

*Карташова Е.С., Данилов Д.А., Половов И.Б.*

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В СМЕСИ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ И БЕРИЛЛИЯ**

*Аннотация.* Была разработана методика определения содержания кислорода в смесях фторидов лития и бериллия (ФЛАЙБ). Метод восстановительного плавления был усовершенствован применением графитовой крышки и инертным боком. Это позволило провести определение содержания кислорода в относительно легколетучей матрице ФЛАЙБа, содержащей большое количество бериллия, который имеет высокое сродство к кислороду.

*Ключевые слова:* кислород, ФЛАЙБ, бериллий, высокотемпературная экстракция в несущем газе.

*Abstract.* A method for determining oxygen in the FLiBe has been developed. The carrier gas hot extraction method was improved using a graphite crucible and a glovebox. This allowed the determination of oxygen in volatile FLiBe containing a large content of beryllium, which has a high affinity for oxygen.

*Keywords:* oxygen, FLiBe, beryllium, carrier gas hot extraction (CGHE).

### **Введение**

Основным видом энергии, потребляемой во многих странах, являются: нефтепродукты, природный газ, уголь, возобновляемое топливо (солнечная и геотермальная энергии, энергия ветра, гидроэнергетика) и атомная энергетика. Возобновляемые источники энергии непостоянны: зависят от погоды и времени суток. Их отличает высокая стоимость, также они не обладают достаточной мощностью. Не возобновляемые энергетические ресурсы, либо ограничены в объемах и исчерпываются, либо их добыча и переработка становятся слишком сложной. Атомная энергетика из всех энергетических ресурсов на сегодняшний день является наиболее выгодной в связи с тем, что:

- расход применяемого топлива значительно ниже, чем в конкурирующих методах получения энергии;
- данный способ добычи энергии является экологически более чистым [1].

Комплекс мероприятий по производству ядерного топлива, его подготовке и утилизации после отработки составляет ядерный топливный цикл (ЯТЦ). Выделяют два вида ЯТЦ: открытый и закрытый (замкнутый).

Открытый ядерный топливный цикл – цикл, в котором выгруженное из реактора отработавшее ядерное топливо (ОЯТ), не идет на переработку, а поступает на хранение и является радиоактивными отходами. Открытый ЯТЦ – весьма неэффективен и неэкономичен в использовании топлива, вместе с тем есть трудности

в обеспечении долговременного хранения (высокая стоимость хранилищ и полигонов для захоронения).

Замкнутый ядерный топливный цикл – цикл, в котором ОЯТ, выгруженное из реактора, перерабатывается для извлечения U-235, Pu-239 и для повторного изготовления топлива. Создание закрытого ЯТЦ с минимальным количеством радиоактивных отходов и высокой степенью полезного использования исходного топлива – важная задача современности. Её решение обеспечит человечество неисчерпаемым экологичным источником энергии. На данный момент полностью закрытый цикл нигде в мире не реализован [2].

Для создания замкнутого ЯТЦ необходимо продумать непрерывное управление ядерно-физическими, химическими и теплофизическими процессами, протекающими в топливе. Лучше всего контролировать данные процессы возможно, когда топливо в реакторе находится в жидкой или газовой фазе. Такие реакторы будут объединять в себе и сам ядерный реактор и систему восстановления горючего. В частности, к реакторам данного типа относится жидкосолевой реактор (ЖСР, реактор на расплавленных солях), в котором гомогенная расплавленная смесь из фтористых солей легких металлов (лития, натрия и калия или лития и бериллия) и фторидов делящихся материалов (урана, плутония или тория) образуют активную зону [3]. Реактор на расплавленных солях имеет следующие преимущества: высокоэффективный баланс нейтронов, низкую удельную загрузку топлива, большую глубину выгорания топлива, высокий уровень ядерной безопасности, возможность гибкой работы реактора в режиме переменных нагрузок, сравнительную простоту и дешевизну топливного цикла, высокое качество нарабатываемого топлива. Наиболее безопасны и перспективны реакторы с жидким топливом, в частности, топливом, находящемся в расплаве солей. Соединения урана и тория относительно хорошо растворяются в расплавах фтористых солей легких металлов – это самое важное преимущество ЖСР [4].

