .

Таблица 1.4

Распределение энергии деления, Мэв

Ядро	Кинетическая энергия осколков $E_{оск}$	Энергия мгновенных $\gamma$ -квантов $E_{\gamma мгн}$	Энергия запаздывающих $\gamma$ -квантов $E_{\gamma зап}$	Энергия нейтронов $E_n$	Энергия $\beta^-$ -частиц $E_{\beta^-}$	Энергия антинейтрино $E_{\bar{\nu}}$	Суммарная энергия $\sum_i E_i$
$U^{233}$	160,5	7,0	7,0	5,0	9,0	10	198,5
$U^{235}$	166,0	7,2	7,2	4,9	9,0	10	204,3
$Pu^{239}$	171,5	7,0	7,0	5,8	9,0	10	210,3

Осколок деления представляет собой тяжелую заряженную частицу (ТЗЧ), имеющую большую кинетическую энергию. ТЗЧ при движении в веществе (в топливной таблетке) теряет свою энергию вследствие взаимодействия с атомами вещества. Это взаимодействие может осуществляться либо в виде электронного торможения, либо в виде упругих соударений, в зависимости от значения кинетической энергии ТЗЧ.

При больших скоростях ТЗЧ, превышающих скорость движения электронов на орбитах атомов  $V_{орб}$ , все (или почти все) электроны будут



«содраны» с движущейся частицы. Быстрая ТЗЧ взаимодействует с электронами атомов вещества, в котором она тормозится. При этом взаимодействии очень велика вероятность ионизации атомов вещества, при которой электроны «выбиваются» из атомов и приобретают значительную кинетическую энергию. Это, так называемые, «дельта-электроны».

При средних скоростях эффективный заряд ТЗЧ  $Z_{\text{ТЗЧ}}$  снижается из-за захвата ею электронов с оболочек атомов вещества и вероятность ионизации атомов вещества из-за экранировки заряда ядра частицы резко снижается.

При малых скоростях ( $\ll Z_{\text{ТЗЧ}} \cdot V_{\text{орб}}$ ) в процессы потери энергии ТЗЧ дают вклад лишь слабосвязанные валентные электроны атомов вещества, а энергия частицы расходуется на возбуждение атомов в объеме вещества.

По мере снижения скорости ТЗЧ на процесс ее торможения все большее влияние оказывает экранирование ее заряда захваченными электронами. Это приводит к повышению роли взаимодействия частицы с атомами вещества, рассматриваемыми как целое. Таким образом, в конце своей траектории ТЗЧ взаимодействует с атомами вещества упруго, передавая им «остатки» своей начальной кинетической энергии.

Геометрический путь осколка деления (ТЗЧ) в веществе, называемый треком, в поперечном сечении представляет собой «плотный» сердечник, окруженный более диффузной «оболочкой» из дельта-треков, образованных выбитыми из сердечника вторичными дельта-электронами. Вторичные электроны, как было сказано, являются продуктом ионизации атомов вещества, находящихся в «сердечнике» трека.

Если геометрический путь осколка деления в веществе представить в виде последовательности отрезков между точками, в которых осколок изменял направление своего движения, то длина любого из этих отрезков как минимум на порядок превосходит радиус диффузной оболочки трека. Таким образом, кинетическая энергия осколка деления передается электронам и атомам вещества непосредственно в области их торможения. Теряемая осколками энергия релаксирует в тепловую в точках, лежащих на их траектории. Поскольку геометрический путь осколков в веществе ядерного топлива не превышает трех десятков микрон (что сравнимо с размером зерна порошка, из которого изготавливаются топливные таблетки), то можно считать, что кинетическая энергия осколка деления преобразуется (релаксирует) в тепловую энергию вещества топлива в той же точке, в которой произошло деление ядра.

Как происходит эта релаксация, приводящая к возрастанию тепловой энергии (температуры) вещества ядерного топлива?

После акта ионизации каждый атом (ион) вещества, находящийся в треке осколка деления, остается в неравновесном состоянии и начина-

ет релаксировать в сторону нового равновесного состояния. Релаксация в общем случае осуществляется посредством множества элементарных процессов. Первичное возбуждение электронных оболочек атомов (ионов) деградирует, разменивая посредством вторичных процессов свою энергию на более мелкие порции и создавая определенное количество более низкоэнергетических возбуждений. В итоге большая часть переданной электронной подсистеме вещества энергии распределяется по всему веществу, приводя к повышению его температуры.

Рассмотрим процесс передачи энергии от электронной к ионной подсистеме вещества ядерного топлива, температуры которых отличны  $T_e > T_i$ .

Температура электронов (она пропорциональна значению их кинетической энергии) в треке осколка деления может превышать температуру атомов (ионов) вещества в 10 раз и более. Для вычисления энергии, теряемой «горячими» электронами в единице объема в единицу времени при взаимодействии с атомами (ионами) решетки вещества можно воспользоваться простым соотношением:

$$\Delta E = \alpha (T_i - T_e),$$

где  $\alpha \approx 10^{-16} \cdot n_e \cdot C_l^2$ ,  $n_e$  – концентрация электронов,  $C_l$  – продольная скорость звука в веществе. В типичном случае концентрация электронов составляет  $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , а скорость звука –  $(3 \dots 5) 10^5 \text{ см/с}$ . Таким образом, коэффициент электрон-ионного теплообмена составляет  $5 \cdot 10^{10} \text{ Вт см}^{-3} \text{ К}^{-1}$ .

Характерные времена изменения электронной и решеточной температуры определяются как

$$\tau_i = C_i / \alpha,$$

$$\tau_e = C_e / \alpha$$

где  $C_i$  и  $C_e$  – теплоемкость решетки и электронов на единицу объема вещества. При температурах  $\sim 1000 \text{ К}$  из-за малой величины теплоемкости вырожденного электронного газа значение  $\tau_e$  в несколько десятков раз меньше  $\tau_i$ , которое составляет величину  $\sim 10^{-10} \text{ с}$ .

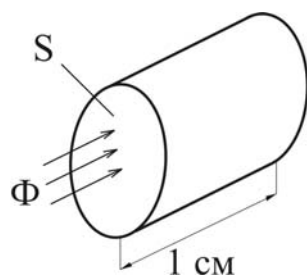
Время, в течение которого высокоэнергетичный (быстрый) осколок деления тормозится (термализуется)  $\tau_{\text{торм}}$  не превышает единиц пико- ( $10^{-12}$ ) секунд, а характерное время изменения плотности потока нейтронов в ядерном реакторе и, соответственно, интенсивности делений ядер, составляет не менее секунды. Таким образом, можно записать, что

$$\tau_{\text{торм}} < \tau_e < \tau_i.$$

Можно говорить о том, что температура вещества ядерного топлива возросла за счет термализации осколков деления, после того, как «горя-

чие» электроны в треке передадут свою энергию атомам (ионам) решетки, а они, в свою очередь, обмениваются энергией между собой, что приведет к установлению термодинамического равновесия в веществе, сосредоточенном в объеме трека. Таким образом, за время  $\sim 10^{-10}$  с энергия, уносимая осколками деления, приводит к возрастанию потенциальной (тепловой) энергии вещества ядерного топлива, сосредоточенного в объеме трека. Потенциальная энергия вещества возрастает в той точке, в которой произошло деление ядра. Этот процесс называют тепловыделением в ядерном топливе. Если тепло не отводится от той точки, в которой оно выделяется, то температура вещества в этой точке будет неограниченно возрастать до тех пор, пока идет тепловыделение. В твердом, сплошном материале, выделяющееся в какой-либо точке тепло отводится из нее и распространяется (переносится) по объему материала посредством действия механизма электронной теплопроводности.

При известных плотности потока нейтронов и концентрации делящегося (ядерного) материала в точке с координатами  $(x, y, z)$  в определенный момент времени  $t$  можно подсчитать значение, характеризующее интенсивность выделения тепловой энергии (удельную мощность тепловыделения) в этой точке. Рис. 1.11 иллюстрирует ниже изложенные рассуждения.



*Рис. 1.11. К определению мощности тепловыделения, вызванного торможением осколков деления ядер*

Если в объеме топливной таблетки выделить единичную площадку  $S$ , то через нее в единицу времени проходит  $\Phi$  нейтронов ( $\text{н}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ). Здесь  $\Phi$  – плотность потока нейтронов в точке  $(x, y, z)$  в момент времени  $t$ . Вероятность того, что на единице длины пути нейтрона в веществе произойдет ядерная реакция деления, определяется значением макроскопического сечения деления  $\Sigma_f$  ( $1/\text{см}$ ) в этой точке. При этом  $\Sigma_f = C \cdot \sigma_f$ , где  $C$  – количество делящихся под действием нейтронов ядер в единице объема материала топливной таблетки в точке  $(x, y, z)$ ,  $\text{см}^{-3}$ ;  $\sigma_f$  – микроскопическое сечение реакции деления ядер под действием под действием нейтронов,  $\text{см}^2$ . Количество реакций деления, протекающих в единице объема в единицу времени в точке  $(x, y, z)$ , таким образом, составляет

величину  $\Sigma_f(x, y, z) \cdot \Phi(x, y, z, t)$ . В каждой реакции деления образуются осколки, которые уносят энергию  $E_{оск}$ . При этом кинетическая энергия осколков деления преобразуется в тепловую в той же точке, где произошло деление. Подводя итог, можно записать, что значение удельной (в единице объема) мощности тепловыделения в точке  $(x, y, z)$  в момент времени  $t$  определяется выражением:

$$q(x, y, z) = B \cdot \Sigma_f(x, y, z) \cdot \Phi(x, y, z, t) \cdot E_{оск} \quad (1.24)$$

Здесь  $B$  – множитель, значение которого определяется системой измерения физических величин, входящих в выражение (1.24). Например, если значение  $E_{оск}$  в выражение (1.24) подставляется в единицах [Мэв], а значение  $q$  требуется получить в [Вт/см<sup>3</sup>], то  $B=1,6 \cdot 10^{-13}$ .

Энергия осколков деления, мгновенных  $\gamma$ -квантов и нейтронов превращается в тепло практически мгновенно. При этом энергия осколков деления, как было показано выше, превращается в тепловую практически в той же точке (в топливе), в которой произошло деление. Энергия мгновенных  $\gamma$ -квантов и нейтронов превращается в тепловую также – по мере их торможения в материалах, из которых выполнены конструктивные элементы активной зоны ядерного реактора. Но пробеги мгновенных  $\gamma$ -квантов и нейтронов в веществе значительно превосходят пробеги осколков деления. Поэтому лишь часть их энергии превращается в тепло непосредственно в ядерном топливе. Остальная часть их энергии «остаётся» в виде тепла в оболочках тепловыделяющих элементов, в материалах сборки тепловыделяющих элементов, в элементах системы управления и защиты (в поглощающих стержнях), в замедлителе и в элементах защиты (в том числе, в корпусе ядерного реактора). Локализация этой части энергии деления ядра не такая отчетливая, как для осколков деления. Поэтому в инженерных расчетах используется информация о том, какой процент от энергии деления выделяется в том или ином конструкционном элементе активной зоны [2].

Энергия  $\beta^-$ -распадов (примерно 7 % всей энергии деления) выделяется постепенно в течение длительного промежутка времени, так как сами процессы  $\beta^-$ -распадов происходят с большими сдвигами во времени по отношению к моменту деления ядра. Это запаздывание приводит к существованию так называемого *остаточного энерговыделения* в остановленном ядерном реакторе. Если реактор работал до остановки на большой мощности, то остаточное энерговыделение настолько велико, что надо принимать меры для охлаждения остановленного реактора. Вначале остаточное энерговыделение уменьшается довольно быстро (из всего количества энергии, выделяющейся после остановки реактора, примерно одна треть выделяется за 1 мин, 60 % – за 1 ч, около 75 % –

за 1 сут.). В дальнейшем энергия выделяется все медленнее, вследствие чего отработавший в реакторах уран обладает настолько большой радиоактивностью (остаточным энерговыделением), что требует длительной выдержки (как правило, с охлаждением) в специальных бассейнах перед отправкой на переработку.

Таким образом, в энергетических реакторах используемая энергия выделяется в виде тепловой энергии, которая передается теплоносителю, прокачиваемому через активную зону. Поток теплоносителя омывает поверхности ТВЭЛ или другие поверхности, находящиеся в объеме активной зоны. Пройдя через активную зону, теплоноситель нагревается и «транспортирует» приобретенную тепловую энергию к тому месту контура многократной принудительной циркуляции теплоносителя, в котором относительно горячий теплоноситель передает тепловую энергию относительно холодному «потребителю». В привычной схеме АЭС таким «потребителем» может быть вода парогенератора, поток пара из которого вращает вал турбины, действуя на ее лопатки. В АЭС на базе газоохлаждаемого реактора с газовой турбиной подогретый в активной зоне газ-теплоноситель теряет свою тепловую (внутреннюю) энергию в процессе расширения при попадании на лопатки газовой турбины. Если говорить о ядерной энергетической установке, предназначенной только для производства высокопотенциального тепла, то тепловая энергия, приобретенная теплоносителем при прохождении активной зоны, передается во второй (технологический контур) в теплообменнике.

### **1.3. Высокотемпературные ядерные реакторы**

#### **1.3.1. Опыт разработки и эксплуатации высокотемпературных ядерных реакторов**

Середина шестидесятых годов прошлого столетия была ознаменована первыми успехами в деле создания высокотемпературных реакторов с гелиевым теплоносителем. Начиная с августа 1964 г. в течение двух лет критические параметры последовательно были достигнуты на реакторах «Драгон», «Пич-Боттом» и AVR. Таким образом, примерно в одно и то же время в трех странах (Англии, США и Германии) стартовало новое направление в реакторостроении. Из его родоначальников в реакторе AVR, были достигнуты рекордные параметры по выходной температуре гелиевого теплоносителя (950 °С). За 15 лет эксплуатации этого реактора средний коэффициент эксплуатационной готовности составил 67 % при максимальном значении 92 %. Специальные эксперименты, проведенные на реакторе AVR для анализа поведения в аварийных ситуациях (отсутствие циркуляции теплоносителя

ля, выход из строя поглощающих стержней), доказали его высокую надежность с точки зрения ядерной безопасности. Выход продуктов деления в гелиевый теплоноситель реактора AVR по тритию составляет  $3 \cdot 10^{-9}$ , а по газообразным продуктам  $1,7 \cdot 10^{-8}$  Ки/см<sup>3</sup>, что меньше, чем в любом другом реакторе.

Прошло еще десятилетие, прежде чем можно было говорить о новом успехе, когда в 1976 г. достиг критичности, а в начале октября 1981 г. впервые был выведен на полную мощность высокотемпературный реактор опытно-промышленной АЭС «Форт-Сент-Врейн» (США) электрической мощностью 342 МВт, использующий призматические топливные сборки. До октября 1981 г. АЭС «Форт-Сент-Врейн» работала на пониженной мощности (до 70 % номинальной) в основном из-за колебаний температуры и вибраций в активной зоне. Семнадцать лет разделяют во времени физические пуски реакторов AVR (Юлих) и THTR-300 (Шме-хаузен), которые являются представителями национальной линии развития, зародившейся в Германии и основанной на концепции засыпной активной зоны с шаровыми тепловыделяющими элементами.

К началу 1986 года всего пять установок с высокотемпературными гелийохлаждаемыми реакторами было создано во всем мире за столь длительный период их развития. Это связано с тем, что для решения проблем создания высокотемпературных гелийохлаждаемых реакторов необходимы большие затраты на научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, а это по силам только крупным странам или международным объединениям. О перспективности этого направления можно судить по широкому кругу исследований, проведенных в США, Германии, СССР, Японии и других странах [3, 4].

Можно выделить два направления, отличающиеся концепцией активной зоны. Конструкция активной зоны американских высокотемпературных реакторов основана на использовании гексагональных призматических графитовых блоков, содержащих микротвэлы из диоксида урана и тория с покрытием из пиролитического углерода и карбида кремния. В шестигранных призматических тепловыделяющих сборках реактора АЭС «Форт-Сент-Врейн» имеется 108 отверстий для теплоносителя и 210 отверстий для топлива. Отношение числа ядер углерода к числу ядер тяжелых элементов (металлов)  $N_C / N_{TЭ} = 225$  в установленном режиме выгорания ядерного топлива. Обогащение урана в свежем топливе составляет 93 %. Начальная загрузка активной зоны состоит из 936 кг урана и 195 000 кг тория. Средняя глубина выгорания достигает 100000 МВт·сут/т. При каждой перегрузке из активной зоны реактора «Форт-Сент-Врейн» извлекается 1/6 часть топливной загрузки.

При этом графитовые блоки перегружаются из 37 ячеек периодичности, в каждую из которых входит 7 топливных колонн. Продолжительность пребывания топлива в активной зоне зависит от коэффициента нагрузки. Если это значение составляет ~80 %, то в год осуществляется одна перегрузка реактора [5].

В соответствии с проектом активная зона американского высокотемпературного реактора электрической мощностью 1160 МВт состоит из 3944 гексагональных призматических тепловыделяющих сборок. В каждой из 493 топливных колонн по высоте размещено 8 графитовых блоков. Размер «под ключ» тепловыделяющей сборки равен 360 мм, а ее высота составляет 794, 5 мм. Управление реактором осуществляется с помощью 73 пар поглощающих стержней. Активная зона имеет высоту 634 см и диаметр 847 см. Средняя энергонапряженность активной зоны равна 8,4 МВт/м. По проекту реактор может работать с использованием двух различных типов топливных загрузок активной зоны. Первый тип соответствует низкообогащенному уран-плутониевому топливному циклу, а второй тип предполагает использование тория. Шестигранные графитовые блоки для урановой зоны отличаются от ториевых. В табл. 1.5 даны характеристики для двух типов топливных загрузок активной зоны этого реактора [5].

Таблица 1.5

*Характеристики высокотемпературного реактора с призматическими ТВЭлами мощностью 1160 МВт (зл.)*

Параметр	Урановый цикл	Ториевый цикл
Число топливных стержней в блоке	66	132
Число отверстий для прохода теплоносителя (большое/малое)	132 / 0	66 / 6
Диаметр топливного. отверстия, мм	15,85	15,85
Диаметр отверстия для теплоносителя (большой/малый), мм	15,85 / –	21 / 18,3
$N_C / N_{TЭ}$ для свежих тепловыделяющих сборок	401	238
Среднее выгорание выгружаемого топлива, МВт·сут/т	118 000	98 000
Время пребывания топлива в реакторе, год	3	4

Второе направление развития высокотемпературных реакторов основано на концепции засыпной активной зоны, состоящей из сферических тепловыделяющих элементов. Микротвэлы в этих графитовых ша-

рах либо образуют центральную сферу, либо в виде сферического слоя располагаются на определенном расстоянии от центра шара. Внешний диаметр графитовых шаров принят равным 6 см. В центральной части прессованных шаров реактора ТНТР-300 размещено около 33 тыс. микротвэлов с топливом (U, Th)O<sub>2</sub>. Общее количество микротвэлов в топливной загрузке реактора ТНТР-300 составляет  $\sim 2,22 \cdot 10^{10}$  шт. Топливная матрица в шаровом тепловыделяющем элементе этого реактора имеет диаметр 5 см. Микротвэлы состоят из ядер диаметром 300...400 мкм с покрытием из пироуглерода. Микротвэлы высокотемпературных реакторов могут иметь два типа покрытий: BISO и TRISO. Первый тип покрытий характеризуется тем, что вокруг ядра микротвэла для удержания продуктов деления создается эффективный барьер из нескольких слоев пиролитического углерода разной плотности, а для второго типа характерно добавление еще слоя из карбида кремния (SiC).

Концепция засыпной активной зоны высокотемпературных реакторов с шаровыми тепловыделяющими элементами зародилась и получила развитие в Германии. Кроме Германии проекты высокотемпературных реакторов с шаровыми тепловыделяющими элементами разрабатывались в СССР [4]. Представителями концепции засыпной активной зоны, охлаждаемой гелиевым теплоносителем, являются проектированные в СССР высокотемпературные реакторы ВГР-50 и ВГ-400. Опытно-промышленная энергохимическая установка на базе реактора ВГР-50 предназначена для использования  $\gamma$ -излучения (мощностью до 300 кВт) и производства электроэнергии (до 50 МВт) [6]. Предусмотрена возможность двух режимов эксплуатации установки: энергетического и энергохимического. Последний осуществляется посредством циркуляции шаровых тепловыделяющих элементов между реактором и радиационно-химической установкой.

Опытно-промышленная энерготехнологическая установка с реактором ВГ-400 предназначена для комплексного производства высокопотенциального тепла ( $\sim 950$  °С) и электроэнергии, что открывает возможные пути ее применения в различных энергоемких отраслях промышленности [7].

Развитие нового высокотемпературного направления в реакторостроении потребует проведения широкого круга исследований нейтронно-физических характеристик, а также топливных циклов этих реакторов. В ранее вышедших книгах В.А.Карпова и Л. Массимо рассмотрены наиболее важные аспекты расчетно-теоретических исследований по физике высокотемпературных реакторов [8, 9]. В них изложены практически все традиционные вопросы теории реакторов, даны сведения о методах и вычислительных программах с анализом их точности, а также в качестве примеров приведены результаты проектных исследований.



## 1.4. Физико-технические особенности высокотемпературных реакторов

### 1.4.1. Традиционные конструкционные решения

Для высокотемпературных реакторов уровень выходных температур теплоносителя в пределах 750...950 °С обуславливает использование графита в качестве конструкционного материала активной зоны и инертного теплоносителя. Графит и гелий являются единственно возможными замедлителем и теплоносителем, в полной мере отвечающими требованиям создания высокотемпературных реакторов. К основным достоинствам гелиевого теплоносителя относятся фазовая стабильность, химическая инертность, хорошие теплофизические свойства, неактивируемость нейтронами, отсутствие вклада в баланс нейтронов, т. е. охлаждающий гелий не влияет на пространственно-энергетическое распределение нейтронов и соответственно на реактивность. Содержание поглощающего нейтроны изотопа  $^3\text{He}$  в гелии, поступающем в высокотемпературный реактор, составляет  $\sim 1 \cdot 10^{-5} \%$ , что соответствует изотопному составу гелия, извлекаемого из природного газа, и на порядок меньше, чем содержание  $^3\text{He}$  в атмосферном гелии. Применение графита в качестве замедлителя и конструкционного материала обуславливает большую теплоемкость активной зоны и ее практическую нерасплаваемость (температура сублимации графита  $\sim 3700$  °С).

На сегодня существуют две концепции ВТГР со свободной засыпкой шаровых ТВЭлов. Одной из отличительных особенностей первых конструкций является использование подвижных компенсаторов реактивности (стержней), вводимых непосредственно в шаровую засыпку ТВЭлов. Для управления реактором AVR (вторая концепция) по внутренней поверхности графитового отражателя сделаны четыре выступа (пилона), расположенные через 90°, внутри которых передвигаются поглощающие стержни. Таким образом, в реакторе AVR нет стержней, вводимых в шаровую засыпку ТВЭлов. Отказ от использования погружных поглощающих стержней разработчиками модульной концепции высокотемпературных реакторов, являющейся альтернативой традиционной моноблочной концепции, выдвигается в качестве одной из основополагающих предпосылок многолетнего успешного опыта эксплуатации реактора AVR, который ими рассматривается как представитель модульной концепции.

В табл. 1.6 даны характеристики высокотемпературных реакторов, которые по использованным конструктивным решениям относятся к традиционной моноблочной концепции. Типичным представителем мо-

ноблочной концепции является реактор ТНТР-300. В равновесном режиме выгорания (РРВ) топливная загрузка этого реактора состоит примерно из 674 000 шаров [9]. При шестикратной циркуляции топлива в реакторе ТНТР-300 выгорает до 11 % делящихся ядер. Для выравнивания радиального энергораспределения используется двухзонное профилирование. Подача шаров в активную зону реактора в процессе его эксплуатации осуществляется через 15 загрузочных каналов. Три из них расположены в центре реактора, а через 12 каналов шаровые ТВЭлы поступают во внешнюю область активной зоны. Диаметр активной зоны равен 560 см, а высота ее цилиндрической части составляет 500 см. В табл. 1.6 указано значение полной высоты шаровой засыпки. Выгрузка шаров осуществляется через один центральный канал в днище реактора. Отношение диаметра выгрузного канала к диаметру ТВЭла составляет ~15. В реакторе ТНТР-300 используются погружные поглощающие стержни активной зоны и стержни, вводимые в каналы бокового отражателя. Все приводы (механизмы) системы компенсации реактивности разбиты на группы по шесть стержней в каждой. В активной зоне имеется семь, а в боковом отражателе – шесть групп стержней. Четыре группы стержней бокового отражателя предназначены для быстрого останова реактора, а две группы стержней выполняют задачи регулирования при работе реактора на мощности. Стержни активной зоны обладают эффективностью, достаточной для поддержания реактора в холодном разотравленном состоянии. Их делят на короткоходовые и длинноходовые.

Свежие шаровые ТВЭлы реактора ТНТР-300 содержат  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ . Торий служит для наработки делящегося изотопа  $^{233}\text{U}$ . Уровень выгорания топлива в выгруженных ТВЭлах определяется с помощью измерений на критической сборке. Сортировка ТВЭлов по размножающим свойствам осуществляется с целью определения места последующей загрузки их в реактор: при большом выгорании ТВЭлы загружаются в центр, а менее выгоревшее топливо поступает во внешнюю зону. Следует отметить, что во внешней зоне реактора ТНТР-300 шаровые ТВЭлы движутся с меньшей скоростью, чем в центре.

Таблица 1.6

*Характеристики ВТГР моноблочной конструкции [9]*

Параметр	Тип реактора			
	ТНТР-300	PNP-500	НТР-900	ВГ-400
Тепловая мощность, МВт	750	500	2250	1060
Высота активной зоны, см	506(660)	507,5	550	480
Радиус активной зоны, см	280	280	490	320

Параметр	Тип реактора			
	ТНТР-300	PNP-500	НТР-900	ВГ-400
Отношение Н/D	0,903	0,906	0,561	0,75
Средняя энергонапряженность активной зоны, МВт/м <sup>3</sup>	5,07	4,0	5,42	6,83
Температура гелия, °С:				
на входе	250	303	285	350
на выходе	750	990	700	950
Давление гелия, Мпа	3,92	3,92	–	4,9
Число шаровых ТВЭлов	~ 675 000	~ 675 000	–	~ 820 000
Топливный цикл	ВОУ	U–Pu	U–Pu	U–Pu
Загрузка «тяжелых металлов» в шаровой ТВЭл, г	11,23	8,0	10,0	6,15
Обогащение свежего топлива, %	93,0	6,8		
<sup>235</sup> U		12,6	–	6,5
Загрузка урана-235 в ТВЭл, г	0,96		–	0,402
Принцип работы	Многokратная циркуляция	ОПАЗ	ОПАЗ	ОПАЗ
Выгорание топлива, МВт·сут/т	–	100 000	71 000	70 000
Диаметр ТВЭла, см	6,0	6,0	6,0	6,0
Время пребывания ТВЭлов в реакторе, сут	1084 за 6 циклов	–	–	365
Число погружных поглощающих стержней	42	54	150	55
Число стержней в боковом отражателе	36	36	48	22
Система аварийного останова	KLAK	KLAK	KLAK	–
Количество выгрузных каналов в днище реактора	1	1	6	3

Проект реактора типа ВГ-400 по своим конструктивным решениям заметно отличается от проекта реактора ТНТР-300. Ядерная энерготехнологическая установка с реактором ВГ-400 разрабатывается на более высокий уровень выходной температуры гелиевого теплоносителя [7]. В реакторе типа ВГ-400 предусмотрено использование принципа **однократного прохождения активной зоны** (ОПАЗ) шаровыми ТВЭлами. Средняя энергонапряженность активной зоны реактора ВГ-400 выше, чем у реактора ТНТР-300. Стержни активной зоны, погружаемые в за-

сыпку шаровых ТВЭлов, в реакторе ВГ-400 размещены по треугольной сетке с шагом 75 см. Общее их число 55. Кроме того, имеются 22 стержня бокового отражателя. Плотность размещения стержней активной зоны, определяемая в виде отношения площади активной зоны к полному числу погружных стержней, для реактора ВГ-400 примерно такая же, как и в реакторе ТНТР-300. Однако в реакторе ВГ-400 гораздо больше расстояние между стержнями бокового отражателя.

В днище реактора ВГ-400 имеется система из трех выгрузных каналов, с помощью которой формируется равномерный профиль скоростей движения засыпки шаровых ТВЭлов. Шародинамика реактора ВГ-400 существенно отличается от шародинамики реактора ТНТР-300. Указанное различие вызвано особенностями реализации решений задачи выравнивания радиального энергораспределения в реакторах с шаровыми ТВЭлами. К конструкции реактора ВГ-400 предъявляется требование, чтобы при работе по принципу ОПАЗ топливо в периферийной части по радиусу активной зоны выгорало меньше, чем в центре. Такой способ выравнивания радиального энергораспределения несколько снижает экономические показатели, но зато устраняет ряд недостатков, присущих способу физического профилирования, основанного на загрузке во внутреннюю и внешнюю зоны шаровых ТВЭлов с разными размножающими свойствами.

В активную зону реактора ВГ-400 загружаются свежие шаровые ТВЭлы, содержащие около 0,4 г  $^{235}\text{U}$  и 5,75 г  $^{238}\text{U}$ . При указанных весовых загрузках изотопов урана не достигается минимум стоимости уран-плутониевого топливного цикла. Однако они позволяют значительно снизить аварийные эффекты реактивности, связанные с попаданием в активную зону пароводяной смеси. Используемая в реакторе ВГ-400 загрузка одинаковых свежих ТВЭлов исключает крупномасштабные перекосы энергораспределения, вызванные некоаксиальностью и нецилиндричностью зон физического профилирования и свойственные двухзонной загрузке. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о большой гибкости физики активной зоны реактора типа ВГ-400, что позволяет в процессе эксплуатации без каких-либо принципиальных затруднений переходить с одного типа ТВЭлов на другой.

Принцип ОПАЗ использован в проекте реактора РНР-500 [9]. Характерно, что диаметр активной зоны этого реактора совпадает с диаметром шаровой засыпки реактора ТНТР-300, а высота активной зоны реактора РНР-500 несколько меньше, чем в реакторе ТНТР-300. Выходная температура гелия в реакторе РНР-500 достигает уровня  $\sim 1000$  °С. Сравнительный анализ конструктивных решений в реакторе ТНТР-300 и в проекте РНР-500 позволяет выделить те из них, которые обеспечивают возможность повышения выходной температуры теплоносителя на 240 °С. Это

в первую очередь выравнивание радиального энергораспределения в активной зоне PNP-500 посредством использования ТВЭлов с разным обогащением по делящемуся изотопу  $^{235}\text{U}$ , аксиальное профилирование при использовании принципа ОПАЗ и снижение средней энергонапряженности активной зоны. Для выгрузки шаровых ТВЭлов из реактора PNP-500 предусмотрен один центральный выгрузной канал. Поскольку диаметры активных зон реакторов THTR-300 и PNP-500 совпадают, а геометрически они отличаются лишь высотой шаровой засыпки, то и профили скорости движения ТВЭлов в активных зонах должны быть близкими. Разница в шародинамике может быть обусловлена лишь различием в распределении температурных полей поверхностей шаровых ТВЭлов.

Плотность размещения стержней в активной зоне реактора PNP-500 выше, чем в реакторе THTR-300. Количество стержней в боковом отражателе для обоих реакторов одинаковое. Однако имеет место существенная разница в температурных режимах работы поглощающих стержней активной зоны. К стержням реактора PNP-500 предъявляются более жесткие требования, чем к стержням реактора THTR-300. Из-за принципа ОПАЗ максимум нейтронного поля в реакторе PNP-500 смещен в верхнюю часть шаровой засыпки.

Приведенные в табл. 1.6 характеристики высокотемпературного реактора с шаровыми ТВЭлами для разрабатывавшегося проекта HTR-900 дают представление о технических решениях, которые были заложены в установку большой единичной мощности [9]. Однако в соответствии с новой линией развития HTR место указанного проекта занимает проект двухцелевой установки HTR-500 с реактором тепловой мощностью 1264 МВт. Электрическая мощность установки HTR-500 составляет 260 МВт, а 620 МВт тепловой мощности идет на производство пара. Энергонапряженность активной зоны HTR-500 равна  $6,0 \text{ МВт/м}^3$ , давление гелия – 4,9 МПа. Температура гелия на входе в реактор  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ , а его выходная температура  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . В реакторе предусмотрено использование принципа ОПАЗ. Выгрузка шаровых ТВЭлов осуществляется через три канала в днище реактора.

В СССР разработана опытно-промышленная энергохимическая установка с высокотемпературным газоохлаждаемым реактором ВГР-50, позволяющая не только вырабатывать электроэнергию, но и использовать ядерный реактор в качестве источника излучения для радиационно-химических процессов. Активная зона реактора ВГР-50 образована свободной засыпкой ТВЭлов и поглощающих шаров и ограничена внутренними поверхностями бокового и нижнего отражателей, сложенных из блоков реакторного графита. На внутренней поверхности бокового отражателя сформированы выступы (пилонь). Из 24 стержней бо-

кового отражателя 12 регуляторов размещены в каналах пилонов, выступающих в шаровую засыпку. Четыре поглощающих стержня за счет осевого усилия погружаются непосредственно в шаровую засыпку активной зоны. Тепловая мощность реактора ВГР-50 составляет 136 МВт. Расход гелиевого теплоносителя через реактор под давлением 3,92 МПа равен 51 кг/с. Температура газа на входе в реактор 296 °С, а на выходе из реактора 810 °С. Средняя энергонапряженность активной зоны, имеющей высоту и диаметр соответственно 450 см и 280 см, составляет 6 МВт/м<sup>3</sup>. Реактор ВГР-50 является установкой с непрерывным движением топлива в активной зоне. Средняя продолжительность пребывания шаровых ТВЭлов и поглощающих шаров в активной зоне за цикл около 3 ч. При кампании одной топливной загрузки реактора ВГР-50 длительностью 450 суток достигается средняя глубина выгорания топлива ~ 100 000 МВт·сут/т. В нижнем торцевом отражателе расположен центральный канал для выгрузки ТВЭлов и поглощающих шаров из активной зоны. Внутренняя поверхность нижнего торцевого отражателя выполнена в форме конической поверхности с углами 45° и 60° [6].

#### 1.4.2. Альтернативные конструкционные решения

В противовес концепции моноблочных высокотемпературных реакторов большой единичной мощности германским концерном «Крафтверк унион» и рядом других фирм разработана модульная концепция высокотемпературных реакторов с шаровыми ТВЭлами. Основным смыслом этих разработок заключается в создании модульного высокотемпературного реактора относительно небольшой тепловой мощности ( $\leq 200$  МВт). Объединение модулей в группы позволяет набирать необходимую суммарную мощность ядерных энергетических установок [9].

На рис. 1.12 изображена конструкция модульного высокотемпературного реактора HTR–Modul, разработанного «Крафтверк унион». Ниже представлены его основные характеристики.

Тепловая мощность, МВт .....	200
Диаметр активной зоны, см .....	300
Высота активной зоны, см .....	960
Размеры металлического корпуса реактора, м.	
диаметр .....	5,8
высота .....	23,8
Средняя энергонапряженность, МВт/м <sup>3</sup> .....	2,95
Температура гелия в активной зоне, °С:	
на входе .....	250
на выходе .....	750

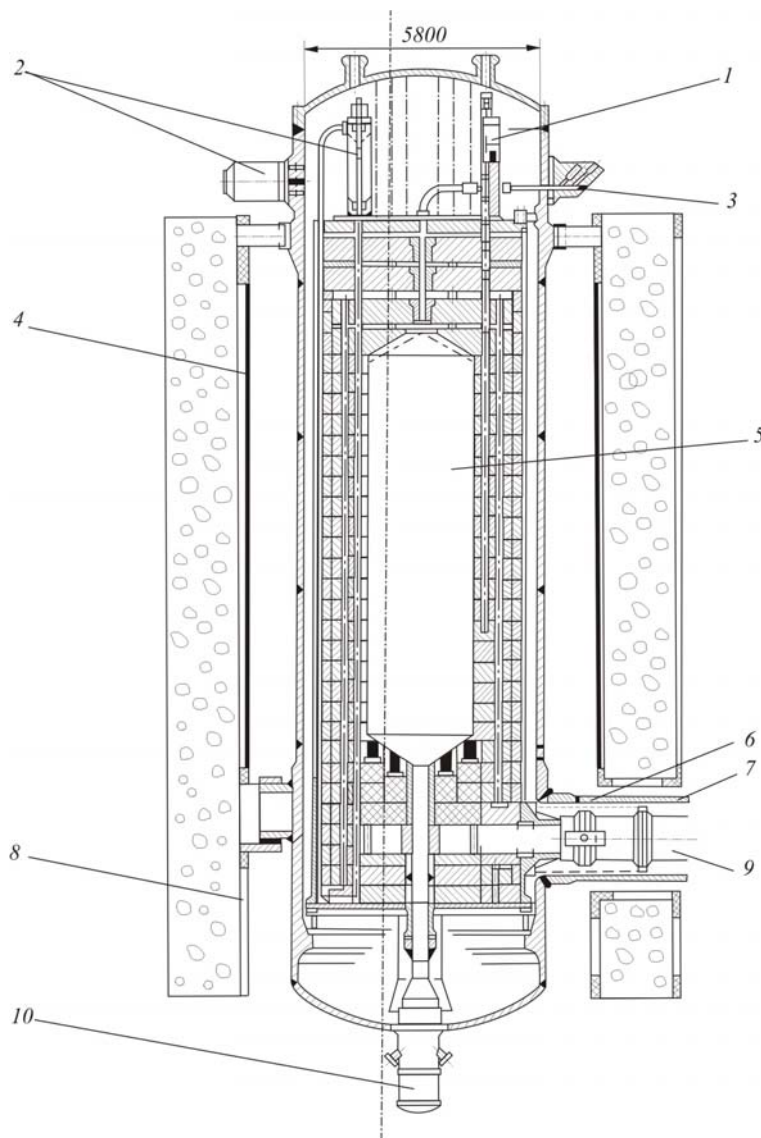
Рабочее давление, МПа .....	5
Число поглощающих стержней в боковом отражателе .....	6
Эффективность этих стержней, % $\Delta K$ .....	2,0
Число устройств KЛАК-системы (см рис. 1.1) .....	18
Эффективность KЛАК-системы, % $\Delta K$ .....	9,7
Оперативный запас реактивности, % $\Delta K$ .....	1,0
Число шаровых ТВЭлов в активной зоне .....	366 000
Топливный цикл .....	U–Pu
Принцип перегрузки ТВЭлов .....	Многokратная циркуляция
Загрузка тяжелых элементов, г/ТВЭл .....	7,0
Обогащение свежего топлива, % $^{235}\text{U}$ .....	78
Средняя мощность ТВЭла, кВт .....	0,55
Содержание делящегося материала в активной зоне, кг .....	94
Среднее выгорание, МВт-сут/т .....	80000
Время пребывания ТВЭлов в активной зоне, сут .....	1020
Коэффициент конверсии .....	0,47
Флюенс нейтронов ( $E \geq 0,1$ МэВ):	
в топливе при выгрузке, $10^{21} \text{ см}^{-2}$ .....	2,2
в боковом отражателе, $10^{21} \text{ см}^{-2}$ в год .....	0,6

По сравнению с реакторами большой мощности при проектировании модульного НТР были учтены следующие три дополнительных требования:

- останов реактора только при помощи поглощающих стержней в отражателе;
- отвод остаточного тепловыделения только естественной конвекцией и тепловым излучением через боковой отражатель к холодильникам, расположенным вне металлического корпуса реактора, при одновременном ограничении максимальной температуры топлива уровнем 1600 °С как при гипотетических, так и при комбинациях аварий;
- осуществление пассивных мер, которые ограничивали бы аварии, связанные с изменением реактивности при попадании в активную зону замедляющей среды.