Как говорилось выше, уран и торий имеют высокую растворимость в расплавах фтористых солей легких металлов. Например, FLiNaK (расплав фторидов лития, натрия и калия) и FLiBe (расплав фторидов лития и бериллия). Выбор данных солей связан с тем, что изотопы, входящие в их состав, имеют малые значения захвата нейтронов, данные расплавы обладают достаточной вязкостью, теплопроводностью и теплоемкостью, что позволяет им быть хорошими теплоносителями. FLiBe сочетает в себе все данные характеристики. На его физико-химические свойства не оказывает особого влияния 1-2 % продуктов деления в реакторе. Данный расплав обладает малой коррозионной активностью к конструкционным материалам реактора, допускает переработку топлива и выделяемых продуктов деления.

Похожими на FLiBe свойствами обладает расплав фтористых солей лития, натрия, калия. Он имеет следующие свойства: делящиеся материалы растворяются в

нем лучше, но он более коррозионно-активен, чем расплав фторидов лития и бериллия. FLiNaK (LiF-NaK-KF) предполагается использовать во втором контуре теплоносителя и в качестве имитатора FLiBe (LiF-BeF<sub>2</sub>) при проведении исследований, так как в его составе нет бериллия, образующего токсичные соединения [5].

Основной характеристикой, которая влияет на работу реактора на расплавленных солях, является коррозионная активность конструкционных материалов к расплавам фторидов, зависящая от содержания кислорода в солях. Следовательно, крайне важно контролировать содержание кислорода во FLiBe на стадии приготовления расплавов солей и при эксплуатации реактора.

Для определения количества кислорода или его соединений существует ряд методов анализа:

- Эмиссионная спектроскопия с искровым возбуждением;
- Эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда по Гримму;
- Масс-спектрометрия (с искровым и лазерным пробоотбором);
- Нейтронно-активационный анализ;
- Высокотемпературной экстракции в несущем газе (метод восстановительного плавления) [6].

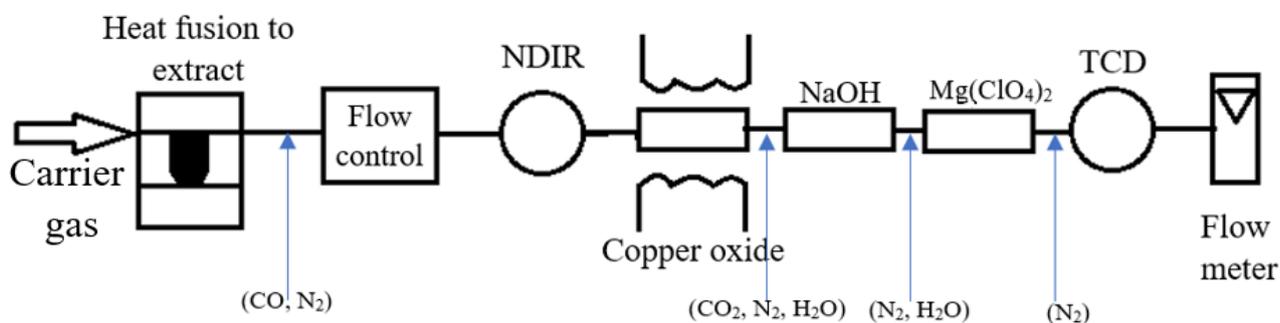


Рисунок 1 – Принципиальная схема системы определения газообразующих примесей

Метод восстановительного плавления в токе газа-носителя в последнее время получил большой толчок в развитии: были улучшены технические характеристики приборов, что позволило достичь высоких показателей точности при определении низких содержаний кислорода. Высокотемпературная экстракция основана на выделении кислорода из пробы при высоких температурах и его взаимодействии с углеродом тигля с образованием угарного газа (CO), который транспортируется газом-носителем к ИК-детектору (Рисунок 1).