Требование останова реактора только при помощи поглощающих стержней, расположенных в боковом отражателе, выполняется, если диаметр активной зоны не превышает 3 м. Реализация второго требования при выходной температуре гелия 750 °С зависит от средней энергонапряженности и аксиального распределения энергосвыделения. По возможности следует выровнять энергораспределение по высоте активной зоны, что достигается при многократной циркуляции шаровых ТВЭлов

(примерно 15 циклов прохождения). При этом средняя энергонпряженность не должна превышать  $3,0 \text{ МВт/м}^3$ . Третье требование продиктовало необходимость снижения загрузки тяжелых элементов в шаровой ТВЭл от 10 г до 7 г урана, из-за чего значительно снижается величина эффектов реактивности при аварийном попадании пароводяной смеси в активную зону модульного реактора.



*Рис. 1.12. Конструкция модульного высокотемпературного реактора с шаровыми твэлами[8]:*

- 1 – поглощающий стержень бокового отражателя;*
- 2 – устройство для подачи мелких поглощающих шариков KЛАК-системы;*
- 3 – шаропровод для ТВЭлов; 4 – поверхностный холодильник;*
- 5 – засыпка шаровых ТВЭлов активной зоны; 6 – металлический корпус;*
- 7 – место соединения двойного трубопровода; 8 – теплоизоляция;*
- 9 – газопровод нагретого гелия; 10 – устройство для выгрузки шаровых ТВЭлов*



Для горячего останова модульного реактора, а также для осуществления операций перехода с одного уровня мощности на другой в интервале от 100 до 50 % номинальной мощности предусмотрены шесть укороченных стержней, вводимых в боковом отражателе до половины высоты активной зоны. Для холодного останова предусмотрено 18 устройств КЛАК-системы, использующей мелкие поглощающие шарики, которые засыпаются в каналы бокового отражателя. Таким образом, управление модульным реактором осуществляется посредством органов регулирования, которые расположены за пределами активной зоны.

Проект модульного высокотемпературного реактора НТR-Modul предусматривает возможность эксплуатации установки с выходной температурой гелия ~950 °С. Переход на более высокую выходную температуру газа обуславливает необходимость снижения общей тепловой мощности реактора с уровня 200 МВт до 170 МВт. Средняя энергонпряженность активной зоны уменьшается до 2,5 МВт/м<sup>3</sup>. Давление гелия в реакторе сохраняется, но меняются температурные параметры теплоносителя, т. е. температура газа на входе 300 °С и на выходе 950 °С. Расход гелия при мощности 200 МВт составляет 76,8 кг/с, а при 170 МВт – 50,3 кг/с. Перепад давления газа на шаровой засыпке активной зоны при выходной температуре 950 °С равен 0,04 МПа, а при 750 °С – 0,075 МПа. Выгорание топлива одинаково для этих двух режимов работы реактора. Однако время пребывания шаровых ТВЭлов в активной зоне при работе модульного реактора на мощности 170 МВт увеличивается до 1200 сут. Переход на другой уровень выходной температуры газа не требует внесения изменений в СУЗ реактора. Ниже представлены характеристики систем горячего и холодного останова модульного высокотемпературного реактора НТR-Modul.

***Стержни бокового отражателя  
(регулирование, горячий останов)***

Длина поглотителя нейтронов, см .....	480
Диаметр поглотителя нейтронов, см .....	10
Поглотитель .....	Кольца из В <sub>4</sub> С
Высота перемещения (ход стержня), см .....	480
Скорость перемещения при останове, м/с .....	0,5
Диапазон изменения скорости перемещения, м/с .....	0-7

***КЛАК-система (холодный останов реактора)***

Диаметр мелких поглощающих шариков, мм .....	8...10
Материал шариков .....	В <sub>4</sub> С в графитовой матрице

Объемная доля В <sub>4</sub> С в шарике .....	5 %
Объем каналов КЛАК-системы в боковом отражателе, м <sup>3</sup> .....	0,09
Время общего падения мелких поглощающих шариков, с .....	60
Скорость заполнения (по высоте) всех каналов КЛАК-системы при поступлении аварийного сигнала, см/с .....	2
Время полного заполнения мелкими поглощающими шариками каналов в боковом отражателе, с .....	~ 480

Таким образом, влияние на размножающие свойства активной зоны реактора осуществляется посредством поглотителей нейтронов, размещенных вне активной зоны. Такой подход к управлению реактором возможен при условии большой утечки нейтронов из активной зоны и наличии эффективного отражателя.

Для выравнивания радиального профиля энергораспределения в модульном высокотемпературном реакторе используется физическое профилирование. С этой целью во внутреннюю часть активной зоны загружаются шаровые ТВЭлы, для которых коэффициент размножения нейтронов ( $K_{\infty}$ ) меньше, чем для ТВЭлов во внешней периферийной области. Поскольку свежие штатные шаровые ТВЭлы модульного реактора имеют одинаковые значения весовой загрузки урана и обогащения по делящемуся изотопу, то реализация физического профилирования основана на чередовании прохождения ТВЭлами внешней и внутренней зон при пятнадцатикратной циркуляции. В табл. 1.7 представлены последовательность загрузки шаровых ТВЭлов во внешнюю и внутреннюю зоны и достигаемая глубина выгорания топлива при каждом цикле прохождения ими реактора [9].

Первые четыре цикла шаровые ТВЭлы загружаются во внешнюю область активной зоны. После достижения глубины выгорания топлива 26200 МВт·сут/т эти шаровые ТВЭлы 4 раза проходят через внутреннюю область реактора. После восьмого цикла прохождения активной зоны шаровые ТВЭлы с выгоранием 50000 МВт·сут/т 3 раза подряд загружаются во внешнюю область реактора. Завершающие четыре циркуляции через реактор осуществляются во внутренней области активной зоны. При последней, пятнадцатой циркуляции через реактор топливо достигает глубины выгорания 80000 МВт·сут/т. Для сортировки шаровых ТВЭлов, выгруженных из модульного реактора, с целью определения глубины выгорания топлива и назначения места поступления в активную зону при очередном цикле предполагается использование измерительного метода, основанного на активности изотопа <sup>132</sup>I. Активность этого изотопа спадает по мере увеличения количества циклов

прохождения ТВЭлов через активную зону, причем максимум для  $\gamma$ -линий изотопа  $^{132}\text{I}$  соответствует энергии  $\sim 668$  кэВ.

Таблица 1.7

*Реализация двухзонного профилирования в модульном реакторе HTR*

Цикл прохождения ТВЭлами активной зоны	Место загрузки ТВЭлов в реактор		Выгорание, МВт • сут/т
	Внутренняя зона	Внешняя зона	
1		+	7000
2		+	13 700
3		+	20100
4		+	26200
5	+		32600
6	+		38700
7	+		44500
8	+		50000
9		+	54 700
10		+	59100
11		+	63300
12	+		67700
13	+		71 900
14	+		76000
15	+		80000

Конструктивное исполнение высокотемпературного реактора MS-350 позволяет рассматривать этот проект как альтернативный вариант моноблочной концепции реакторов с шаровыми ТВЭлами. Тепловая мощность этого реактора составляет 350 МВт. В реакторе MS-350 кольцеобразная активная зона сформирована из засыпки шаровых ТВЭлов в пространстве, образованном нижним торцевым, боковым и центральным отражателями. Так же как и для модульного реактора, характерной чертой этого проекта является уменьшение радиальных размеров шаровой засыпки с целью решения задачи управления реактором без погружных поглощающих стержней. Высота активной зоны реактора MS-350 равна 850 см [8]. При внешнем диаметре активной зоны 400 см диаметр центрального отражателя составляет 160 см, т. е. ширина шаровой засыпки в кольцеобразном пространстве между центральным и боковым отражателями равна 120 см. Средняя энергонапряженность активной зоны реактора MS-350 выбрана равной 4 МВт/м<sup>3</sup>. Одним из преимуществ кольцеобразной активной зоны является выравнивание радиального энергораспределения за счет утечки нейтронов в центр реактора.

Таблица 1.8

*Сравнение характеристик реактора  
при разных уровнях тепловой мощности [9]*

Объем активной зоны, м <sup>3</sup>	25			
Высота/ диаметр, см	473 / 270			
Загрузка урана в ТВЭл, г/шар	16,88			
Доля «холостых» графитовых шаров, %	65			
Подогрев гелия, °С	100 → 500			
Тепловая мощность, МВт	5	10	15	25
Энергонапряженность, МВт/м <sup>3</sup>	0,2	0,4	0,6	1,0
Обогащение топлива, %	7,94	7,99	8,03	8,09
Выгорание, МВт · сут/т	78,8	79,0	79,1	79,2
Кампания шаровых ТВЭлов, сут	12740	6370	4250	2550
Коэффициент конверсии	0,369	0,367	0,365	0,365
Загрузка делящегося вещества, кг	20,6	21,4	21,9	22,6
Давление гелия, МПа	0,196	0,294	0,294	0,49
Перепад давления на шаровой засыпке, Па	666,4	1666	3430	5480
Массовый расход, кг/с	2,4	4,8	7,2	12,0
Мощность газодувки для обеспечения $\Delta p$ на активной зоне, кВт	4,6	15,2	47,2	74,9
Средняя температура графита, °С	233	247	256	270
Максимальная температура топлива, °С	–	616	–	–
Температура повторной критичности при максимуме концентрации ядер ксенона, °С	230	195	159	64
Температура повторной критичности спустя 5 сут после останова, °С	423	550	624	735
Изменение $K_{эф}$ при длительном холодном остывании, $\Delta K_{эф}$	0,044	0,051	0,054	0,059

Если характерной особенностью модульного варианта высокотемпературного реактора является отказ от поглощающих стержней, погружаемых в шаровую засыпку, то еще более смелое решение заложено в основу конструкции реактора, который в свое время рассматривался в качестве источника коммунального теплоснабжения. Отличительной чертой предлагаемого конструктивного решения является отказ от активного воздействия на размножающие свойства активной зоны. В табл. 1.8 представлены характеристики четырех вариантов топливных загрузок для активной зоны объемом 25 м<sup>3</sup>. Приведенные результаты исследований показывают поведение основных характеристик в зависимости от средней энергонапряженности. Для рассматриваемого реактора с шаровыми ТВЭлами на основе выполненного анализа было выбрано значение средней энергонапряженности 0,4 МВт/м<sup>3</sup>. При этом

отношение ядер углерода к ядрам тяжелых элементов  $N_C / N_{TЭ} = 638$ . В качестве топлива используется  $UO_2$ , весовая загрузка урана в шаровой ТВЭЛ составляет 16,88 г, обогащение свежего топлива – 7,99 %. Шаровая засыпка активной зоны состоит из смеси шаровых ТВЭлов (35 %) и холостых графитовых шаров (65 %). Максимальная температура топлива составляет 616 °С. Останов реактора осуществляется пассивными средствами за счет отрицательного температурного эффекта реактивности. Когда отключается внешняя нагрузка, то теплосъем с активной зоны приостанавливается, и реактор переходит в подкритическое состояние за счет увеличения температуры топлива. Расхолаживание осуществляется естественной конвекцией. После останова рекритичность достигается через 120 ч.

### 1.4.3. ВТГР с шаровыми и призматическими ТВЭлами в сравнении

Существование двух направлений в создании высокотемпературных реакторов, отличающихся концепцией активной зоны, вызывает естественный вопрос, какой реактор лучше? Задача о сравнении двух основных концепций, связанных с использованием либо призматических топливных сборок, либо шаровых ТВЭлов, рассмотрена в работах [5]. Обе концепции характеризуются использованием графита в качестве замедлителя и гелиевого теплоносителя, т. е. для обеих конструкций присущ одинаковый материальный состав активной зоны. В условиях отсутствия заметных гетерогенных эффектов основные нейтронно-физические характеристики определяются отношением числа ядер углерода к числу ядер тяжелых элементов  $N_C / N_{TЭ}$ . В работе [5] дан анализ нейтронных балансов высокотемпературных реакторов тепловой мощностью 3000 МВт, из которого следует, что основные компоненты, а именно доля поглощения нейтронов в топливе, сырьевых изотопах и т. д., при одинаковых значениях  $N_C / N_{TЭ}$  и обогащения свежего топлива для обоих типов установок не имеют особых различий. Например, относительные доли поглощения нейтронов делящимися изотопами в реакторах с шаровыми и призматическими ТВЭлами соответственно составляют 52,3 и 51,9 % в случае низко обогащенного уран-плутониевого топливного цикла. Поглощение в продуктах деления соответственно равно 8,3 и 9,1 %, графитом поглощается 1,4 % нейтронов в реакторе с шаровыми ТВЭлами и 1,9 % в реакторе с призматическими топливными сборками.

Реализация непрерывной подпитки свежим топливом и выгрузки выгоревших ТВЭлов в реакторах с шаровой засыпкой обеспечивает поддержание критичности активной зоны. Это позволяет снизить потери нейтронов, связанные с запасом реактивности на выгорание, который в реакторе с призматическими топливными сборками необхо-

можно компенсировать либо введением выгорающего поглотителя, либо системой поглощающих стержней. Однако, при использовании в ВТГР с шаровыми ТВЭлами принципа ОПАЗ (однократное прохождение активной зоны) смещение максимума нейтронного поля на периферию реактора определяет увеличение непроизводительных потерь нейтронов за счет их утечки из активной зоны. В целом при заданных выходных параметрах ВТГР с шаровыми и призматическими ТВЭлами основные физические характеристики этих двух типов реакторов оказываются очень близкими.

Сравнительный анализ теплофизических аспектов проблемы выбора типа ТВЭлов ВТГР свидетельствует, что при одинаковых энергораспределениях в активных зонах имеются возможности обеспечения допустимых рабочих температур топлива и потерь давления теплоносителя. Более высокие коэффициенты теплоотдачи в шаровой засыпке (при одинаковых потерях давления) по сравнению с призматическими топливными сборками компенсируются повышенным термическим сопротивлением самого шарового ТВЭла, а в целом коэффициенты теплопередачи от микротоплива к газу для обоих типов ТВЭлов ВТГР оказываются примерно одинаковыми. Вообще, исходя из теплофизических аспектов, нельзя сделать определяющих выводов в пользу шаровой или призматической концепции активной зоны ВТГР.

Очевидно, что в условиях примерной равнозначности физических и теплогидравлических характеристик ВТГР с шаровыми и призматическими ТВЭлами во внимание принимаются другие соображения, влияющие на выбор концепции активной зоны. К ним относятся вопросы проектирования, технологичности, режима работы реактора, стоимости изготовления и др.

Реактор с призматическими топливными сборками должен быть оснащен перегрузочной машиной, которая предназначена для замены выгоревших топливных сборок и отслуживших свой ресурс графитовых блоков отражателей. Работоспособность конструкционного графита отражателей не является столь серьезным ограничением, как в реакторах с шаровыми ТВЭлами. Подход к выбору характеристик высокотемпературного реактора с шаровыми ТВЭлами большой единичной мощности изменялся со временем. В первую очередь это нашло отражение в постоянном снижении уровня средней энергонапряженности при заданной общей тепловой мощности  $\sim 3000$  МВт. В публикациях 70-х годов приводились значения средней энергонапряженности  $\sim 9$  МВт/м<sup>3</sup> [8], спустя несколько лет уже указывались цифры  $\sim 5,5 \dots 6,0$  МВт/м<sup>3</sup>, а позже появились значения  $\sim 4,5$  МВт/м<sup>3</sup>. Очевидно, что если по мере продвижения работ в области создания высокотемпературных реакторов с шаровыми

ТВЭлами происходило снижение проектных характеристик по средней энергонапряженности, то это можно рассматривать уже как вынужденную меру. Имея в виду указанную тенденцию и значение средней энергонапряженности для модульного варианта НТР, можно предположить, что столь высокие значения ( $\sim 9 \text{ МВт/м}^3$ ) были приняты в надежде на создание более работоспособного графита, чем в реакторе AVR. При средней энергонапряженности  $9 \text{ МВт/м}^3$  в реакторе большой единичной мощности, работающем по принципу ОПАЗ, флюенс быстрых нейтронов для бокового отражателя составляет  $3,41 \cdot 10^{21}$  нейтр/( $\text{см}^2 \cdot \text{год}$ ) в случае низкообогащенного уран–плутониевого цикла [5]. Для модульного реактора с шаровыми ТВЭлами эта величина равна  $0,6 \cdot 10^{21}$ . Оценивая данную ситуацию, можно сделать вывод, что за прошедший столь длительный период времени после создания реактора AVR не было достигнуто заметных успехов в деле разработки новых марок реакторного графита, обладающего лучшими служебными характеристиками, чем графит реактора AVR. Таким образом, при заданном сроке службы блоков отражателя, зависящем от характеристик графита, в реакторе с шаровыми ТВЭлами имеется ограничение на среднюю энергонапряженность активной зоны. Использование существующих марок графита будет приводить к тому, что реакторы с шаровыми ТВЭлами будут иметь меньшую энергонапряженность, чем реакторы с призматическими топливными сборками. Однако нельзя связывать уменьшение средней энергонапряженности только с одними отрицательными последствиями. При увеличении объема активной зоны сокращаются потери нейтронов за счет утечки, возрастает время пребывания шаровых ТВЭлов в реакторе, а более низкий уровень нейтронных потоков, например, уменьшает вредные потери нейтронов в  $^{233}\text{Pa}$ .

Проблемами создания высокотемпературных реакторов с призматическими топливными сборками являются трудности реализации перегрузки выгоревшего топлива, связанные с остановкой реактора, сбросом давления, расхолаживанием реактора и т. д. Процесс перегрузки требует создания специальной системы управления перегрузочной машиной с помощью ЭВМ, а также решения ряда сложных процедурных вопросов. С высоким уровнем температур связаны очень строгие требования по допускам на изготовление во избежание прилипания топливных стержней к графитовым блокам, обеспечения стабильности формы, соосности отверстий для прохода теплоносителя и т. д. Кроме того, в реакторе с призматическими сборками необходимы специальные дополнительные меры по снижению неравномерности энергораспределения при осуществлении перегрузок в процессе перехода к установившемуся режиму выгорания.

#### **1.4.4. Инженерные проблемы создания реакторов с шаровыми ТВЭлами**

Анализ технических решений, использованных в реакторах AVR и THTR-300, а также проектных разработок по другим высокотемпературным реакторам с шаровыми ТВЭлами выявляет разнообразие конструкций для установок малой и большой мощности, а также для разных уровней выходных параметров теплоносителя. Такое положение, в частности, объясняется постоянным поиском подходов к решению проблем, обусловленных использованием концепции засыпной активной зоны. Имеющийся опыт проектирования позволяет выделить ряд основных проблем, связанных с конструированием активной зоны реакторов с шаровыми ТВЭлами:

- разработка систем компенсации реактивности;
- обеспечение работоспособности графитовых блоков отражателей;
- формирование необходимого профиля скоростей и траекторий перемещения шаровых ТВЭлов в активной зоне.

На сегодня разработаны два способа погружения поглощающих стержней в шаровую засыпку ТВЭлов. Один заключается в том, что в активную зону на требуемую глубину с большим осевым усилием вдавливается прямой гладкий стержень, другой характеризуется вращательно-поступательным движением. При этом удастся значительно уменьшить осевые нагрузки на стержень.

Исследование процесса погружения стержней в активную зону показывает, что они испытывают нагрузки, действующие в основном на их наконечник. Кроме того, взаимодействие с засыпкой проявляется в виде сил трения поверхности стержня вследствие сдавливающего влияния шаровых ТВЭлов. При выгрузке ТВЭлов из активной зоны на погруженный стержень оказывают влияние и поперечные силы.

Значительное тепловыделение и существенное радиационное повреждение конструкционных материалов – дополнительные трудности помимо механических нагрузок, действующих на поглощающие стержни. В проекте реактора PNP тепловой мощностью 3000 МВт из-за температурных ограничений предусмотрено поэтапное погружение стержней в активную зону [9], при этом первый шаг погружения не должен превышать 40 см. После этого реактор расхолаживается примерно на 200 °С. Поглощающие стержни погружаются в шаровую засыпку на полную глубину их хода по крайней мере за три этапа перемещения по высоте реактора.

Существенное влияние на срок службы поглощающих стержней оказывает охрупчивание сталей при температурах от 500 до 600 °С в ре-



зультате протекания  $(n, \alpha)$  – реакций. Это так называемое гелиевое охрупчивание особенно заметно проявляется в наконечниках поглощающих стержней, подверженных наибольшему нейтронному потоку. В связи с этим важное значение приобретает продление ресурса работы дорогостоящих поглощающих стержней, так как частая их замена приводит к большим экономическим затратам. Один из возможных способов снижения дозы радиационного облучения рассмотрен в работе [9]. Идея этого способа заключается в том, что концевики погружных поглощающих стержней имеют разное положение по высоте относительно нижнего среза верхнего торцевого отражателя. По сравнению со случаем, когда концы всех поглощающих стержней в номинальном режиме работы находятся на уровне нижней границы верхнего отражателя, при указанном способе половина стержней придвигается к шаровой засыпке ТВЭлов, а другая половина, наоборот, выводится в крайнее верхнее положение. Аксиальное энергораспределение по высоте реактора практически сохраняется, так как реактивность при разном положении стержней остается такой же, как и в случае одинакового положения всех регуляторов. При половинном введении поглощающих стержней максимальный тепловой поток в области технологической полосы и верхнего торцевого отражателя примерно на 10 % превышает значение для одинакового их положения. Максимальный флюенс для выведенных стержней составляет 50 %. Уменьшить поток тепловых нейтронов в верхнем отражателе удастся изменением положения выведенных стержней, приближая их к нижней границе отражателя.

Замена графитовых блоков верхнего торцевого отражателя, отработавших свой ресурс по радиационному облучению, рассматривается в качестве одной из вынужденных мер, направленных на обеспечение предусмотренного срока службы всей конструкции активной зоны. Поскольку для работы манипулятора перегрузочной машины необходимо организовать свободные проходки, то это требует полного извлечения нескольких поглощающих стержней, начиная с бокового отражателя и кончая центром активной зоны. С помощью перегрузочной машины графитовые блоки отражателя заменяются порядно с периферии до оси реактора сначала с одной стороны активной зоны, а затем с противоположной. В связи с удалением из реактора части поглощающих стержней встает вопрос о необходимости отгрузки из активной зоны какой-то доли шаровых ТВЭлов в целях обеспечения надежной подкритичности. Такая выгрузка топлива из реактора является нежелательной, так как она приводит к экономическим потерям. Поэтому необходимо стремиться решить эту задачу так, чтобы гарантировать достаточную подкритичность с помощью оставшихся поглощающих стержней. Работа

[10] посвящена обоснованию возможности замены графитовых блоков верхнего отражателя в реакторе PNP-500 без удаления части шаровых ТВЭлов. Представленные результаты расчетных исследований свидетельствуют, что реактор PNP-500 в холодном разотравленном состоянии остается подкритичным даже при полном извлечении ряда поглощающих стержней для обеспечения работы перегрузочной машины. Возможность замены графитовых блоков верхнего отражателя в реакторе PNP-500 без выгрузки топлива из активной зоны обеспечивается большим запасом в эффективности системы компенсации реактивности.

Конструкция засыпной активной зоны, особенно геометрическая конфигурация днища, и количество выгрузных каналов оказывают существенное влияние на физические характеристики реактора с шаровыми ТВЭлами. Увеличение единичной мощности реактора приводит к увеличению количества выгрузных каналов и изменению формы днища активной зоны. В реакторе ТНТР-300 по оси активной зоны расположен один выгрузной канал. Угол наклона конического днища составляет  $30^\circ$ . Радиус скругленного перехода цилиндрической стенки бокового отражателя в коническое днище равен 0,8 м. В реакторе тепловой мощностью 3000 МВт для выгрузки шаровых ТВЭлов предусматривается шесть каналов, расположенных ближе к боковому отражателю. Центральная часть днища выступает в шаровую засыпку. Сравнение конструктивных решений нижней части активной зоны ТНТР-300 и реактора большей единичной мощности указывает на принципиальную разницу их конструкций.

## **1.5. Формирование топливных загрузок активных зон ВТГР**

### **1.5.1. Влияние геометрии активной зоны на физические характеристики**

Выбор геометрии активной зоны высокотемпературного реактора с шаровыми ТВЭлами зависит от целого ряда принципов, закладываемых в основу проекта ядерно-энергетической установки. Рассмотрим наиболее важные аспекты, под влиянием которых определяется конфигурация засыпной активной зоны, удовлетворяющая проектным требованиям. К таким существенным факторам относится принятый способ компенсации реактивности. Если на стадии проектирования реактора принято решение об использовании поглощающих стержней, погружаемых в засыпку шаровых ТВЭлов, то цилиндрическая форма активной зоны этого реактора (имеется в виду отношение  $H/D$ ) значительно отличается от формы активной зоны реактора без погружных поглощающих стержней. Для обеспечения введения поглощающих стержней в шаровую засыпку должна быть сформирована большая площадь поперечного

сечения активной зоны. Уменьшение отношения  $H/D$  для активной зоны связано с необходимостью размещения заданного количества поглощающих стержней. Как известно, размещение органов регулирования определяется не только из физических соображений по ядерной безопасности, а также из конструктивного исполнения приводов стержней, особенностей их ремонта и обслуживания. В реакторах с шаровыми ТВЭлами шаг решетки погружных поглощающих стержней выбирается с учетом усилия, необходимого для внедрения стержня в шаровую засыпку. Увеличение шага сетки (обычно треугольной) размещения органов регулирования позволяет уменьшить осевое усилие для погружения стержня. Таким образом, при заданной средней энергонапряженности решение задач разработки систем компенсации реактивности с использованием погружных поглощающих стержней приводит к необходимости уменьшения отношения  $H/D$ . При этом увеличение относительной доли утечки нейтронов в торцевом направлении способствует повышению эффективности поглощающих стержней при их движении в аксиальном направлении внутри верхнего торцевого отражателя и в технологической полости.

Если управление реактором с шаровыми ТВЭлами осуществляется с помощью внезонных поглотителей нейтронов, то, очевидно, необходимо увеличивать утечку нейтронов через ту поверхность активной зоны, вокруг которой размещены исполнительные органы системы компенсации реактивности. Поскольку в цилиндрической активной зоне ВТГР площадь боковой поверхности относится к площади одной из торцевых поверхностей как  $4H/D$ , значит в случае использования внезонных органов регулирования целесообразно их размещать вдоль боковой поверхности, которая должна преобладать над торцевой. Другими словами, увеличение отношения  $H/D$  является предпосылкой повышения утечки нейтронов через боковую поверхность и, следовательно, отвечает решению задач создания внезонных систем компенсации реактивности. В качестве примеров характерных отношений  $H/D$  для реакторов с погружными стержнями и внезонными органами регулирования можно дать следующие. В реакторе с шаровыми ТВЭлами РНР-3000 тепловой мощностью 3000 МВт, использующем погружные поглощающие стержни, отношение боковой поверхности активной зоны к верхней торцевой поверхности составляет 1,978, а в модульном высокотемпературном реакторе тепловой мощностью 200 МВт, управление которым осуществляется посредством внезонных органов регулирования, указанное отношение равно 12,8. В модульном реакторе вытянутая цилиндрическая форма активной зоны приводит к тому, что боковая утечка нейтронов, играющая заметную роль в нейтронном балансе, мо-

жет меняться за счет изменения свойств бокового отражателя посредством введения поглотителя в специальные каналы.

В связи с вышеизложенным следует отметить, что выбор способа компенсации реактивности зависит от абсолютного уровня единичной мощности. При значениях тепловой мощности  $\leq 200$  МВт реактор с шаровыми ТВЭлами имеет небольшие размеры, при которых удовлетворяются различные проектные требования, т. е. заметная утечка из активной зоны является положительной предпосылкой для организации возможности оказания регулирующего воздействия на баланс нейтронов посредством внезонных поглотителей. Если единичная мощность реактора большая, например на порядок больше, чем в модульном варианте ВТГР, то в силу больших размеров реактора утечка нейтронов уменьшается. Учет различных ограничений приводит к необходимости уплощения активной зоны большого реактора. В целом можно утверждать, что выбор отношения  $H/D$  активной зоны зависит от уровня единичной мощности реактора с шаровыми ТВЭлами.

При выборе соотношения  $H/D$  важным фактором является режим движения шаровых ТВЭлов через активную зону, который формируется под влиянием геометрической конфигурации шаровой засыпки и оказывает существенное воздействие на пространственное распределение изотопного состава. Проведенные экспериментальные исследования по шародинамике на модели реактора ТНТР-300 показали, что гидравлический режим движения шаровой засыпки устанавливается при значениях отношения высоты засыпки к ее диаметру  $H/D \geq 0,8$ . Если  $H/D < 0,6$ , то имеет место канальный режим истечения, который характеризуется ускорением центральных шаров и резким замедлением перемещения шаров на периферии активной зоны [9]. При проектировании реакторов с шаровыми ТВЭлами необходимо обеспечивать гидравлический режим перемещения топливной загрузки активной зоны. Это особенно важно в случае реализации принципа однократного прохождения активной зоны шаровыми ТВЭлами.

Важным лимитирующим условием является допустимый перепад давления теплоносителя на шаровой засыпке. Из выражения, определяющего гидравлическое сопротивление шарового слоя по внутренней модели течения гелия [9], следует, что перепад давления линейно зависит от высоты  $H$  обтекаемого шарового слоя. В работе [11] рассмотрен вопрос о зависимости величины перепада давления на шаровой засыпке от уплощения  $H/D$  активной зоны ВТГР тепловой мощностью 3000 МВт. Из представленных результатов следует, что в интервале значений  $H/D$  от 0,2 до 0,8 гидравлическое сопротивление меняется от 0,1 до 1,8 атм для рассчитанных вариантов ВТГР при давлении газа

40 атм и подогреве теплоносителя от 300 до 1000 °С. Однако необходимо сделать критическое замечание относительно того, что эти результаты получены для диапазона отношений  $H/D$  при котором формируется канальный режим истечения шаровой засыпки ТВЭлов, и поэтому они имеют познавательное значение. Анализ зависимости необходимых затрат естественного урана для производства единицы тепловой энергии от уплощения активной зоны ВТГР позволяет сделать вывод, что в диапазоне значений  $H/D$  от 0,4 до 0,8 потребности в природном уране слабо зависят от уплощения. Максимальное различие между затратами естественного урана при  $H/D = 0,2$  и минимумом потребностей, который имеет место при  $H/D = 0,6$ , не превышает 10 %. Влияние уплощения активной зоны на теплогидравлические характеристики реактора ВГ-400 рассмотрено в работе [12].

### 1.5.2. Выбор параметров шаровых ТВЭлов

При использовании концепции засыпной активной зоны ВТГР шаровому ТВЭлу принадлежит уникальная роль, определяющая характеристики топливного цикла, общую и ядерную безопасность, возможность достижения высоких выходных температур гелиевого теплоносителя, работоспособность конструкционного графита отражателей и т. д. Уникальными по сравнению с другими типами ядерных реакторов являются внешние условия работы шаровых ТВЭлов. К таким особенностям условий эксплуатации можно отнести наличие контактов между ТВЭлами, механическое воздействие поглощающих стержней на шаровые твзлы, трение шаров между собой, о поверхность отражателей и о поверхность поглощающих стержней, перемещение в шаропроводах за пределами активной зоны, возможное воздействие пароводяной смеси и кислорода воздуха и др. Шаровой ТВЭл одновременно выполняет несколько функций, связанных с нейтронной физикой реактора, с его теплогидравликой, а также с обеспечением безопасности ВТГР. Использование графита и микротвэлов позволяет свести к минимуму паразитный захват нейтронов в замедлителе и конструкционном материале активной зоны и обеспечить эффективный барьер для выхода продуктов деления в первый контур ВТГР.

В проблеме выбора параметров шаровых ТВЭлов можно выделить следующие самостоятельные задачи:

- выбор внешнего размера шарового ТВЭла;
- определение формы и размеров топливного сердечника, а также толщины оболочки шарового ТВЭла;
- обоснование весовой загрузки и обогащения урана;
- выбор размеров ядра микротвэлов;

- концепция, оптимизация состава, свойств и толщины многослойного покрытия микротвзлов;
- требования к чистоте реакторного графита.

На выбор внешнего диаметра шарового ТВЭла оказывают влияние многочисленные факторы, связанные с разносторонними аспектами проектирования ВТГР. Принимая во внимание вопросы нейтронной физики реактора, при обосновании внешнего диаметра шарового ТВЭла основным фактором является возможность обеспечения необходимого соотношения ядер замедлителя (углерода) к ядрам тяжелых элементов  $N_C/N_{ТЭ}$ . Это обстоятельство может вносить ограничения на минимальный диаметр шара при заданных конструктивных параметрах ТВЭла. Анализ теплофизических аспектов, влияющих на выбор внешнего размера шарового ТВЭла, показывают, что они имеют противоположно направленные тенденции. С одной стороны, уменьшение размера шарового ТВЭла приводит к снижению перепада температур в ТВЭле и соответствующему снижению температурных напряжений в шаре. С другой стороны, при уменьшении размеров шаровых ТВЭлов резко возрастают потери давления газа на активной зоне. Удовлетворить требованиям по снижению температур в шаре и по уменьшению потерь давления на засыпке шаровых ТВЭлов удастся при их диаметрах от 50 до 70 мм. Увеличение размера шарового ТВЭла приводит к росту перепада температуры по радиусу шара и, следовательно, к росту терморadiационных напряжений, оказывающих существенное влияние на механическую целостность ТВЭла. Расчетные исследования напряженно-деформированного состояния ТВЭла в процессе работы реактора показали, что при диаметре шара ~60 мм уровень действующих и остаточных напряжений не превосходит допустимых по прочности материала ТВЭла напряжений [9].

Среди других факторов, влияющих на выбор диаметра шарового ТВЭла, можно выделить следующие. Во-первых, диаметр шарового ТВЭла связан с диаметром выгрузного канала, что вытекает из условия беспрепятственного прохождения шаров через разгрузочные устройства [9]. В свою очередь, размеры выгрузного канала и, в частности, их количество и местоположение в днище активной зоны зависят от диаметра активной зоны ВТГР. Приближенные оценки для реактора большой единичной мощности показывают, что соотношение между диаметром шара и диаметром выгрузного канала, а также между диаметром выгрузного канала и диаметром активной зоны составляет примерно один порядок. Во-вторых, от соотношения внешнего диаметра шара и диаметра стержня зависят усилия, необходимые для внедрения поглощающих стержней в шаровую засыпку зоны. При диаметре шара, составляющем примерно половину диаметра поглощающего стержня,

отмечается минимум осевых усилий, возникающих при внедрении цилиндрического поглотителя в активную зону. В-третьих, от размера шарового ТВЭла зависят флуктуации пористости, обусловленные нарушением регулярности шарового слоя у ограничивающей стенки. В реакторах с шаровыми ТВЭлами отклонения пористости от среднего значения наблюдаются рядом с боковым отражателем, а также вблизи поглощающих стержней, погружаемых в шаровую засыпку. С учетом вышеизложенных соображений рекомендуемое значение диаметра шарового ТВЭла совпадает с компромиссным размером, полученным на основе учета теплогидравлических аспектов проектирования ВТГР. Исходя из возможностей унификации шаровых ТВЭлов, был выбран внешний диаметр шара, равный 6 см.

На выбор толщины оболочки шарового ТВЭла в основном оказывает влияние требование обеспечения надежной изоляции сердечника от внешней рабочей среды. Если имеет место заметное истирание оболочки ТВЭла, например, при многократной циркуляции шаров через активную зону, то в этом случае толщина оболочки больше, чем при использовании принципа ОПАЗ. Для шаровых ТВЭлов, предназначенных для ВТГР, работающих по принципу ОПАЗ, толщина оболочки не превышает ~5 мм. Толщина оболочки шарового ТВЭла практически не влияет на физику реактора, а с точки зрения теплофизики целесообразно уменьшать толщину оболочки.

Микротвэлы в шаровом ТВЭле могут быть распределены в сердечнике, имеющем форму сферического слоя, расположенного на определенном расстоянии от центра шара, либо форму сферы, занимающей центр шара. При выборе формы и размеров сердечника в шаровом ТВЭле следует учитывать различные аспекты, связанные с нейтронной физикой, теплофизикой и технологией изготовления. В случае низкообогащенного уран-плутониевого топливного цикла форма сердечника в шаровом ТВЭле влияет на резонансное поглощение нейтронов и на распределение потока тепловых нейтронов внутри шара. С точки зрения резонансного поглощения нейтронов переход от топливного сердечника, выполненного в виде центральной сферы, к топливному сердечнику в форме сферического слоя не сопровождается заметным изменением вероятности избежать резонансного захвата. Это объясняется действием двух противоположно направленных эффектов. Первый из них непосредственно обусловлен изменением формы топливного сердечника, т. е. при уменьшении толщины топливного слоя увеличивается эффект гетерогенности. С другой стороны, при изменении формы сердечника становится иной упаковка микротвэлов внутри топливного слоя, что ведет к уменьшению гетерогенного эффекта уже за счет самих частиц микротвэлов.

Уменьшение толщины слоя оказывает влияние на эффективную теплопроводность. Если теплопроводность графитовой матрицы сохраняется, то за счет геометрических факторов с точки зрения снижения максимальной температуры топлива трехзонный шаровой ТВЭл более перспективен по сравнению с вариантом размещения микротвэлов в центральном сердечнике. Переход от равномерного размещения микротвэлов в шаре к концентрированному позволяет уменьшить температуру топлива в активной зоне реактора ВГ-400 примерно на 40 °С, а в активной зоне ВГР-50-на 70 °С [9].

Выбор диаметра кернов микротвэлов основан на изучении влияния их размеров на физические характеристики, а также на прочностные и другие показатели микротвэлов, определяющие работоспособность, выход продуктов деления, технологичность изготовления, экономику, контроль качества и т. д.

В табл. 1.9 представлены результаты комплексных нейтронно-физических и теплогидравлических расчетов ВТГР тепловой мощностью 2500 МВт в равновесном режиме выгорания для различных диаметров кернов микротвэлов. Сравнительный анализ нейтронно-физических расчетов глубин выгорания топлива, потребностей в природном уране, средней кампании ТВЭлов, темпов подачи урана в реактор и некоторых других физических характеристик показывает целесообразность применения крупных микротвэлов в шаровых ТВЭлах ВТГР большой единичной мощности. Улучшение вышеперечисленных характеристик ВТГР при использовании микротоплива с диаметром кернов 700...800 мкм составляет в среднем 15...25 % по сравнению с вариантом использования микротвэлов диаметром 500 мкм в области значений  $N_C/N_{TЭ} = 300...400$ .

Использование крупных микротвэлов по сравнению с частицами меньшего размера позволяет увеличить среднее расстояние между микротвэлами, что снижает вероятность контактирования между соседними частицами. Снижение вероятности взаимодействия соседних частиц приводит к уменьшению вероятности разрушения покрытия микротвэлов.

Увеличение диаметра кернов микротвэлов, благоприятно влияющее на физические характеристики ВТГР в открытом уран-плутониевом цикле, ограничено увеличением напряжений в силовых покрытиях микротвэлов и соответственно ростом вероятности разрушения покрытий. Снижения уровня напряжений в случае крупных кернов можно добиться соответствующим увеличением толщины буферного слоя и силовых покрытий.