## Образцы и методика эксперимента

В процессе разработки аналитической методики по определению содержания кислорода в расплаве фторидов лития и бериллия методом восстановительного плавления в токе газе-носителя использовался система определения газообразующих примесей Horiba EMGA620W/C (Рисунок 2). Тонко измельченный порошок соли перемешивался в течение часа с карбидом кремния. Полученные навески (масса навески 50 мг) помещались в оловянные капсулы (Smooth Wall Tin Capsules, D4007, 18x6 mm, Elemental Microanalysis) и запечатывались. Все работы проводились в инертной атмосфере.

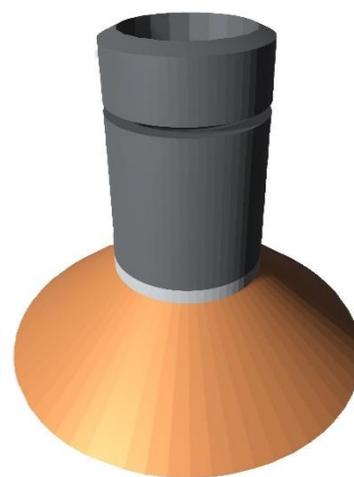


Рисунок 2 – Система определения газообразующих примесей Horiba EMGA620W и модель тигля с крышкой

Система функционирует следующим образом, в печи экстракции графитовый тигель (Graphite crucibles, C4630, Elemental Microanalysis) закрывался крышкой, плотно прилегая к верхнему электроду. При нагревании до 3000 °С тигель дважды дегазировался в течение 30 секунд, затем под графитовую крышку помещалась оловянная капсула с пробой и анализировалась при 2800 °С. Полученные летучие соединения перемещались потоком инертного газа по газовой линии прибора. При этом газ очищался от частиц углерода с помощью кварцевой ваты, а от летучих фторидов и кислых газов слоем аскарита, которые находились в пылегазовой трубке. Далее отчищенный от опасных примесей угарный газ в токе инертного газа переносился в инфракрасный-детектор (ИК-детектор) и избирательно регистрировался [7].

Схема температурного режима, используемого при анализе, представлена в таблице 1. Первая стадия, дегазация, проходит при мощности в 7 кВт и длится 35 секунд, после идет остывание тигля в течении 5 секунд для более полного удаление нежелательных веществ, попадающих в систему с тиглем. Затем наступает вторая стадия дегазации при 6 кВт, которая продолжается в течение 20 секунд. Далее печь экстракции опускается для загрузки образца в тигель в ручном режиме, при этом графитовая крышка размещается над пробой. После закрытия печи начинается анализ, который длится 75 секунд при мощности 6 кВт.

Таблица 1 – Температурный режим при анализе расплава

Стадия	Мощность, кВт	Время, с
Out Gas 1	7	30
Out Gas 2	0	5
Out Gas 3	6	20
Analysis	6	75

Градуировку проводили, применяя стандартные образцы стали (Steel Pin Standard, 0,5 g,  $\omega(\text{O})=0,0056\%$ , Elemental Microanalysis).

Для определения равновесного состава системы, определения наиболее удовлетворительной температуры проведения процесса и выявления летучих кислородсодержащих примесей применён метод термодинамического моделирования с использованием программы HSC Chemistry 6.0.

### Результаты и обсуждение

Расплавы фторидов лития, натрия, калия и фторидов лития и бериллия являются сложными термодинамическими системами, так как:

- для количественной конверсии кислорода необходимо проводить процесс при высоких температурах 2500 – 3000 °С;
- такие высокие температуры приводят к взрывообразному испарению фтористых солей и разбрызгиванию материала пробы;
- бериллий, который входит в состав FLiBe, имеет высокое сродство к кислороду и образует с ним летучие соединения.