Применение в ВТГР обогащенного урана смягчает остроту вопроса об ядерной чистоте графита, используемого в качестве замедлителя нейтронов и конструкционного материала ТВЭлов. Влияние чистоты



графита на баланс нейтронов в активной зоне ВТГР смещает акценты из области критических параметров, что характерно для реакторов на природном уране, в область экономических оценок. Чистота графита шаровых ТВЭлов ВТГР определяется исходной чистотой графита, поступающего для производства ТВЭлов, а также попаданием различных примесей в процессе выполнения технологических операций. Решая вопрос о чистоте графита шаровых ТВЭлов ВТГР, исходя из экономических аспектов, можно поставленную задачу свести либо к удорожанию технологии изготовления ТВЭлов в стремлении минимизировать количество примесей в них, либо к удорожанию производства энергии в реакторе с «загрязненными» шаровыми ТВЭлами. Другими словами, применительно к ВТГР необходимо выбирать либо путь удорожания технологии производства более «чистых» ТВЭлов, либо сознательно идти по пути непроизводительных потерь нейтронов в активной зоне ВТГР при использовании «загрязненного» графита.

Таблица 1.9

*Основные расчетные характеристики рассмотренных вариантов топливных загрузок ВТГР тепловой мощностью 2500 МВт при различных диаметрах кернов микротвэлов (коэффициент нагрузки  $\phi=1,0$ )[9]*

Параметр	Ядерное отношение $N_C/N_{TЭ}$						
	200						
	Обогащение свежего топлива, %						
	6,5			10			
	Диаметр керна, мкм			Диаметр керна, мкм			
	200	500	800	200	500	800	
1	2	3	4	5	6	7	
Загрузка урана в шаровой ТВЭл, г	18,45	18,45	18,45	18,45	18,45	18,45	
Темп подачи урана в реактор, кг/сут	559,5	195,2	128,9	201,5	105,7	72,6	
Удельная мощность делящихся нуклидов, кВт/кг	961	1012	1067	642	682	732	
Коэффициент конверсии	0,678	0,645	0,623	0,621	0,592	0,571	
Относительный вклад в деление, %	$U^{235}$	90,4	80,5	75,7	86,2	79,8	75,6
	$Pu^{239}$	9,6	18,9	22,9	13,6	19,2	22,3
	$Pu^{241}$	0,0	0,6	1,4	0,2	1,0	2,1
Количество загружаемого в реактор урана-235, кг/ГВт (эл.)	13275	4632	3057	7353	3856	2649	
Среднее выгорание выгружаемого топлива, ГВт·сут/т	4,5	12,8	19,4	12,4	23,7	34,4	

Продолжение табл. 1.9

1	2	3	4	5	6	7	
Подача шаровых ТВЭлов в реактор, тыс.шт./ГВт (эл.)	11042	3857	2551	3990	2088	1437	
Среднее время пребывания ТВЭлов в реакторе, сут	73	209	316	202	386	561	
Максимальная температура центра ТВЭла, °С	1193	1170	1170	1219	1202	1200	
Содержание делящихся нуклидов в выгружаемом топливе	$U^{235}$	6,00	5,16	4,57	8,62	7,5	6,53
	$Pu^{239}$	0,36	0,75	0,89	0,85	1,21	1,35
	$Pu^{241}$	0,00	0,05	0,12	0,03	0,14	0,26
Потребность в природном уране для открытого цикла, т/ГВт (эл.)	$X_{отв}=0,002$	2497	872	577	1404	735	505
	$X_{отв}=0,003$	3051	1066	705	1725	903	621
Эффект реактивности при аварийном попадании воды в активную зону, % $\Delta K$ :	1 т	3,1	2,91	2,75	3,09	2,78	2,58
	2,5 т	7,27	6,82	6,45	7,37	6,7	6,23
	5 т	12,97	12,21	11,57	13,48	12,39	11,61
Энерговыделение в нижней части активной зоны в центре на границе с торцевым отражателем, отн.ед.	24,33	14,26	11,20	17,33	10,53	8,33	
Загрузка урана в шаровой ТВЭл, г	9,225	9,225	9,225	6,15	6,15	6,15	
Темп подачи урана в реактор, кг/сут	49,9	38,1	35,3	28,4	23,2	22,3	
Удельная мощность делящихся нуклидов, кВт/кг	2800	3641	4363	2108	2922	3592	
Коэффициент конверсии	0,599	0,558	0,524	0,568	0,518	0,480	
Относительный вклад в деление, %	$U^{235}$	61,9	59,4	59,9	61,1	60,3	61,9
	$Pu^{239}$	32,2	32,0	30,6	31,1	29,8	28,0
	$Pu^{241}$	5,9	8,6	9,5	7,8	9,9	10,1
Количество загружаемого в реактор урана-235, кг/ГВт (эл.)	1184	904	837	1038	848	814	
Среднее выгорание выгружаемого топлива, ГВт·сут/т	50,1	65,6	70,8	87,9	107,6	112,1	
Подача шаровых ТВЭлов в реактор, тыс.шт./ГВт (эл.)	1976	1507	1397	1126	919	882	
Среднее время пребывания ТВЭлов в реакторе, сут	408	535	577	716	877	914	
Максимальная температура центра ТВЭла, °С	1140	1131	1120	1146	1106	1125	
Содержание делящихся нуклидов в выгружаемом топливе	$U^{235}$	2,56	1,56	1,12	3,16	1,76	1,22
	$Pu^{239}$	0,89	0,61	0,44	1,18	0,69	0,47
	$Pu^{241}$	0,35	0,33	0,26	0,59	0,43	0,30

1		2	3	4	5	6	7
Потребность в природном уране для открытого цикла, т/ГВт (эл.)	$X_{\text{отв}}=0,002$	223	170	158	198	162	155
	$X_{\text{отв}}=0,003$	273	208	193	243	199	191
Эффект реактивности при аварийном попадании воды в активную зону, % $\Delta K$ :	1 т	2,15	1,81	1,55	2,25	1,90	1,66
	2,5 т	4,84	4,00	3,37	5,16	4,28	3,68
	5 т	8,19	6,58	5,39	9,01	7,25	6,10
Энерговыделение в нижней части активной зоны в центре на границе с торцевым отражателем, отн.ед.		9,20	6,53	4,33	8,13	4,26	2,40
Загрузка урана в шаровой ТВЭЛ, г		6,15	6,15	6,15	6,15	6,15	6,15
Темп подачи урана в реактор, кг/сут		36,9	35,5	36,0	22,3	22,4	23,1
Удельная мощность делящихся нуклидов, кВт/кг		5816	7270	8100	4874	6263	6996
Коэффициент конверсии		0,531	0,474	0,438	0,497	0,434	0,395
Относительный вклад в деление, %	$U^{235}$	60,3	63,0	65,6	60,9	65,0	68,1
	$Pu^{239}$	31,4	28,3	26,1	29,3	25,6	23,2
	$Pu^{241}$	8,3	8,7	8,3	9,8	9,4	8,7
Количество загружаемого в реактор урана-235, кг/ГВт (эл.)		877	843	854	812	817	843
Среднее выгорание выгружаемого топлива, ГВт·сут/т		67,6	70,3	69,5	112,3	111,6	108,2
Подача шаровых ТВЭлов в реактор, тыс.шт./ГВт (эл.)		2190	2110	2132	1321	1328	1371
Среднее время пребывания ТВЭлов в реакторе, сут		368	382	378	610	607	588
Максимальная температура центра ТВЭла, °С		1127	1117	1124	1122	1166	1180
Содержание делящихся нуклидов в выгружаемом топливе	$U^{235}$	1,37	0,93	0,78	1,41	0,91	0,75
	$Pu^{239}$	0,49	0,30	0,24	0,53	0,31	0,23
	$Pu^{241}$	0,28	0,19	0,15	0,34	0,20	0,15
Потребность в природном уране для открытого цикла, т/ГВт (эл.)	$X_{\text{отв}}=0,002$	165	159	161	155	156	161
	$X_{\text{отв}}=0,003$	202	194	196	190	191	198
Эффект реактивности при аварийном попадании воды в активную зону, % $\Delta K$ :	1 т	1,22	0,77	0,49	1,48	1,05	0,81
	2,5 т	2,55	1,47	0,85	3,20	2,19	1,62
	5 т	3,72	1,79	0,69	5,06	3,24	2,23
Энерговыделение в нижней части активной зоны в центре на границе с торцевым отражателем, отн.ед.		5,40	3,00	2,20	3,13	1,40	1,00

## 1.6. Ядерная безопасность высокотемпературных реакторов

### 1.6.1. Эффекты реактивности

Обеспечение ядерной безопасности в процессе проектирования высокотемпературных реакторов с шаровыми ТВЭлами тесно связано с комплексным учетом в конструкции активной зоны различных факторов, оказывающих влияние на реактивность. Баланс реактивности, на основе которого выбирается эффективность системы управления, включает следующие эффекты: температурный, мощностями, стационарное отравление, оперативный запас реактивности и аварийные эффекты. К аварийным положительным эффектам реактивности высокотемпературных реакторов приводят попадание пароводяной смеси в активную зону, случайное извлечение поглощающих стержней, обрушение блоков верхнего торцевого отражателя. Непредусмотренная загрузка шаровых ТВЭлов в активную зону сопровождается увеличением коэффициента размножения нейтронов. Возмущение реактивности может быть связано с изменением пористости и геометрии шаровой засыпки при землетрясении. Разгерметизация первого контура непосредственно не влияет на размножающие свойства активной зоны, однако изменение процесса теплосъема приводит к росту температуры топлива и соответствующему изменению коэффициента размножения нейтронов. Для обеспечения ядерной безопасности на стадии проектирования необходимо принимать меры для сведения к минимуму положительных эффектов реактивности, что особенно актуально в связи с трудностями использования для компенсации реактивности поглощающих стержней, погружаемых в засыпку шаровых ТВЭлов.

Отличительной ядерно-физической особенностью высокотемпературных реакторов является то, что эффекты термализации нейтронов в них распространяются на более широкую область энергии по сравнению, например, с канальными водографитовыми реакторами. Гетерогенные эффекты в высокотемпературных реакторах влияют в основном на резонансное поглощение нейтронов и слабее проявляются для тепловых нейтронов. Большая глубина выгорания топлива высокотемпературных реакторов вызывает значительное поглощение нейтронов продуктами деления. Поэтому в аварийных ситуациях необходимо учитывать вероятность выхода продуктов деления из шаровых ТВЭлов.

Наиболее существенное влияние на эффекты реактивности оказывают такие параметры топливных загрузок активной зоны высокотемпературных реакторов, как тип делящегося материала, отношение числа ядер замедлителя к ядрам тяжелых элементов, обогащение свежего топлива, определяющее глубину выгорания, а также геометрические размеры микротвэлов. Темпе-

ратурный коэффициент реактивности определяется изотопным составом, температурой, гетерогенными эффектами и утечкой нейтронов. Ниже приведены составляющие температурного коэффициента реактивности для высокотемпературного реактора с ториевым циклом при 1100 К [9],  $10^{-5}$  К:

$^{232}\text{Th}$ .....	-1,6	$^{235}\text{U}$ .....	-1,3
$^{233}\text{U}$ .....	+0,3	$^{237}\text{Np}$ .....	-0,3
$^{234}\text{U}$ .....	+0,3	$^{239}\text{Pu}$ .....	+0,1
$^{240}\text{Pu}$ .....	-0,1	$^{149}\text{Sm}$ .....	+0,3
$^{135}\text{Xe}$ .....	+0,9	Другие .....	+0,3
$^{103}\text{Rh}$ .....	-0,1		

Обычно на стадии проектирования реактора стремятся обеспечить отрицательный температурный коэффициент, что гарантирует стабильность и саморегулирование реактора. Однако при большом отрицательном значении этого коэффициента становится существенным влияние двух противоположных факторов. С одной стороны, повышение отрицательного температурного коэффициента реактивности способствует ядерной безопасности, так как при работе на номинальной мощности надежно демпфируются различные возмущения потока нейтронов. С другой стороны, требуется большая эффективность поглощающих стержней для поддержания холодного реактора в подкритическом состоянии. В связи с тем что использование погружных поглощающих стержней для компенсации реактивности сложно, задача проектирования заключается в минимизации отрицательного температурного эффекта реактивности. Изменение параметров топливной загрузки при целенаправленном воздействии на температурный коэффициент реактивности обуславливает отклонение от оптимальных нейтронно-физических параметров, удовлетворяющих требованиям минимальной стоимости топливного цикла или минимального потребления природного урана. Изменить температурный коэффициент замедлителя можно за счет введения в состав топливной композиции реактора нуклидов с соответствующей энергетической зависимостью сечения поглощения тепловых нейтронов. Для компенсации положительного вклада низко расположенных резонансов деления можно использовать нуклиды, резонансы поглощения которых находятся в этом же энергетическом диапазоне. Однако такой способ нейтрализации оказывает отрицательное влияние на баланс нейтронов. Более эффективными средствами формирования необходимого температурного коэффициента являются воздействие на спектр нейтронов посредством изменения  $N_C/N_{TЭ}$  и влияние на эффект Доплера путем подбора загрузки в ТВЭлы сырьевых нуклидов. На рис. 1.13 представлены температурные зависимости коэффициентов реактивности, рассчитанные для топливных загрузок активных зон с разными шаровыми ТВЭлами: с ураном 20%-го обогащения и торием,

а также при 4%-м обогащении по  $U^{235}$  для уранового цикла. В первом случае диаметры ядер микротоплива составляет 400, а во втором – 500 мкм. Диаметр шаровых ТВЭлов одинаковый и равен 60 мм [9].

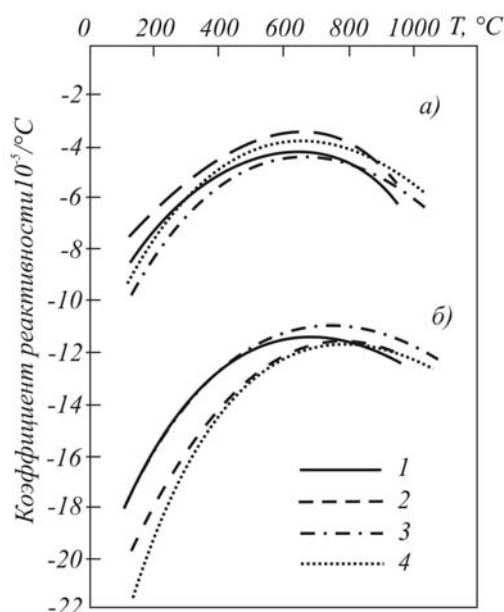


Рис. 1.13. Температурная зависимость коэффициентов реактивности для разных топливных циклов:

а – среднеобогащенный цикл с торием;

б – низкообогащенный (4%-й уран-плутониевый цикл);

1 – MICROX, двойная гетерогенность; 2 – MICROX, гомогенный расчет;

3 – WIMS-D, двойная гетерогенность, 4 – WIMS-D, гомогенный расчет

Большое внимание уделяется экспериментальному изучению температурных эффектов реактивности. В табл. 1.10 сравниваются расчетные и экспериментальные данные для различных топливных композиций высокотемпературных реакторов [9].

Характерный диапазон равновесной концентрации  $^{135}\text{Xe}$  для высокотемпературных реакторов находится в пределах от  $4 \cdot 10^{13}$  до  $1 \cdot 10^{14}$  атом/см<sup>3</sup>, соответствующий вклад в реактивность составляет 2...3,5 %. Изменение реактивности за счет  $^{149}\text{Sm}$ , равновесная концентрация которого находится в пределах от  $3 \cdot 10^3$  до  $2 \cdot 10^{15}$  атом/см<sup>3</sup>, составляет 0,5...0,7 %. Отравление ксеноном играет неоднозначную роль для ядерной безопасности. С целью уменьшения глубины погружения поглощающих стержней в шаровую засыпку ТВЭлов целесообразно снижать ксеноновое отравление. Однако при развитии гипотетических аварий уменьшение ксенонового отравления усугубляет последствия аварийного процесса.

Результаты расчетов показывают, что с увеличением отношения  $N_C/N_{TЭ}$  и с понижением обогащения свежего топлива происходит уменьшение эффекта реактивности, обусловленного попаданием паро-

водяной смеси в шаровую засыпку активной зоны реактора, работающего по принципу ОПАЭ. К уменьшению этого аварийного эффекта приводит увеличение размеров микротоплива с урановыми кернами. Например, при  $N_C/N_{TЭ} = 500$  только за счет увеличения диаметра ядер микротоплива от 200 до 800 мкм можно в несколько раз уменьшить реактивность, высвобождающуюся при данной аварии.

Таблица 1.10

Значения  $K_\infty$  для различных топливных композиций [9]

Композиция	Способ получения	$K_\infty$ при температурах	
		300 К	1273 К
C/Th = 193 C/ U <sup>235</sup> = 5910	Эксперимент	1,111±0,013	1,032±0,013
	Обработанные значения измерений с учетом введенной системы поправок	1,111	1,043
	Расчет	1,1022	1,0400
C/Th = 189 C/ U <sup>233</sup> = 10292	Эксперимент	1,0582±0,0014	1,0234±0,0012
	Расчет	1.0471	1.0133
C/Th = 278 C/ U <sup>233</sup> = 13756	Эксперимент	1,064±0,005	1,060±0,008
	Обработанные значения измерений с учетом введенной системы поправок	1,088	1,070
	Расчет	1.1068	1.0887
C/Th = 250 C/ Pu <sub>f</sub> = 9847	Эксперимент	1,085±0,003	1,029±0,002
	Расчет	1.0809	1.0282
C/Th = 146 C/ U <sup>233</sup> = 9469	Эксперимент	1,0287±0,0012	1,0037±0,0012
	Расчет	1.0404	1.0137

Авария, вызванная случайным извлечением поглощающих стержней, может произойти из-за ошибки оператора или отказа системы автоматики. В связи с этим ограничиваются число одновременно перемещающихся стержней и максимальная скорость их извлечения.

Обрушение блока верхнего отражателя сопровождается положительным эффектом реактивности за счет уменьшения утечки нейтронов. Для реактора большой единичной мощности в наихудшем случае обрушения всего верхнего отражателя положительная реактивность может достигать значения, равного эффективности поглощающих стержней в газовой полости.

### 1.6.2. Возможность вторичной критичности в результате гипотетических аварий

Исследования по ядерной безопасности высокотемпературных реакторов включают задачи изучения особенностей протекания физических процессов во время проектных и гипотетических аварий [9]. Под проект-

ной аварией понимаются такие повреждения и отказы, последствия которых превышают установленные масштабы. После возникновения проектной аварии дальнейшее развитие процессов происходит в соответствии с режимами функционирования установки, предусмотренными на стадии проектирования реактора. Гипотетической аварией считается маловероятная авария, в результате которой возможен выброс радиоактивных продуктов в окружающую среду выше установленных для аварийных условий пределов. Она возникает вследствие таких отказов, которые не соответствуют характеру и количеству отказов, учитываемых в проекте установки. Развитие гипотетической аварии определяется спонтанными отказами специальных систем и устройств, предусмотренных в проекте реакторной установки для подавляющего воздействия и ликвидации возможных последствий возникающей аварии. Таким образом, в случае проектных аварий срабатывают поглощающие стержни, а при гипотетической аварии возможен отказ системы компенсации реактивности.

Для реактора PNP-3000 было изучено поведение активной зоны при следующих проектных авариях:

- скачкообразное повышение входной температуры гелия на 100 °С;
- выход из строя газодувок;
- падение давления до 1 атм;
- самопроизвольный выброс регулирующего стержня;
- попадание воды.

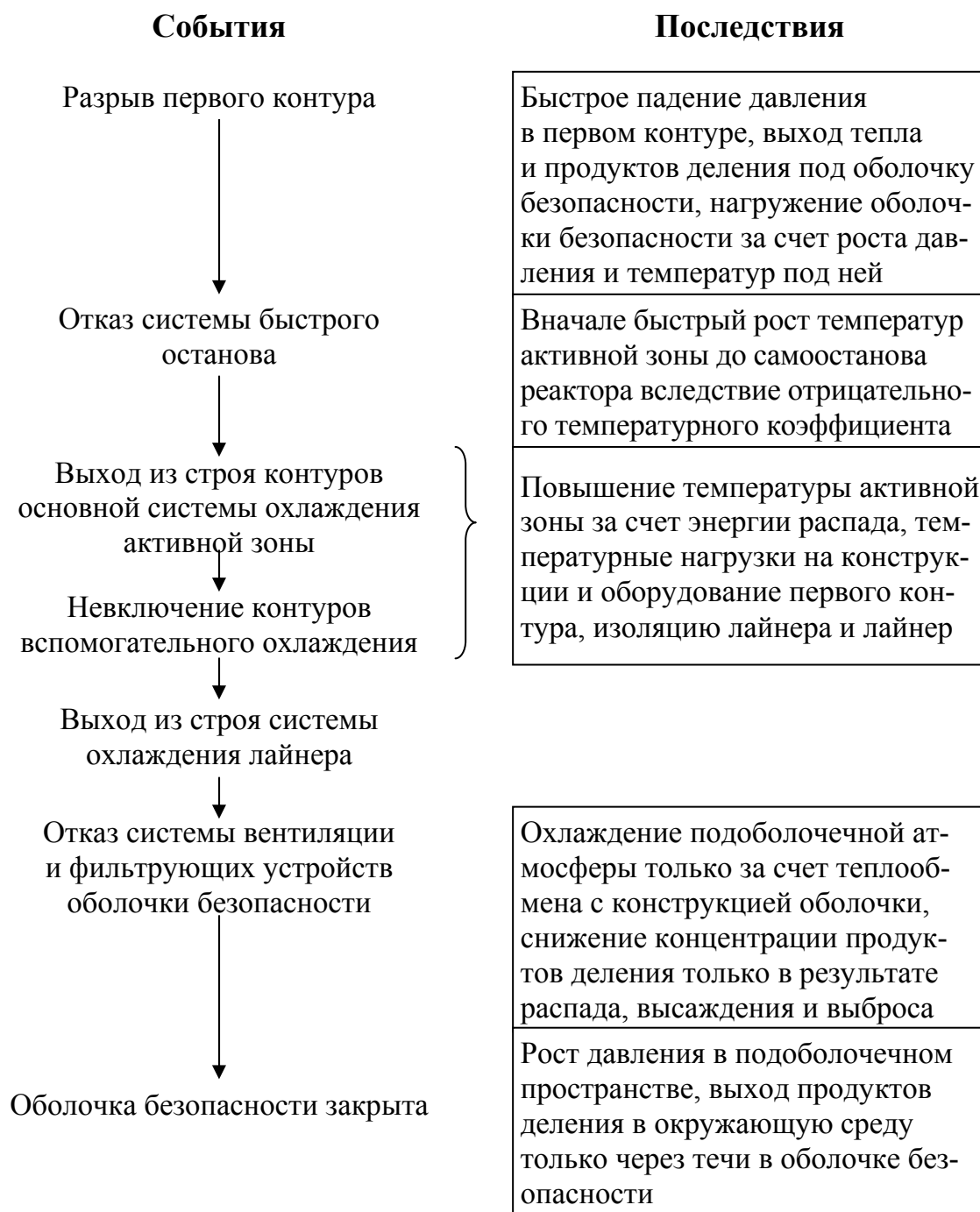
Из результатов расчетов проектных аварий реактора PNP-3000 следует, что активная зона обладает такими ядерно-физическими и теплофизическими свойствами, которые демпфируют влияние негативных факторов в процессе развития аварийных ситуаций. Результаты исследований подтверждают, что в случае срабатывания системы останова ни одна из проектных аварий не приводит активную зону к угрожающему состоянию. Отмечается, что наряду с гашением цепной реакции деления необходимы дополнительные меры для предотвращения недопустимых временных градиентов выходных температур гелия. В качестве таких мер рассматривается изменение массового расхода теплоносителя.

При исследовании безопасности высокотемпературных реакторов исходным событием нижепредставленной базисной гипотетической аварийной цепочки является разрыв первого контура, который может произойти в верхней либо в нижней части корпуса из предварительно напряженного железобетона (ПНЖБ).

Анализ гипотетических аварий включает рассмотрение эффектов реактивности, порожденных аварийными изменениями геометрии или материального состава активной зоны, которые могут иметь как локальный, так и глобальный характер. Возможными причинами изменения реактивности в



случае гипотетической аварии считают выход и перераспределение делящихся и поглощающих материалов, деформацию и оплавление поглощающих стержней, а также сублимацию графита. До сих пор нет достаточно полного представления о протекании указанных процессов. Наибольшие трудности вызывает исследование эффектов перераспределения делящихся и поглощающих материалов. Эти эффекты играют роль только в заключительных фазах развития аварийных ситуаций, что позволяет проанализировать с хорошей достоверностью начальные фазы гипотетических аварий [9].



Значение продуктов деления в нейтронном балансе определяется специфичностью их вклада в реактивность. Проведенный анализ показал, что 95 % вклада в реактивность вносят 20 продуктов деления. В табл. 1.11 приведены значения реактивности этих продуктов деления, рассчитанные для реактора HTR-1160. Соответствующие расчеты, выполненные для высокотемпературного реактора с шаровыми ТВЭлами тепловой мощностью 500 МВт, дают почти такие же относительные значения реактивности отдельных нуклидов [9].

Таблица 1.11

*Вклад продуктов деления в реактивность HTR-1160 [9]*

Нуклид	Реактивность, %		T <sub>1/2</sub>
	Середина цикла	Конец цикла	
<sup>131</sup> Xe	0,68	0,84	193 ч
<sup>133</sup> Xe	3,29	3,29	9,2 ч
<sup>133</sup> Ce	0,65	0,82	Стабильный
<sup>95</sup> Mo	0,29	0,37	''
<sup>99</sup> Tc	0,39	0,49	''
<sup>103</sup> Rh	0,88	1,08	''
<sup>143</sup> Nd	1,70	2,15	''
<sup>145</sup> Nd	0,46	0,59	''
<sup>147</sup> Pm	0,68	0,79	2, 7 лет
<sup>148</sup> Pm	0,38	0,44	54 ч
<sup>149</sup> Sm	0,98	1,02	Стабильный
<sup>150</sup> Sm	0,21	0,27	''
<sup>151</sup> Sm	0,47	0,55	90 лет
<sup>152</sup> Sm	0,30	0,38	Стабильный
<sup>153</sup> Eu	0,24	0,33	''
<sup>154</sup> Eu	0,23	0,32	''
<sup>155</sup> Eu	0,25	0,34	''
Остальные	1,03	1,36	—
Итого	13,11	15,43	—

Ниже показаны результаты расчетов временной зависимости высвобождающейся реактивности при выходе продуктов деления без учета <sup>135</sup>Xe:

Время, ч	Реактивность, %
2	0,0
5	0,07
7,5	0,237
10	0,909
15	1,9
20	3,0
35	4,82

Расплавление поглощающих стержней, находящихся в активной зоне, приводит к высвобождению реактивности, зависящей от реактивности, контролируемой этими стержнями, и от их аксиального положения. В НТР-1160 отказ стержня наступает при достижении нижней границы температурного интервала плавления, который для инкалоя-800 составляет 1357...1385 °С [9]. На рис. 1.14 представлено поведение во времени суммарной реактивности, а также отдельных ее составляющих при гипотетической аварии НТР-1160. В рассматриваемой аварии вторичная критичность активной зоны достигается через 11–12 ч. Вторая независимая система останова реактора должна быть введена в течение первых 9 ч. Из рис. 1.14 видно, что увеличение ксенонового отравления позволяет уменьшить последствия такой аварии.

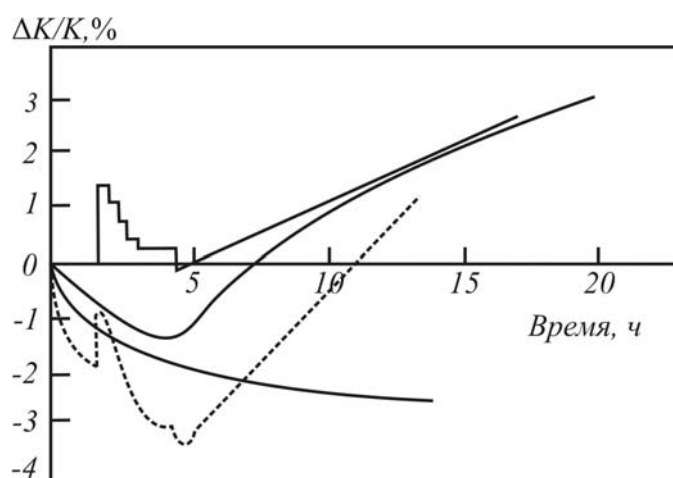


Рис. 1.14. Временное распределение отдельных составляющих суммарной реактивности при гипотетической аварии:  
 1 – расплавление поглощающих стержней; 2 – вклад ксенона;  
 3 – остаток продуктов деления; 4 – суммарная реактивность;  
 5 – температурный коэффициент

Таким образом, существуют объективные предпосылки к обеспечению ядерной безопасности высокотемпературных ядерных реакторов. Накопленный опыт показывает, что целенаправленная реализация мероприятий по минимизации эффектов реактивности позволяет снижать требуемую эффективность системы компенсации реактивности. Дополнительные аварийные системы останова ВТГР, основанные на введении отрицательной реактивности без изменений структуры засыпки шаровых ТВЭлов, гарантируют подкритическое состояние реактора для любых проектных и гипотетических аварий. Высокую степень ядерной безопасности характеризуют примеры разработанных и успешно эксплуатировавшихся ВТГР, управление которыми осуществляется внезонными органами регулирования и даже за счет саморегулирования без каких-либо органов компенсации реактивности.

## Литература к главе 1

1. Choppin G., Rydberg J., Lilijentzin J. O. Radiochemistry and Nuclear Chemistry. – Oxford: Butterworth – Heinemann Ltd., 1995. – 707 p.
2. Глушков Е.С., Демин В.Е., Пономарев–Степной Н.Н., Хрулев А.Н. Тепловыделение в ядерном реакторе / под ред. Н.Н. Пономарева. – Степного. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 160 с.
3. Пономарев –Степной Н.Н., Проценко А.Н., Гребенник В.Н. Состояние работ по ВТГР в мире // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. – 1984. – Вып. 2 (18). – С. 3–11.
4. Гребенник В.Н. Состояние работ по высокотемпературным газоохлаждаемым реакторам в СССР. – Атомно-водородная энергетика и технология, вып.5. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – С. 106–118.
5. Карпов В.А. Физика активной зоны и топливные циклы высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов // Атомная техника за рубежом. – 1977. – № 7. – С. 3–10.
6. Высокотемпературный газоохлаждаемый реактор ВГР – 50 энергохимической установки / В.П. Глебов, Р.Г. Богоявленский, В.П. Виноградов и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. – 1982. – Вып. 2 (12). – С. 3–7.
7. Обоснование выбора физических характеристик реактора ВГ – 400 / В.И. Евсеев, В.А. Карпов, А.М. Соболев и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. – 1982. – Вып. 1 (11). – С. 38–40.
8. Массимо Л. Физика высокотемпературных реакторов. – М.: Атомиздат, 1979. – 263 с.
9. Карпов В.А. Топливные циклы и физические особенности высокотемпературных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1985. – 128 с.
10. Werner H. Ausbau und Einbau der Regelung Abschaltstabe beim beladenen Kudelhaufenreactor unter dem Aspekt der Reaktivitätsbilanzen und der Gewährleistung der Unterkritikalität für den Proze warmereaktor von 500 MW<sub>th</sub> – Jahrestsgung Kerntechnik'81, 1981, Tagungsberich. – S. 7–10.
11. Цибульский В.Ф., Савандер В.И. Расчетные исследования загрузки и способов выравнивания энерговыделения в ВТГР большой мощности // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. – 1980. – Вып. 2 (7). – С. 75–77.
12. Попов С.В. Стационарная теплофизика ВТГР с засыпной активной зоной. – Атомно-водородная энергетика и технология, вып. 4. – М.: Энергоиздат, 1982. – С. 126–179.

## 2. ВОДОРОД И ЕГО ПОЛУЧЕНИЕ

### 2.1. Общие сведения о водороде

Водород (лат. **Hydrogenium**, от греч. **hydor** – вода и **gennaō** – рождаю) первый, наиболее легкий химический элемент периодической системы Менделеева, атомная масса  $1,0794 + 0,0007$  (второе слагаемое учитывает колебания изотопного состава). Природный водород состоит из двух стабильных изотопов: протия  $^1\text{H}$  и дейтерия  $^2\text{H}$  (или D); содержание последнего  $(1,1 - 1,6) \cdot 10^{-3}$  ат. %; известен также радиоактивный изотоп – тритий  $^3\text{H}$ , или T. Ядро атома протия – протон. Атом водорода имеет один электрон, занимающий  $1s^1$ -орбиталь; степень окисления +1 (наиболее распространена), –1 (в гидридах щелочных металлов). Энергия ионизации 13,595 эВ; сродство к электрону 0,75 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,1; атомный радиус 0,046 нм.

Водород был открыт в первой половине шестнадцатого века Парацельсом. В 1776 г. Кавендиш впервые исследовал его свойства, в 1783...1787 А. Лавуазье показал, что водород входит в состав воды, включил его в список хим. элементов и предложил название «гидроген».

В свободном состоянии и при нормальных условиях водород – бесцветный газ, без запаха и вкуса. Относительно воздуха водород имеет плотность 1/14. Он обычно и существует в комбинации с другими элементами, например, кислорода в воде, углерода в метане и в органических соединениях. Поскольку водород химически чрезвычайно активен, он редко присутствует как несвязанный элемент.

Изотопы водорода образуют двухатомные молекулы:  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ , DT, HT и  $\text{T}_2$ . Константа диссоциации  $\text{H}_2$   $2,56 \cdot 10^{-34}$  (300 К),  $1,22 \cdot 10^{-3}$  (2000 К); энергия диссоциации  $\text{H}_2$  436 кДж/моль; межъядерное расстояние 0,07414 нм; основная частота колебаний атомов  $4405,30 \text{ см}^{-1}$ , поправка на ангармоничность  $125,32 \text{ см}^{-1}$ .

Содержание водорода в земной коре (литосфере и гидросфере) 1 % по массе, или 16 ат. %, в атмосфере –  $10^{-4}$  ат. %. В природе водород распространен чаще всего в виде соединений с O, C, S, N и Cl, реже – с P, I, Br и другими элементами; он входит в состав всех растительных и животных организмов, нефти, ископаемых углей, природного газа, воды, ряда минералов и пород (в форме гидратов). В свободном состоянии на Земле встречается очень редко (в небольших количествах – в вулканических газах и продуктах разложения органических остатков). Водород – самый распространенный элемент Вселенной; в виде плазмы он

составляет около половины массы Солнца и большинства звезд, основная часть газа межзвездной среды и газовых туманностей.

### 2.1.1. Свойства

Водород – бесцветный газ без вкуса и запаха; плотность при 273,15 К и атмосферном давлении  $0,0899 \text{ кг/м}^3$  ( $0,0695$  по отношению к воздуху); мольный объем  $22,43 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ . Коэффициент сжимаемости ( $pV/RT$ ) при 273,15 К :  $1,0006$  ( $0,1013 \text{ МПа}$ ),  $1,0124$  ( $2,0266 \text{ МПа}$ ),  $1,0644$  ( $10,133 \text{ МПа}$ ),  $1,134$  ( $20,266 \text{ МПа}$ ),  $1,277$  ( $40,532 \text{ МПа}$ );  $C_p^\circ = 14,235 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ ,  $C_v = 10,090 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ ;  $\Delta H_{\text{сгор}} = 143,06 \text{ МДж/кг}$ ; температурный коэффициент объемного расширения  $3658,8 \cdot 10^{-1} \text{ К}^{-1}$  в интервале 273...373 К;  $\eta$  газа  $0,88 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$  ( $293,15 \text{ К}$ ); показатель преломления газа  $n_{589,3} = 1,000132$ .

Водород быстрее других газов распространяется в пространстве, проходит через мелкие поры, при высоких температурах сравнительно легко проникает сквозь сталь и другие материалы.

Обладает высокой теплопроводностью, равной при 273,15 К и  $1013 \text{ гПа}$   $0,1717 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  ( $7,3$  по отношению к воздуху); уравнение температурной зависимости теплопроводности:  $\lambda = 0,1591 (367/T + 94)(T/273)^{3/2} \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ .

Растворимость водорода: в воде при 273,15 К и атм. давлении  $-0,0215 \%$  по объему; при 298,15 К и  $10,133 \text{ МПа}$  в воде  $-1,73 \text{ см}^3/\text{г}$ , в метаноле  $-11,0 \text{ см}^3/\text{г}$ . Водород хорошо растворим во многих металлах, лучше всего в Pd (в одном объеме Pd растворимо 850 объемов водорода). Губчатое железо при  $0,1013 \text{ МПа}$  и  $973 \text{ К}$  поглощает  $0,14$ , а при  $1173 \text{ К}$   $-0,37$  объемов водорода на 1 объем металла.

Водород может находиться в орто- и пара-состояниях. Ортоводород ( $o\text{-H}_2$ ) имеет параллельную (одного знака) ориентацию ядерных спинов, параводород ( $p\text{-H}_2$ ) – антипараллельную. Это обуславливает некоторое различие магнитных, оптических и термических свойств указанных модификаций. При обычных и высоких температурах  $\text{H}_2$  (нормальный водород,  $n\text{-H}_2$ ) представляет собой смесь  $75 \%$  орто- и  $25 \%$  парамодификаций, которые могут взаимно превращаться друг в друга (орто-пара-превращение). Различают также равновесный водород ( $r\text{-H}_2$ ), имеющий равновесный орто-пара-состав для данной температуры (табл. 2.1). При превращении  $o\text{-H}_2$  в  $p\text{-H}_2$  выделяется тепло ( $1418 \text{ Дж/моль}$ ). Такое превращение характерно и для других изотопов водорода.

Самопроизвольное орто-пара-превращение водорода при низкой температуре происходит очень медленно, что позволяет получать жидкий водород, близкий по орто-пара-составу к  $n\text{-H}_2$ , хотя термодинамически устойчив при этих условиях только  $p\text{-H}_2$ . Орто-пара-превращение ускоряется в присутствии катализаторов (активного угля, оксидов

и гидроксидов ряда металлов, в том числе РЗЭ, и др.). Некоторые свойства модификаций водорода приведены в табл. 2.2, свойства жидкого водорода – в табл. 2.3.

Таблица 2.1

*Состав равновесного водорода и теплота превращения  $n\text{-H}_2 - p\text{-H}_2$*

Температура, К	300	200	100	50	40	30	20
Содержание $p\text{-H}_2$ , %	25,072	25,974	38,620	77,054	88,727	97,021	99,821
Теплота превращения, Дж/моль	-0,29	-4,15	-177,5	-731	-897	-1016	-1056

Таблица 2.2

*Свойства модификаций водорода*

Водород	$t_{\text{крит}}$ , К	$P_{\text{крит}}$ , МПа	$T_{\text{кип}}$ , К	$T_{\text{пл}}$ , К	$\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}$ , Дж/моль	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ , Дж/моль
$n\text{-H}_2$	33,244	1,297	20,39	13,967	916	117,2
$p\text{-H}_2$	32,994	1,294	20,26	13,813	900	117,5
$o\text{-H}_2$	33,24	–	20,45	14,05	–	–

Таблица 2.3.

*Свойства жидкого водорода*

Температура, К	Плотность, кг/м <sup>3</sup>		$\gamma$ , мН/м		$\eta$ , мПа·с		Давление пара, Па	
	$p\text{-H}_2$	$n\text{-H}_2$	$p\text{-H}_2$	$n\text{-H}_2$	$p\text{-H}_2$	$n\text{-H}_2$	$p\text{-H}_2$	$n\text{-H}_2$
20	71,08	71,35	1,955	1,966	0,01354	0,01392	933	902
22	68,70	68,97	1,612	1,653	0,01161	0,01187	1634	1585
24	65,99	66,27	1,270	1,311	0,01008	0,01026	2644	2530

Теплоемкость жидкого водорода мало зависит от орто-пара-состава; уравнение температурной зависимости:  $C_p = 6,86 + 0,66 \cdot 10^{-4} T + 0,279 \cdot 10^{-6} T^2$  кДж/(кг·К); уравнение температурной зависимости теплопроводности жидкого водорода под давлением паров (независимо от орто-пара-состава):  $\lambda = 1,16(1,70 + 0,0557T) \cdot 10^{-4}$  Вт/(м·К); показатель преломления  $n = 1,1118$  при 20,33 К.