В связи с вышеперечисленными причинами для изучения характера поведения этих систем в наших условиях использовалась программа HSC Chemistry 6.0. Так же HSC 6.0 помогает выявить мешающие компоненты, которые могут образовываться в ходе анализа.

По предварительным исследованиям, классический режим определения кислорода, применяемый для многих металлов и сплавов, не даёт

удовлетворительных результатов. Термодинамическим моделированием было установлено, что при температурах анализа, помимо угарного газа, в больших количествах образуются летучие кислородсодержащие соединения бериллия: субоксид бериллия ( $\text{Be}_2\text{O}$ ) и оксифторид бериллия ( $(\text{BeF})_2\text{O}$ ). Вероятно,  $(\text{BeF})_2\text{O}$  покидает зону печи и конденсируется в газовых линиях или фильтрах, связывая часть кислорода пробы в аналитически не активном виде. При проведении эксперимента также было обнаружено, что происходит механическое разбрызгивание кислородсодержащих соединений при интенсивном кипении смеси фторидов.

Согласно термодинамическому моделированию (ТДМ), количественная конверсия кислорода в СО возможна или при достаточном избытке углерода над пробой, или при существенном повышении температуры.

Повышение температуры более 3000 °С, согласно ТДМ, позволяет избежать образования нежелательных летучих кислородсодержащих соединений, однако есть определенные ограничения, связанные с:

- инструментальными особенностями проведения анализа;
- высокой летучестью фтора и бериллия при повышении температуры. [9,10]

Более удачным выглядит способ увеличения соотношения углерод-кислород. Этого можно добиться применением жидкометаллических ванн, графитового порошка, графитовых капсул или графитовой крышки.

Метод восстановления с применением платиновых ванн обеспечивает достаточную производительность, но использование данного метода ограничивается высокой стоимостью платины. Использование графитового порошка обеспечивает высокую точность анализа, однако, метод требует больших затрат по времени. Пожалуй, графитовая капсула способна создать наиболее тесный контакт между кислородсодержащими соединениями и углеродом, но процесс создания и использования данных капсул очень трудоемкий, так как нет специализированного производства, нацеленного на выпуск таких капсул. Кроме того, достаточно сложно осуществить процесс дегазации капсулы без нарушения ее функционирования [8]. Создание графитовой крышки проще и быстрее, чем капсулы. Кроме того, процесс предварительной дегазации удобно осуществить в печи экстракции (Рисунок 2).

В применении графитовой крышки есть определенный недостаток – это использование режима ручной загрузки, который приводит к увеличению контакта углерода тигля с кислородом воздуха и повышению сигнала холостого опыта. Данный недостаток можно устранить установкой бокса с инертной атмосферой в области печи экстракции.

Для оценки потерь кислорода пробы вследствие разбрызгивания относительно легкокипящей пробы были проведены две серии экспериментов. В качестве пробы использовался фторид лития, не содержащий компонентов, проявляющих высокое

средство к кислороду. Первая осуществлялась без применения крышки в температурном интервале, соответствующем от 3 до 5,5 кВт мощности печи. Вторая серия осуществлялась уже с применением крышки в том же интервале температур. Результаты представлены в виде графика на рисунке 3.

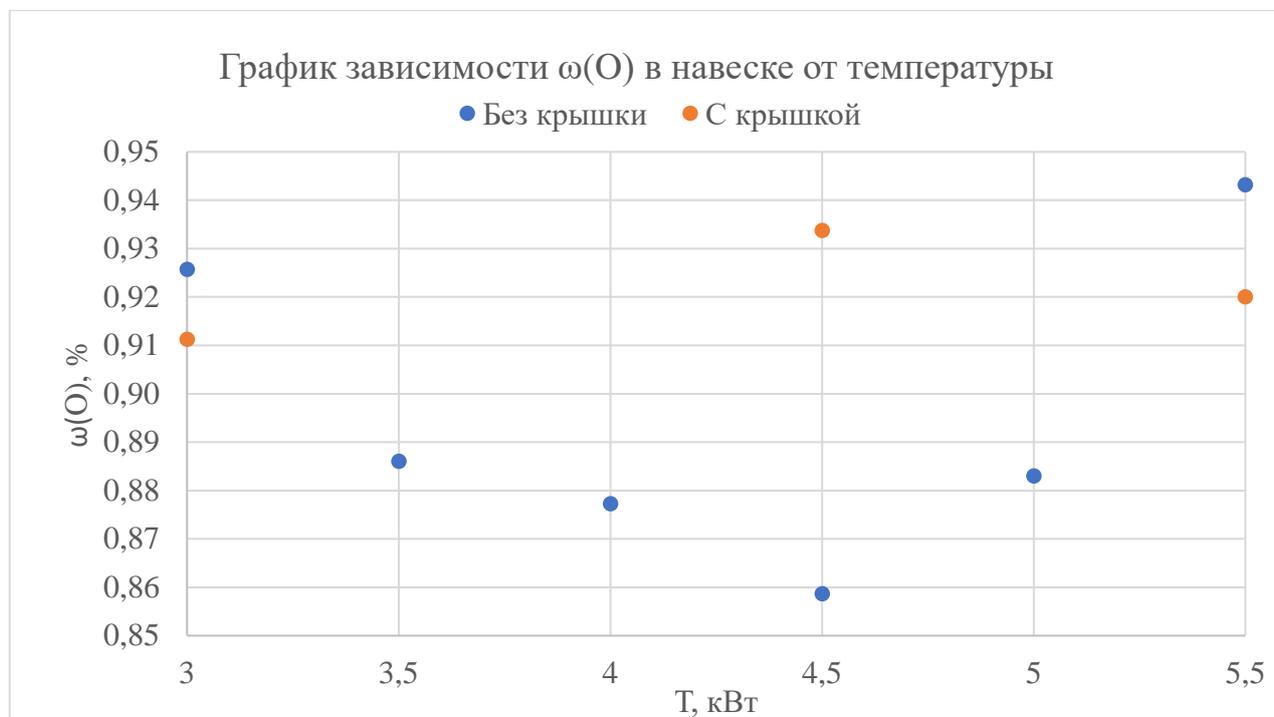


Рисунок 3 – Зависимость содержания кислорода в навеске  $m = 50$  мг от температуры

Резкий скачок температуры, превышающей температуру кипения фторида (4,5 кВт), вероятно, ведет к механическому разбрызгиванию пробы. Причем, при низких температурах (3 кВт) данное явления не выражено, возможно, активный процесс механического разбрызгивания смеси подавлен. Напротив, при высокой температуре (5,5 кВт) данное явление должно быть максимально выражено, однако экспериментальные данные это не подтверждают. Это можно объяснить тем, что разбрызгивание пробы подавляется более интенсивным процессом испарения и активным переводом кислорода в газовую фазу. Использовании крышки во всем температурном интервале полностью нивелирует этот процесс.

Таким образом, применение крышки, позволяет решить сразу две проблемы. Во-первых, ее наличие препятствует выносу неиспарившихся капель расплава из высокотемпературной зоны. Во-вторых, образующиеся кислородсодержащие соединения могут покинуть реакционную область только через зазор между крышкой и тиглем или через пористую стенку. В обоих случаях контакт кислородсодержащих соединений с углеродом будет тесен и весь кислород конвертируется в монооксид углерода.

Ввиду отсутствия стандартных образцов содержания кислорода в расплаве, правильность и прецизионность методики устанавливалась методами добавок, разбавления и варьирования навески (Таблица 2) [11].