Уравнение температурной зависимости давления пара над жидким и твердым водородом имеет вид:

$$\lg 0,0075p \text{ (Па)} = A - B/T + CT$$

(значения А, В и С приведены в табл. 2.4).

Таблица 2.4

Значение коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$   
в уравнении температурной зависимости давления пара  $H_2$

Водород	Агрегатное состояние	$A$	$B$	$C$
н- $H_2$	жидкий	4,66687	44,9569	0,020537
	Твердый	4,56488	47,2059	0,03939
р- $H_2$ (20,4 К)	жидкий	4,64392	44,3450	0,02093
	Твердый	4,62438	47,0172	0,03635

Твердый водород кристаллизуется в гексагональной решетке ( $a = 0,378$  нм,  $c = 0,6167$  нм), в узлах которой расположены молекулы  $H_2$ , связанные между собой слабыми межмолекулярными силами; плотность  $86,67$  кг/м<sup>3</sup>;  $C_p$   $4,618$  Дж/(моль·К) при  $13$  К; диэлектрик. При давлении свыше  $10000$  МПа предполагается фазовый переход с образованием структуры, построенной из атомов и обладающей металлическими свойствами. Теоретически предсказана возможность сверхпроводимости «металлического водорода».

Водород в обычном состоянии при низких температурах мало активен, без нагревания реагирует лишь с  $F_2$  и на свету с  $Cl_2$ . С неметаллами водород взаимодействует активнее, чем с металлами. С кислородом реагирует практически необратимо, образуя воду с выделением  $285,75$  МДж/моль тепла; в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) эта реакция идет достаточно быстро при  $80...130$  °С. С азотом в присутствии катализатора при повышенных температурах и давлениях водород образует аммиак, с галогенами – галогеноводороды, с халькогенами – гидриды:  $H_2S$  (выше  $600$  °С),  $H_2Se$  (выше  $530$  °С) и  $H_2Te$  (выше  $730$  °С). С углеродом водород реагирует только при высоких температурах, образуя углеводороды. Практическое значение имеют реакции водорода с  $CO$ , при которых в зависимости от условий и катализатора образуются метанол или (и) другие соединения. Со щелочными и щелочноземельными металлами, элементами III, IV, V и VI групп периодической системы, а также с интерметаллическими соединениями водород образует гидриды. Водород восстанавливает оксиды и галогениды многих металлов до металлов, ненасыщенные углеводороды – до насыщенных. Водород легко отдает свой электрон, в растворе отрывается в виде протона от многих соединений, обуславливая их кислотные свойства. В водных растворах  $H^+$  образует с молекулой воды ион гидроксония  $H_3O^+$ . Входя в состав молекул различных соединений, водород склонен образовывать со многими электроотрицательными элементами (F, O, N, C, B, Cl, S, P) водородную связь.



В составе газовых смесей водород определяют методами хроматографии, масс-спектрометрии, каталитическим сжиганием с последующим определением количества образовавшейся воды, по уменьшению объема и тепловому эффекту, измерением теплопроводности газовой смеси.

Получение водорода из твердых горючих ископаемых включает их переработку с водяным паром и воздухом или  $O_2$  (газификацию):  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2 - 118,9 \text{ кДж}$ ;  $2C + O_2 \rightarrow 2CO + 230 \text{ кДж}$ . В результате образуется водяной газ (содержащий до 40 %  $CO$  и 50 %  $H_2$ ), а также  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  и примеси сернистых соединений. После очистки от последних получают водород, как указано в первом способе. Аналогично перерабатывают и тяжелые нефтяные остатки.

Газ, содержащий 85...90 % водорода и 10...15 % других газов, главным образом углеводородов, получают в качестве побочного продукта на нефтеперерабатывающих заводах. Из газа коксовых печей, содержащего 55...60 % водорода, последний выделяют методом фракционной конденсации при глубоком охлаждении.

Сравнительно небольшое количество водорода (и одновременно  $O_2$ ) получают электролизом воды. Электролитом служит водный раствор  $KOH$  (350...400 г/л); давление в электролизерах от атмосферного до 4 МПа, их производительность 4...500 м<sup>3</sup>/ч, расход электроэнергии 5,1...5,6 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup> водорода (теоретический расход при 25 °С 2,94 кВт·ч). Разрабатываются высокотемпературные процессы электролитического разложения воды (с целью снижения расхода электроэнергии и уменьшения объема аппаратуры). Значительные количества водорода образуются в качестве побочного продукта при электролитическом производстве  $Cl_2$  и щелочей, хлоратов,  $H_2O_2$ .

Перспективные методы получения водорода – термохимические и термоэлектрохимические циклы разложения воды с использованием тепла, выделяемого в атомных реакторах. В этих циклах все компоненты системы, кроме воды, полностью регенерируются.

Производится также жидкий п- $H_2$ . Для этого водород тщательно очищают от всех примесей, в том числе от  $O_2$  (до содержания менее  $1 \cdot 10^{-9}$  объемных долей), охлаждают жидким  $N_2$ , сжижают путем дросселирования и расширения газа в детандере и осуществляют ортопара-превращение водорода в присутствии катализаторов. Расход энергии составляет 72...105 МДж на 1 кг жидкого водорода. Мощность установок по производству жидкого водорода в США превышает 155 т/сут.

Атомарный водород образуется из молекулярного при термической диссоциации, под действием электрических разрядов, излучения с длиной волны менее 85 нм и при воздействии медленных электронов.

Водород нетоксичен, но пожаро- и взрывоопасен; температура взрывного самовоспламенения в воздухе 577 °С; КПВ в воздухе 4...75 %, в O<sub>2</sub> – 4,65...96 % по объему. Жидкий водород при попадании на открытые участки тела может вызвать сильное обморожение. Газообразный водород хранят в мокрых и сухих газгольдерах, емкостях высокого давления и транспортируют по трубопроводам; малые количества хранят и транспортируют в стальных баллонах под давлением до 20 МПа. Разрабатываются проекты подземного хранения больших количеств водорода в выработанных месторождениях нефти и газа, горных выработках, искусственных водород соляных кавернах. Жидкий водород хранят и транспортируют в специальных герметических резервуарах с эффективной тепловой изоляцией; сосуды емкостью от 15 до 75 л могут иметь экран из жидкого N<sub>2</sub>. Емкость автомобильных прицепов и полуприцепов 25...75 м<sup>3</sup>, железнодорожных цистерн 100...125 м<sup>3</sup>, стационарных хранилищ – до 3000 м<sup>3</sup>. Ведутся разработки в области техники получения и хранения водорода в твердом и шугообразном (до 50 % твердой фазы) состоянии. Водород можно хранить и транспортировать в виде твердых гидридов металлов и интерметаллических соединений, способных поглощать и отдавать при нагревании несколько сотен объемов водорода на единицу своей массы. Мировое производство водорода свыше 30 млн т/год (1980).

### 2.1.1. Применение водорода.

Газообразный водород применяют для синтеза NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, высших спиртов, углеводов, HCl и др., как восстановитель при получении многих органических соединений, в том числе пищевых жиров. В металлургии водород используют для получения металлов, создания защитной среды при обработке металлов и сплавов, в нефтепереработке – для гидроочистки нефтяных фракций и смазочных масел, гидрирования и гидрокрекинга нефтяных дистиллатов, нефтяных остатков и смол. Водород применяют также в производстве изделий из кварцевого стекла и др. с использованием водородно-кислородного пламени (температура выше 2000 °С), для атомно-водородной сварки тугоплавких сталей и сплавов, для охлаждения турбогенераторов, как восстановитель в топливных элементах.

В 1980 в США расход водорода составил (% к общему потреблению): на синтез NH<sub>3</sub> – 26, синтез CH<sub>3</sub>OH – 3,3, гидрокрекинг – 34,7, гидроочистку нефтепродуктов – 21, нефтехимический синтез – 3,5.

Жидкий водород применяется как горючее в ракетной и космической технике, для заполнения пузырьковых камер, в качестве хладагента в криогенных конденсационных и адсорбционных вакуум-насосах.

Охлажденный до жидкого состояния водород занимает 1/700 объема газообразного состояния. Водород при соединении с кислородом имеет самое высокое содержание энергии на единицу массы: 120,7 ГДж/т. Это – одна из причин, почему жидкий водород используется как топливо для ракет и энергетики космического корабля, для которой малая молекулярная масса и высокое удельное энергосодержание водорода имеют первостепенное значение.

При сжигании в чистом кислороде единственные продукты – высокотемпературное тепло и вода. Таким образом, при использовании водорода не образуются парниковые газы и не нарушается даже круговорот воды в природе.

## 2.2. Получение водорода

### 2.2.1. Общие сведения о процессах получения

Запасы водорода, связанного в органическом веществе и в воде, практически неисчерпаемы. Разрыв этих связей позволяет производить водород и затем использовать его как топливо. Разработаны многочисленные процессы по разложению воды на составные элементы.

При нагревании свыше 2500 °С вода разлагается на водород и кислород (прямой *термолиз*). Столь высокую температуру можно получить, например, с помощью концентраторов солнечной энергии. Проблема здесь состоит в том, чтобы предотвратить рекомбинацию водорода и кислорода.

В настоящее время в мире большая часть производимого в промышленном масштабе водорода получается в *процессе паровой конверсии* метана (ПКМ). Полученный таким путем водород используется как реагент для очистки нефти и как компонент азотных удобрений, а также для ракетной техники. Пар и тепловая энергия при температурах 750...850 °С требуются, чтобы отделить водород от углеродной основы в метане, что и происходит в химических паровых реформерах на каталитических поверхностях. Первая ступень процесса ПКМ расщепляет метан и водяной пар на водород и монооксид углерода. Вслед за этим на второй ступени «реакция сдвига» превращает монооксид углерода и воду в диоксид углерода и водород. Эта реакция происходит при температурах 200...250 °С.

Различают конверсию газов каталитическую и высокотемпературную. Каталитическую конверсию метана проводят с водяным паром в трубчатых печах с внешним обогревом (паровая конверсия), а также с парокислородной смесью в аппаратах шахтного типа при небольшом (1,5...2 кгс/см<sup>2</sup>, или 0,15...0,2 Мн/м<sup>2</sup>, см. автотермическую конверсию в табл. 2.5) и повышенном (20...30 кгс/см<sup>2</sup> или 2...3 Мн/м<sup>2</sup>) давлении.

Наилучший катализатор – никелевый с различными добавками. Каталитическая конверсия метана с водяным паром известна с 1888 г., когда Манд и Лангер впервые получили водород, пропуская смесь метана и водяного пара над нагретыми Ni- и Co-катализаторами.

Высокотемпературную конверсию осуществляют в отсутствие катализаторов при температурах 1350...1450 °С и давлениях до 30...35 кгс/см<sup>2</sup>, или 3...3,5 Мн/м<sup>2</sup>; при этом происходит почти полное окисление метана и др. углеводородов кислородом до СО и Н<sub>2</sub>. Примерный состав газа, получаемого при высокотемпературной кислородной некаталитической конверсии метана: 3...4 % СО<sub>2</sub>, 36...38 % СО, 57...59 % Н<sub>2</sub>, 0,2...0,4 % СН<sub>4</sub>, 2 % N<sub>2</sub>.

Преимущество этого метода – отсутствие катализатора и несложное аппаратное оформление, недостаток – повышенный расход кислорода.

Состав газа, получаемого при каталитической конверсии метана под давлением до 200 кн/м<sup>2</sup> (2 кгс /см<sup>2</sup>)

Таблица 2.5

Конверсия	Максимальная температура слоя катализатора, °С	Состав исходной смеси		Конечный состав газа, %				
		H <sub>2</sub> O (кг)	O <sub>2</sub> (нм <sup>3</sup> )	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
		CH <sub>4</sub> (нм <sup>3</sup> )	CH <sub>4</sub> (нм <sup>3</sup> )					
Паровая	800	2	–	8	15	75	1,5	0,5
Автотермическая	1000	0,7	0,5	9	22	67	1,0	1,0

Электролитическое разложение воды (*электролиз*). Электролитический водород является наиболее доступным, но дорогим продуктом. В промышленных и опытно-промышленных установках реализован КПД электролизера ~ 70...80 % при плотностях тока менее 1 А/см<sup>2</sup>, в том числе для электролиза под давлением. Японские исследователи разработали экспериментальные мембранно-электродные блоки с твердополимерным электролитом, обеспечивающие электролиз воды с КПД (по электричеству) > 90 % при плотностях тока 3 А/см<sup>2</sup>.

В мире лучшими из промышленных воднощелочных электролизеров считаются канадские, изготавливаемые корпорацией «Stuart Energy». Они стабильно в течение длительного, ресурса обеспечивают удельный расход менее 5 кВт·ч/нм<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>, что делает их (при низкой стоимости потребляемой электроэнергии и мировых ценах на метан) конкурентоспособными с получением водорода конверсией природного газа с применением коротко-цикловой адсорбции. Кроме того, эти электро-

лизеры позволяют изменять нагрузку в пределах от 3 % до 100 %, в то время как изменение нагрузки на электролизерах типа ФВ-500, приводит к существенному сокращению срока их работы.

Особый интерес представляет электролиз в сочетании с возобновляемыми источниками энергии. Например, Исследовательский центр Энергии Университета Гумбольта разработал автономную солнечно-водородную систему, которая использует фотоэлектрический элемент мощностью 9,2 кВт, чтобы обеспечить привод компрессоров для аэрации бассейнов рыборазведения, и биполярный щелочной электролизер мощностью 7,2 кВт, способный производить 25 л H<sub>2</sub>/мин. Система работает автономно начиная с 1993 г. Когда отсутствует солнечный свет, запасенный водород служит топливом для полуторакиловаттного электрохимического генератора (ЭХГ), обеспечивающего привод компрессоров.

Возможна также плазменная конверсия углеводородов. В РИЦ «Курчатовский институт» выполнены исследования плазменной конверсии природного углеводородного топлива (метан, керосин) в синтез-газ. Эта технология может быть применена на заправочных станциях или на борту водородных автомобилей при использовании обычного жидкого топлива. Разработаны также плазмохимические методы получения водорода с помощью ВЧ- и СВЧ-технологий с использованием в качестве сырья химических соединений, в которых водород находится в слабосвязанном состоянии, например, сероводорода.

В данный момент наиболее перспективными считаются следующие способы получения водорода.

Суть первого способа заключается в том, что нагревая воду до температуры свыше 2500 °С можно реализовать реакцию ее термолитического разложения на кислород и водород. Однако воду можно термически разложить и при более низкой температуре, используя последовательность химических реакций, которые выполняют следующие функции: связывание воды, отщепление водорода и кислорода, регенерация реагентов.

Следующий способ – это паровая конверсия метана. При температуре печи свыше 800 °С происходит разложение метана и выделение водорода, осуществляемое на каталитических поверхностях.

Следующий способ получения водорода основан на использовании термохимических реакций химически активных соединений йода или брома. Первичным продуктом служит вода, а сам процесс осуществляется в несколько циклов. Термохимический процесс получения водорода с КПД до 50 % использует последовательность химических реакций (например, серно-кислотно-йодный процесс) и требует подвода тепла при температуре около 1000 °С. Источником тепла при термохимиче-

ском разложении воды может служить высокотемпературный реактор. На отдельных стадиях процессов такого типа наряду с термическим воздействием для отщепления водорода может использоваться электричество (электролиз, плазма).

Изучено много комбинаций химических реакций, в которых вода расщепляется на водород и кислород в замкнутом цикле с поглощением тепла и электричества. Такой цикл может быть построен и на базе ПКМ. При паровой конверсии метана около половины водорода производится из воды. Довести в этом цикле долю водорода, получаемого расщеплением воды, до 100 %, можно путём электрохимического или плазменного восстановления метана из метанола с возвращением его в голову процесса. Выбор оптимального процесса разложения воды определяется рядом критериев, среди которых важнейшими являются следующие: эффективность цикла, термодинамические и кинетические характеристики отдельных реакций, доступность и стоимость реагентов, совместимость реагентов и конструкционных материалов, безопасность процесса, экологические соображения и, в конечном счёте, экономические показатели.

Следующая технология производства водорода – электролитическое разложение воды. Она осуществляется под высоким давлением и при этом обеспечивается высокий выход водорода. Электролитический водород является наиболее доступным, но дорогим продуктом. Для разложения чистой воды при комнатных условиях требуется напряжение 1,24 вольта. Величина напряжения зависит от температуры и давления, от свойств электролита и других элементов электролизера. В промышленных и опытно-промышленных установках реализован КПД электролизера ~70...80 %, в том числе для электролиза под давлением. Паровой электролиз – это разновидность обычного электролиза. Часть энергии, необходимой для расщепления воды, в этом случае вкладывается в виде высокотемпературного тепла в нагрев пара (до 900 °С), делая процесс более эффективным. Стыковка ВТГР с высокотемпературными электролизерами позволит получить суммарный КПД производства водорода из воды до 50 %.

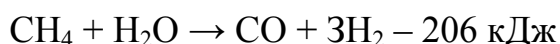
### **2.2.2. Паровая конверсия метана**

Конверсия газов – это переработка газов с целью изменения состава исходной газовой смеси. Конвертируют обычно газообразные углеводороды (метан и его гомологи) и окись углерода с целью получения водорода или его смесей с окисью углерода. Такие смеси используются для синтеза органических продуктов и в качестве газов-восстановителей в металлургии или подвергаются дальнейшей переработке для получения водорода. Конверсию проводят с применением в качестве окислителей различных

реагентов (кислорода, водяного пара, двуокиси углерода и их смесей). Возможно также использование для этой цели окислов металлов.

Основные виды сырья для промышленного производства водорода – природный газ, жидкие и твердые горючие ископаемые, вода. Наибольшее количество водорода получают паровой конверсией природного газа, включающей следующие стадии:

**1) Каталитическую конверсию газа с водяным паром:**

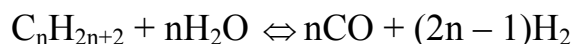


Осуществляется в присутствии Ni на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $750 \dots 870 \text{ }^\circ\text{C}$  в трубчатых реакторах. Для наружного обогрева стальных трубок реактора часть природного газа сжигают. По другому способу в смесь газа с водяным паром добавляют  $\text{O}_2$  ( $0,55 \dots 0,65 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^3 \text{ CH}_4$ ), благодаря чему конверсия  $\text{CH}_4$  становится автотермичной (в результате экзотермической реакции:  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 35,6 \text{ кДж}$ ) и не требует наружного обогрева реактора. Этот процесс осуществляют в реакторах шахтного типа при  $830 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

К наиболее распространенным методам получения водорода и его смеси с азотом и окисью углерода для синтеза аммиака, метанола, высших спиртов и целого ряда других продуктов относится конверсия метана и его гомологов. Исходным сырьем для этого процесса служат природный газ, попутные газы нефтедобычи, газы нефтехимической переработки, остаточные газы производства ацетилена, коксовый газ и др. Сущность процесса состоит в окислении метана и его гомологов до водорода и окиси углерода с помощью водяного пара, двуокиси углерода и кислорода. При окислении метана на никелевом катализаторе возможны следующие основные реакции:



Реакции окисления гомологов протекают аналогично и для конверсии водяным паром могут быть в общем виде выражены уравнением:



Регулируя температуру процесса и соотношение реагентов, получить конвертированный газ для синтеза аммиака, спиртов и других продуктов. Выбор окислителей и их возможные сочетания определя-

ются как целевым назначением процесса конверсии, так и технико-экономическими соображениями.

В промышленности получили распространение следующие методы конверсии метана: каталитическая конверсия под атмосферным давлением; каталитическая конверсия под давлением; некаталитическая высокотемпературная конверсия; термоокислительный пиролиз метана.

При каталитической конверсии метана можно получать технологические газы с малым остаточным содержанием метана при сравнительно невысоких температурах.

Никелевый катализатор является лучшим катализатором для конверсии метана. Важным фактором, влияющим на активность никелевого катализатора, является подбор носителя, обеспечивающего большую механическую прочность и высокоразвитую каталитическую поверхность. Наибольшее применение в качестве носителя нашли окислы алюминия и магния, портландцемент, шамот, природные глины. Лучшими промоторами никелевого катализатора, нанесенного на окись алюминия, оказались  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ThO$ . Содержание никеля в различных катализаторах колеблется от 4 до 20 %. Содержание окиси кремния в катализаторе не должно превышать 0,5 %, так как при температуре выше 800 °С никель взаимодействует с окисью кремния, образуя неактивный силикат никеля.

Для расчета скорости конверсии на никелевом катализаторе предложено следующее кинетическое уравнение

$$-\frac{dp_{CH_4}}{d\tau} = k \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{10 p_{H_2} + p_{H_2} O} \quad (2.1)$$

где  $k$  – константа скорости конверсии,  $s^{-1}$ ;  $\tau$  – время конверсии,  $s$ ;  $p_{CH_4}$ ,  $p_{H_2O}$ ,  $p_{H_2}$  – парциальные давления метана, водяного пара и водорода.

Как видно из уравнения (2.1), скорость конверсии пропорциональна парциальному давлению метана в первой степени. По мере образования водорода скорость конверсии замедляется.

Проведенное изучение реакции на никелевом катализаторе показало, что на скорость реакции существенно влияет процесс диффузии газов в порах катализатора.

В исследованиях кинетики конверсии природного газа с водяным паром под давлением до 0,6 МПа получено уравнение:

$$-\frac{dp_{CH_4}}{d\tau} = k \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}} \quad (2.2)$$



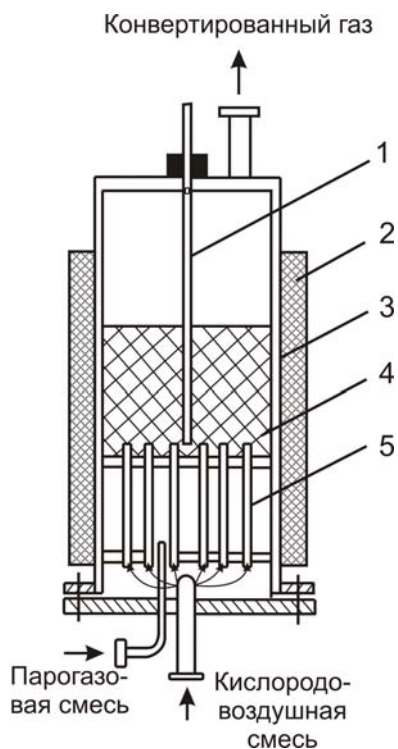
Возросшее потребление водорода требует более производительного процесса переработки углеводородного сырья для его получения. Одним из возможных путей решения этой задачи является организация процесса конверсии метана в кипящем слое катализатора как при атмосферном, так и при повышенном давлении. Равномерное распределение температуры по всему реакционному объему, а также независимость гидравлического сопротивления слоя от размера зерен и от времени работы контактного аппарата позволяют снизить размер зерен катализатора с 10...15 мм до 1...2 мм и таким образом снять внутридиффузионное торможение процесса. Хорошее перемешивание мелко-зернистого катализатора исключает местные перегревы или охлаждения кипящего слоя катализатора и воспламенение газа в слое футеровки конвертора.

Применение кипящего слоя позволяет проводить процесс в изотермических условиях при максимально возможной температуре и тем самым достигнуть большей скорости конверсии и более глубокого превращения углеводородов в водород и окись углерода, а в контактных аппаратах трубчатого типа – интенсивно и равномерно подводить теплоту к слою катализатора и избежать прогорания труб.

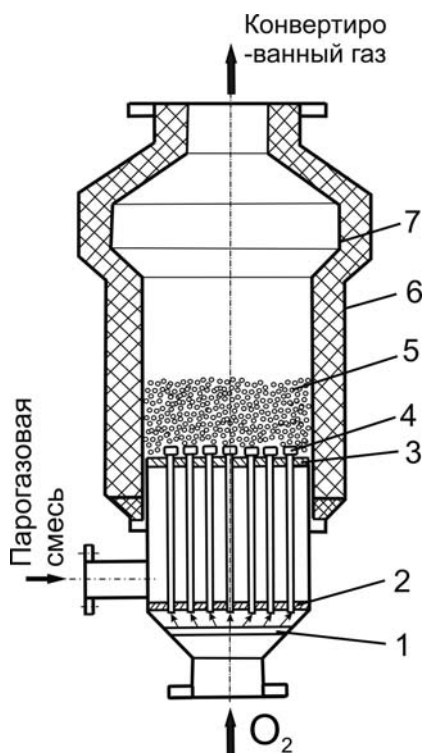
Парокислородная конверсия метана в кипящем слое катализатора под атмосферным давлением и под давлением 2 МПа может быть проведена в аппарате, схема которого приведена на рис. 2.1. Опытный контактный аппарат имеет внутренний диаметром 80 мм. На рис. 2.2 приведена схема полупромышленного контактного аппарата с внутренним диаметром 700 мм. Наиболее сложной частью этих аппаратов является газораспределительная коробка, обеспечивающая распределение и смешение парогазовой смеси на входе в слой катализатора.

В контактном аппарате на рис. 2.1 газораспределительная коробка 5 представляет собой кожухотрубное устройство. По трубному пространству проходит кислородо-воздушная смесь, а по межтрубному – парогазовая. Верхние концы трубок заглушены, а кислородо-воздушная смесь проходит в слой катализатора через отверстия, просверленные в стенках трубок. Между трубками и верхней решеткой имеются концентрические зазоры, через которые парогазовая смесь попадает в слой катализатора.

Опытная установка под повышенным давлением принципиально не отличается от установки под атмосферным давлением. Внутренняя часть контактного аппарата (см. рис. 2.2) покрыта огнеупорной футеровкой. Парогазовая смесь вводится в межтрубное пространство газораспределительной коробки, а кислород и воздух – в трубное. Для удобства испытания различных способов подачи кислородо-воздушной смеси в слой катализатора, верхняя часть трубок газораспределительной коробки заканчивается съёмными колпачками.



*Рис. 2.1. Контактный аппарат:  
1 – термокарманы; 2 – электропечь; 3 – термоизоляция;  
4 – слой катализатора; 5 – газораспределительная коробка*



*Рис. 2.2. Контактный аппарат:  
1 – подпорная решетка; 2 – трубчатая плита; 3 – распределительная решетка;  
4 – колпачки на трубках; 5 – катализатор; 6 – корпус; 7 – огнеупорная футеровка*

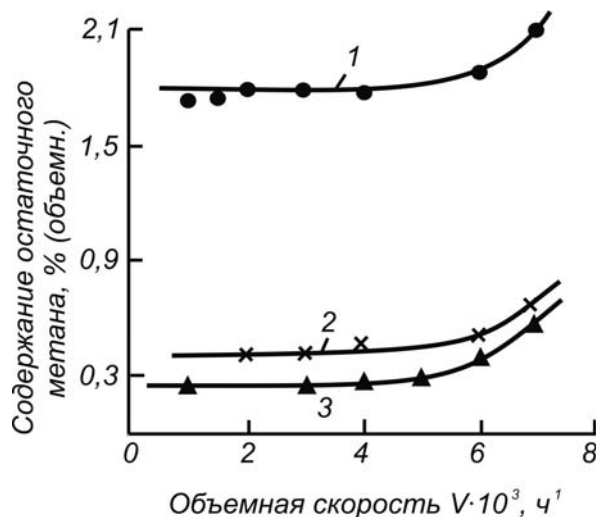


Рис. 2.3. Зависимость содержания метана в прореагировавшем газе от объемной скорости:  $t, \text{°C}$ : 1 – 750; 2 – 800; 3 – 850

Испытания в контактном аппарате с внутренним диаметром 80 мм (см. рис. 2.1) при атмосферном давлении проводили с газовой смесью, имеющей соотношение пар : газ : воздух, равное 0,3 : 1 : 0,5, при этом содержание метана в газе было равно 10 % (объемн.). Средний размер зерен никель-алюминиевого катализатора, содержащего 10 % NiO, равен 0,38 мм. Опытные данные представлены зависимостью степени конверсии метана от объемной скорости при атмосферном давлении. Как видно из рис. 2.3, в температурном интервале 750...850 °C изменение объемной скорости от 1000 до 5000  $\text{ч}^{-1}$  практически не сказывается на конверсии метана, а последняя близка к равновесной.

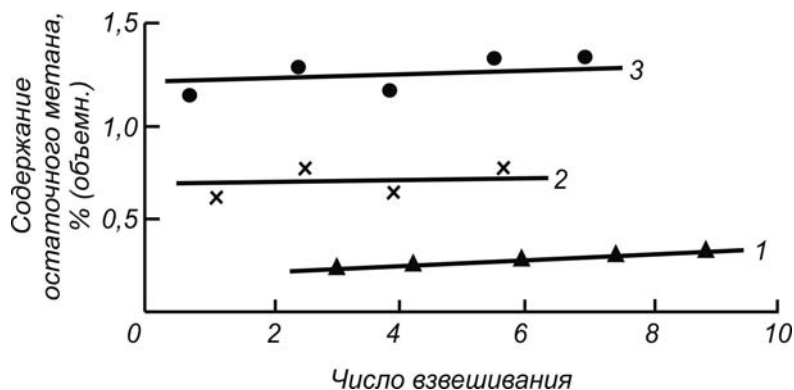


Рис. 2.4. Зависимость содержания метана в прореагировавшем газе от числа взвешивания. 1 – 850 °C и  $1,2 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ; 2 – 800 °C и  $1,4 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ; 3 – 930 °C и  $15 \cdot 10^5 \text{ Па}$

Приведенные на рис. 2.4 данные, полученные в контактном аппарате с внутренним диаметром 80 мм, характеризуют влияние линейной ско-

рости газа при атмосферном давлении на содержание метана в прореагировавшем газе. Изменение линейной скорости газа в 9 раз (средний размер зерен катализатора равен 0,38 мм) не сказалось на конверсии метана при указанных температурах.

Установлено, что при увеличении масштабов аппарата интенсивность конверсии уменьшается. Так, в контакт-аппарате с внутренним диаметром (700 мм при тех же условиях, что и в аппарате диаметром 80 мм, степень конверсии уменьшилась вследствие прохождения газа через кипящий слой в виде крупных пузырей. Однако введение в слой сеток улучшило однородность кипящего слоя и приблизило производительность единицы объема катализатора к производительности в контактном аппарате с внутренним диаметром 80 мм.

На рис. 2.5 показана зависимость содержания остаточного метана от температуры для различных давлений. Объемная скорость метаносодержащего газа в этом случае равна  $30000 \text{ ч}^{-1}$ , а линейная скорость газа изменялась от 8 до 1,5 скоростей взвешивания в соответствии с изменением давления.

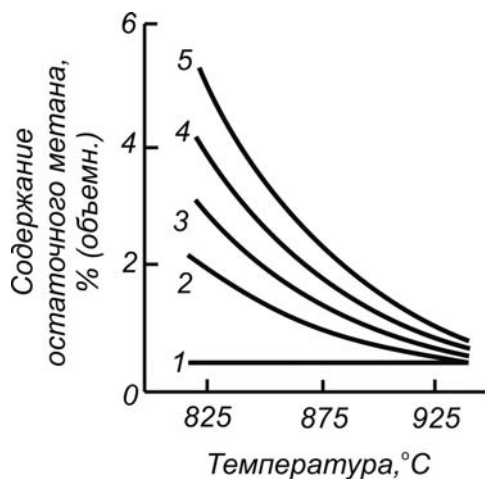


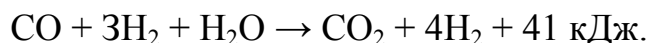
Рис. 2.5. Зависимость содержания метана в прореагировавшем газе от температуры.  $P \cdot 10^5$ , Па:  
1 – 1; 2 – 2; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20

Как видно из рис. 2.5, содержание метана в прореагировавшем газе при одной и той же температуре в слое катализатора средним радиусом зерен 0,38 мм возрастает с увеличением давления. При этом содержание остаточного метана во всех случаях близко к равновесному.

Очевидно, что более эффективным будет применение организованного кипящего слоя с регулярной проволочной насадкой, позволяющего увеличить поверхность теплообмена трубчатого реактора. При обогреве дымовыми газами реакционной зоны, в которой идет паровая конверсия метана, достигается экономия природного газа ( $300 \text{ м}^3$  на 1 т  $\text{NH}_3$ ).

Применение насадки незначительно снижает коэффициент теплопередачи от организованного кипящего слоя к поверхности теплообмена, но при этом растет степень превращения метана.

## **2) Конверсию CO с водяным паром:**



Процесс проводят при 370...440 °С в присутствии железохромового катализатора (первая ступень) и при 230...260 °С в присутствии цинкхроммедного катализатора (вторая ступень).

Конверсия окиси углерода с водяным паром является составной частью процесса получения водорода для синтеза аммиака, метанола, высших спиртов и других процессов на основе природного, полуводяного газа, попутных газов нефтеперерабатывающих производств и др. В промышленности конверсию окиси углерода с водяным паром осуществляют в двухступенчатых контактных аппаратах радиального типа на железо-хромовом катализаторе по реакции:

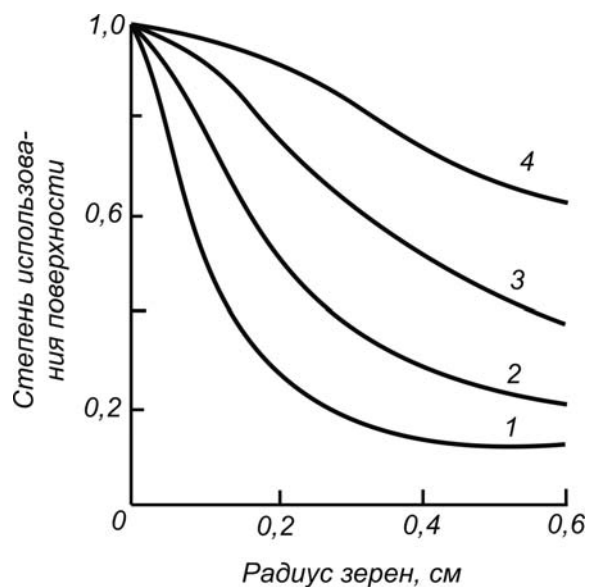


С понижением температуры равновесие реакции смещается в сторону образования водорода и двуокиси углерода. Поэтому с целью максимального превращения окиси углерода следует стремиться к осуществлению процесса конверсии при возможно низких температурах.

Гомогенное взаимодействие окиси углерода с водяным паром при температурах ниже 1000 °С протекает очень медленно. Для увеличения скорости реакции в промышленности применяют катализаторы на основе окиси железа, кобальта, никеля, меди и других металлов.

Как видно из рис. 2.6, степень использования внутренней поверхности железо-хромового катализатора в промышленных условиях конверсии составляет лишь 50 %. Оптимальный диаметр сферических зерен этого катализатора, когда внутридиффузионное торможение процесса начинает отсутствовать, равен 1,5...2,0 мм для первой ступени конверсии и 2,5...3,0 мм для второй.

Придать механическую прочность промышленным катализаторам путем повышения давления при прессовании или таблетировании с целью применения их в кипящем слое практически не удастся. Поэтому при приготовлении механически прочного катализатора активные компоненты наносят на механические прочные пористые носители. Пропитывание носителя азотнокислым железо-хромовым раствором с последующим прокаливанием дает возможность получить катализатор для конверсии окиси углерода с водяным паром в кипящем слое.



*Рис. 2.6. Зависимость степени использования внутренней поверхности сферических зерен железохромового катализатора марки 482 от их радиуса и размеров пор при 450 °С. Радиус пор, нм: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 80*

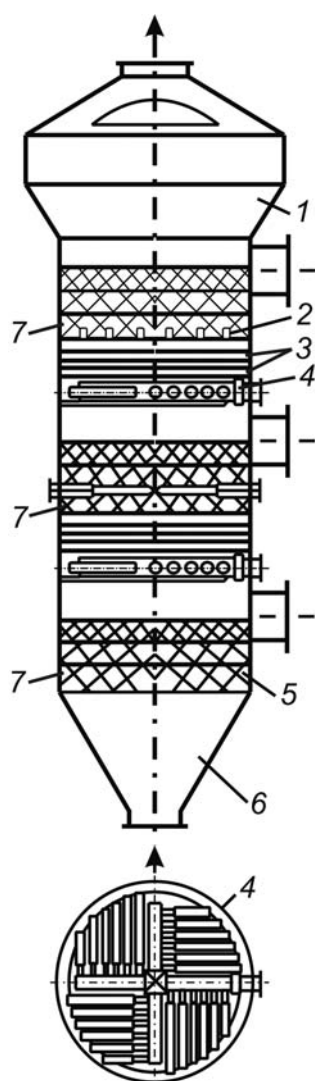
Механическая прочность при истирании железохромового катализатора на алюмосиликатном носителе на 10...15 % ниже таковой для алюмосиликатного катализатора крекинга нефтепродуктов, а активность на 10...20 % ниже активности железохромового катализатора марки 482.

Конверсию окиси углерода с водяным паром в кипящем слое катализатора изучали в контактных аппаратах, изготовленных из нержавеющей труб с внутренним диаметром 45 ÷ 413 мм. Увеличение производительности процесса конверсии в кипящем слое катализатора, по сравнению с неподвижным слоем, достигается вследствие применения мелкозернистого катализатора и приближения температурного режима в зоне катализа к оптимальному. Так, при уменьшении радиуса зерен промышленного железохромового катализатора до 1,5 мм производительность увеличивается примерно в 2 раза. Такое же возрастание производительности процесса наблюдается, если осуществлять конверсию при оптимальном температурном режиме.

Схема полупромышленного контактного аппарата конверсии окиси углерода с тремя взвешенными слоями катализатора изображена на рис. 2.7. Контактный аппарат представляет собой цилиндр с внутренним диаметром 1500 мм и высотой 3700 мм. Аппарат снизу имеет диффузор б, улучшающий распределение парогазовой смеси по сечению аппарата, а вверху снабжен расширителем 1 и отбойником для уменьшения уноса мелких фракций катализатора. Аппарат оборудован тремя газораспре-

делительными решетками и тремя люками для засыпки гранулированного мелкозернистого катализатора. Перед второй и третьей газораспределительной решеткой расположены испарители конденсата 4, которые представляют собой устройство типа труба в трубе.

Наружная труба испарителя имеет боковые отверстия для выхода водяного пара, внутренняя имеет отверстия в верхней части. Между испарителем и газораспределительной решеткой вмонтированы еще две решетки 3, обеспечивающие дополнительное перемешивание парогазовой смеси с водяным паром, поступающим из испарителя. Аппарат рассчитан на максимальную производительность по парогазовой смеси, равную  $5000 \text{ м}^3/\text{ч}$ .



*Рис. 2.7. Схема контактного аппарата:  
 1 – расширитель (конус); 2 – газораспределительная решетка;  
 3 – парогазосмесительная решетка; 4 – испаритель; 5 – катализатор;  
 6 – диффузор; 7 – газоотборная труба*

**3) Очистку газовой смеси от  $\text{CO}_2$  и остатков непрореагировавших  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  осуществляют обычными методами.**

Известен также способ высокотемпературной (1350...1450 °С) конверсии газообразных углеводородов, основанный на их неполном окислении кислородом до  $\text{CO}$  в свободном объеме без катализатора. Дальнейшие стадии конверсии  $\text{CO}$  и очистки газовой смеси аналогичны применяемым в первом способе.

### **2.2.3. Общие сведения об электролизе**

#### ***Явление электролиза***

Металлы, их сплавы, графит, уголь и некоторые другие вещества при прохождении через них электрического тока не претерпевают химических изменений. Такие вещества называются проводниками первого рода. Электропроводность проводников первого рода обусловлена движением в них свободных отрицательных зарядов – электронов и поэтому их проводимость называется электронной проводимостью.