Таблица 2 – Метрологические характеристики

Объект анализа	Диапазон $\omega$ , %		Повторяемость		Внутрилаб. прецизионность		Правильность		Точность	
	$\omega_{\min}$	$\omega_{\max}$	$S_r$	$S_{r(\text{отн.})}$ %, отн.	$S_R$	$S_{R(\text{отн.})}$ %, отн.	$\Delta_{\text{с(абс.)}}$	$\delta_{\text{с(отн.)}}$ %, отн.	$\Delta_{\text{(абс.)}}$	$\delta_{\text{(отн.)}}$ %, отн.
$\text{Li}_2\text{BeF}_4$	0,05	0,2	0,0025	3	0,0027	4	0,004	6	0,007	10
$\text{LiF-BeF}_2$ (15% U)	0,05	0,2	0,004	6	0,005	7	0,005	7	0,011	15

### Заключение

В ходе разработки методики определения содержания кислорода в расплавах фтористых солей был усовершенствован метод восстановительного плавления в токе газа-носителя применением графитовой крышки и инертным боксом. Это позволило провести определение кислорода в относительно легколетучей матрице расплава фторидов лития и бериллия, содержащей большое количество последнего, который имеет очень высокое сродство к кислороду.

Применение графитовой крышки позволило:

- предотвратить механическое разбрызгивание компонентов солей, содержащих в своем составе кислород;
- получить избыток углерода для более полной конверсии кислорода из кислородсодержащих соединений в монооксид углерода.

Дополнение системы нижний электрод–тигель–верхний электрод крышкой для тигля и инертной камерой позволило получить удовлетворительные результаты по определению содержания кислорода в смесях фторидов лития и бериллия.

### Библиографический список

1. Виды источников энергии и их использование // Источники энергии. – URL: <https://beelead.com/vidy-istochnikov-energii> (дата обращения: 17.08.2021).
2. Бекман И. Н. Радиохимия. В 2 т. Т. 2. Прикладная радиохимия и радиационная безопасность: учеб. и практикум для вузов / И. Н. Бекман. – Москва: Юрайт, 2020. – 386 с. – ISBN 978-5-534-04182-8.
3. Ганжур О. Н. Все, что вы хотели знать о жидкосолевоом реакторе / О. Н. Ганжур // Страна РОСАТОМА. – URL: <https://strana-rosatom.ru/2020/09/21/vse-chto-vy-hoteli-znat-o-zhidkosolevom> (дата обращения: 17.08.2021).
4. Блинкин В. Л. Жидкосолевоые ядерные реакторы / В. Л. Блинкин, В. М. Новиков. – Москва: Атомиздат, 1978. – 112 с.

5. Ганжур О. Н. Жидкосолевого реактор на ГХК планируют запустить к 2031 году / О. Н. Ганжур // Страна РОСАТОМА. – URL: <https://strana-rosatom.ru/2020/05/12/zhidkosolevoj-reaktor-v-razreze> (дата обращения: 17.08.2021).
6. Григорович К. В. Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах / К. В. Григорович // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 1. – С. 23–34.
7. Руководство по эксплуатации. Анализатор кислорода/азота Серия EMGA-620W. – URL: <http://AppData/Local/Temp/33029-06.pdf> (дата обращения: 19.05.2021).
8. Вассерман А. М. Определение газов в металлах (метод восстановительного плавления в атмосфере газа-носителя) / А. М. Вассерман, Л. Л. Кунин, Ю. Н. Суровой. – Москва : Наука, 1976. – 344 с.
9. Новоселова А. В. Аналитическая химия бериллия / А. В. Новоселова, Л. Р. Бацанова. – Москва : Наука, 1966. – 225 с.
10. Николаев Н. С. Аналитическая химия фтора / Н. С. Николаев. – Москва : Наука, 1970. – 196 с.
11. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки : дата введения 2012-09-01 : взамен РМГ 61-2003 : утв. приказом Росстандарта 13.12.2011 № 1064-СТ). // Кодекс : нормат.-правовая база. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200094703> (дата обращения: 05.05.2021).