Прохождение тока через электролиты сопровождается химическими процессами разложения вещества, которые называются электролизом.

Электролиты: водные растворы солей, кислот и оснований, а также расплавленные соли и основания являются проводниками второго рода.

Электропроводность проводников второго рода обусловлена движением заряженных частиц – ионов.

Схематически процесс электролиза можно представить следующим образом (рис. 2.8).

В сосуд с раствором или расплавом электролита опущены две пластины, выполненные из проводника первого рода – меди, платины, графита, угля и др. Эти пластины, называемые электродами, соединены с источником постоянного тока. Одна пластина соединяется с положительным полюсом источника тока, другая с отрицательным.

Под действием приложенного напряжения в электролите, находящемся в сосуде, возникает направленное движение ионов. Так как противоположные по знаку заряды притягиваются, то положительно заряженные ионы – катионы  $\text{K}^+$  движутся к электроду, соединенному с отрицательным полюсом источника тока, называемым катодом. На катоде катион приобретает недостающие электроны  $e$ , разряжается, становясь электронейтральным, и переходит в атомарное состояние или уменьшает свой положительный заряд. На катоде выделяются металлы и водород.

Одновременно с катионами и в эквивалентном с ними количестве анионы  $\text{A}^-$  движутся к электроду, соединенному с положительным по-



люсом источника тока, называемым анодом. На аноде анион отдает электроны, разряжается, образуя в простейшем случае атом.

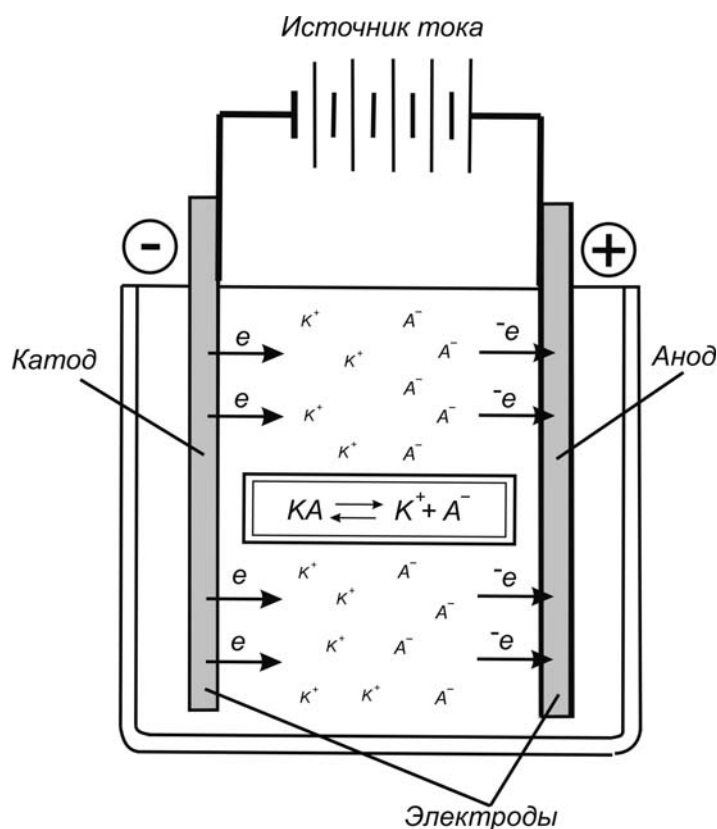


Рис. 2.8. Схема процесса электролиза

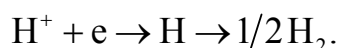
Как известно из химии, присоединение электрона называется восстановлением, а отдача электрона – окислением.

Таким образом, электролиз является по существу процессом окисления – восстановления веществ под действием электрического тока.

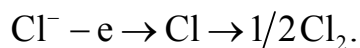
Аппараты, в которых проводится процесс электролиза, как уже упоминалось, называются электролизерами или ваннами.

Простейшим примером может служить электролиз соляной кислоты  $\text{HCl}$ , которая диссоциирует на ионы водорода  $\text{H}^+$  и хлора  $\text{Cl}^-$ .

Приобретая на катоде один электрон, водород становится электро-нейтральным и переходит в атомарное состояние, а атомы водорода объединяются в молекулу



По такой же схеме хлор, отдавая на аноде один электрон, превращается в атом, а затем в молекулу хлора



Если в электролите растворено несколько веществ, то в движении под действием приложенной разности потенциалов участвуют все анионы и катионы, имеющиеся в растворе, т. е. электропроводность электролита обусловлена общей концентрацией ионов в растворе. Разряжаться же на электродах могут лишь те из ионов, для которых имеются определенные условия, рассмотренные далее.

### **Единицы измерения**

Процесс электролиза связан с использованием электрического тока. Поэтому напомним основные единицы измерения, применяемые в электротехнике и зависимость между ними.

Электрические единицы включены в Международную систему единиц СИ, которая введена в СССР с 1 января 1963 г.

По системе СИ масса измеряется в килограммах (*кг*), время – в секундах (*сек*), длина – в метрах (*м*), сила – в ньютонах (*н*).

1 ньютон равен силе, которая сообщает массе в 1 *кг* ускорение 1 *м/сек<sup>2</sup>*.

Единицей работы (*А*) является джоуль (*дж*). 1 *дж* равен работе, которую совершает сила в 1 *н* на пути в 1 *м*.

Единица мощности (*W*) – ватт (*вт*). Это такая мощность, при которой за 1 *сек* производится работа в 1 *дж*.

Работа, совершаемая источником в 1 *вт* в течение 1 *ч*, называется ватт·часом (*вт·ч*).

Указанные единицы работы и мощности очень малы для технических измерений и поэтому в технике применяют величины в 1000 раз большие: работы – киловатт·час (*квт·ч*), мощности – киловатт (*квт*).

Единицей силы тока (*I*) является ампер (*а*). По определению, принятому в системе СИ, ампер – сила неизменяющегося тока, который, проходя по двум параллельным прямолинейным проводникам бесконечно большой длины и ничтожно малого сечения, расположенных на расстоянии 1 *м* друг от друга, вызывает между ними силу, равную  $2 \cdot 10^{-7}$  *н* на каждый метр длины проводника.

Единица количества электричества – кулон (*к*) или ампер-секунда (*а·сек*) – такое количество электричества, которое протекает через поперечное сечение проводника в течение 1 *сек* при постоянном токе в 1 *а*.

В технике количество электричества выражают в ампер-часах (*а·ч*). Ампер-час – количество электричества, которое протекает через проводник за 1 *ч* при силе тока 1 *а*.

$$1 \text{ а} \cdot \text{ч} = 1 \text{ к} \cdot 3600 = 3600 \text{ к}.$$

Напряжение (*U*), разность электрических потенциалов (*E*) и электродвижущая сила (э. д. с.) измеряются в вольтах (*в*).

При разности электрических потенциалов в 1 в между двумя точками проводника, по которому проходит постоянный ток силой в 1 а, мощность, развиваемая между ними, составляет 1 вт.

Единицей электрического сопротивления ( $R$ ) является ом.

Связь между напряжением, силой тока и сопротивлением выражается законом Ома, который гласит: сила тока, проходящего по проводнику, прямо пропорциональна напряжению (разности потенциалов) на концах проводника и обратно пропорциональна его сопротивлению  $\left( I = \frac{U}{R} \right)$ .

Таким образом, ом равен  $\frac{\text{вольт}}{\text{ампер}}$ .

Сопротивление любого проводника длиной 1 м при поперечном сечении 1 мм<sup>2</sup> называется удельным сопротивлением и обозначается буквой  $\rho$  (ро).

Работа, совершаемая электрическим током для преодоления сопротивления проводника, по которому протекает ток, превращается в проводнике в тепловую энергию.

Согласно закону Джоуля – Ленца количество выделяемого тепла пропорционально квадрату силы тока, протекающего по проводнику, сопротивлению проводника и времени прохождения тока.

Количество тепла, выделяемого за 1 сек током силой в 1 а, проходящего через проводник с сопротивлением 1 ом, составляет 0,239 кал.

Количество тепла  $Q$ , получаемое при протекании тока, будет равно

$$Q = 0,293I^2 \cdot R \cdot t$$

или

$$Q = 0,293U \cdot I \cdot t$$

Соотношение между электрической и тепловой энергией следующее

$$1 \text{ дж} = 0,239 \text{ кал}$$

$$1 \text{ кал} = \frac{1}{0,239} = 4,19 \text{ дж}$$

$$1 \text{ кдж} = 0,239 \text{ ккал}$$

$$1 \text{ ккал} = \frac{1}{0,239} = 4,19 \text{ кдж}$$

$$1 \text{ кв т}\cdot\text{ч} = 3600 \cdot 0,239 = 860 \text{ ккал}$$

$$1 \text{ ккал} = 1,164 \cdot 10^{-3} \text{ кв т}\cdot\text{ч}$$

В электрохимии применяется понятие плотность тока. Плотность тока – сила тока, приходящаяся на единицу площади сечения проводника или электрода. Измеряется она в а/м<sup>2</sup> и обозначается буквой  $D$ .

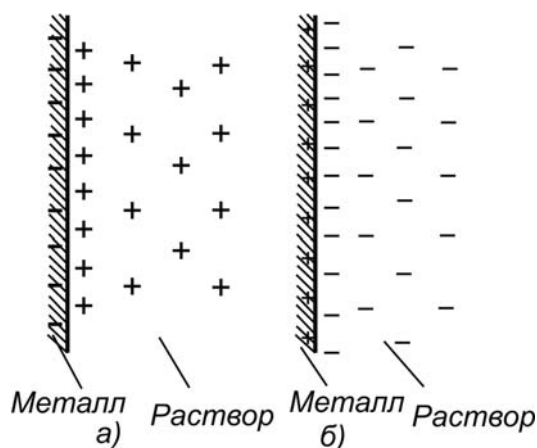
### ***Потенциал электрода***

При погружении проводника первого рода в раствор на границе двух фаз – твердой и жидкой возникает разность потенциалов, т. е. электрод приобретает определенный потенциал по отношению к раствору. Это явление вызвано перераспределением электрических зарядов между электродом и электролитом при их соприкосновении. Например, при погружении металла в раствор его соли возможны два случая:

часть атомов металла переходит в раствор в виде ионов, оставляя на металле свободные электроны (рис. 2.9, *а*), при этом металл заряжается отрицательно, а прилегающий к нему слой раствора положительно; так происходит, например, при погружении цинка в раствор  $ZnSO_4$ ;

часть катионов переходит из раствора на металл, заряжая его положительно; раствор вблизи электрода будет заряжен отрицательно из-за избытка анионов (рис. 2.9, *б*). Такой процесс наблюдается, например, при контакте медного электрода с раствором  $CuSO_4$ .

В обоих случаях на границе двух фаз возникает двойной электрический слой, как показано на рис. 2.9, и как следствие – разность потенциалов.



*Рис. 2.9. Двойной электрический слой:*

*а – металл заряжен отрицательно, раствор – положительно,*

*б – металл заряжен положительно, раствор – отрицательно*

Аналогичные процессы протекают при погружении в электролит инертных электродов, не содержащих металлов, ионы которых находятся в растворе. Следует помнить, что перераспределение зарядов происходит на ничтожных расстояниях от электрода, сравнимых с размерами отдельных молекул, и не нарушает электронейтральность общей массы раствора.

Для измерения электродного потенциала собирают электрическую цепь, состоящую из исследуемого электрода и электрода, потенциал ко-

того известен (его называют электродом сравнения или полуэлементом), причем электролиты, в которые погружены оба электрода, должны сообщаться друг с другом, а сами электроды должны быть разомкнуты.

Электродвижущая сила (э.д.с.)  $E$ , возникшая на этих электродах и измеренная при отсутствии тока в цепи, представляет собой разность потенциалов положительного ( $E_a$ ) и отрицательного ( $E_k$ ) полюсов

$$E = E_a - E_k$$

В качестве стандартного электрода сравнения обычно применяют так называемый нормальный водородный электрод, который состоит из платинированной платиновой пластинки, опущенной в раствор 1 н кислоты, куда подается очень чистый (полученный электролизом) газообразный водород под давлением 1 атм. На электроде быстро устанавливается равновесие между молекулами растворенного водорода и ионами водорода в растворе. Потенциал нормального водородного электрода условно принят равным нулю.

Знак электродного потенциала может быть положительным и отрицательным в зависимости от того, является ли он в паре с водородным электродом положительным полюсом или отрицательным.

При электролизе в первую очередь разряжаются ионы с наименьшим по абсолютной величине потенциалом разряда, что позволяет использовать электролиз для разделения смеси различных веществ.

Потенциал, необходимый для разряда ионов или перехода ионов в раствор, т. е. для протекания той или иной электрохимической реакции, можно вычислить по уравнению Нернста, согласно которому его определяют при температуре 20 °С по следующим формулам.

Для катодного процесса

$$E_k^p = E_k^0 + \frac{0,058}{n} \lg c;$$

для анодного процесса

$$E_a^p = E_a^0 - \frac{0,058}{n} \lg c,$$

где  $E_k^p, E_a^p$  – соответственно катодный и анодный потенциалы при концентрации ионов, равной  $c$ ;  $E_k^0, E_a^0$  – некоторые постоянные величины, зависящие от характера электрохимических реакций, протекающих на электродах;  $n$  – число электронов, которое теряет или приобретает ион на электроде. Вычисленные по уравнению Нернста потенциалы называются обратимыми.

При концентрации ионов, равной 1 г·экв/л ( $c = 1\text{н}$ ) второе слагаемое в уравнении Нернста равно 0, так как логарифм единицы равен нулю. Таким образом,  $E_k^0, E_a^0$  представляют собой катодный и анодный потенциалы в 1 н растворах их солей, вследствие чего их называют нормальными электродными потенциалами.

Значение нормального электродного потенциала является величиной, характерной для данной электрохимической реакции и не зависящей от концентрации ионов в растворе. Она определяет способность реагирующего иона принимать или отдавать электроны. Чем больше абсолютная величина отрицательного нормального потенциала, тем сильнее стремление металла (элемента) к ионизации, тем выше его восстановительная способность; с увеличением потенциала возрастает окислительная способность элементов. Щелочные металлы: калий, натрий, литий, имеющие сильно отрицательные нормальные потенциалы, являются хорошими восстановителями, а галогены – хлор, бром, йод и фтор, нормальные потенциалы которых достигают высоких положительных значений, являются окислителями.

Таблица 2.6

Электродная реакция	Нормальный электродный потенциал, в	Электродная реакция	Нормальный электродный потенциал, в
$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	-2,92	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	<b>0,00</b>
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	-2,84	$\text{Cu}^{++} + \text{e} = \text{Cu}^+$	+0,167
$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	-2,71	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	+0,34
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2,38	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}$	+0,80
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,76	$4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,401
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0,71	$2\text{J} + 2\text{e} = \text{J}_2$	+0,54
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,44	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0,27	$2\text{Br}^- + 2\text{e} = \text{Br}_2$	+1,07
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,23	$2\text{Cl}^- - 2\text{e} = \text{Cl}_2$	+1,36
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe}$	-0,036	$2\text{F}^- - 2\text{e} = \text{F}_2$	+2,85

В табл. 2.6 приведены значения нормальных электродных потенциалов в воде при 25 °С для некоторых электрохимических реакций.

### ***Поляризация и перенапряжение***

Минимальное напряжение, которое необходимо приложить к электродам для того, чтобы начался процесс электролиза, теоретически равно по величине их э.д.с., т. е. алгебраической разности между потенциа-

лами анода и катода. Однако в реальных условиях электролиза разряд ионов «а электродах происходит при потенциалах, как правило, значительно более высоких по абсолютной величине, чем обратимые, вычисленные по приведенным уравнениям.

Абсолютная величина разности между значениями действительного электродного потенциала, соответствующего данной плотности тока, и обратимого потенциала называется электролитической поляризацией или просто поляризацией. С увеличением плотности тока потенциал все сильнее отклоняется от обратимого потенциала в данном растворе, т. е. поляризация возрастает.

Графически зависимость поляризации (или потенциала электрода) от плотности тока выражается так называемыми поляризационными кривыми.

Типичная поляризационная кривая, показывающая зависимость потенциала анода от плотности тока, представлена на рис. 2.10. Из рисунка видно, что потенциал анода близок к обратимому  $E_a^p$  лишь при очень малых плотностях тока, а при тех значениях, которые применяют в промышленном электролизе ( $200 \text{ а/м}^2$  и выше), сильно возрастает и значительно отличается от этой величины.

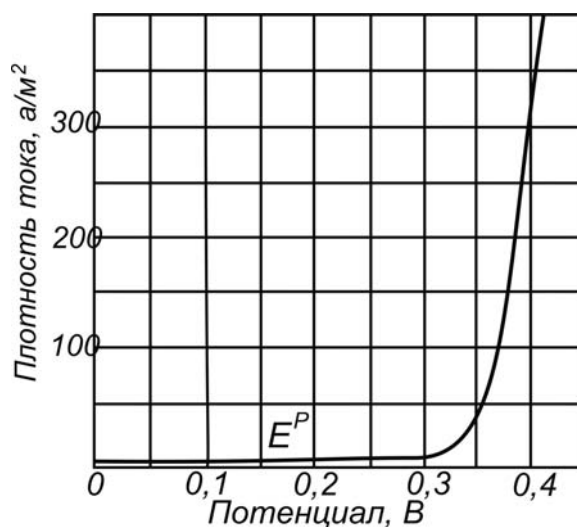


Рис. 2.10. Зависимость потенциала анода от плотности тока

Катодная поляризационная кривая имеет аналогичную форму с той лишь разницей, что потенциалы катода с ростом плотности тока отклоняются в сторону более отрицательных значений.

Каковы же причины поляризации?

При соприкосновении электрода с электролитом, например при погружении металла в раствор его соли, через некоторое время между металлом и раствором устанавливается равновесие. Это равновесие не

означает, однако, полного покоя, а является подвижным или, как его принято называть, динамическим. Даже при отсутствии тока электрод непрерывно обменивается зарядами с раствором, а равновесие отвечает такому состоянию, при котором на электроде скорости разряда ионов и обратной ионизации атомов становятся одинаковыми.

Если в металле, из которого изготовлен электрод, ток протекает практически мгновенно, то от электролита к металлу и обратно перенос зарядов осуществляется путем химических реакций, скорость протекания которых обычно невелика.

Торможение, вызванное замедленной скоростью какой-либо стадии электрохимического процесса, вызывает при протекании тока во внешней цепи повышение потенциала по сравнению с состоянием равновесия.

Стадия, протекающая с наименьшей скоростью, определяет общую скорость всего процесса.

Если замедленной стадией является скорость подачи из раствора к электроду разряжающихся ионов (диффузия), то поляризация в этом случае называется концентрационной, так как она обусловлена уменьшением концентрации ионов вблизи электрода.

Если же замедленной стадией является скорость какой-либо реакции, происходящей на электроде, то такая поляризация называется химической или перенапряжением. Она обозначается греческой буквой  $\eta$  (эта).

Возможны случаи, когда имеют место оба вида поляризации.

Концентрационная поляризация растет с увеличением плотности тока; ее можно снизить, повышая скорость поступления ионов из объема электролита в приэлектродный слой, температуру и концентрацию реагирующего вещества, перемешивая раствор.

В практических условиях промышленного электролиза для получения хлора, водорода и щелочи величиной концентрационной поляризации в растворе вплоть до высоких плотностей тока можно пренебречь, т. е. наблюдающаяся поляризация является перенапряжением.

Перенапряжение нельзя снизить перемешиванием электролита, так как концентрация разряжающихся ионов вблизи электрода не отличается от концентрации в объеме раствора.

Для уяснения механизма процессов, происходящих при электролизе поваренной соли, важно знать, от каких факторов зависит величина перенапряжения.

Если на электродах возможно протекание нескольких процессов одновременно (что имеет место и в растворах NaCl), то, изменяя путем подбора условий электролиза перенапряжение (и, следовательно, потенциал) какой-либо электрохимической реакции, мы тем самым можем ее либо облегчить (снижая величину  $\eta$ ), либо затруднить (повышая  $\eta$ ).



Таким образом, изменяя перенапряжение, можно направлять процесс электролиза в нужную сторону и получать необходимые продукты.

Величина перенапряжения сильно зависит от материала электрода и от способа его обработки. С повышением температуры перенапряжение уменьшается, а с увеличением плотности тока возрастает.

Сравнивать величины перенапряжения можно только при одинаковой плотности тока и температуре.

Величины перенапряжения выделения кислорода в 16%-м растворе NaOH при 25 °С даны в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Материал электрода	Перенапряжение, в, при плотности тока, а/м <sup>2</sup>			
	100	500	1000	2000
Сталь с содержанием 5 % Ni	0,35	0,40	0,44	0,48
Никель	0,55	0,77	0,82	0,85
Платинированная платина	0,52	0,61	0,64	–
Гладкая платина	0,85	1,16	1,28	1,34
Графит	0,9	–	1,09	1,14

Как следует из табл. 2.7, перенапряжение кислорода максимально на гладкой платине и на графите, а на остальных электродах значительно меньше.

Таблица 2.8

Материал электрода	Перенапряжение, в, при плотности тока, а/м <sup>2</sup>			
	400	700	1000	2000
Платинированная платина	0,021	0,024	0,026	0,035
Гладкая платина	0,045	–	0,054	0,087
Графит	0,186	0,193	0,251	0,298
Магнетит	0,700	1,500	–	–

В табл. 2.8 показано изменение перенапряжения выделения хлора с изменением плотности тока в насыщенном растворе поваренной соли на различных материалах при температуре 25 °С. При всех плотностях тока наименьшее и незначительное по величине перенапряжение имеют платинированная и гладкая платина, несколько выше оно на графите и достигает максимальной величины на магнетитовом электроде.

### **Продукты, получаемые при электролизе**

Зная величины электродных потенциалов и причины, от которых они зависят, можно установить, какие продукты будут получены при электролизе раствора поваренной соли в зависимости от применяемых электродов и условий электролиза.

Вследствие диссоциации молекул поваренной соли и воды по уравнениям



в растворе будут одновременно находиться положительно заряженные ионы  $Na^+$  и  $H^+$  и отрицательно заряженные ионы  $Cl^-$  и  $OH^-$ .

При электролизе к катоду будут двигаться катионы  $Na^+$  и  $H^+$ , к аноду анионы  $Cl^-$  и  $OH^-$ .

Какие же из этих ионов будут разряжаться на электродах при электролизе?

В общем случае, если опустить электроды в электролит и начать постепенно повышать ток, то разряжаться вначале будут ионы, для которых потенциал разряда (обратимый потенциал + поляризация) будет наименьшим. Затем по мере роста плотности тока поляризация будет увеличиваться и потенциал может достигнуть величины, достаточной для протекания на электроде новой электрохимической реакции. При дальнейшем возрастании плотности тока будут протекать совместно оба процесса.

Рассмотрим два случая электролиза, которые соответствуют двум способам электролитического получения хлора.

Первый случай: анод – графит, катод – сталь.

Равновесный потенциал выделения кислорода в насыщенном растворе NaCl ниже, чем равновесный потенциал разряда хлора, однако перенапряжение выделения хлора меньше, что видно из табл. 2.9, в которой указано перенапряжение выделения хлора и кислорода на графите при 25 °С.

Таблица 2.9

Вещество	Перенапряжение, в при плотности тока, $a/m^2$					
	50	100	200	400	600	1000
Хлор	0,02	–	0,08	0,15	0,19	0,26
Кислород	0,70	0,90	0,96	1,01	1,05	1,09

Поляризационные кривые выделения хлора и кислорода на графите представлены на рис. 2.11.

Как видно из рисунка (кривая 2), при очень низких плотностях тока (ниже  $20 \text{ а/м}^2$ ) потенциал выделения кислорода ниже обратимого потенциала разряда хлора  $E_{\text{Cl}_2}^P$  и на аноде выделяется только кислород.

С повышением плотности тока перенапряжение выделения кислорода резко возрастает и потенциал достигает величины  $E_{\text{Cl}_2}^P$ . С этого момента на электроде начнет разряжаться хлор (кривая 1). Дальнейший рост плотности тока приводит к тому, что на аноде будет выделяться преимущественно хлор, так как потенциалы, соответствующие кривой для выделения хлора 1 ниже, чем кривой для кислорода 2. Например, при  $D = 900 \text{ а/м}^2$  (отмечена пунктирной линией) на разряд гидроксильных ионов расходуется в 15–17 раз меньший ток, чем на выделение хлора.

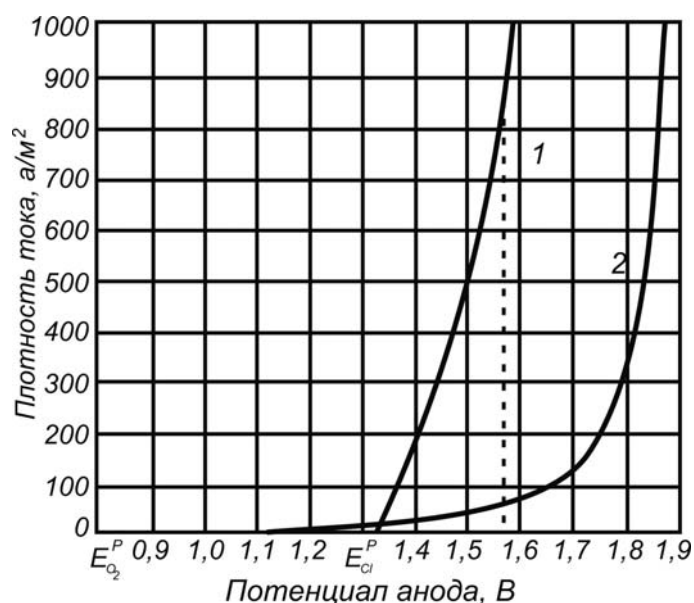


Рис. 2.11. Поляризационные кривые выделения хлора и кислорода на графите при  $25^\circ$  в насыщенном растворе  $\text{NaCl}$ :  
1 – для хлора, 2 – для кислорода

Поэтому при высоких плотностях тока, с которыми работают промышленные ванны, выделение кислорода происходит в незначительной степени.

На стальном катоде потенциал разряда водорода в условиях промышленного электролиза яри температуре  $60...70^\circ\text{C}$ , плотности тока  $500...1000 \text{ а/м}^2$  и концентрации щелочи 10 % составляет около  $1,2...1,25 \text{ в}$ . Это значительно ниже нормального потенциала натрия, равного  $2,71 \text{ в}$ . Поэтому на твердом катоде  $\text{Na}^+$  не может разряжаться и будет происходить разряд только ионов водорода.

Таким образом, в рассмотренном случае на аноде будет выделяться хлор и на катоде водород.

Второй случай: анод – графит, как и в первом случае, катод – ртуть.

На аноде, как было установлено, будут главным образом разряжаться ионы хлора и лишь в незначительной степени ионы гидроксидов.

Поскольку ванны с ртутным катодом работают при высоких плотностях тока – до 5000...8000  $\text{а/м}^2$ , то потенциал анода возрастет до 1,6...1,65 в.

Ртутный электрод, как уже отмечалось, обладает высоким перенапряжением водорода, а равновесный потенциал разряда ионов натрия на ртути значительно ниже величины нормального потенциала натрия из-за образования амальгамы Na и не превышает 1,8 в. Поэтому на ртутном катоде протекание только разряда ионов  $\text{H}^+$  происходит лишь при незначительных плотностях тока. При повышении плотности тока потенциал выделения водорода резко возрастает и значительно превышает потенциал разряда  $\text{Na}^+$ . При высоких плотностях тока на катоде будет почти исключительно выделяться металлический натрий, который, растворяясь в ртути, образует амальгаму.

Это иллюстрирует рис. 2.12, на котором представлены поляризационные кривые выделения ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  на ртути.

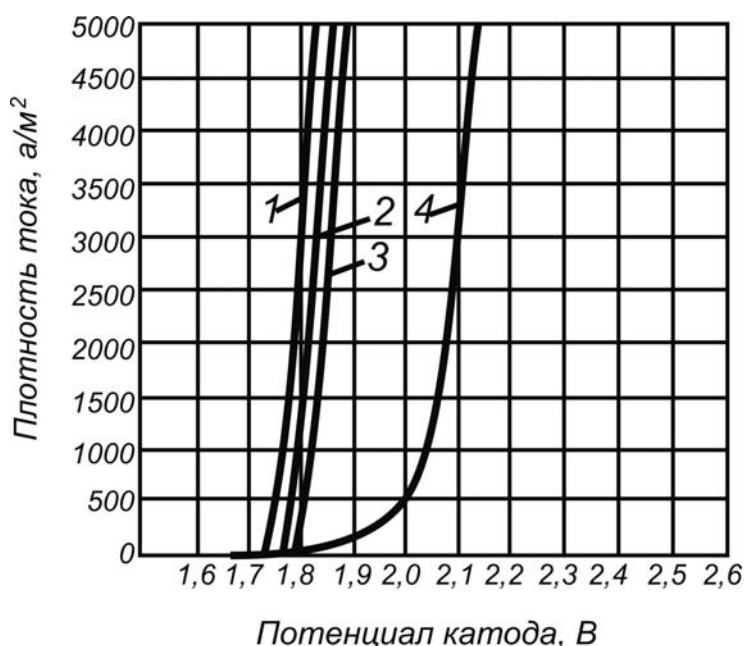
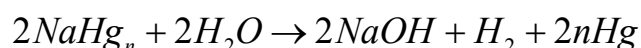


Рис. 2.12. Поляризационные кривые выделения натрия и водорода на ртути в насыщенном растворе NaCl при 65°:  
1 – поляризационная кривая выделения натрия при концентрации его в амальгаме 0,1 %, 2 – то же, при концентрации 0,2 %, 3 – то же, при концентрации 0,3 %, 4 – поляризационная кривая выделения водорода

С повышением концентрации натрия в амальгаме при одинаковой плотности тока потенциал разряда  $\text{Na}^+$  увеличивается и доля тока, расходуемая на выделение водорода, возрастает.

Разряд водорода облегчается и в присутствии некоторых тяжелых металлов (ванадия, хрома, германия), а также твердых частиц графита и загрязнений рассола, которые уменьшают перенапряжение водорода на ртути.

Получаемая в электролизере амальгама натрия выводится в расположенный рядом аппарат – разлагатель, в котором она разлагается водой, в результате образуются едкий натр и водород по уравнению



Выделяемая ртуть вновь используется для электролиза.

### ***Количества веществ, получаемых при электролизе.***

#### ***Законы Фарадея***

Зависимость между количеством веществ, выделяющихся при электролизе, и количеством электричества, прошедшего через электролит, установил в 1833 г. английский ученый М. Фарадей. Открытые Фарадеем законы легли в основу современной теории и практики электрохимических процессов и названы его именем. Первый закон Фарадея: количество вещества, химически разложившегося в процессе электролиза, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит.

Второй закон Фарадея: при протекании через различные электролиты одного и того же количества электричества количества веществ, выделяющихся на электродах, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

Фарадей установил опытным путем, что при электролизе для выделения 1 г экв любого вещества необходимо затратить 96496, или округленно 96500 к (кулон). Это количество электричества в память ученого названо фарадеем (F).

Так как 1 а·ч равен 3600 к, фарадей равен  $\frac{96500}{3600} = 26,8$  а·ч.

Количество вещества, выделяющегося в процессе электролиза при прохождении 1 а·ч, может быть определено делением эквивалентного веса вещества на число Фарадея. Полученную величину называют электрохимическим эквивалентом данного вещества. Электрохимический эквивалент является величиной, специфической для каждого вещества.

Приведем пример определения электрохимических эквивалентов некоторых веществ.

Едкий натр – молекулярный вес округленно 40, валентность 1.  
 Электрохимический эквивалент:

$$\frac{40}{26,8} = 1,493 \text{ г} / \text{а} \cdot \text{ч}.$$

Таблица 2.10

Вещества	Формулы	Ионы	Валентность	Атомный или молекулярный вес	Эквивалентный вес	Электрохимический эквивалент К, г/а·ч
Водород	H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	1	1,008	1,008	0,0376
Натрий	Na	Na	1	22,99	22,99	0,858
Калий	K	K <sup>+</sup>	1	39,10	39,10	1,459
Магний	Mg	Mg <sup>2+</sup>	2	24,32	12,16	0,454
Кальций	Ca	Ca <sup>2+</sup>	2	40,08	20,04	0,748
Железо	Fe	Fe <sup>2+</sup>	2	55,85	27,92	1,042
Хлор	Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	1	35,46	35,46	1,323
Кислород	O <sub>2</sub>	2OH <sup>-</sup>	2	16	8	0,2984
Едкий натр	NaOH	Na <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	1	40,00	40,00	1,493

Хлор – молекулярный вес 70,91, атомный вес 35,46. В растворе поваренной соли ионы хлора однозарядные – Cl<sup>-</sup>. Электрохимический эквивалент:

$$\frac{35,46}{26,8} = 1,323 \text{ г} / \text{а} \cdot \text{ч}.$$

Кальций – атомный вес 40,08. В растворе электролита ионы кальция двухзарядные – Ca<sup>2+</sup>, эквивалентный вес:

$$\frac{40,08}{2} = 20,04.$$

Электрохимический эквивалент:

$$\frac{20,04}{26,8} = 0,748 \text{ г} / \text{а} \cdot \text{ч}.$$

В табл. 2.10 даны электрохимические эквиваленты некоторых элементов и соединений, а также исходные данные для их расчета.

### 2.2.4. Структура «водородного хозяйства»

Источником тепловой энергии (высокопотенциального тепла) и электрической энергии в приведенной схеме может служить одна установка на базе высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора.

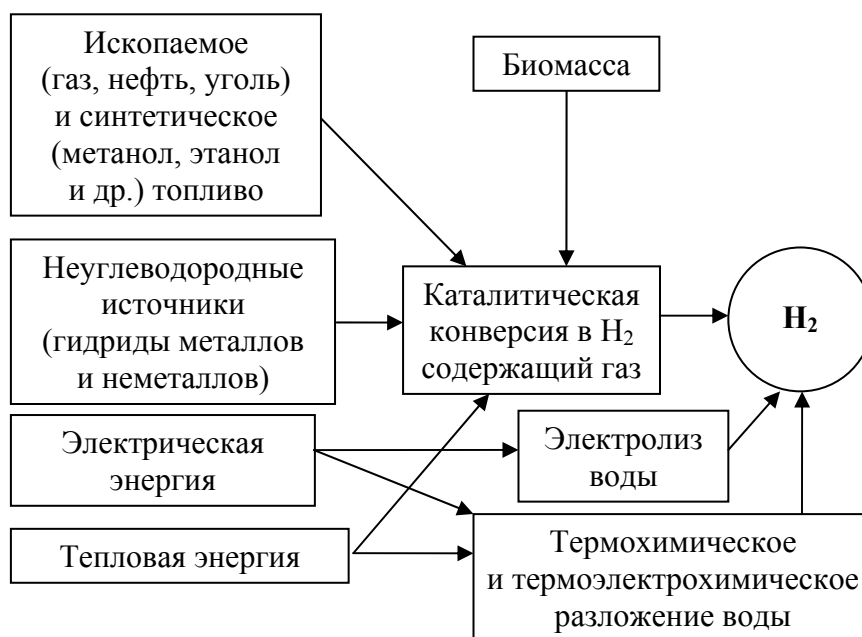


Рис. 2.13. Основные источники и пути получения водорода



Рис. 2.14. Структура «водородного хозяйства»

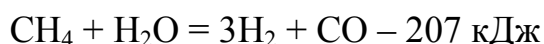
Более общая схема, характеризующая структуру так называемого «водородного хозяйства» приведена на рис. 2.14.

Для осуществления эндотермического процесса ПКМ сжигается около половины исходного газа. С целью экономии природного газа и снижения загрязнения окружающей среды продуктами его сгорания в России, США и Японии проводились и продолжают развиваться технологии паровой конверсии метана с подводом тепла от высокотемпературного гелиевого реактора (ВТГР). Территориальная модель такого комплекса состоит из ядерной части, вырабатывающей синтез-газ, который транспортируется к технологической части производства, где этот газ используется для выработки конечной продукции.

### 2.3. Оптимизация процесса ПКМ

Выбор паровой конверсии углеводородов для производства водорода в промышленно значимых количествах среди других возможных способов (технологий) сделан по ряду критериев, в частности, по количеству получаемого водорода и величине среднего молекулярного веса продуктов реакции, теплоте реакции, ее температурному уровню и скорости, приросту теплотворной способности, величине утилизируемого теплового потока и некоторым другим.

Теплота реакции оказывает существенное влияние на количество тепла, поглощаемого в термохимическом реакторе. Рассмотрим для примера реакцию паровой конверсии метана при стехиометрическом соотношении компонентов (0,47 кг  $\text{CH}_4$  и 0,53 кг  $\text{H}_2\text{O}$ ).



Изменение энтальпии исходных компонентов реакции на стадии подготовки (так называемый физический хладоресурс) является результатом проведения процессов нагрева, испарения и перегрева смеси воды и метана. В диапазоне от  $T=273 \text{ К}$  до  $T=1000 \text{ К}$  он составляет  $\Delta H_{\text{физ.}} = 3,3 \text{ МДж/кг}$  смеси. Химический хладоресурс, равный теплоте реакции, составляет  $\Delta H_{\text{хим.}} \approx 6,6 \text{ МДж/кг}$  смеси. Таким образом, полный хладоресурс  $\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_{\text{физ.}} + \Delta H_{\text{хим.}} = 9,9 \text{ МДж/кг}$  смеси.

Хладоресурс смеси жидких углеводородов с водой немного уменьшается с увеличением количества атомов углерода в молекуле, но в целом можно считать, что метан и его жидкие гомологи в смеси с водой способны обеспечить хладоресурс до 8...10 МДж/кг смеси. Для сравнения, изменение энтальпии жидкого водорода, нагретого до температуры самовоспламенения ( $T=850 \text{ К}$ ,  $\Delta T= \text{К}$ ), составляет  $\Delta H_{\text{физ.}} = 12 \text{ МДж/кг}$ . Таким образом, по располагаемому хладоресурсу композиция углево-



дород + вода, подвергнутая описанному выше физико–химическому превращению, приближается к варианту охлаждения жидким водородом, а по относительному хладоресурсу  $\Delta H/H_u$  ( $H_u$  – теплота сгорания) превосходит его.

Надо отметить, что каталитическая паровая конверсия углеводородов по тепловому эффекту и количеству получаемого водорода в несколько раз превосходит некаталитические эндотермические процессы типа пиролиза, крекинга и деполимеризации углеводородов. Сложность состоит в создании развитой каталитической поверхности теплообмена и в поддержании ее свойств в течение всего времени эксплуатации изделия.

Конкретный вид реакции паровой конверсии углеводородов зависит от условий проведения процесса (температура, давление, отношение вода/углеводород и др). Так, при высоких температурах ( $T > 1200$  К) реакции практически идут до образования только  $H_2$  и  $CO$  (высокотемпературная конверсия):



При низких температурах ( $T < 700$  К) выход продуктов сильно смещен в сторону образования  $CH_4$  и  $CO_2$  и результирующую реакцию газификации можно представить в виде (низкотемпературная конверсия):



В общем случае реакции (2.3) и (2.4) сопровождаются еще двумя независимыми обратимыми реакциями, которые и определяют равновесный состав конвертированного газа:



К сожалению, процесс разложения углеводородов осложнен нежелательными реакциями образования свободного углерода (кокса), которые приводят к зауглероживанию катализаторов. Кокс, отлагаясь на поверхности катализатора, дезактивирует его, блокируя активные центры; забивая поры, приводит к разрушению катализатора вследствие различия коэффициентов расширения материалов. Достаточно детально рассмотрены следующие пути уменьшения коксообразования:

- a) соответствующий выбор исходного топлива;
- b) промотирование катализаторов;
- c) повышение против стехиометрического отношения  $H_2O/CH_4$ ;
- d) мероприятия по рациональной организации процесса (например, двухступенчатая схема разложения, оптимальная форма катали-

затов, устранение локальных неоднородностей температуры и т. п.);

е) применение специальных присадок к топливу;

ф) регенерация катализатора.

Известно, что скорость отложения кокса на поверхности никельсодержащих катализаторов уменьшается в ряду: этилен > бензол > гептан > гексан > бутан > метан. Кроме того, отношение C/H в молекуле метана минимально. Поэтому, если сырьем служит метан, образование углеродных отложений не является сложной проблемой в целом. Отсюда следует вывод, что при организации процесса разложения первоначально жидкого углеводорода необходимо, чтобы в наиболее ответственных, больших по площади и трудно ревизуемых местах конвертера конверсии подвергался бы газообразный метан. Такая возможность имеется при использовании двухступенчатой схемы паровой конверсии жидких углеводородов (рис. 2.15).

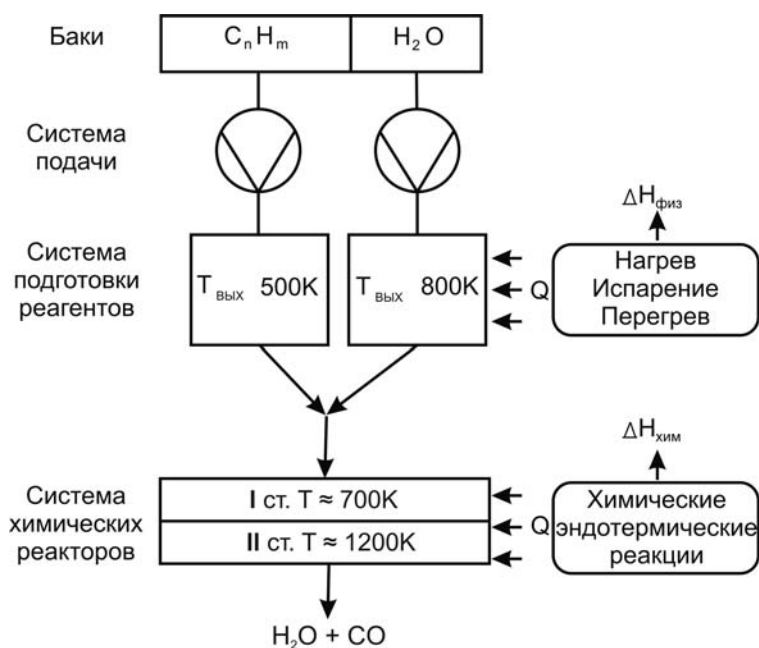


Рис. 2.15. Принципиальная схема двухступенчатого жидкого углеводородного сырья

По этой схеме процесс осуществляется в две стадии. Сначала жидкие углеводороды газифицируются при низкой температуре ( $T = 550 \dots 700\text{K}$ ) посредством реакции (2.4). На второй стадии продукты газификации преобразовываются согласно реакциям (2.5, 2.6) при  $T = 1000 \dots 1200\text{K}$ . Такая схема организации рабочего процесса имеет несколько преимуществ по сравнению с одноступенчатой. На высокотемпературную конверсию подают не пары жидких углеводородов,

а газовую смесь, состоящую из метана, устойчивого к зауглероживанию, диоксида углерода и небольшого количества водорода, тормозящих реакции крекинга. В результате опасность закоксования катализатора существенно уменьшается. Это дает также возможность снизить избыточное количество водяного пара на конверсию, приближаясь к стехиометрическому соотношению исходных компонентов.

Представленная на рис. 2.15 схема двухступенчатого процесса упрощается, переходя в одноступенчатую, если, во-первых, исходным топливом является метан, и, во-вторых, если время работы устройства невелико и процессом коксования можно пренебречь. В обоих случаях целесообразно проводить сразу высокотемпературную паровую конверсию.

### **2.3.1. Катализаторы и теплообмен.**

Как известно, процесс паровой конверсии углеводородов является основным промышленным способом получения технического водорода. Он осуществляется в трубчатых колоннах-печах, обогреваемых снаружи и заполненных внутри гранулированной каталитической насадкой. Насыпной катализатор имеет весьма развитую поверхность контакта, которая работает, однако, неэффективно, так как химической составляющей теплового потока на пути от греющей, практически, некаталитической, стенки к поверхности катализа приходится преодолевать каскад термических сопротивлений – от греющей стенки к газу, от газа к омываемой поверхности гранулы и от нее внутрь гранулы к поверхности пор. Таким образом, в данной схеме происходит не параллельное и благоприятное для интенсификации теплоотдачи протекание конвективного и диффузионного теплопереносов, а последовательное – через конвективный к диффузионному. В результате температура химической реакции даже на поверхности гранул оказывается в среднем существенно ниже температуры греющей стенки, и влияние химической реакции на теплоотдачу греющей стенки много ниже потенциально возможного.

Кроме того, практически все реакторы с неподвижным зернистым слоем имеют следующие недостатки: значительные радиальные градиенты температур и концентраций; низкая степень использования объема катализатора; высокое гидравлическое сопротивление слоя гранул; неравномерность механических нагрузок на катализатор по высоте.

Использование гранулированных катализаторов нежелательно, ибо склонность гранул к миграции и переупаковке приведет к их интенсивному истиранию и крошению. Поэтому повышение интенсивности каталитических процессов в промышленности, а также разработка новых технологий химической регенерации тепла применительно к тепловым машинам различного назначения требуют и нового подхода к созданию,

как самих катализаторов, так и блоков конверсии в целом. Катализаторы, помимо традиционных требований к активности, селективности, ресурсу работы, должны удовлетворять еще и ряду специфических, а именно: представлять единое целое с теплопередающей поверхностью, обладать высокой теплопроводностью, термоциклической прочностью и химической жаростойкостью, устойчивостью к ударным нагрузкам и вибрациям, работать в условиях воздействия больших по величине и переменных во времени тепловых потоков. Этим требованиям удовлетворяет ряд разрабатываемых в настоящее время катализаторов, в частности, каталитические покрытия (планарные катализаторы), нанесенные непосредственно на обогреваемую стенку. Преимущества конвертера с катализатором, нанесенным непосредственно на греющую поверхность, перед реактором с каталитической засыпкой подтверждают результаты сравнительного анализа [1].

Вопрос о термическом сопротивлении и активности каталитических покрытий детально рассмотрен в [2]. Макет непроницаемой обогреваемой стенки малой толщины с микропористым покрытием толщиной  $L_{\Pi}$ , пористостью  $\Pi$  и диаметром пор  $d_{\Pi}$ , а также схема процесса тепломассообмена в такой системе показаны на рис. 3, а. Здесь  $q_c$  – тепловой поток на непроницаемой стенке,  $\partial_x$  и  $q_k$  – химическая и конвективная составляющие теплового потока на поверхности пористого покрытия,  $T$ ,  $P$ ,  $c_1$  – температура, давление и концентрация метана, соответственно. Анализ проводился путем решения сопряженных уравнений теплопроводности пористого слоя:

$$\lambda_{\Pi}(1-\Pi)\frac{d^2T}{dy^2} = q_v,$$

и диффузии в нем метана:

$$\rho D_1 \Pi \frac{d^2c_1}{dy^2} = j_{1v},$$

где  $\lambda_{\Pi}$  – эффективный коэффициент теплопроводности пористого покрытия;  $q_v$  – объемная мощность внутренних стоков тепла, обусловленных химической реакцией;  $j_{1v}$  – объемная скорость реакции;  $\rho D_1$  – эффективный коэффициент диффузии метана в порах покрытия.

Важнейшие результаты расчетных оценок эффективности микропористого каталитического покрытия иллюстрируют графики рис. 2.16, б–г, на которых показаны значения локальной плотности теплового потока на стенке с покрытием, имеющим пористость  $\Pi = 50\%$ , разную толщину и диаметр пор при  $p = 0,3$  МПа,  $T_c = 1200$  К,  $T_{ж} = 800$  К,

$\alpha_K = 1150 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ ,  $c_{1B} = 0,376$ . Как видно из рисунка, покрытия с порами сравнительно большого размера ( $d_n > 0,1 \text{ мкм}$ ) неэффективны; оптимальным является интервал  $0,1 \dots 0,001 \text{ мкм}$ . Увеличение толщины и, соответственно, располагаемой площади каталитической поверхности покрытий имеет смысл в ограниченных пределах. Для малотеплопроводных покрытий с  $\lambda_{\Pi} = 0,2 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$  оптимум находится в окрестности толщины  $L_{\Pi} = 10 \text{ мкм}$ .

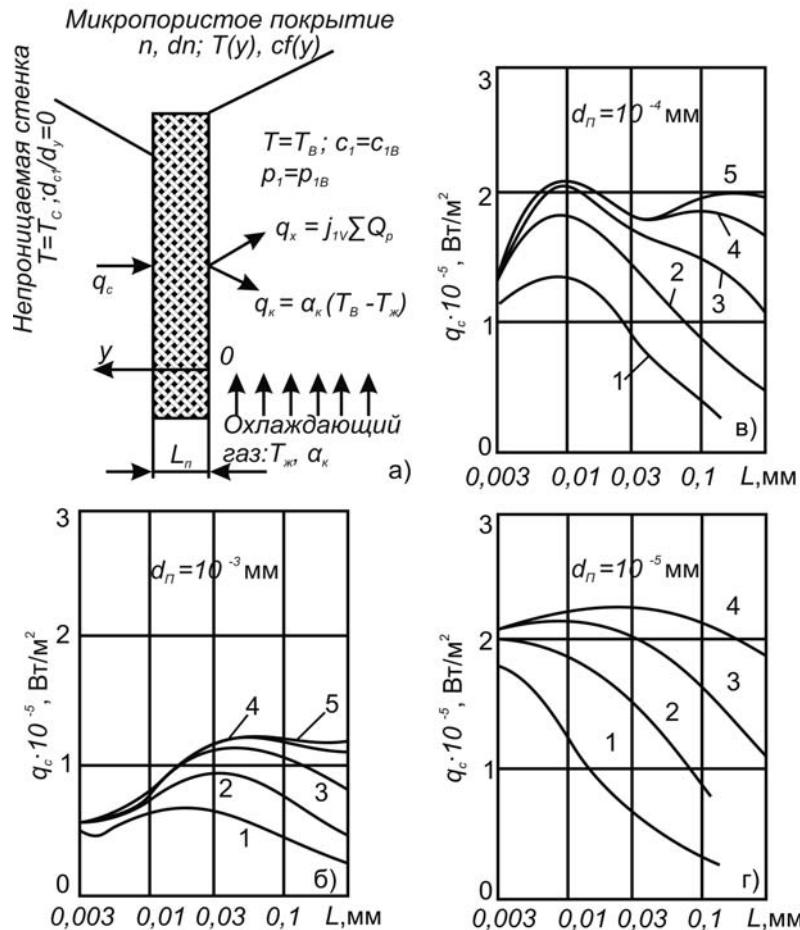


Рис. 2.16. Макет обогреваемой стенки с микропористым каталитическим покрытием, схема процесса тепломассообмена и локальные значения тепловых потоков при  $T_c = 1200 \text{ К}$  в зависимости от толщины и теплопроводности покрытия при пористости  $\Pi = 50 \%$  и различных диаметрах пор.

$$p_g = 0,3 \text{ МПа}, c_{1g} = 0,376, \alpha_K = 1150 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К});$$

$$T_{ж} = 800 \text{ К}; \lambda_{\Pi}, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}): 1 - 0,2; 2 - 1,0; 3 - 5; 4 - 25; 5 - 125$$

На рис. 2.17 даны значения перепада температуры в покрытии с  $d_{\Pi} = 0,01 \text{ мкм}$  в зависимости от толщины и теплопроводности при тех же условиях, что и на рис. 2.16, б-г, кроме  $\alpha_K = 2100 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ . Оба рисунка показывают, что как с точки зрения каталитической эффективности, так и

адгезионной прочности покрытий главной технологической задачей является обеспечение их теплопроводности на уровне  $\lambda_{\Pi} = 1 \dots 5$  Вт/(мК). Возможность применения в качестве носителя катализаторов малотеплопроводных покрытий на основе  $\alpha - Al_2O_3$  с  $\lambda_{\Pi} = 0.2$  Вт/(мК) при  $q_c = 1$  МВт/м<sup>2</sup> и выше проблематична даже при их минимальной толщине. По-видимому, идеальным было бы решение, позволяющее сделать стенку каталитически активной без нанесения промежуточного носителя катализатора, разрыхляя ее тонкий поверхностный слой для увеличения активной площади взаимодействия.

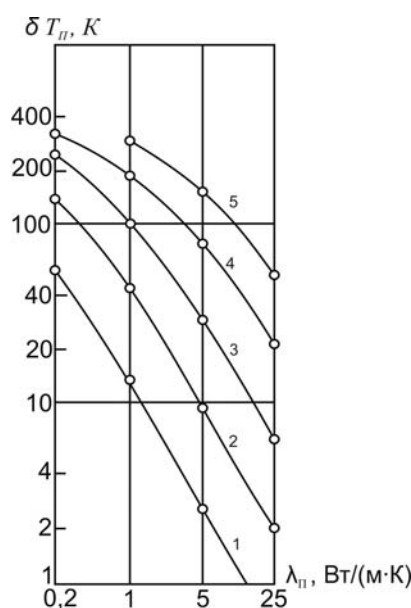


Рис. 2.17. Термическое сопротивление пористого каталитического покрытия ( $\Pi = 50\%$ ,  $d_n = 10^{-5}$  мм) при  $T_c = 1200$  К,  $p_B = 0,3$  МПа,  $a_k = 2100$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) (остальные параметры соответствуют рис. 2.19).  
 1 –  $l_{\Pi} = 0,003$  мм; 2 – 0,01 мм; 3 – 0,03 мм; 4 – 0,1 мм; 5 – 0,3 мм

### Экспериментальная установка.

Изучение процесса преобразования углеводородного сырья проводилось в конвертерах (термохимических реакторах) различной конфигурации. Один из фрагментов конвертера показан на рис. 2.18.

Реактор представлял собой полость, образованную двумя соосными цилиндрами длиной  $L \sim 500$  мм и шириной зазора  $d = 2,0$  мм между ними. Внутренняя поверхность этой полости была покрыта нихромовым планарным катализатором, в качестве одного из реагентов паровой конверсии был выбран метан. Выбор этот не случаен, а продиктован технологическими особенностями предлагаемой системы: в реакторы подается смесь газов, основным компонентом которой является метан. Смесь газов – это продукт газификации во вспомогательном устройстве жидкого углеводо-

рода. Именно из метана и воды получается водород. Именно реакция паровой конверсии метана обладает одним из максимальных эффектов по теплопоглощению и сопровождается минимальным образованием кокса.

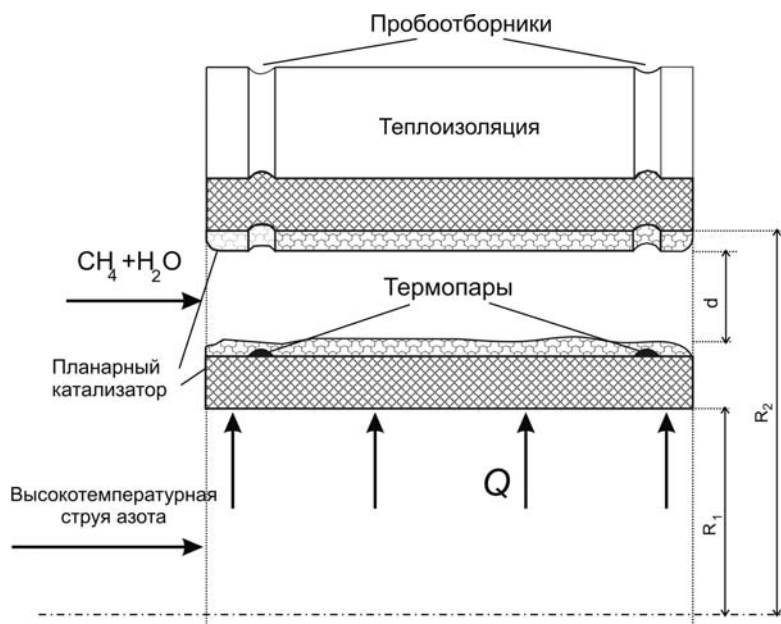


Рис. 2.18. Фрагмент цилиндрического конвертера (не в масштабе)

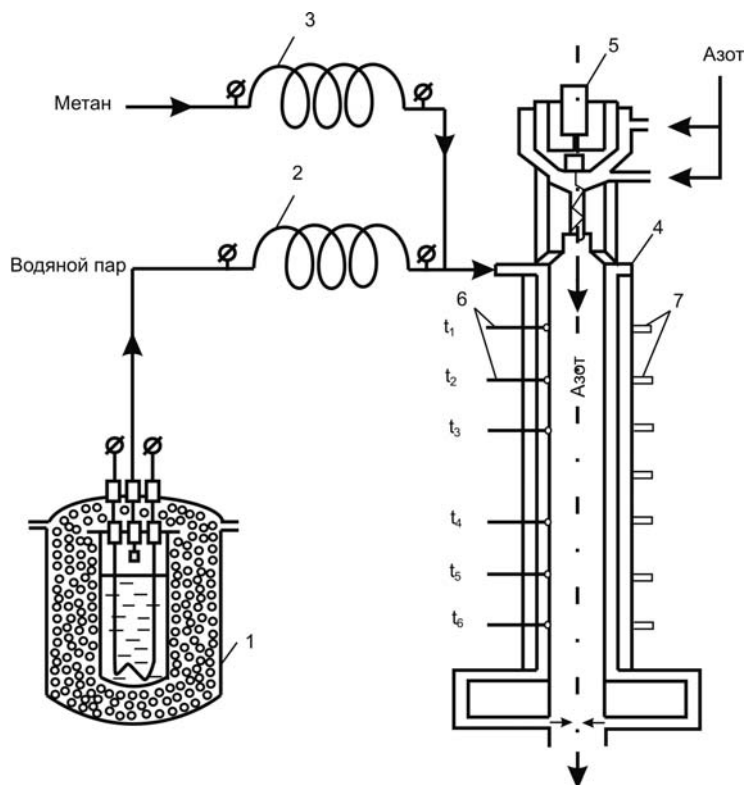


Рис. 2.19. Схема опытной установки для исследования паровой каталитической конверсии

Принципиальная схема установки по конверсии метана представлена на рис. 2.19. Вода нагревалась и испарялась в испарителе (1).

Нагрев пара и метана из баллона осуществлялся в электронагревателях (2 и 3, соответственно). Затем реагенты смешивались и при температуре около 550 °С подавались в конвертер (4), где происходила химическая эндотермическая реакция. Подвод тепла к парометановой смеси осуществлялся через внутреннюю стенку реактора. Источником нагрева служила высокотемпературная струя азота из плазмотрона (5). Температура внутренней стенки конвертера измерялась термопарами (6). Пробы для анализа состава продуктов реакции отбирались с помощью пробоотборников (7).

Имеющаяся на установке система КИП и А обеспечивает замеры и регулирование таких параметров водяного пара, метана, азота как температура, давление, расход газа и др. Соответствующие датчики связаны с вычислительным комплексом, с помощью которого производится автоматический сбор данных эксперимента и их обработка по разработанным программам.

### ***Результаты эксперимента.***

Ниже представлены результаты экспериментов по паровой конверсии метана, проведенные при следующих условиях: температура парометановой смеси на входе в реактор  $\approx 820$  К, скорость смеси менялась в диапазоне 5...15 м/с, максимальная температура стенки реактора не превышала 1200 К. Опытные данные регистрировались при достижении квазистационарного режима работы экспериментального стенда при условии неизменности основных параметров процесса. При включении установки это время составляло не менее получаса, при переходе от одной температуры к другой – 10 мин.

На рис. 2.20 показан характерный профиль распределения температуры стенки реактора. Начальный участок кривой соответствует, в основном, конвективному прогреву смеси до температуры реакции. Затем начинается постепенное замедление роста температуры стенки и ее спад, вызванные интенсивным отбором тепла на эндотермическую реакцию паровой конверсии. При подаче в реактор нейтрального газа азота подобного эффекта не наблюдается, а идет конвективный прогрев смеси (пунктирная линия) на протяжении всей длины реактора.

На рис. 2.21 даны распределения концентрации метана и водорода по длине реактора, свидетельствующие о протекании химической реакции внутри реактора.



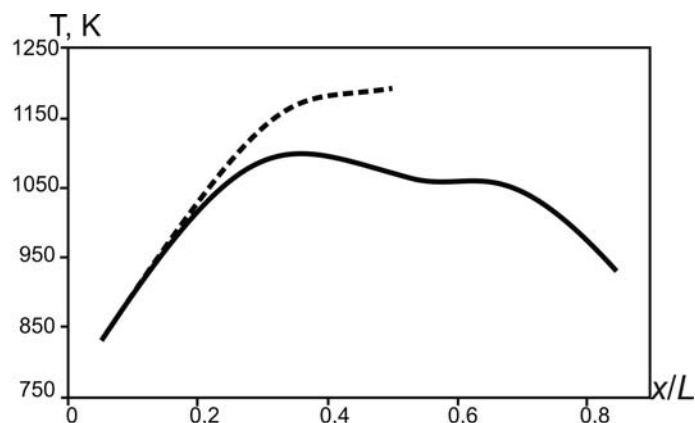


Рис. 2.20. Распределение температуры по стенке реактора

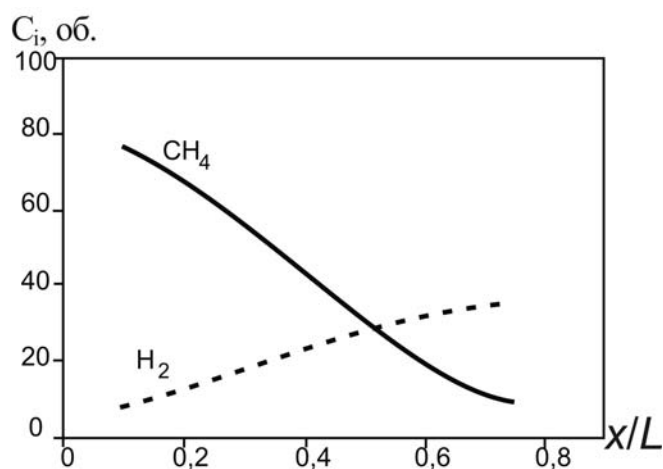


Рис. 2.21. Распределение концентрации метана и водорода по длине реактора

На рис. 2.22 и 2.23 представлены зависимости степени конверсии метана  $X$  и средней по длине реактора плотности теплового потока  $q_{\text{ср}}$  от скорости парометановой смеси на входе в реактор. Анализ их позволяет сделать несколько выводов:

1. При уменьшении скорости прокачки парометановой смеси степень конверсии возрастает. Объясняется это увеличением времени пребывания реагирующего вещества в реакторе.
2. Средняя плотность теплового потока растет с увеличением скорости. Этот эффект может быть связан с увеличением вероятности актов химической реакции при относительном уменьшении количества вступающего в реакцию вещества, а также с перераспределением ролей «химической» и конвективной составляющих поглощаемого теплового потока. Разделение этих эффектов требует постановки специальных опытов для дальнейшего изучения вклада обоих механизмов удаления тепла с нагреваемой поверхностью.

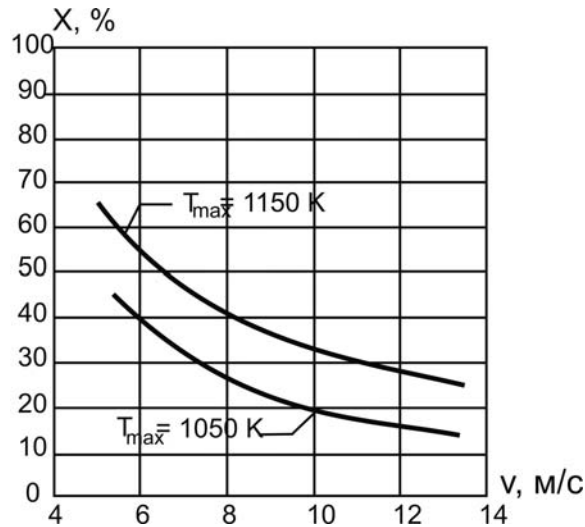


Рис. 2.22. Степень конверсии метана

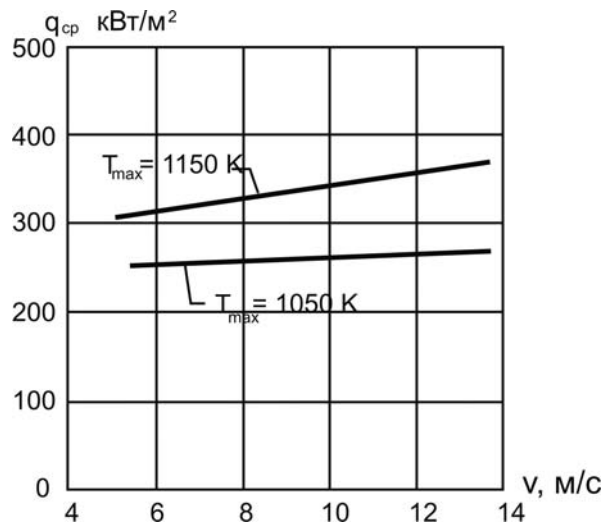


Рис. 2.23. Средняя плотность теплового потока

3. Увеличение температуры стенки при фиксированном соотношении  $H_2O/CH_4$  положительно влияет как на величину степени конверсии, так и величину поглощаемого теплового потока.
4. Для получения максимальных эффектов по теплопоглощению и наработке молекулярного водорода необходимо иметь систему разных конвертеров (размер, тип катализатора, параметры эксплуатации), оптимальных по целевым функциям.

### **Заключение.**

Обобщая результаты использования паровой конверсии метана в стандартных (промышленных) условиях и проводимых лабораторных исследований процесса при нелимитированном подводе тепла, можно сделать вывод о возможности термохимического преобразования ис-

ходного сырья в системе конвертеров с разной степенью конверсии (10...100 %) при утилизации тепла в широком диапазоне тепловых нагрузок (0,05...1 МВт/м). Продукты конверсии углеводородов имеют в своем составе такие горючие компоненты как  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ , содержание которых может меняться в широких пределах в зависимости от режима работы конвертера. Свойства углеводородного сырья в свою очередь во многом определяют схему, работоспособность и эффективность установки. Поэтому очень важно, проводя эксперименты по горению углеводородных топлив с добавками продуктов их конверсии, определить требования к их оптимальному составу на выходе из конвертера и его производительности. Обратная связь может серьезно повлиять на технологические разработки конвертеров и катализаторов.

### 2.3.2. Достижения в производстве синтез-газа

Синтез-газ (смесь  $H_2$  и  $CO$ ) служит исходным сырьем для производства многих химических и нефтехимических продуктов (метанол и другие оксигенаты, продукты синтеза Фишера – Тропша), а также используется для восстановления железной руды [3] (рис. 2.24, табл. 2.11). В табл. 1 отмечены (\*) мощности предприятий, производящих 4,4 г дифенилметандиизоцианат и толуилендиизоцианат (продукты фосгенирования соответствующих диаминов).

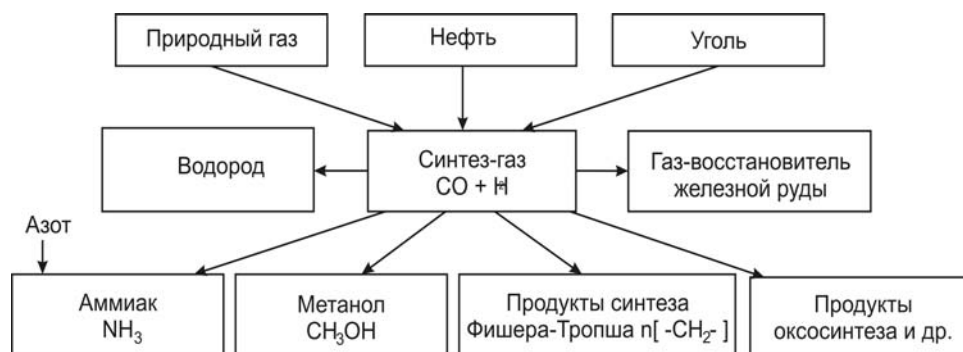


Рис. 2.24. Источники получения синтез-газа и основные направления его использования

Что касается промышленного потребления  $CO$ , то наибольшее его количество расходуется для получения метанола (более 50 %), продуктов оксисинтеза (15 %) и уксусной кислоты (10...15 %). В небольших количествах  $CO$  используется в производстве гербицидов и фармацевтических препаратов.

Преобладающим сырьем для производства синтез-газа по-прежнему остаются природный газ и легкие углеводороды (попутный газ или прямой бензин) [4]. Основным методом переработки природного газа

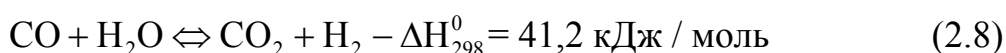
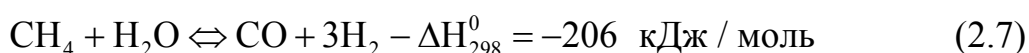
является паровая конверсия метана (после парциального окисления метана кислородом и автотермического риформинга, который представляет собой комбинацию парциального окисления и паровой конверсии).

Таблица 2.11

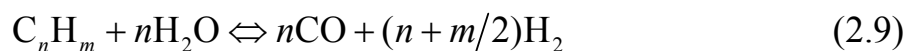
*Потребность в синтез-газе для мирового производства основных нефтехимических продуктов [1]*

Продукт	Требуемое соотношение $H_2/CO$ , моль/моль	Объем производства, т/год	Потребность в синтез-газе, $m^3/ч$ (н.у.)
Метанол	2:1	160000...1275000	48000...1900000
Уксусная кислота	0:1	275000...545000	18000...36000
Уксусный ангидрид	0:1	90000	3500
Продукты оксосинтеза	2:1	115000...275000	12000...25000
Фосген	0:1	45000...160000*	3500...12000
Муравьиная кислота	0:1	45000	3500
Метилформиат	0:1	9000	600
Пропионовая кислота	0:1	45000...68000	2400...3500
Метилметакрилат	1:1	45000	4700
1,4-Бутандиол	2:1	45000	4700

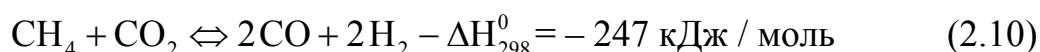
Процесс паровой конверсии метана обычно описывается следующими равновесиями:



Высшие углеводороды реагируют аналогично (суммарно с эндотермическим эффектом):



При замене части пара на  $CO_2$ , наряду с паровой конверсией, осуществляется углекислотная конверсия метана, приводящая к получению синтез-газа с пониженным соотношением  $H_2/CO$ :



Состав продуктов на выходе из риформера обычно очень близок к равновесному и может быть предсказан, исходя из следующих пара-

метров: а) температуры на выходе из установки, б) мольных соотношений пар/углерод и  $\text{CO}_2$ /углерод и в) давления. В качестве примера на рис. 2.25 приведен равновесный выход продуктов, достигаемый при различных условиях проведения процесса.

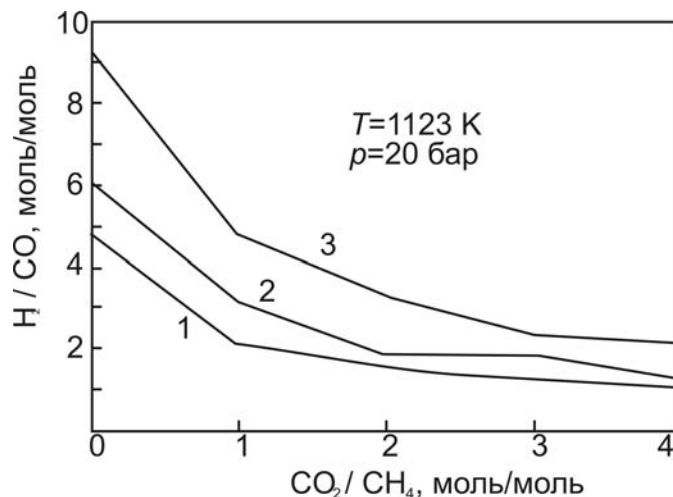


Рис. 2.25. Зависимость равновесного соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  в продуктах конверсии метана от мольного соотношения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  в сырье [5]:  
1 –  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,2$ , 2 –  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4$ , 3 –  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 8$

Другой важный технологический аспект связан с протеканием побочных реакций образования углерода, которые могут иметь место при подаче недостаточного количества водяного пара в установку риформинга. Коксообразование первоначально дезактивирует катализатор (никелевый), затем вызывает разрушение его гранул, что в свою очередь приводит к частичной или полной блокировке реакционного потока в слое катализатора, который заполняет трубное пространство. В результате возникают участки локального перегрева. Кроме того, неравномерное распределение потока в слое катализатора может усугубить ситуацию с перегревом в трубном пространстве установки риформинга.

В связи с этим было бы целесообразно осуществлять процесс паровой конверсии метана на незауглероживаемом катализаторе, что особенно актуально при получении  $\text{CO}$  и синтез-газа с низким соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$ . В последнем случае тенденция к образованию углерода гораздо выше вследствие более низкого отношения пар/углерод.

Начиная с 1994 г. фирма «Technip Benelux B.V.» совместно с Университетом г. Лимерик (Ирландия) проводят исследования по созданию нового катализатора на основе платиновых металлов, нанесенных на диоксид циркония [6]. В настоящее время работа продолжается совместно с фирмами, занимающимися производством катализаторов и их испытаниями. Мы остановимся здесь на технологических аспектах па-

ровой и углекислотной конверсии метана и теоретических вопросах коксообразования, а также обсудим результаты экспериментальных, инженерных и экономических исследований.

**Паровая и углекислотная конверсия метана.  
Технологические аспекты.**

На рис. 2.26 показаны принципиально возможные технологические схемы конверсии метана с паром для получения водорода и комбинированного парового/углекислотного риформинга для производства синтез-газа. Прежде всего, отметим, что исходное сырье – природный газ или легкие углеводороды – обычно содержит сернистые компоненты, которые должны быть удалены для предотвращения отравления катализатора конверсии.

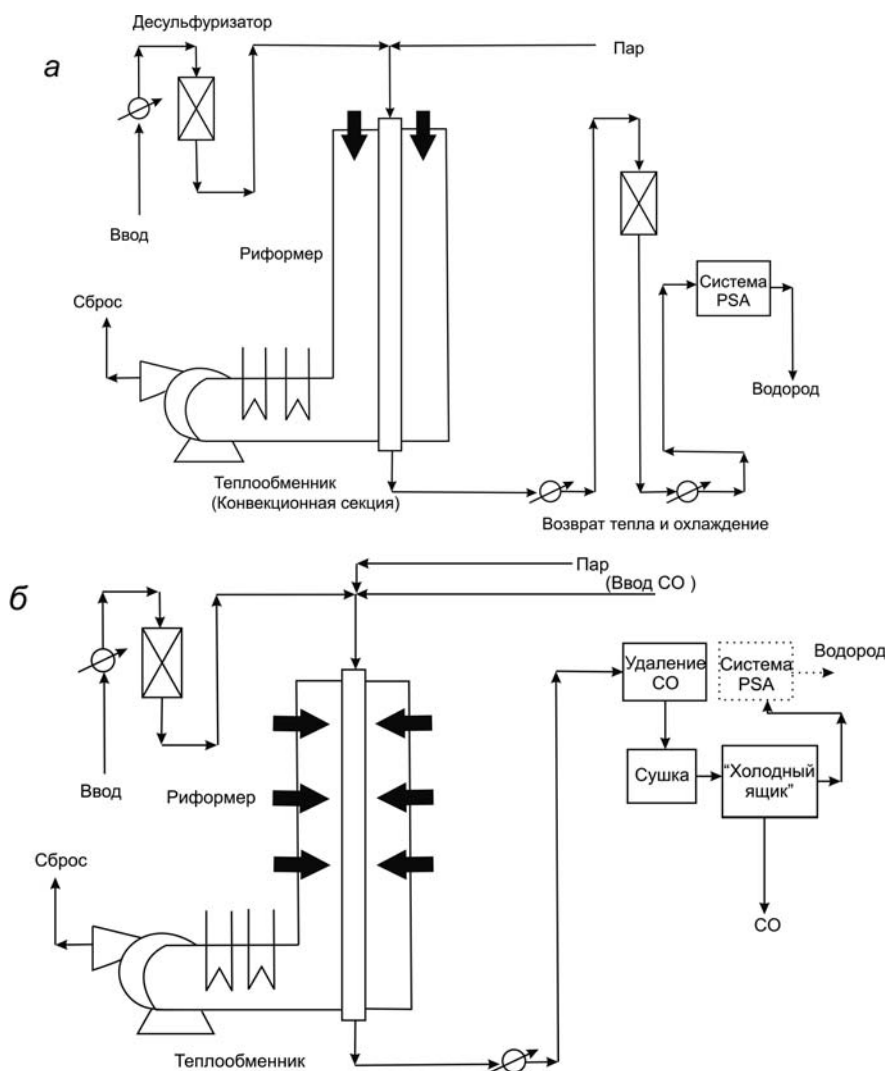


Рис. 2.26. Технологическая схема установки конверсии метана с водяным паром для получения водорода (конфигурация с верхним обогревом) (а) и для получения CO+H<sub>2</sub> (конфигурация с боковым обогревом) (б)

Установка риформинга может включать от 40 до 400 трубок (длина 6...12 м, диаметр 70...160 мм, толщина стенок 10...20 мм), которые установлены вертикально в технологическом сосуде цилиндрической формы (риформере), через который прокачивается теплоноситель с высокой температурой. Каждая трубка является реактором, внутри которого осуществляется процесс конверсии. Такая конструкция подобна конструкции теплообменника, в котором в горячем контуре циркулирует отдающий тепло теплоноситель, а холодный контур разомкнут. В холодном контуре смесь пара и конвертируемого сырья (метана, например) подается в такой «теплообменник» (в трубки), а из него (теплообменника) выходит синтез-газ. Трубки «второго контура» заполняются катализатором, обычно формованным в виде небольших цилиндров или колец Рашига. Подача горячего теплоносителя в теплообменник может осуществляться снизу, сбоку или сверху риформера. Выходящий из риформера (после обогрева трубок) теплоноситель проходит через конвекционную секцию, где доохлаждается за счет отдачи тепла жидкостным и паровым потокам, включая пар, необходимый для реакции, исходный водяной поток и потоки для производства пара.

Дальнейший технологический маршрут синтез-газа зависит от выбранного процесса его вторичной переработки (получение  $H_2$ , CO, оксосинтез, синтез аммиака и т. д.). Для получения водорода газ направляют в реактор конверсии водосодержащего газа и поглотительный реактор переменного давления (см. рис. 2.26, а). Если требуется получить CO, то используется технологическая схема, включающая секцию удаления  $CO_2$  и установку низкотемпературного разделения (так называемый «холодный ящик»). Выделяемый диоксид углерода повторно используется в процессе риформинга. Если в этом случае желательно также получить  $H_2$  в качестве продукта, то установку снабжают блоком PSA (Pressure-Swing-Adsorption) (см. рис. 2.26, б).

Для получения CO или синтез-газа с низким соотношением  $H_2/CO$  благоприятны следующие факторы:

- низкое соотношение пар/углерод;
- высокая температура на выходе из установки риформинга, требующая специальной конструкции выпуска;
- интенсивный тепловой поток.

Низкое соотношение пар/углерод вызывает смещение равновесия конверсии водяного газа (2) в сторону CO и  $H_2O$ , что позволяет уменьшить размеры установки для удаления образующегося  $CO_2$  и рециркуляционного компрессора для  $CO_2$ .

При более высоких соотношениях пар/углерод глубина превращения метана снижается при постоянной температуре на выходе процесса.

Таким образом, для достижения конверсии метана более 96 % следует повышать температуру на выходе из установки риформинга.

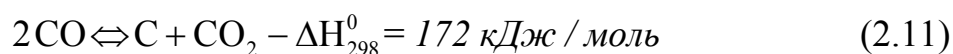
На предприятиях по производству СО или синтез-газа температура на выходе процесса обычно поддерживается между 900 и 960 °С. Такие жесткие условия требуют специальной конструкции системы выпуска. Обычные спиральные трубы не могут быть использованы из-за образования углеродных отложений. Фирма «Technip» разработала собственную выпускную систему с прямыми «холодными» соединительными трубами, связанными с холодным коллектором.

Тепловой поток, подводимый к трубкам с катализатором, – главный фактор, определяющий размер установки риформинга и, соответственно, капиталовложения. В установках SMR для получения как H<sub>2</sub>, так и СО+H<sub>2</sub> или СО обеспечивается тепловой поток интенсивностью 75000 ккал/(м<sup>2</sup>·ч) и выше.

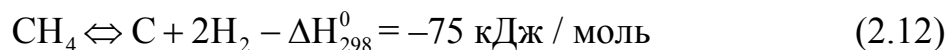
### **Образование углерода и кинетика этого процесса в конверсии метана**

При паровой конверсии метана образование углерода может происходить по нескольким маршрутам:

реакция Будуара



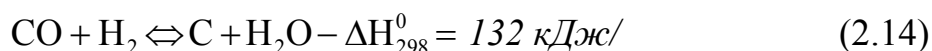
крекинг метана



крекинг высших углеводородов



восстановление СО



Коксообразование зависит от условий процесса и скорости его протекания, а также от конструкции установки риформинга [7]. Было показано [5], что измеренные константы равновесия реакций (2.11) – (2.14) не соответствуют термодинамическим величинам, полученным в предположении образования графитного углерода. Что касается влияния фактора конструкции реактора, то морфология углеродных отложений на катализаторе такова, что возможна работа установки риформинга без коксообразования, хотя теоретически углерод должен образовываться.



Более того, оказалось, что константы равновесия реакций (2.11) – (2.14) зависят от состава катализатора.

Так, реакция крекинга метана (8) при 645 °С характеризуется следующими константами равновесия:

$K_6 = 4,0$  бар на графите (рассчитано)

$K_6 = 3,3$  бар на Ni–катализаторе (измерено)

$K_6$  (Pt–катализатор)  $\ll K_6$  (Ni–катализатор)

При исследовании процесса коксообразования важно принимать во внимание кинетику всей реакции. В общем случае для описания каталитической реакции необходимо учитывать протекание следующих стадий: диффузию реагентов из газовой фазы в поры катализатора; собственно реакцию (в нашем примере – реакция метана с водяным паром и конверсия синтез–газа) в порах катализатора; диффузию продуктов из пор катализатора в объем.

Отметим, что по кинетике процессов паровой конверсии проведены широкие исследования и получен целый ряд кинетических уравнений [8].

Для моделирования процесса на установке паровой конверсии необходимы уравнения, описывающие истинные скорости реакции в следующем виде:

$$\text{Истинная скорость} = \frac{\text{Кинетическое выражение} \times \text{характеристика движущей силы}}{\text{Характеристика адсорбции}}$$

Истинная скорость измеряется в лабораторном процессе, не осложненном диффузией, с использованием мелких частиц катализатора. Для каждого конкретного катализатора испытания в реакторе дают достаточную информацию для определения зависящих от температуры коэффициентов в кинетическом уравнении истинной скорости реакции. При переходе к производственному процессу, т. е. к условиям, когда мелкие частицы катализатора, не создающие диффузионных ограничений, не могут использоваться в крупных установках (в противном случае требуется создание чрезвычайно больших перепадов давления), необходимо учитывать влияние диффузионных ограничений на промышленные катализаторы.

Тогда

$$\text{Фактическая скорость} = \text{истинная скорость} \times \text{фактор эффективности}$$

Фактор эффективности – это общий коэффициент для собственной скорости реакции, который учитывает существенные диффузионные ограничения, возникающие в промышленных установках риформинга. Факто-

ры эффективности промышленных катализаторов на основе никеля для паровой конверсии метана и реакции синтез-газа имеют величину порядка 0,02. Это означает, что фактическая скорость реакции, измеряемая по концентрации реагентов в промышленной установке, обычно составляет всего несколько процентов от скорости, достигаемой в лабораторном процессе при тех же условиях, но с очень малыми частицами катализатора.

Физический смысл столь низкого фактора эффективности состоит в том, что скорость химической реакции, протекающей внутри пор катализатора, гораздо выше, чем скорость, с которой компоненты реакции проникают в поры катализатора и покидают их. Это означает, что состав газовой смеси внутри пор может быть равновесным, в то время как в объеме он весьма далек от равновесного. Следовательно, при исследовании процесса коксообразования и возможности его протекания необходимо знать как обычный состав газа, так и равновесный состав.

Ранее отмечалось, что в установке парового риформинга процесс контролируется тепловым потоком и теплопередачей, а не кинетикой реакции. Другими словами, если конфигурация теплообменной поверхности установки риформинга задана определенным числом и размером трубок, обеспечивающими желаемый профиль теплового потока, то соответствующим образом должен быть подобран объем катализатора в трубках для достижения желаемой глубины превращений.

В правильно сконструированной установке риформинга, несмотря на хорошие характеристики теплопереноса, тепловые потоки настолько высоки, что всегда существует значительный перепад температур в тонком слое катализатора за счет разности температур внутренней стенки установки риформинга и объема газа (рис. 2.27). Это является дополнительным аргументом в пользу возможности закоксовывания катализатора в условиях промышленного риформинга.

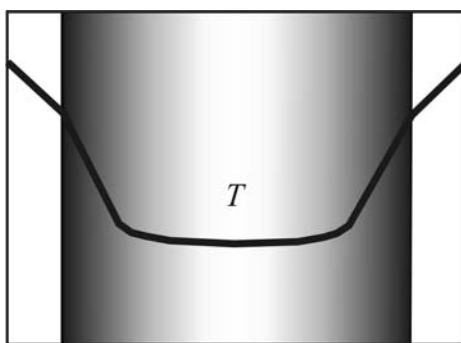


Рис. 2.27. Температурный профиль в реакторе (в трубке) с катализатором

Пример. Чтобы оценить потенциальную возможность образования углерода, важно иметь строгую компьютерную модель, учитывающую

кинетику процесса в реакторе и теплопередачи в печи сжигания. Модели процессов в реакторе и в печи сжигания должны быть взаимосвязаны, чтобы можно было точно рассчитать профили состава, давления и температуры процесса, которые являются результатом, обусловленным сложным взаимодействием между кинетикой реакции и теплопередачей.

В табл. 2.12 приведен состав смеси в установке паровой конверсии метана, работающей при соотношении пар/углерод 1,5 с полной рециркуляцией  $\text{CO}_2$  в зоне, расположенной ниже трубки установки риформинга.

Таблица 2.12

Состав газовой смеси в установке паровой конверсии метана (645 °C)

Компонент	Парциальное давление, бар	
	в объеме	в равновесии
$\text{CH}_4$	6,910	6,839
$\text{CO}$	0,746	0,766
$\text{CO}_2$	2,579	2,588
$\text{H}_2$	5,889	6,029
$\text{H}_2\text{O}$	10,191	10,092
Всего	26,315	26,314
$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2$	4,640 (бар <sup>-1</sup> )	4,407(бар <sup>-1</sup> )
$p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4}$	5,019	5,315

Внутри пор катализатора состав газовой смеси соответствует равновесному составу. Величины  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2$  и  $p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4}$  в объемной фазе и для равновесия больше измеренных констант  $K_5$  и  $K_6$  (для реакции на Ni-катализаторе):

$$\left(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2 = 4,64\right)_{\text{объем.}} > \left(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2 = 4,41\right)_{\text{равн.}} > K_5 = 2,3 \text{ бар}^{-1} \text{ при } 645 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\left(p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4} = 5,32\right)_{\text{равн.}} > \left(p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4} = 5,02\right)_{\text{объем.}} > K_6 = 3,3 \text{ бар} \text{ при } 645 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Это означает, что при данной температуре углерод не будет образовываться ни в объемной фазе, ни в порах катализатора. Однако анализ констант равновесия при температуре стенки установки (744 °C) показал, что углерод может образовываться по реакции крекинга метана (2.12) (но не по реакции Будуара 2.11):

$$\left(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2 = 4,64\right)_{\text{объем.}} > \left(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}^2 = 4,41\right)_{\text{равн.}} > K_5 = 0,3 \text{ бар}^{-1} \text{ при } 744 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$K_6 = 12,1 \text{ бар} \text{ при } 744 \text{ }^\circ\text{C} > \left(p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4} = 5,32\right)_{\text{равн.}} > \left(p_{\text{H}_2}^2/p_{\text{CH}_4} = 5,02\right)_{\text{объем.}}$$

Из этих соотношений следует, что при данной конфигурации теплообменной поверхности существует потенциальная возможность образования углерода за счет крекинга метана на внутренней стенке установки риформинга. Кинетические уравнения для реакций (2.11)–(2.14) показывают, что хотя углерод и образуется по реакции (2.12), кокс будет «сниматься» водяным паром и  $\text{CO}_2$  (реакции 2.11 и 2.14), так что в конечном счете углеотложения не будет. Однако при снижении в исходном сырье соотношения пар/углеводород появится участок, на котором будет происходить накопление углерода, поскольку скорость коксообразования по реакции (2.12) окажется выше, чем общая скорость «снятия» кокса по реакциям (2.11) и (2.14). Для таких жестких условий конверсии обычно применяемые никелевые катализаторы непригодны.

### ***Катализаторы паровой конверсии метана***

Для паровой конверсии метана, как правило, используется катализатор с высоким содержанием никеля (до 20 % Ni в виде NiO), промотированный и нанесенный на  $\alpha$ -оксид алюминия. Катализаторы на основе никеля производятся в различных формах, и все они сохраняют механическую прочность при допустимом перепаде давления [9]. Однако в условиях, благоприятствующих получению синтез-газа с низким соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$ , коксообразование более вероятно, поэтому катализатор паровой конверсии с высоким содержанием никеля не может быть использован.

Одним из подходов к решению данной проблемы является проведение пассивированного серой процесса паровой конверсии [10]. Этот процесс реализует идею «контроля ансамблей» путем постоянного добавления серы, которая блокирует активные центры коксообразования при сохранении активных центров паровой конверсии метана. Такой процесс требует тщательной дозировки сернистых компонентов и постоянного контроля за выполнением ими своих функций.

Наш подход основан на использовании катализаторов, содержащих благородные металлы, которые характеризуются низкой закоксовываемостью.

### ***Разработка нового катализатора для конверсии метана***

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В качестве активных компонентов для приготовления катализатора были выбраны металлы (включая Pt, Pd, Ir, Ni, Rh и Ph), которые комбинировали с носителями  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ . Метод приготовления включает следующие стадии [9, 10]:

- – прокаливание носителя (предшественников);
- – нанесение благородных металлов путем пропитки носителя раствором соли металла;

- – прокаливание катализатора.

При использовании некоторых носителей, в частности  $ZrO_2$ , в катализатор вводили промоторы. Так, с учетом термической стабильности оксида циркония полезными оказались добавки  $Y_2O_3$  и  $La_2O_3$  [11]. Носитель  $ZrO_2$ , использованный в экспериментах, готовили из экструдатов  $Zr(OH)_4$  (партия XZ0706/3 производства «MEL Chemicals Ltd.»).

Предварительно был проведен скрининг катализаторов (в университете г. Лимерик). Скрининговые опыты выполняли на установке с проточным микрореактором, снабженной аналитическим газовым хроматографом. Оценивали работоспособность катализаторов (как правило, 50 мг катализатора разбавляли инертным материалом) в интервале температур 550...800 °С, при объемных скоростях общего потока 28000...35000 ч<sup>-1</sup> и атмосферном давлении. Подробная методика каталитических испытаний опубликована в [11].

На основе данных скрининговых экспериментов как самый перспективный был выбран катализатор Pt/ $ZrO_2$ . Катализатор Pt/ $ZrO_2$  исследовали в условиях смешанной паровой/углекислотной конверсии. Процесс осуществляли в проточном реакторе, изготовленном из специального сплава Инколой и помещенном в печь с трехзонным профилем температуры. Условия проведения реакции: 550...850 °С, давление до 17 бар, объемные скорости от 1000 до 2000 ч<sup>-1</sup>, соотношение  $CO_2/CH_4$  от 1,0 до 3,0, соотношение пар/метан от 0,25 до 1,6.

В этих экспериментах производительность катализатора Pt/ $ZrO_2$  сравнивали с производительностью промышленных катализаторов на основе никеля.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.** Скрининговые эксперименты с использованием ряда каталитических систем показали, что платиновый катализатор, нанесенный на диоксид циркония, в ходе работы дезактивируется гораздо меньше, чем катализаторы на основе никеля [12]. Поэтому было проведено подробное изучение поведения платины как активного компонента катализатора риформинга с последующим сравнением результатов, полученных для Pt/ $ZrO_2$ , с данными для платины на других носителях, а также с данными для некоторых других благородных металлов, нанесенных на  $ZrO_2$ . На рис. 2.28 представлены результаты исследования конверсии метана и  $CO_2$  при различных температурах для трех катализаторов, содержащих ~ 1 % (масс.) Pt, нанесенной на оксиды алюминия, титана и циркония.

При более высоких температурах наблюдалась явная дезактивация катализатора на основе  $Al_2O_3$  по мере увеличения времени контакта. В случае носителя  $TiO_2$  скорость дезактивации катализатора несколько меньше. Что касается катализатора Pt/ $ZrO_2$ , то он продемонстрировал

наибольшую стабильность во времени. Важно, что этот катализатор показал активность гораздо более высокую, чем катализаторы с другими исследованными носителями, и, что особенно важно, катализатор Pt/ZrO<sub>2</sub> не закоксуывался. Возможно, это объясняется тем, что углерод, образовавшийся на этом катализаторе, «снимается» в реакции с CO<sub>2</sub>. Устойчивость к закоксуыванию катализаторов с другими носителями значительно ниже.

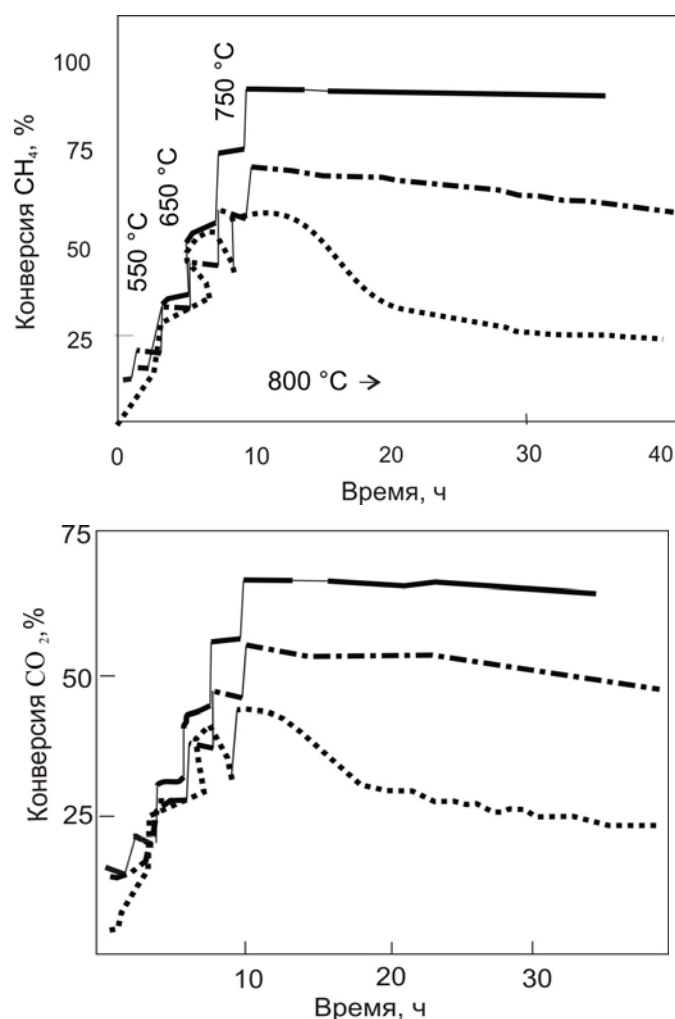


Рис. 2.28. Изменение во времени конверсии метана (а) и CO<sub>2</sub> (б) при разных температурах на нанесенных платиновых катализаторах (1 % масс. Pt). Носители: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (—), TiO<sub>2</sub> (— · —), ZrO<sub>2</sub> (····). Условия процесса: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 2, объемная скорость 28000...34000 ч<sup>-1</sup>, атмосферное давление

Результаты типичных экспериментов при жестких условиях конверсии (соотношение пар/углерод равно нулю) (рис. 2.29) подтверждают гораздо более высокую устойчивость Pt/ZrO<sub>2</sub> по сравнению с Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

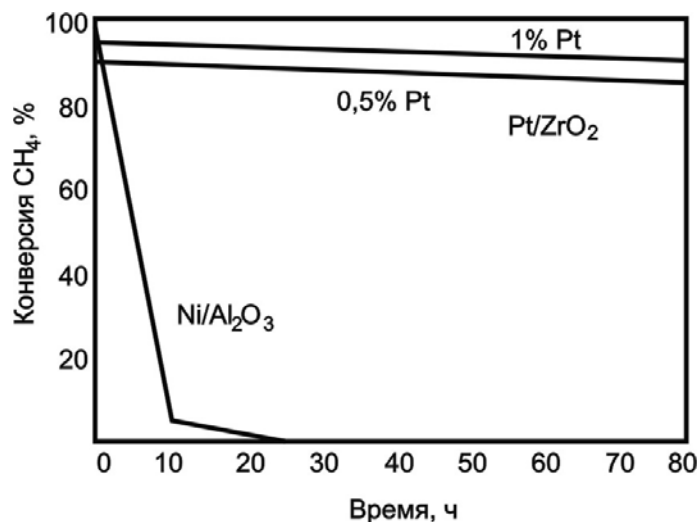


Рис. 2.29. Изменение во времени конверсии метана на катализаторах Pt/ZrO<sub>2</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Условия процесса: 850 °С, объемная скорость 30000 ч<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 0, атмосферное давление

Зависимость конверсии метана от температуры была исследована для ряда металлов VIII группы, нанесенных на диоксид циркония. Установлено, что активность изменяется в ряду: Rh, Pt > Ir, Pd > Ru. Таким образом, платину можно считать наиболее эффективной в качестве активного компонента. Содержание ~ 0,5 % (масс.) Pt было принято как оптимальное, и длительные испытания (1000 ч) проводились именно с этим катализатором.

Сопоставление показателей работоспособности катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> и различных промышленных никелевых катализаторов для паровой конверсии метана при повышенном давлении в жестких условиях риформинга (когда сродство к образованию углерода с термодинамической точки зрения значительно выше) показывает, что Pt/ZrO<sub>2</sub> в жестких условиях риформинга обладает наилучшими характеристиками (рис. 2.30).

На основе полученных данных нами было проведено исследование механизма риформинга метана на Pt/ZrO<sub>2</sub> [13]. Модель реакции схематически представлена на рис. 2.31.

Предполагается, что углерод образуется на платиновых центрах при диссоциации CH<sub>4</sub>. Затем поверхностный углерод реагирует с решеточным кислородом из диоксида циркония с образованием СО.

Методом ИК-фурье-спектроскопии были обнаружены частицы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, роль которых остается неясной. Предположительно, они могут принимать участие в пополнении решеточного кислорода.

**Некоторые аспекты производства и эксплуатации катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub>**

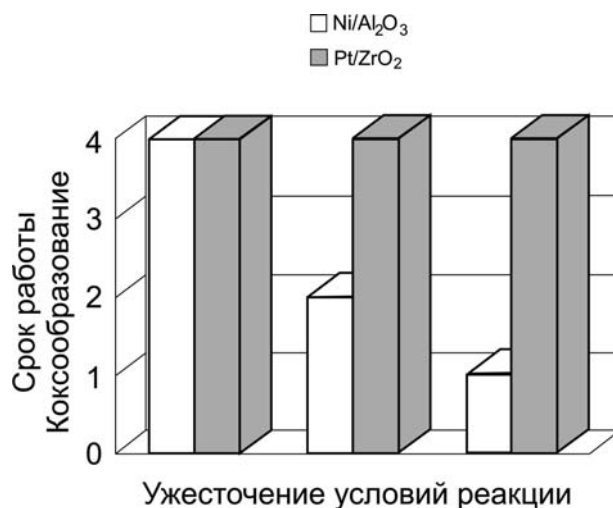


Рис. 2.30. Показатели работоспособности катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/ZrO<sub>2</sub> в жестких условиях паровой конверсии метана (давление 17 бар):

- 1 – значительное количество углерода; 2 – образование углерода в верхнем слое катализатора; 3 – следы углерода; 4 – отсутствие углерода, срок работы катализатора более 400 ч

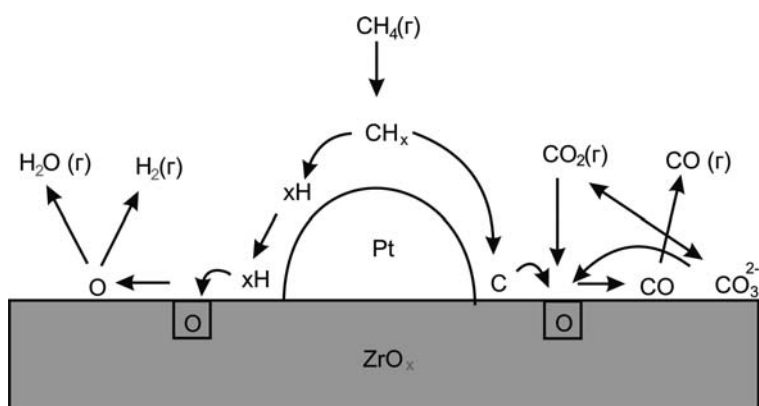


Рис. 2.31. Модель механизма реакции риформинга метана на катализаторе Pt/ZrO<sub>2</sub> [11]

Проведенные исследования дают основания полагать, что разработанный катализатор Pt/ZrO<sub>2</sub> весьма перспективен для процессов получения синтез-газа или СО в жестких условиях конверсии. Для оценки возможности реализации потенциальных преимуществ данного катализатора был изучен ряд вопросов его промышленного использования.

Подробные сведения о производстве катализатора здесь не могут быть приведены, поскольку они конфиденциальны. Можно только сообщить, что разработано производство Pt-катализатора на диоксиде циркония, который вполне удовлетворяет требованиям по основным свойствам: механическим (прочность, истирание), физическим (удельная поверхность, пористость и состав) и каталитическим (активность и стабильность).



Затраты на производство катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> лишь немного выше, чем обычного катализатора Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и большая часть платины (> 97 %) может быть использована повторно. С учетом этого стоимость катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> оказывается не слишком высокой.

Жесткие условия паровой конверсии и высокая рабочая температура на выходе из процесса требует специальной системы выпуска. Компания «Technip» разработала и запатентовала собственную выпускную систему, которая включает прямые «холодные» трубки для транспорта к изолированному коллектору (рис. 2.32). При подборе материалов для данной выпускной системы учитывались условия жесткого риформинга и проблемы, связанные с образованием металлической пыли.

Проведена оценка экономических показателей процесса жесткого риформинга с использованием катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub>. В одном из опубликованных примеров [14] было описано производство синтез-газа для получения уксусной кислоты. Показано, что по сравнению с обычной паровой конверсией метана для организации процесса жесткого риформинга требуются капиталовложения на 8 % ниже, а общие затраты на эксплуатацию на 20 % меньше.

Дополнительно были проведены исследования процесса получения СО. Соответствующие условия и сравнение стоимости в расчете на СО (мощность 10000 м<sup>3</sup>/ч СО, н.у.) приведены в табл. 2.13.

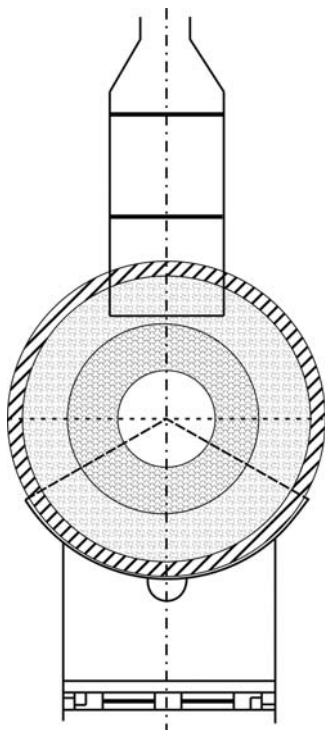


Рис. 2.32. Система холодного выпуска для установки жесткой конверсии метана

Использование нового катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> предполагает внесение некоторых изменений в конструкцию установки риформинга, связанных, в частности, с возможностью функционирования установки при высоких температурах на выходе.

Таблица 2.13

*Рабочие параметры процессов паровой конверсии метана и затраты на получение СО*

Характеристики процесса	Обычная паровая конверсия	Жесткая паровая конверсия	
		С боковым подогревом	С боковым подогревом
Печь	С боковым подогревом	С боковым подогревом	С боковым подогревом
Соотношение H <sub>2</sub> O/C	1,6	1,3	1,1
Температура на выходе установки риформинга, °С	913	950	950
Давление в установке риформинга, бар	23	23	23
Тип выпускного трубопровода	«Горячий»	«Холодный»	«Холодный»
Катализатор	На основе Ni	Pt/ZrO <sub>2</sub>	Pt/ZrO <sub>2</sub>
Капитальные затраты, отн.ед.	100	102	96
Полезные затраты,отн.ед.	100	95	94
Полная себестоимость,отн.ед.	100	97	95

Анализируя приведенные результаты, можно сделать следующие выводы.

1. Жесткие условия риформинга при низком соотношении пар/углерод, высокой температуре на выходе и высокоинтенсивном тепловом потоке благоприятны для получения СО или синтез-газа с низким соотношением H<sub>2</sub>:СО.
2. Подробные кинетические уравнения важны для оценки возможности углеобразования в жестких условиях риформинга.
3. Рекомендуемый катализатор Pt/ZrO<sub>2</sub> позволяет проводить процесс при очень низких соотношениях пар/углерод. Катализатор более устойчив по сравнению с катализаторами на основе никеля для риформинга в жестких условиях. Система Pt/ZrO<sub>2</sub> удовлетворяет основным требованиям по механическим и физическим свойствам.
4. Для реализации процесса жесткого риформинга с использованием катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> требуется установка со специальной кон-

струкцией системы выпуска. Такая конструкция разработана фирмой «Technip».

## Литература к главе 2

1. Сафонов М.С., Борисов С.А., Бельнов В.К. Сопоставление структур размещения катализаторов в пластинчатом реакторе-теплообменнике. ТОХТ, 1989, т. 23, № 1.
2. Курганов В.А., Зейгарник Ю.А., Корабельников А.В., Маслакова И.В. Термохимический принцип охлаждения на основе реакции паровой конверсии метана // Теплоэнергетика. – 1996. – № 3.
3. Gunardson H.H., Abrardo J.M. Proc. Conf. Large Chemical Plants, 1998. – p. 53.
4. Frank M. Proc. Eurogas Conf., 1999, May 25–27.
5. Ph.D. thesis E.S. Wagner, October 1990.
6. Евр. патент № 0659279, 1994.
7. Peca M.A., Gomez J.P., Fierro J.L.P. Appl. Catal. A, 1996, v. 144, p. 7.
8. Xu J., Froment G.F. AlChE Journal, 1989, v. 35, № 1, p. 88.
9. Armor J.N. Appl. Catal. A: General, 1999, v. 176. – P. 159–176.
10. Dibbem H.C., O/esen P., Rostrup-Nielsen J. e. a. Hydrocarbon Processing, January 1986.
11. Ph.D. thesis A.N.J. van Keulen, October 1996, ISBN 90-9009877-1.
12. van Keulen A.N.J., Hegarty M.E.S., Ross J.R.H., van den Oosterkamp P.F. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, v. 117, p. 537.
13. H.Sesftan K., ten Barge H.W., Hally W. e. a. Ibid., 1994, v. 81. p. 285.
14. O'Connor A.M., Meunier F.C., Ross J.R.H. Ibid., 1998, v. 1/9, p. 819.

### 3. ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ (ТЭ)

Специалисты в области энергетики отмечают, что в большинстве развитых стран быстро растет интерес к рассредоточенным источникам энергии сравнительно малой мощности. Главные преимущества этих автономных энергоустановок – умеренные капитальные затраты при строительстве, быстрый ввод в эксплуатацию, сравнительно простое обслуживание и хорошие экологические характеристики. При автономной системе электроснабжения не требуется вложений в линии электропередач и подстанции. Расположение автономных источников энергии непосредственно в местах потребления не только избавляет от потерь в сетях, но и повышает надежность электроснабжения.

Хорошо известны такие рассредоточенные источники энергии, как малые ГТУ (газотурбинные установки), двигатели внутреннего сгорания, ветроустановки и солнечные батареи на полупроводниках. До последнего времени менее популярными были топливные элементы (ТЭ), представляющие собой электрохимические генераторы, способные преобразовать химическую энергию в электрическую, минуя процессы горения, превращения тепловой энергии в механическую, а последней – в электроэнергию. В последнее десятилетие XX века, когда вопросы надежности электроснабжения и экологические проблемы приобрели особенно важное значение, многие фирмы в Европе, Японии и в США приступили к разработке и производству нескольких вариантов топливных элементов.

Топливные элементы относятся к химическим источникам тока. Они осуществляют прямое превращение энергии топлива в электричество минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения. Это электрохимическое устройство в результате высокоэффективного «холодного» горения топлива непосредственно вырабатывает электроэнергию.

Биохимики установили, что биологический водородно-кислородный топливный элемент «вмонтирован» в каждую живую клетку.

Источником водорода в организме служит пища – жиры, белки и углеводы. В желудке, кишечнике, клетках она в конечном счете раскладывается до мономеров, которые, в свою очередь, после ряда химических превращений дают водород, присоединенный к молекуле-носителю.

Кислород из воздуха попадает в кровь через легкие, соединяется с гемоглобином и разносится по всем тканям. Процесс соединения водорода с кислородом составляет основу биоэнергетики организма. Здесь, в

мягких условиях (комнатная температура, нормальное давление, водная среда), химическая энергия с высоким КПД преобразуется в тепловую, механическую (движение мышц), электричество (электрический скат), свет (насекомые излучающие свет).

Человек в который раз повторил созданное природой устройство получения энергии. В то же время этот факт говорит о перспективности направления. Все процессы в природе очень рациональны, поэтому шаги по реальному использованию ТЭ вселяют надежду на энергетическое будущее.

Открытие в 1838 году водородно-кислородного топливного элемента принадлежит английскому ученому У. Грову. Исследуя разложение воды на водород и кислород он обнаружил побочный эффект – электролизер вырабатывал электрический ток.

Что горит в топливном элементе? Ископаемое топливо (уголь, газ и нефть) состоит в основном из углерода. При сжигании атомы топлива теряют электроны, а атомы кислорода воздуха приобретают их. Так в процессе окисления атомы углерода и кислорода соединяются в продукты горения – молекулы углекислого газа. Этот процесс идет энергично: атомы и молекулы веществ, участвующих в горении, приобретают большие скорости, а это приводит к повышению их температуры. Они начинают испускать свет – появляется пламя.

Химическая реакция сжигания углерода имеет вид:



В процессе горения химическая энергия переходит в тепловую энергию благодаря обмену электронами между атомами топлива и окислителя. Этот обмен происходит хаотически.

Горение – обмен электронов между атомами, а электрический ток – направленное движение электронов. Если в процессе химической реакции заставить электроны совершать работу, то температура процесса горения будет понижаться. В ТЭ электроны отбираются у реагирующих веществ на одном электроде, отдают свою энергию в виде электрического тока и присоединяются к реагирующим веществам на другом.

В течение ряда лет за рубежом уделяют внимание топливным элементам (ТЭ). Одним из главных недостатков энергетических установок, работающих на органическом топливе и вырабатывающих электроэнергию, являются потери на каждой стадии преобразования энергии. Химическая энергия топлива превращается в электрическую через посредников в виде тепловой и механической энергии, что весьма накладно и приводит к значительному снижению КПД установки. Кроме того, такие установки громоздки, сложны в устройстве, выделяют много тепла в окружающую среду, а их работу сопровождают шум и вибрации.

Сгорание топлива сопровождается высокой температурой. При горении происходит окислительно-восстановительный процесс между топливом (горючим веществом) и окислителем (кислородом). При этом атомы топлива окисляются, то есть теряют электроны, а атомы окислителя восстанавливаются, приобретая их. Такие процессы характеризуются случайным перемещением атомов и молекул топлива и окислителя, между которыми идет непрерывный обмен электронами, что очень нерационально с энергетической точки зрения. Почему? Энергетический уровень атомов определяется строением их внешней электронной оболочки, которая может иметь определенное количество электронов. Атомы горючих и окислительных веществ имеют внешнюю оболочку, заполненную электронами не полностью. Взять, к примеру, горючее – водород. У него на внешней оболочке «недостает» одного электрона, хотя оболочка позволяет иметь два. А в атоме окислителя – кислорода – «не хватает» от двух до восьми электронов. Заполнение внешней оболочки электронами вызывает уменьшение энергетического уровня атома, так как обмен электронами между атомами топлива и окислителя является переходом электронов с высшего энергетического уровня на низший. Такой процесс сопровождается высвобождением энергии в виде теплоты, которую, как известно, далеко не всю можно обратить в полезную работу. Поскольку обмен электронами при химическом горении происходит хаотично – с различными скоростями и в разных направлениях – возникновение электрического тока исключается.

Если же хаотическое перемещение электронов упорядочить, сообщив им направленное движение, то энергия реакции почти полностью пойдет на образование электрической энергии, и химическое горение топлива превратится в электрохимическое, то есть в горение без пламени. Как известно, получать электроэнергию прямо, непосредственно используя химическую энергию, можно по хорошо известному способу, реализованному в электрическом аккумуляторе. Но аккумулятор содержит ограниченное количество веществ, участвующих в реакции. Через некоторое время, когда они будут израсходованы, прекратится подача тока. Этот недостаток отсутствует у ТЭ, в которых убыль веществ, расходуемых при токообразовании (топливо и окислитель), непрерывно пополняется.

Впервые подобное устройство создал в 1839 г. англичанин Уильям Гров. Но только через 100 лет, после того как были разработаны теоретические основы термодинамики, квантовой физики, теории катализа, количественной теории преобразования химической энергии в электрическую, электрохимической теории металлургии и созданы необходимые материалы, удалось изготовить пригодные для практического ис-

пользования ТЭ. Существует много типов ТЭ, отличающихся друг от друга топливом, окислителем, электролитом, конструктивным исполнением и т. д. Ограничимся рассмотрением наиболее изученного и освоенного в настоящее время водородо-кислородного ТЭ, в простейшем виде представляющего собой корпус, в котором размещены два пористых электрода, разделенные между собой слоем электролита. Отверстия в корпусе предназначены для подачи топлива (газообразного водорода), окислителя (газообразного кислорода) и для удаления продукта реакции (воды). Конструкция напоминает обычный аккумулятор. Отличие в том, что в ТЭ непрерывно подводятся топливо и окислитель, причем так, что исключена возможность их смешивания.

*Водородный топливный элемент* представляет собой устройство, преобразующее химическую энергию реакции соединения водорода с кислородом напрямую в электричество, минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения (рис. 3.1). По этому у ТЭ энергетический КПД значительно выше, чем у традиционных энергоустановок и может составлять до 90 %. Следующая простая схема иллюстрирует принципиальное отличие процесса получения электричества с помощью ТЭ от процессов, использующих процессы горения.

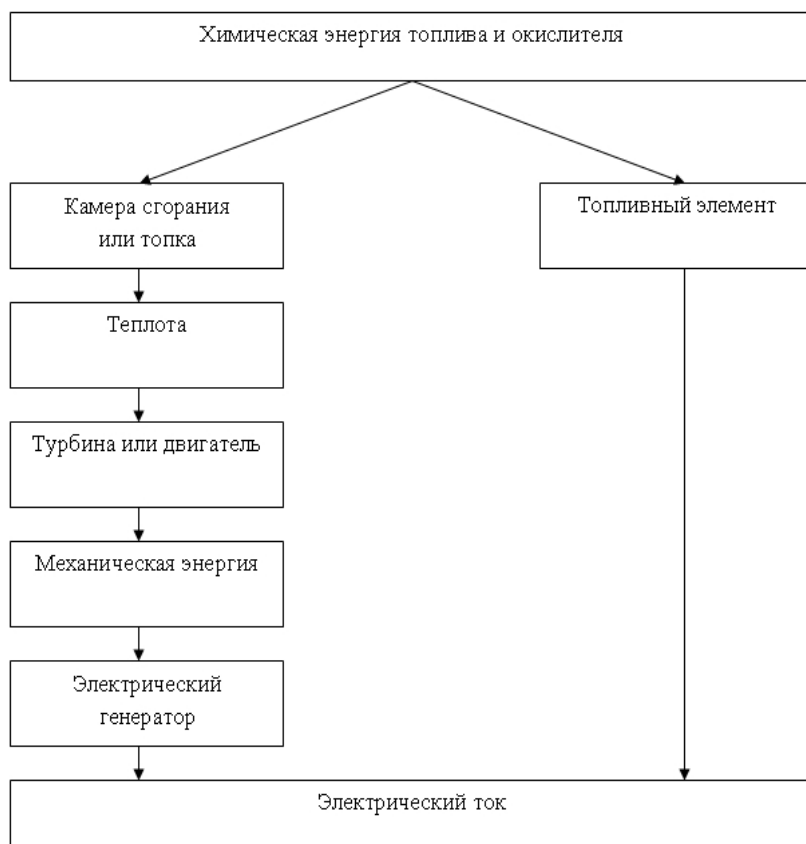


Рис. 3.1

Химические реакции в ТЭ идут на специальных пористых электродах (аноде и катоде), активированных палладием (или другими металлами платиновой группы), по следующей схеме.

1. Водород поступает на анод топливного элемента, где атомы разлагаются на электроны и протоны. Для ускорения процесса используют катализатор.
2. Электроны поступают в электрическую цепь, создавая ток.
3. Протоны проходят через полимерную электролитическую мембрану.
4. Кислород (из окружающего воздуха) поступает на катод и соединяется с протонами и электронами водорода, образуя воду.
5. Побочными продуктами реакции являются тепло и водяной пар.

Напряжение, возникающее на отдельном ТЭ, не превышает 1,1 вольта. Для получения необходимой величины напряжения ТЭ соединяются последовательно в батареи, а для получения необходимой мощности батареи ТЭ соединяются параллельно. Такие батареи ТЭ вместе с элементами газораспределения и терморегулирования монтируются в единый конструктивный блок, называемый электрохимическим генератором (ЭХГ).

ТЭ работает следующим образом (см. рис. 3.2). На анод (отрицательный электрод) подается водород. Молекулы водорода, проходя через поры анода, за счет адсорбции на его поверхности расщепляются на атомы, которые, в свою очередь, на границе с электролитом ионизируются с образованием свободных электронов. Положительные ионы  $H^+$  располагаются на границе анод – электролит, свободные же электроны  $e$  направляются с анода по проводнику во внешнюю цепь, совершают полезную работу на нагрузке  $R$ , теряют часть своей энергии и возвращаются на катод (положительный электрод). Здесь замедленные электроны присоединяются к атомам поступающего кислорода, которые взаимодействуют с молекулами воды из электролита, образуя отрицательно заряженные гидроксильные ионы  $OH^-$ . Эти ионы, перемещаясь к аноду, встречают на его поверхности положительные ионы водорода и вступают в них в реакцию, образуя воду, избыток которой удаляется из корпуса ТЭ.

Итак, в простейшем топливном элементе, где используются чистый водород и чистый кислород, на аноде происходит разложение водорода и его ионизация. Из молекулы водорода образуются два иона водорода и два электрона. На катоде водород соединяется с кислородом и возникает вода. Фактически в этом и состоит главный экологический выигрыш: в атмосферу выбрасывается водяной пар вместо огромного количества углекислого газа, образующегося при работе традиционных тепловых электростанций.



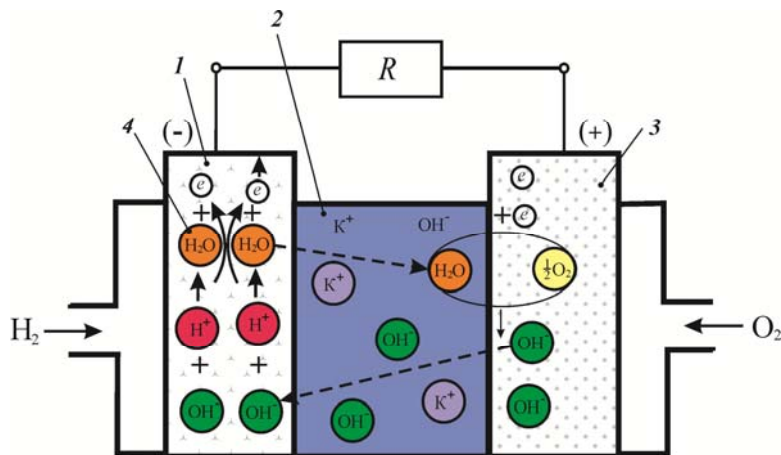


Рис. 3.2. Схема водородно-кислородного топливного элемента.  
 1 – водородный электрод (анод); 2 – электролит;  
 3 – кислородный электрод (катод); 4 – вода

Топливный элемент состоит из ионного проводника (электролита) и двух электронных проводников (электродов), находящихся в контакте с электролитом. Топливо и окислитель непрерывно подводятся к электродам – аноду и катоду, продукты (инертные компоненты и остатки окислителя, а также продукты окисления) непрерывно отводятся от них. Например, топливный элемент с ионообменной мембраной также работает на водороде и кислороде, но вместо жидкого электролита в нем используется полимерная мембрана (см. рис. 3.3).

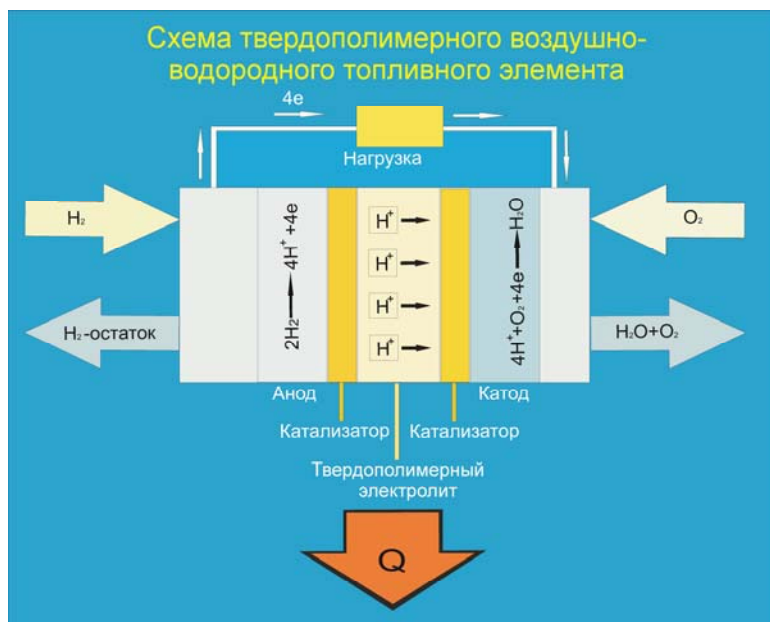


Рис. 3.3. Твердополимерный воздушно-водородный топливный элемент

Конечно, следует упомянуть о том, что твердополимерный топливный элемент может работать не только на водороде и кислороде, но и на

метаноле и кислороде (см. рис. 3.4). Но при этом в окружающую среду будет поступать не вода, а углекислый газ. Комментарии здесь излишни.

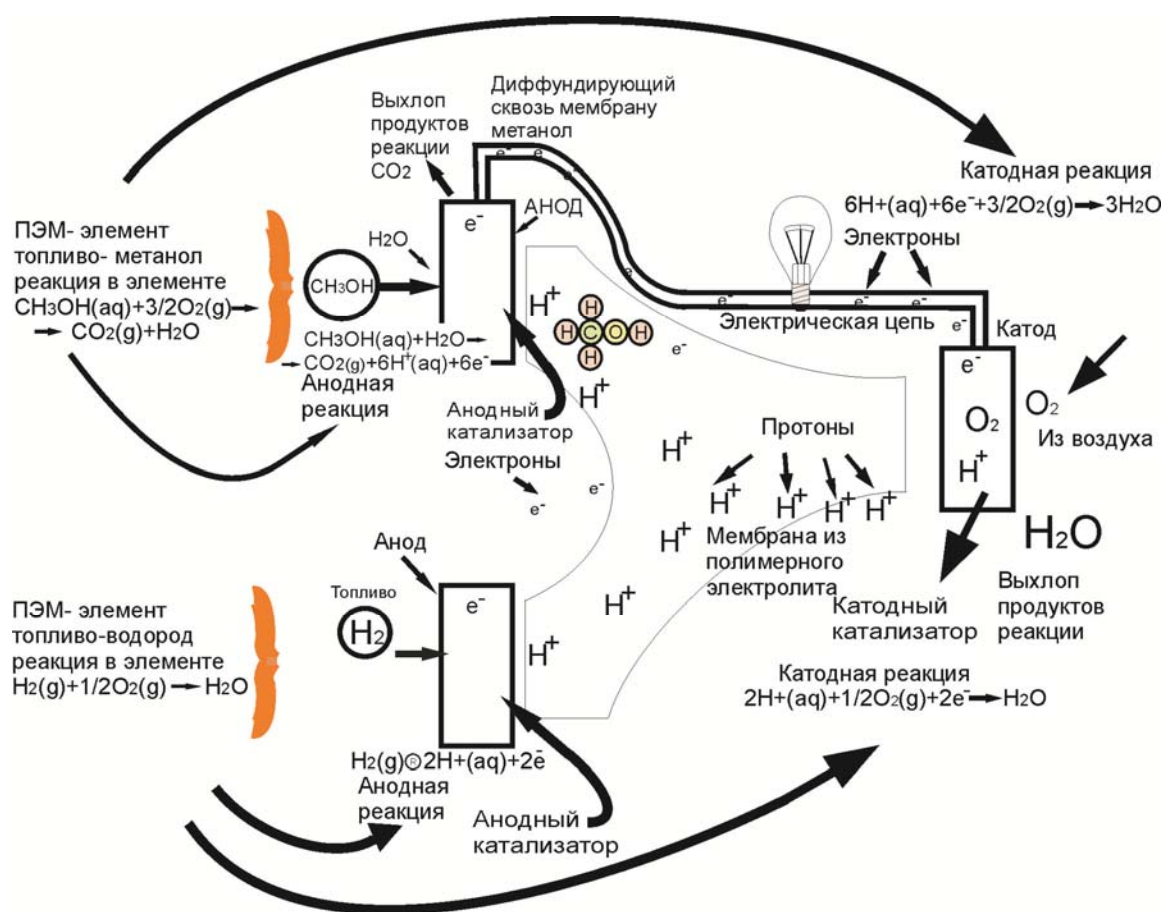


Рис. 3.4

По типу электролита топливные элементы классифицируются на щелочные, твердо-полимерные, фосфорнокислые, расплавкарбонатные и твердооксидные; по рабочей температуре – на низко-, средне- и высокотемпературные. Использование электродов из палладия и металлов платиновой группы приводит к повышению удельных характеристик и увеличению ресурса топливных элементов. Полимерная мембрана Nafion, применяемая в твердополимерных топливных элементах, в США и Канаде производится фирмой «Дюпон», в России аналогичные мембраны выпускает фирма «Пластполимер».

Кроме ионов водорода, носителями заряда могут выступать ион кислорода, радикал  $\text{OH}^-$  или  $\text{CO}_3^-$ . Окислителями могут быть кислород либо воздух (см. рис. 3.5).

В различных топливных элементах предъявляются различные требования к чистоте водорода. Щелочные, твердополимерные и фосфорнокислые электролиты очень чувствительны к CO. В карбонатных

и твердооксидных топливных элементах СО является топливом. Чувствительность к  $\text{CO}_2$  щелочных элементов тоже очень высокая, но  $\text{CO}_2$  не влияет на работу других топливных элементов. Достаточно большую чувствительность к таким примесям, как  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{COS}$ , показывают все топливные элементы. Примеси отнесены к ядовитым, если их присутствие приводит к выходу из строя топливных элементов из-за отравления электродов или электролитов. В конечном счете примеси к водороду сокращают срок службы топливных элементов.

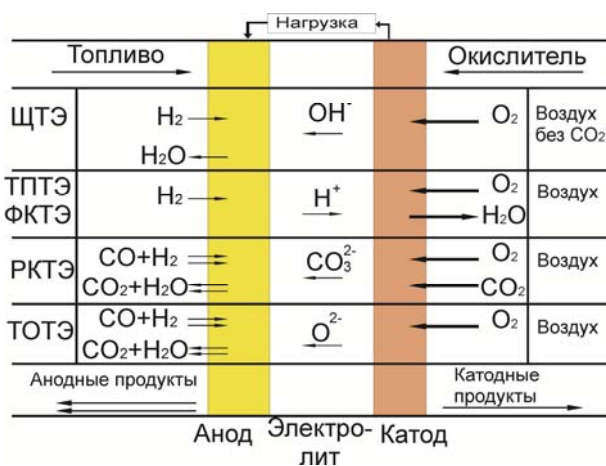


Рис. 3.5. Электрохимические процессы в топливных элементах:  
 ЩТЭ – щелочный; ТПТЭ – твердополимерный;  
 ФКТЭ – фосфорнокислый; РКТЭ – расплав-карбонатный (карбонатный);  
 ТОТЭ – твердооксидный топливные элементы

Таким образом, работа ТЭ сводится к двум непрерывным процессам: ионообменному внутри ТЭ (в электролите) и электронному во внешней цепи. В этом основное отличие ТЭ от обычных устройств для сжигания топлива с выделением только тепловой энергии. На него не распространяются ограничения цикла Карно, и поэтому потенциально возможен ТЭ с КПД, близким к 100 %. У отдельных типов ТЭ КПД достигает 80 % и более, что в 2–3 раза выше, чем у электромашинных генераторов. Кроме того, ТЭ сохраняет высокую экономичность во всем диапазоне мощностей. Предполагается, что подводная лодка с ТЭ сможет плавать в подводном положении без дозаправки топливом несколько недель.

Но ТЭ свойственны и серьезные недостатки, главный из которых – сложность формирования батарей большой мощности – связан с тем, что ТЭ является низковольтным источником постоянного тока и выходное напряжение одного элемента не превышает 1...2 В. Для получения достаточно большой мощности и напряжения единичные ТЭ приходится собирать в так называемые модули, из которых формируется батарея

путем параллельно-последовательного их соединения, аналогично тому, как это делается при составлении аккумуляторных батарей. К существенным недостаткам ТЭ относят их ограниченный ресурс, высокую стоимость топлива и особенно катализаторов, а также повышенную чувствительность топлива и окислителя к загрязнению и изменению температуры с возможным образованием взрывоопасных смесей.

По мнению зарубежных специалистов, указанные недостатки со временем могут быть преодолены. В 60-х годах Управление кораблестроения США привлекло одну из фирм к разработке энергетической установки на натриевых ТЭ мощностью 750 кВт с массой в 15 раз меньшей, чем у энергетических установок с аккумуляторной батареей сопоставимой мощности. Одновременно планировалось переоборудование под эту установку нескольких дизель-электрических подводных лодок и постройка малых подводных лодок с ТЭ.

Основа любого химического источника тока – два электрода, соединенные электролитом. ТЭ состоит из анода, катода и электролита. На аноде окисляется, т. е. отдает электроны, восстановитель (топливо CO или H<sub>2</sub>), свободные электроны с анода поступают во внешнюю цепь, а положительные ионы удерживаются на границе анод-электролит (CO<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>). С другого конца цепи электроны подходят к катоду, на котором идет реакция восстановления (присоединение электронов окислителем O<sup>2-</sup>). Затем ионы окислителя переносятся электролитом к катоду.

В ТЭ вместе сведены вместе три фазы физико-химической системы:

- газ (топливо, окислитель);
- электролит (проводник ионов);
- металлический электрод (проводник электронов).

В ТЭ происходит преобразование энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую, причем, процессы окисления и восстановления пространственно разделены электролитом. Электроды и электролит в реакции не участвуют, но в реальных конструкциях со временем загрязняются примесями топлива. Электрохимическое горение может идти при невысоких температурах и практически без потерь. На рис. p087 показана ситуация в которой в ТЭ поступает смесь газов (CO и H<sub>2</sub>), т. е. в нем можно сжигать газообразное топливо. Таким образом, ТЭ оказывается «всеядным».

Усложняет использование ТЭ то, что для них топливо необходимо «готовить». Для ТЭ получают водород путем конверсии органического топлива или газификации угля. Поэтому структурная схема электростанции на ТЭ, кроме батарей ТЭ, преобразователя постоянного тока в переменный и вспомогательного оборудования включает блок получения водорода.

### 3.1. Два направления развития ТЭ

Существуют две сферы применения ТЭ: автономная и большая энергетика.

Для автономного использования основными являются удельные характеристики и удобство эксплуатации. Стоимость вырабатываемой энергии не является основным показателем.

Для большой энергетике решающим фактором является экономичность. Кроме того, установки должны быть долговечными, не содержать дорогих материалов и использовать природное топливо при минимальных затратах на подготовку.

Наибольшие выгоды сулит использование ТЭ в автомобиле. Здесь, как нигде, скажется компактность ТЭ. При непосредственном получении электроэнергии из топлива экономия последнего составит порядка 50 %.

Впервые идея использования ТЭ в большой энергетике была сформулирована немецким ученым В. Освальдом в 1894 году. Позднее получила развитие идея создания эффективных источников автономной энергии на основе топливного элемента.

После этого предпринимались неоднократные попытки использовать уголь в качестве активного вещества в ТЭ. В 30-е годы немецкий исследователь Э. Бауэр создал лабораторный прототип ТЭ с твердым электролитом для прямого анодного окисления угля. В это же время исследовались кислородно-водородные ТЭ.

В 1958 году в Англии Ф. Бэкон создал первую кислородно-водородную установку мощностью 5 кВт. Но она была громоздкой из-за использования высокого давления газов (2...4 МПа).

С 1955 года в США К. Кордеш разрабатывал низкотемпературные кислородно-водородные ТЭ. В них использовались угольные электроды с платиновыми катализаторами. В Германии Э. Юст работал над созданием неплатиновых катализаторов.

После 1960 года были созданы демонстрационные и рекламные образцы. Первое практическое применение ТЭ нашли на космических кораблях «Аполлон». Они были основными энергоустановками для питания бортовой аппаратуры и обеспечивали космонавтов водой и теплом.

Основными областями использования автономных установок с ТЭ были военные и военно-морские применения. В конце 60-х годов объем исследований по ТЭ сократился, а после 80-х вновь возрос применительно к большой энергетике.

Фирмой VARTA разработаны ТЭ с использованием двухсторонних газодиффузионных электродов. Электроды такого типа называют «Янус». Фирма Siemens разработала электроды с удельной мощностью до

90 Вт/кг. В США работы по кислородно-водородным элементам проводит United Technology Corp.

В большой энергетике очень перспективно применение ТЭ для крупномасштабного накопления энергии. Их серьезное использование, без которого в будущем не обойтись, немислимо без емких аккумуляторов, запасующих энергию в той или иной форме.

Проблема накопления актуальна уже сегодня: суточные и недельные колебания нагрузки энергосистем заметно снижают их эффективность и требуют так называемых маневренных мощностей. Один из вариантов электрохимического накопителя энергии – топливный элемент в сочетании с электролизерами и газгольдерами (газгольдер [газ + англ. holder держатель] – хранилище для больших количеств газа).

### 3.2. Первое поколение ТЭ

Наибольшего технологического совершенства достигли среднетемпературные ТЭ первого поколения, работающие при температуре 200...230 °С на жидком топливе, природном газе либо на техническом водороде (технический водород – продукт конверсии органического топлива, содержащий незначительные примеси окиси углерода). Электролитом в них служит фосфорная кислота, которая заполняет пористую углеродную матрицу. Электроды выполнены из углерода, а катализатором является платина (платина используется в количествах порядка нескольких граммов на киловатт мощности).

Одна таких электростанций введена в строй в штате Калифорния 1991 году. Она состоит из восемнадцати батарей массой по 18 т каждая и размещается в корпусе диаметром чуть более 2 м и высотой около 5 м. Продумана процедура замены батареи с помощью рамной конструкции движущейся по рельсам.

Две электростанции на ТЭ США поставили в Японию. Первая из них была пущена еще в начале 1983 года. Эксплуатационные показатели станции соответствовали расчетным. Она работала с нагрузкой от 25 до 80 % от номинальной. КПД достигал 30...37 % – это близко к современным крупным ТЭС. Время ее пуска из холодного состояния – от 4 ч до 10 мин., а продолжительность изменения мощности от нулевой до полной составляет всего 15 с.

Сейчас в разных районах США испытываются небольшие теплофикационные установки мощностью по 40 кВт с коэффициентом использования топлива около 80 %. Они могут нагревать воду до 130 °С и размещаются в прачечных, спортивных комплексах, на пунктах связи и т. д. Около сотни установок уже проработали в общей сложности сотни тысяч часов. Экологическая чистота электростанций на ТЭ позволяет размещать их непосредственно в городах.

Первая топливная электростанция в Нью-Йорке, мощностью 4,5 МВт, заняла территорию в 1,3 га. Теперь для новых станций с мощностью в два с половиной раза большей нужна площадка размером 30×60 м. Строятся несколько демонстрационных электростанций мощностью по 11 МВт. Поражают сроки строительства (7 месяцев) и площадь (30×60 м), занимаемая электростанцией. Расчетный срок службы новых электростанций – 30 лет.

### 3.3. Второе и третье поколение ТЭ

Лучшими характеристиками обладают уже проектирующиеся модульные установки мощностью 5 МВт со среднетемпературными топливными элементами второго поколения. Они работают при температурах 650...700 °С. Их аноды делают из спеченных частиц никеля и хрома, катоды – из спеченного и окисленного алюминия, а электролитом служит расплав смеси карбонатов лития и калия. Повышенная температура помогает решить две крупные электрохимические проблемы:

- снизить «отравляемость» катализатора окисью углерода;
- повысить эффективность процесса восстановления окислителя на катоде.

Еще эффективнее будут высокотемпературные топливные элементы третьего поколения с электролитом из твердых оксидов (в основном двуокиси циркония). Их рабочая температура – до 1000 °С. КПД энергоустановок с такими ТЭ близок к 50 %. Здесь в качестве топлива пригодны и продукты газификации твердого угля со значительным содержанием окиси углерода. Не менее важно, что сбросовое тепло высокотемпературных установок можно использовать для производства пара, приводящего в движение турбины электрогенераторов.

Фирма Vestingaus занимается топливными элементами на твердых оксидах с 1958 года. Она разрабатывает энергоустановки мощностью 25...200 кВт, в которых можно использовать газообразное топливо из угля. Готовятся к испытаниям экспериментальные установки мощностью в несколько мегаватт. Другая американская фирма Engelgurd проектирует топливные элементы мощностью 50 кВт работающие на метанол с фосфорной кислотой в качестве электролита.

В создание ТЭ включается все больше фирм во всем мире. Американская United Technology и японская Toshiba образовали корпорацию International Fuel Cells. В Европе топливными элементами занимаются бельгийско-нидерландский консорциум Elenko, западногерманская фирма Siemens, итальянская Fiat, английская Jonson Metju.

Наиболее простыми являются щелочные топливные элементы, с которых началось освоение этого вида автономных источников энергии. Рабочая температура в этих ТЭ составляет 80...95 °С, электролитом

является 30%-й раствор едкого калия. Работают щелочные ТЭ на чистом водороде.

В последнее время большое распространение получил топливный элемент PEM с мембранами протонного обмена (с полимерным электролитом). Рабочая температура в этом процессе – также 80...95 °С, но в качестве электролита используется твердая ионообменная мембрана с перфторсульфокислотой.

По общему признанию наиболее привлекательным в коммерческом плане является топливный элемент с фосфорной кислотой PAFC, у которого КПД по выработке только электроэнергии достигает 40 %, а при использовании выделенного тепла – 85 %. Рабочая температура у этого ТЭ 175...200 °С, электролит – жидкая фосфорная кислота, пропитывающая карбид кремния, связанный тефлоном.

Схема и принцип такого топливного элемента мощностью 200 кВт показаны на рис. 3.6. Пакет элемента снабжен двумя графитовыми пористыми электродами и ортофосфорной кислотой в качестве электролита. Электроды покрыты платиновым катализатором. В реформере природный газ при взаимодействии с паром переходит в водород и СО, который доокисляется до СО<sub>2</sub> в конверторе. Далее молекулы водорода под влиянием катализатора диссоциируют на аноде на ионы H. Электроны, освобожденные в этой реакции, направляются через нагрузку к катоду. На катоде они реагируют с ионами водорода, диффундирующими через электролит, и с ионами кислорода, которые образуются в результате каталитической реакции окисления кислорода воздуха на катоде, образуя в конечном итоге воду.

К перспективным видам топливных элементов относится также ТЭ с расплавленным карбонатом типа MCFC. Этот ТЭ при работе на метане имеет КПД по электроэнергии 50...57 %. Рабочая температура 540...650 °С, электролит – расплавленный карбонат калиевой и натриевой щелочей в оболочке – матрице из литий-алюминиевого оксида LiAlO<sub>2</sub>.

И, наконец, наиболее перспективный топливный элемент – SOFC. Это твердооксидный топливный элемент, использующий любое газообразное топливо и наиболее пригодный для сравнительно крупных установок. Его КПД по электроэнергии составляет 50...55 %, а при использовании в установках комбинированного цикла – до 65 %. Рабочая температура 980...1000 °С, электролит – твердый цирконий, стабилизированный иттрием.

На рис. 3.7 показана батарея SOFC из 24-х элементов, разработанная специалистами из корпорации Siemens Westinghouse Power Corporation (SWP – Германия). Эта батарея является основой электрохимического генератора, работающего на природном газе. Первые де-



монстрационные испытания энергоустановки такого типа мощностью 400 Вт были проведены еще в 1986 г. В последующие годы совершенствовалась конструкция твердооксидных топливных элементов и увеличивалась их мощность.

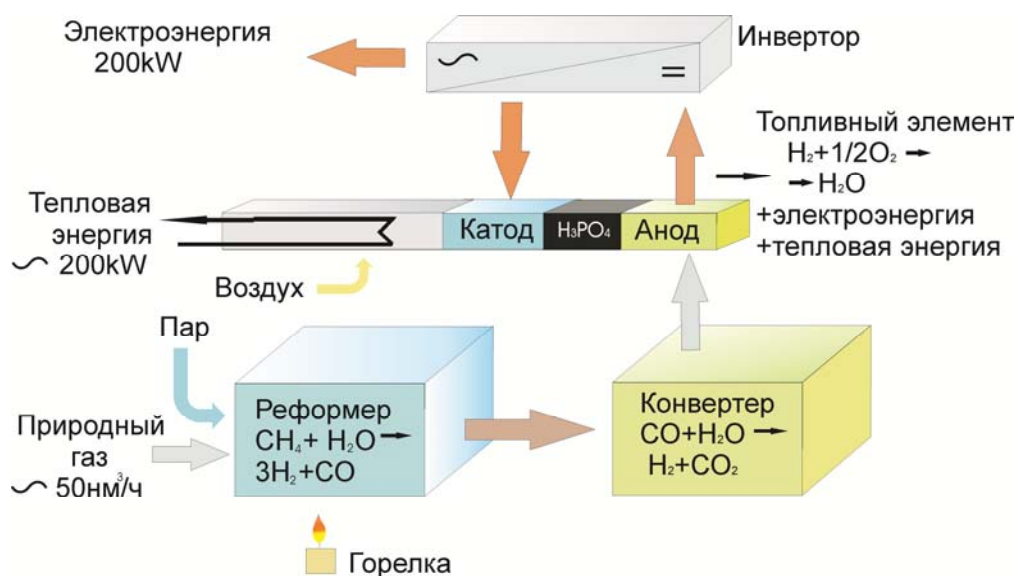


Рис. 3.6. Принципиальная схема топливного элемента

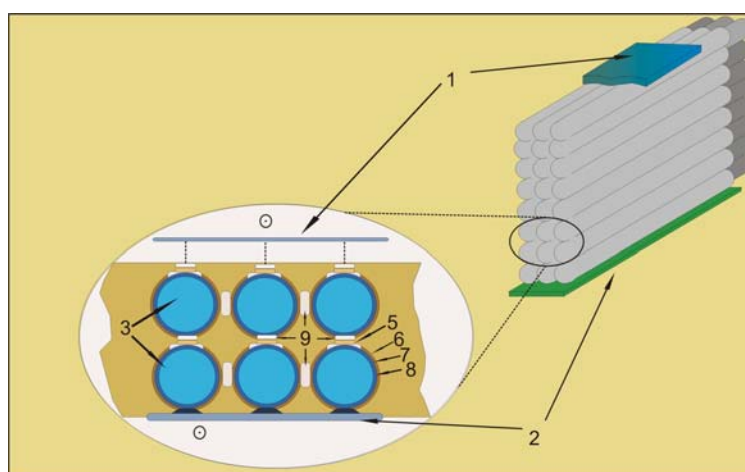


Рис. 3.7. Конструкция батареи SOFC фирмы Siemens Westinghouse Power Corporation: 1 – катодная шина; 2 – анодная шина; 3 – воздух; 4 – топливо; 5 – соединитель отдельных SOFC; 6 – топливный электрод; 7 – электролит; 8 – воздушный электрод; 9 – никелевая подушка

Наиболее успешными были демонстрационные испытания установки мощностью 100 кВт, сданной в эксплуатацию в 1999 г. Энергоустановка подтвердила возможность получения электроэнергии с высоким КПД (46 %), а также показала высокую стабильность характеристик. Тем самым была доказана возможность эксплуатировать энергоустановки не менее 40 тыс. часов при допустимом падении ее мощности.

В 2001 г. была разработана новая энергоустановка на твердооксидных элементах, работающая при атмосферном давлении. Эта энергоустановка с комбинированной выработкой электроэнергии и тепла имеет мощность 250 кВт. Батарея (электрохимический генератор) этой энергоустановки включала в себя 2304 твердооксидных трубчатых элемента. Кроме того, в состав установки входили инвертор, регенератор, подогреватель топлива (природного газа), камера сгорания для подогрева воздуха, теплообменник для подогрева воды за счет тепла уходящих газов и другое вспомогательное оборудование. И при этом габаритные размеры установки были вполне умеренными: 2,6×3,0×10,8 м.

Менее мощную установку с топливными элементами типа SOFC корпорация SWP поставила группе EDB/Elsam (Дания и Нидерланды). Установка электрической мощностью 100 кВт вырабатывала еще и тепловую энергию. Осмотр установки после работы в течение 16612 ч показал, что топливные элементы находятся в хорошем состоянии.

Успешная работа демонстрационных установок позволила корпорации SWP подписать соглашение с рядом европейских энергокомпаний о поставке новых установок на твердооксидных топливных элементах мощностью 1 МВт.

Американская компания FuelCell Energy поставила промышленную установку типа MCFC (с расплавленным карбонатом) для больницы Bad Neustadt (Германия). Установка типа Direct FuelCell имеет номинальную электрическую мощность 300 кВт и, кроме того, обеспечивает теплоснабжение больницы (т. к. рабочая температура газа в топливном элементе – 600 °С). Другая подобная установка работает с 1999 г. в Университете Bielefeld (ФРГ). Она обеспечивает электрическую мощность 250 кВт, причем КПД по отпуску электроэнергии составляет 47 %. Кроме того, установка выдает тепловую мощность (250 кВт или 215 МДж/час) в виде горячего пара. Планируется изготовление установок общей мощностью 1,5 и 3 МВт, состоящих из нескольких модулей таких же топливных элементов. Эта же компания поставила энергоустановку мощностью 1 МВт для предприятия по водоочистке County's South Wastewater Treatment Facility. Интересно отметить, что топливом для этой установки служит получаемый на предприятии биогаз в количестве 100 тыс. м<sup>3</sup>/сутки.

Другая американская компания – International Fuel Cells, также добилась значительных успехов в разработке энергоустановок с топливными элементами. Для крупного почтового предприятия на Аляске эта компания поставила 5 модулей ТЭ по 200 кВт каждый. В данном случае были использованы топливные элементы с фосфорной кислотой типа PC25. Заказчиком были поставлены жесткие требования по динамическим характеристикам: пиковая нагрузка – 800 кВт, средняя – 450...500 кВт. Поставленные компа-

нией установки мощностью по 200 кВт полностью обеспечивали эти требования. Расход природного газа на каждую установку составлял 59,4 м<sup>3</sup>/ч, общий КПД при полной тепловой нагрузке достигал 87 % (КПД по электрической нагрузке – 37 %). Установка выдавала тепло в количестве 227 Мкал/ч (264 кВт) при температуре 60 °С. Размеры одного модуля составляли 3×3×5,5 м, масса – 771 кг. Расчетный коэффициент готовности, по сведениям поставщика, – 99,999 %, что эквивалентно одному выходу установки из строя на 1 минуту в течение трех лет. После пуска установки в марте 2000 г. были подтверждены ее эксплуатационные характеристики. Установка работала надежно как в автономном режиме, так и параллельно с сетью.

Определенных успехов в разработке крупных топливных элементов добились японские специалисты. Исследовательские работы были начаты в Японии еще в 1972 г., но значительные успехи были достигнуты только в середине 90-х годов. Опытные модули топливных элементов имели мощность от 50 до 1000 кВт, причем 2/3 из них работали на природном газе. Некоторые характеристики этих установок приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Характеристики	Мощность, кВт				
	50	100	200		500
			ONSI	Toshiba	
КПД по отпуску электроэнергии, %	40	38	40	40	39
Ширина, м	1,8	2,4	3,0	2,8	3,2
Длина, м	3,1	3,5	7,3	6,7	12,2
Высота, м	2,4	3,2	3,5	3,4	3,2
Масса, т	6,5	10,0	27,0	27,0	50
Эффективная площадь, м <sup>2</sup> /кВт	0,11	0,08	0,11	0,09	0,08

В 1994 г. в Японии была сооружена установка с топливными элементами мощностью 1 МВт. При общем КПД (с выработкой пара и горячей воды) равном 71 %, установка имела КПД по отпуску электроэнергии не менее 36 %.

С 1995 г., по сообщениям прессы, в Токио эксплуатируется энергоустановка на топливных элементах с фосфорной кислотой мощностью 11 МВт, а общая мощность выпущенных топливных элементов к 2000 г. достигла 40 МВт.

Кроме перечисленных производителей энергоустановок с ТЭ, в этом процессе активное участие принимают некоторые другие фирмы, в первую очередь – немецкие. Уже в 1995 г. здесь были освоены производство топливных элементов на базе фосфорной кислоты мощностью от 200 кВт до 1 МВт. Энергокомпания Hessische EAG (Дармштадт) приняла в

эксплуатацию установку мощностью 200 кВт на базе топливного элемента с фосфорной кислотой типа Onsi PC25. Установка вырабатывает электроэнергию и тепло при использовании природного газа.

Фирма Siemens в содружестве с другими организациями запустила в Кельне крупнейшую в то время установку на топливных элементах, которая передавала в сеть энергосистемы мощность 1564 кВт и несла тепловую нагрузку в 1351 кВт (1,16 Гкал/ч). Электрический КПД этой установки был равен 41,1 %, а общий КПД – 73,9 %. Топливные элементы этой установки имели фосфорнокислый электролит и работали на природном газе.

Все перечисленные выше установки относятся к классу промышленных. Их разработчики постоянно стремятся к повышению мощности агрегатов, чтобы улучшить стоимостные характеристики (удельные затраты на кВт установленной мощности и стоимость выработанной электроэнергии). Но есть несколько компаний, которые ставят другую задачу: разработать простейшие установки для бытового потребления, в том числе – индивидуальные источники электропитания. И в этой области имеются существенные достижения:

- компания Plug Power LLC разработала установку на топливных элементах мощностью 7 кВт для энергоснабжения дома;
- корпорация H Power выпускает используемые на транспорте зарядные агрегаты для аккумуляторов мощностью 50...100 Вт;
- компания Intern. Fuel Cells LLC выпускает установки для транспорта и персональные источники питания мощностью 50...300 Вт;
- корпорация Analytic Power разработала по заказу армии США персональные источники питания мощностью по 150 Вт, а также установки на топливных элементах для домашнего энергоснабжения мощностью от 3 до 10 кВт.

В чем же заключаются достоинства топливных элементов, побуждающие многочисленные компании вкладывать огромные средства в их разработку?

Помимо высокой надежности электрохимические генераторы имеют высокий КПД, что выгодно отличает их от паротурбинных установок и даже от установок с ГТУ простого цикла.

Важным достоинством топливных элементов является удобство их использования в качестве рассредоточенных источников энергии: модульная конструкция позволяет соединить последовательно любое количество отдельных элементов с образованием батареи – идеальное качество для наращивания мощности.

Но самым важным аргументом в пользу топливных элементов являются их экологические характеристики. Выбросы NOx и CO на этих установках настолько малы, что, например, окружные Управления по

качеству воздуха в регионах (где нормы экологического контроля являются наиболее жесткими в США), даже не упоминают это оборудование во всех требованиях, касающихся защиты атмосферы. В табл. 3.2 для сравнения приведены допустимые в Европейском Союзе концентрации основных загрязнителей атмосферы в продуктах сгорания, покидающих энергетические установки разного типа.

Таблица 3.2

Энергетические установки	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>				
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO	высшие углеводороды C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	твердые частицы
Новые ТЭС на каменном угле	200	200	50	10	10
Новые ТЭС на буром угле	200	200	50	7	10
ПГУ на природном газе	5	100	100	10	2
Блочная мини-ТЭЦ с двигателями внутреннего сгорания	2	250	300	115	5
Энергоустановка на природном газе с топливными элементами РАСФ	0	3...5	7...10	3...8	0

Многочисленные преимущества топливных элементов, к сожалению, не могут в настоящее время перевесить их единственный недостаток – высокую стоимость. В США, например, удельные капитальные затраты на сооружение энергоустановки даже с наиболее конкурентоспособными топливными элементами составляют примерно 3500 долл./кВт. И хотя правительство предоставляет субсидию в размере 1000 долл./кВт, чтобы стимулировать спрос на эту технологию, стоимость сооружения таких объектов остается достаточно высокой. Особенно при сопоставлении с капитальными затратами на строительство мини-ТЭЦ с ГТУ или с двигателями внутреннего сгорания мегаваттного диапазона мощности, которые составляют примерно 500 долл./кВт.

В последние годы наметился определенный прогресс в деле снижения затрат на установки с ТЭ. Сооружение энергоустановок с ТЭ на базе фосфорной кислоты мощностью 0,2...1,0 МВт, о которых упоминалось выше, обошлось в 1700 долл./кВт. Стоимость производства энергии на таких установках в Германии при использовании их в течение 6000 ч в год по расчетам составляет 7,5...10 центов/кВт\*ч. Установка РС25 мощностью 200 кВт, ко-

тору эксплуатировать энергокомпания Hessische EAG (Дармштадт), также имеет неплохие экономические показатели: стоимость электроэнергии, включая амортизационные отчисления, затраты на топливо и на обслуживание установки в сумме составили 15 центов/кВт\*ч. Этот же показатель для ТЭС на буром угле составлял в энергокомпании 5,6 цента/кВт\*ч, на каменном угле – 4,7 цента/кВт\*ч, для парогазовых установок – 4,7 цента/кВт\*ч и для дизельных электростанций – 10,3 цента/кВт\*ч.

При сооружении более крупной установки на топливных элементах (N=1564 кВт), работающей с 1997 г. в Кельне, потребовались удельные капитальные затраты в количестве 1500...1750 долл./кВт, но стоимость собственно топливных элементов составила только 400 долл./кВт.

Японские специалисты считают, что при условии широкого проникновения на рынок стоимость эксплуатации энергоустановок с топливными элементами, включая замену элементов раз в пять лет, может быть снижена в перспективе до 2 центов/кВт\*ч. Приемлемые, по мнению специалистов, цены на топливные элементы приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Область применения топливных элементов	Мощность установок, МВт	Начальная цена, долл./кВт	Цены при широком использовании, долл./кВт
Производство тепла и электроэнергии в коммерческом секторе	0,2...2,0	1500...2000	800...1300
Производство тепла и электроэнергии в промышленном секторе	5...200	1000...1200	800...1000
Автономные мини-ТЭЦ	5...20	1300...1500	800...1300
Реконструкция устаревших ТЭЦ	50...500	1100...1500	800...1100
Электростанции общего назначения (ГРЭС)	100...600	900...1100	700...900

Все вышеизложенное показывает, что топливные элементы – это перспективный вид энергопроизводящего оборудования как для промышленности, так и для автономных установок коммунально-бытового сектора. Высокий КПД использования газа и превосходные экологические характеристики дают основания полагать, что после решения важнейшей задачи – снижения стоимости топливных элементов – этот вид энергетического оборудования будет востребован на рынке автономных систем тепло- и электроснабжения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вице-президент РНЦ «Курчатовский институт» академик Николай Николаевич Пономарев-Степной так характеризует современное состояние дел в области ядерно-водородной энергетики: «В России существует задел по основным направлениям водородной энергетики. Среди перечисленных выше направлений следует отметить опыт работ с водородом в ракетной технике, авиации, химической, нефтеперерабатывающей и атомной промышленности, технологический задел по ядерно-водородной энергетике и, в том числе, по высокотемпературным гелиевым реакторам. Программа действий в России по водородной энергетике должна включать как собственно российские работы по ключевым технологиям, так и сотрудничество с зарубежными программами по водородной экономике. Реализация программы создаст базовые технологические основы коммерческого перехода к ядерно-водородной энергетике непосредственно в России, что повысит энергетическую устойчивость экономики страны и обеспечит поставки соответствующих энерготехнологических комплексов на экспорт. Запоздывание России в этом направлении работ – это прогнозируемая технологическая зависимость». Можно надеяться на то, что среди читателей этого учебного пособия найдутся будущие специалисты, которые избавят Россию от возможной технологической зависимости.

Учебное издание

ДОЛГОПОЛОВ Сергей Юрьевич  
ЛОМОВ Иван Викторович  
ШАМАНИН Игорь Владимирович

## **ВВЕДЕНИЕ** **В ЯДЕРНО-ВОДОРОДНУЮ ЭНЕРГЕТИКУ**

Учебное пособие

**Издано в авторской редакции**  
Оригинал-макет С.Ю. Долгополов, И.В. Ломов, И.В. Шаманин


Компьютерная верстка *К.С. Чечельницкая*  
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*

Подписано к печати 15.09.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 11,4. Уч.-изд. л. 10,31.  
Заказ \_\_\_-11. Тираж 35 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru