

Инновационные технологии, развиваемые в ГНЦ РФ – ФЭИ

П. Н. МАРТЫНОВ, Р. Ш. АСХАДУЛЛИН, И. В. ЯГОДКИН,
А. Н. СТОРОЖЕНКО, А. А. СИМАКОВ

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр Российской Федерации — Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского» (далее ГНЦ РФ – ФЭИ) создан в соответствии с постановлением СНК СССР от 19.12.45 № 3117–937сс как Лаборатория «В». Неоценимый вклад в развитие института внесли академик АН УССР А. И. Лейпунский, член-корреспондент АН СССР Д. И. Блохинцев и многие другие известные в стране и за рубежом ученые и специалисты. В 1951 г. Лаборатории «В» было поручено сооружение в Обнинске атомной электростанции, создание которой впервые продемонстрировало возможность мирного использования атомной энергии. Первая в мире АЭС была введена в эксплуатацию в ФЭИ 27 июня 1954 г. (рис. 1).

В 2002 г. после 48 лет безаварийной работы реактор первой в мире атомной электростанции был остановлен. Первенец ядерной энергетики доказал полную безопасность нахождения АЭС в самой густонаселенной части России. Первая АЭС была той экспериментальной базой, на которой отработывались модели атомных станций новых поколений, а теперь она стала полигоном для разработки технологий вывода других АЭС из эксплуатации.

В настоящее время ГНЦ РФ – ФЭИ является многопрофильной научной организацией, ведущей комплексные исследования физико-технических проблем ядерной энергетики, в том числе инновационные разработки для атомной промышленности и гражданского назначения. Центр состоит из 4 институтов, насчитывающих 70 лабораторий.

Теоретические и экспериментальные работы проводятся в области ядерной физики, физики ядерных реакторов и радиационной защиты, теплофизики и гидравлики, коррозии конструкционных материалов, радиационного материаловедения, технологии жидкометаллических

теплоносителей, химии и радиохимии и других разделах атомной науки и техники.

Для проведения этих исследований ГНЦ РФ – ФЭИ располагает высококвалифицированными кадрами (численность сотрудников ~3500 человек (70 докторов и 316 кандидатов наук) и уникальной экспериментальной базой.

Многие разработки ГНЦ РФ – ФЭИ получили практическое воплощение. Среди них:



Рис. 1. Здание и пультовой зал первой в мире АЭС



Рис. 2. Атомные подводные лодки проекта («Альфа») с реакторами со свинцово-висмутовым охлаждением (максимальная скорость под водой — 41 узел, экипаж — 29 чел.)

– быстрые реакторы БР-1, БР-2, БР-5, БР-10 в Обнинске, БОР-60 в Димитровграде, БН-350 в Актау (Казахстан), БН-600 на БАЭС — этот реактор имеет 20-летний опыт успешной работы;

– реакторы для подводных лодок со свинцово-висмутовым охлаждением — наземные прототипы, опытные образцы и серийные установки (рис. 2);

– реакторы «ТОПАЗ» и «БУК» для энергоустановок космических аппаратов, прошедшие успешные испытания на околоземных орбитах;

– под научным руководством ФЭИ и с его участием были созданы также реакторы первой очереди Белоярской АЭС на Урале, передвижная АЭС ТЭС-3, Билибинская АТЭЦ на Чукотке, разработано около сотни других проектов ядерных энергоустановок различного назначения.

В настоящее время ГНЦ РФ–ФЭИ отведена роль координатора и научного руководителя Федеральной целевой программы «Ядерные энерготехнологии нового поколения», в рамках которой предполагается строительство ряда инновационных реакторных установок, охлаждаемых жидкими металлами (СВБР-100, БН-800, БРЕСТ, ИМБИР и др.).

Другими инновационными направлениями деятельности института являются: использование радиации для лечения онкологических заболеваний, разработки по радиоизотопам и радиофармпрепаратам, по созданию медицинских приборов; создание систем очистки и контроля жидких и газовых сред.

История вовлечения ГНЦ РФ–ФЭИ в нанотехнологии берет свое начало с 1993 г. с развития двух нанотехнологий (жидкометаллической технологии синтеза наноструктурных аэроге-

лей и оксидов и технологии плазмохимического синтеза полифункциональных наноструктурных покрытий на пористых подложках).

Ниже остановимся на результатах развития ряда наиболее интересных технологий.

Тяжелые жидкометаллические теплоносители (ТЖМТ) в прямоконттактных технологиях производства водяного пара, пресной воды, сингаза и водорода

Тяжелые теплоносители свинец-висмут и свинец могут эффективно использоваться для охлаждения реакторов в I контурах ядерных энергетических установок. Это оказалось возможным благодаря ряду теплофизических преимуществ ТЖМТ перед другими теплоносителями при высокотемпературном переносе тепла. ТЖМТ имеют также физико-химические особенности, которые позволяют рассматривать не только принципиально новые и более эффективные схемы производства тепла и электричества в ЯЭУ, но и варианты получения при непосредственном смешении ТЖМТ с перерабатываемыми средами в контурах ЯЭУ таких ценных технологических продуктов, как водород, синтез-газ, пресная вода и водяной пар.

Разработки прямоконттактных технологий и устройств, проводимые в ГНЦ РФ–ФЭИ можно условно разделить на два направления: 1) получение водяного пара и пресной воды; 2) производство водорода и синтез-газа.

В рамках первого направления на сегодняшний день достигнуто следующее:

1. спроектированы и изготовлены макетные образцы прямоконттактных испарителя и определителя;

2. разработана методика расчета теплообмена при прямом смешении жидкого металла с водой;

3. проведены испытания созданных макетных образцов (температура расплава, подаваемого в зону испарения воды, 150–450 °С, давление в макетных образцах — 1,1–3,0 бар, расход воды через зону испарения изменялся от 0,5 до 8 кг/ч, объем зоны испарения ~ 2,5 л).

Полученные при испытаниях данные показали преимущества испытанных макетных образцов по сравнению с прямоконттактными моделями, разработанными японскими исследователями (основными конкурентами российских разработчиков прямоконттактных систем). Определенные по результатам испытаний значения усредненного объемного коэффициента теплообмена существенно выше, чем в экспериментах, вы-

в зоне реакции в растворенном в расплаве виде и (или) в виде твердой фазы.

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



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

Первые экспериментальные результаты подтвердили принципиальную возможность осуществимости оксидной конверсии углеводородов (на примере пропана).

Системы контроля кислорода и водорода в газовых и жидких средах

На базе большого опыта ГНЦ РФ–ФЭИ по созданию различных устройств контроля для атомной энергетики разработаны датчики на твердых электролитах для контроля водорода и кислорода в жидкометаллических теплоносителях (Pb, Bi, Na), а также в газовых контурах и производственных помещениях.

Основным устройством в датчиках для контроля активности кислорода и водорода является керамический чувствительный элемент на основе твердых электролитов из оксидной керамики, обладающий способностью работать длительное время в условиях повышенных температур и термоударов в расплавах металлов, обладающий стабильностью проводящих и механических свойств, термостойкостью, низкой газопроницаемостью.

В результате проведенных исследований удалось разработать технологию изготовления высокоплотной твердоэлектrolитной керамики на основе нанокристаллических порошков частично стабилизированного ZrO_2 с добавкой наноструктурного аэрогеля AlOOH для применения в качестве электролита. Применяемые в рассматриваемой технологии получения керамики оксидные нанопорошки (аэрогель AlOOH) синтезируются по оригинальной жидкометаллической технологии разработанной в ГНЦ РФ–ФЭИ.

По областям применения разрабатываемые детекторы делятся на следующие виды.

1. Датчики термодинамической активности кислорода в свинцовосодержащих расплавах. Данные устройства предназначены для измере-

ния термодинамической активности кислорода в жидкометаллических теплоносителях АЭС.

Технические характеристики датчиков для измерения активности кислорода в жидкометаллических расплавах: диапазон измерения активности кислорода — $a = 10^{-6} - 1$; диапазон рабочих температур — 350–650 °С; рабочая среда — Pb, Pb-Bi, Na; рабочее давление — 0–1,5 МПа; скорость изменения температуры — до 100 °С/с; ресурс работы — до 10000 часов.

С использованием таких датчиков для реакторных установок СВБР, БРЕСТ разрабатываются специальные автоматизированные системы контроля и управления качеством жидкометаллических теплоносителей.

2. Высокотемпературные датчики кислорода в газовых средах. Разработаны на основе датчиков активности кислорода в жидкометаллических расплавах. Датчик состоит из измерительного и электронного блоков, соединенных кабельной линией длиной до 120 метров. Сенсор, в основе которого твердоэлектrolитная керамическая ячейка, расположен внутри термостатированного корпуса измерительного блока, куда обеспечивается непрерывная подача исследуемого газа путем конвекции.

Основные технические характеристики: диапазон измерения содержания кислорода в анализируемой газовой смеси — от 0 до 30 кПа; параметры анализируемой газовой смеси (% об.): воздух — от 10 до 100; CO — до 1; CO₂ — до 1; водяной пар — до 100; водород — до 0,01; предел допускаемой основной относительной погрешности — 12 %; диапазон допустимых температур среды в месте установки датчика, (°С) — до 700 °С; диапазон допустимых давлений — от 0 до 0,7 МПа.

3. Система раннего обнаружения и контроля горючих и взрывоопасных газов (рис. 5). Разработана на основе датчиков кислорода в газовых средах. Система предназначена для обеспечения безопасной эксплуатации и контроля технологических процессов производств, связанных с получением, использованием, переработкой или хранением горючих газов (водород, кислород, метан, пропан и др.) и паров лековоспламеняющихся жидкостей (спирт, ацетон, аммиак и др.).

Нижний порог обнаружения в воздухе:

- водорода (% об.) — 0,01;
- паров ацетона, спирта и др. (% об.) — 0,05;
- метана, пропана и др. (% об.) — 0,1;
- кислорода в инертных газах (% об.) — 10^{-7} .

Диапазон допустимых давлений — до 0,7 МПа, диапазон допустимых температур среды до 500 °С.



Рис. 5. Система раннего обнаружения и контроля горючих и взрывоопасных газов

4. Датчики водорода в натриевом теплоносителе и газовых контурах АЭС на быстрых нейтронах. Устройства входят в систему аварийной защиты парогенератора и предназначены для контроля течи воды в натрий второго контура.

Диапазон измерения водорода в натрии от 0,01 до 14 ppm, рабочий диапазон температур от 350 до 500 °С, инерционность — не более 20 с.

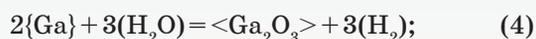
Жидкометаллическая технология синтеза наноструктурированных веществ

В разработанной ГНЦ РФ–ФЭИ жидкометаллической технологии синтеза, в отличие от традиционной «автоклавной» золь-гель технологии, не используются вредные и агрессивные жидкости. Также нет необходимости создавать высокие давления, что существенно снижает уровень затрат на оборудование и упрощает технологические схемы. Кроме того, предлагаемая не имеющая аналогов жидкометаллическая технология отличается низким энергопотреблением и высокой производительностью.

Предложенный способ синтеза ультрадисперсных оксидов заключается в последовательном осуществлении двух стадий.

1 стадия. Растворение в галлии при 323–423 К (свинце при 653–873 К, свинце-висмуте при 453–873 К) металла, обладающего большим сродством к кислороду по сравнению с Ga (Pb) и растворимостью в конкретной жидкометаллической среде не менее 0,1 % мас.

2 стадия. Окисление растворенного металла в галлии (свинце, свинце-висмуте) водяным паром в соответствии с реакциями:



где x и y — стехиометрические коэффициенты, а вид скобок характеризует состояние реагентов и продуктов реакции: «{ }» — жидкое; «[]» — растворенное; «()» — газообразное; «< >» — твердое (аморфное).

Рассмотрение известных данных по растворимостям металлов в галлии, свинце и свинце-висмуте наряду с термодинамическими расчетами параметров реакций образования оксидов в перечисленных растворителях свидетельствует о возможности получения большого количества соединений вида Me_xO_y . Так, при селективном окислении системы {Ga}–[Me] до 423 К следует ожидать получения Na_2O , Li_2O_3 , Al_2O_3 , MgO и CaO . Аналогичные расчеты приводят к выводу о возможности синтеза TeO , NiO , GeO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , K_2O , ZnO , Ga_2O_3 , Na_2O , MnO , Li_2O , Al_2O_3 , BaO , SrO , Ce_2O_3 , MgO и CaO в расплавах свинца и свинца-висмута до 873 К.

На рис. 6 представлена схема реализации рассматриваемого способа получения ультрадисперсных оксидов из расплавов галлия, свинца и эвтектики 44,5 % Pb – 55,5 % Bi. Рост частиц образующегося оксидного вещества с поверхности барботажного устройства, с помощью которого в расплав галлия (свинца, свинца-висмута) подается газовая смесь с водяным паром вглубь жидкометаллической среды ограничен и определяется соотношением величин разнонаправлен-

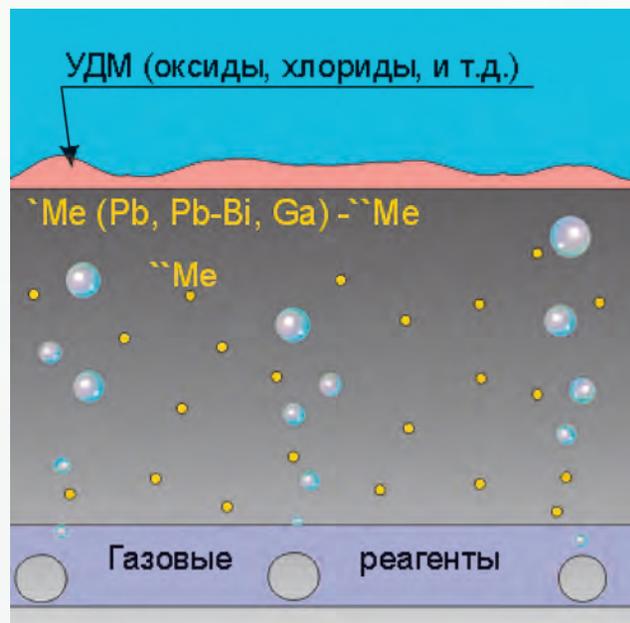


Рис. 6. Принципиальная схема жидкометаллической технологии синтеза наноструктурных аэрогелей и оксидов

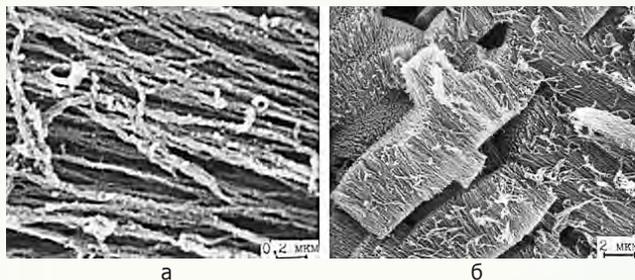


Рис. 7. а) микроструктура образцов аэрогеля $AlOOH$;
б) слоисто-волокнутое строение аэрогеля $AlOOH$

ных сил (Архимедовой, тяжести, подъема газа, поверхностного натяжения, адгезии, инерции).

По данной (жидкометаллической) не имеющей аналогов технологии теоретически можно получить порядка 100 различных соединений. Это следует из термодинамических расчетов возможности образования оксидных (галогенидных, нитридных, гидридных) фаз металлов, растворенных в расплавах галлия или свинца, или эвтектики $Pb-Bi$ и селективно окисляемых (галогенируемых, азотируемых, гидрируемых) в этих жидкометаллических средах-растворителях.

К настоящему времени по способу селективного окисления металлических примесей в расплавах галлия, свинца и свинца-висмута получены ультрадисперсные оксиды: Al_2O_3 , $AlOOH$ (аэрогель), In_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , MoO_3 , SnO_2 , ZnO , Ga_2O_3 . Синтезированные вещества имеют объемный вид (порошки с макрочастицами размером до 500 мкм, аэрогели с линейными размерами образцов до 10 см). Структурные составляющие ультрадисперсных оксидов находятся в пределах от 5 до 200 нм, что зависит от химического состава полученных веществ и условий их синтеза.

Синтезированные вещества в силу наноструктурированного состояния являются уникальными материалами для создания тепло- и электроизоляции, сенсоров, керамики, ядерного топлива, катализаторов с улучшенными технико-экономическими показателями.

Рассмотрим, например, технологию получения и некоторые свойства аэрогеля $AlOOH$. Для получения этого вещества используется жидкий металл — галлий (температура плавления $29,8^\circ C$). В расплавленном галлии растворяется около 0,1 % мас. алюминия, и через полученный бинарный расплав продувается инертный газ (аргон), увлажненный водяным паром. Алюминий, в силу его большего сродства к кислороду по сравнению с галлием, окисляется по реакции, приводящей к образованию легкого, белого

вещества — аэрогеля. Важно отметить, что указанный процесс проводится при невысоких температурах (не более $80^\circ C$) и давлениях (не более $1,2 \cdot 10^5$ Па).

Образцы получаемого таким способом материала имеют слоисто-волокнутое строение. Минимальные структурные составляющие этого материала характеризуются размерами (диаметрами) на уровне 5–100 нм (чаще 20–50 нм), и представляют собой волокна, ориентированные в одном направлении (рис. 7а). Расстояние между волокнами колеблется от 10 до 100 нм. Волокна в свою очередь формируют несколько наложенных друг на друга слоев (рис. 7б).

Свойства аэрогеля: плотность — $13-80$ кг/м³, теплопроводность в диапазоне температур $130-1500$ К — $\sim 0,02$ Вт/(м·К), электрическое сопротивление — более 10^{10} Ом·м, пористость — до 99,5 %, площадь удельной поверхности (БЭТ) — до 800 м²/г. Аэрогель $AlOOH$ обладает также способностью эффективно поглощать газы (CO , CO_2 , NO , NO_2 и др.), катализировать органические реакции (ароматизации, получения синтез-газа), неподверженностью к старению при многолетнем хранении и др. Свойства синтезированного в ГНЦ РФ–ФЭИ наноструктурированного материала не уступают (и даже превосходят) свойствам аэрогелей, полученных по золь-гель технологии.

Технология плазмохимического синтеза полифункциональных наноструктурных покрытий (мембран) на пористых подложках

Появлению фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами предшествовали многолетние научные изыскания. Правда, с самого начала они были нацелены на достижение важных практических результатов в других областях науки — это технологии, созданные для транспортных энергетических установок и очистки жидких радиоактивных отходов АЭС.

В ГНЦ РФ–ФЭИ разработана технология получения уникального фильтрующего материала. Главная особенность технологии плазмохимического синтеза полифункциональных наноструктурных покрытий состоит в том, что переход вещества из твердого состояния в плазменное, а затем в твердое осуществляется как единый неразрывный процесс. На рис. 8 приведена схема получения наноструктурных мембран путем осаждения частиц из эрозионной плазмы на пористую подложку. Для этого используются промышленные установки электродугового испарения.

Уникальность этого фильтрующего материала (наноструктурной мембраны) заключается в том, что его поверхность содержит миллиарды нанощелей, которые не пропускают частицы величиной больше 0,1 мкм. Толщина такой наноструктурной мембраны всего 7–12 мкм, что в 5–10 раз меньше диаметра человеческого волоса, однако ей не страшны давление, вибрация, она устойчива к истиранию абразивными материалами — свойства не ухудшатся. Технология позволяет подбирать свойства мембраны в зависимости от состава очищаемой жидкости и условий фильтрования. Наноструктурную мембрану можно изготавливать многослойной, из разных материалов. Например, есть возможность сделать каждый 5-микронный слой мембраны из различных компонентов. В зависимости от назначения и условий фильтрования подложка, на которой формируется наноструктурная мембрана, может быть полимерной, керамической, металлической или композиционной. От режимов формирования и состава мембраны зависит, например, будет ли осадок прилипать к ее поверхности или, наоборот, будет легко отделяться от нее. Основном направлении использования таких наноструктурных мембран является очистка водных растворов, в том числе очистка питьевой воды.

Основные преимущества фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами:

- высокая механическая прочность в широком интервале температур (10–250 °С) и диапазоне давлений фильтрации (1,0–60 атм.);
- высокая износостойкость мембран;
- слабая адгезия к осадкам взвесей фильтруемых жидкостей;
- длительный ресурс ее эксплуатации;
- высокая коррозионная стойкость;
- оптимальное сочетание тонкости очистки с гидравлическим сопротивлением потока жидкости;
- высокая удельная производительность более 600 м³/(м²·ч·атм.), что значительно выше, чем у аналогов;
- производство экологически безопасно;
- обладают свойствами гибкой керамики.

Как уже отмечалось, наноструктурные мембраны очищают воду от мельчайших частиц раз-



Рис. 8. Схема получения наноструктурных мембран

мером более 0,1 мкм, в том числе от взвесей железа, доводя ее до прозрачности двойного дистиллята. Кроме этого, мембрана производит безреагентное (бесхлорное) обеззараживание воды от широкого класса болезнетворных микроорганизмов с размером более 0,1 мкм. В том числе обеспечивается 100-процентная очистка от кишечной палочки E.coli.

Полученные фильтрующие элементы не только очищают жидкости от всех механических примесей, даже мельчайших, на 99,95 %. Они являются стойкими к воздействию радиоактивного излучения и могут применяться для утилизации жидких радиоактивных отходов. Такие фильтрующие элементы сохраняют прочность при температурах до 650°, работают в условиях вибраций и больших, до 60 атм., давлений. Эти характеристики существенно превосходят показатели фильтроматериалов, в том числе лучших зарубежных образцов, применяемых сегодня в различных отраслях промышленности, например, на атомных станциях при очистке горячей воды первого контура или турбинных масел.

И еще одно достоинство, пожалуй, самое важное — наноструктурные фильтрующие элементы долгое время не требуют замены. Мембрана специально создана с такими свойствами, чтобы к ней очень плохо прилипали любые загрязнения, а для удаления накопленных осадков конструкция разработанного фильтра предусматривает режим самоочистки, то есть, не нужны химические растворители или другие вредные вещества.

Также новые мембранные фильтроэлементы позволяют существенно повысить области применения сорбентов. Один из них — трепел — давно известен своими хорошими адсорбционными свойствами. Он эффективно сорбирует многие вредные примеси из растворов. Но его применение для очистки воды было ограничено, так как его взвеси трудно выделить из очищаемой жидкости. Наноструктурная мембрана полностью выводит этот сорбент и тем самым резко повышает возможность его использования.

Кроме того, их можно использовать для повышения эффективности работы уже существующих методов очистки. Например, всем известно, что можно обеззараживать воду ультрафиолетом. Это совершенно безопасный способ очистки воды в бассейнах. Но почему же тогда чаще применяют хлорирование? Дело в том, что для достижения наибольшей эффективности использования ультрафиолетовой лампы необходимы высокая прозрачность воды и отсутствие осадка на стекле лампы. Созданные наноструктурные мембраны помогают этого добиться. Работая практически в идеальных условиях, лампа обеспечивает длительное и эффективное обеззараживание воды, которое обходится значительно дешевле.

Ниже перечислены основные области применения фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами:

1. Очистка питьевой воды:

- предприятия Министерства чрезвычайных ситуаций (мобильные системы очистки воды);
- жилищно-коммунальное хозяйство (ЖКХ) и индивидуальные пользователи (получение питьевой воды высшего качества);
- пищевая промышленность (питьевая вода, вода для производства безалкогольной продукции и др.);
- учреждения здравоохранения (получение воды для фармацевтики).

2. Переработка технических жидкостей:

- АЭС и предприятия атомной промышленности (очистка воды от радионуклидов);
- химические производства (очистка промышленных стоков);
- гальванические производства (очистка и частичное восстановление электролитов);
- горнодобывающая промышленность (выделение из растворов ценных примесей (золото, никель, серебро и др.);
- металлургическая промышленность (очистка оборотной воды от механических примесей).

В целом можно сказать, что учеными ФГУП ГНЦ РФ–ФЭИ создан принципиально новый класс фильтрующих материалов, имеющих наноразмерную структуру и ряд важных технико-экономических преимуществ. Уже сейчас во ФГУП ГНЦ РФ–ФЭИ идет завершающая стадия создания производства фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами для доочистки питьевой воды в домашних условиях, которые можно использовать как в разработанных нами фильтрах, так и в фильтрах других производителей.

Помимо этого в планах есть место созданию производств новых инновационных продуктов на основе фильтрующих элементов с наноструктурными мембранами. Это мембранные фильтры различной производительности, а также целые комплексы систем сорбционной и мембранной очистки. Комплексные системы позволят производить очистку из любого источника воды (река, озеро, болото, лужа и т. п.) до уровня питьевой воды, кроме этого — осуществить переработку радиоактивных отходов, очистку технических масел турбин, трансформаторов, двигателей, гальванических растворов, утилизацию моющих средств, очистку воды в отопительных системах, в аквариумах и многое другое.

Результаты инновационных разработок на базе вышеперечисленных технологий ГНЦ РФ–ФЭИ защищены патентами, удостоены дипломов и медалей различного уровня специализированных выставок и форумов.

Коммерциализация разработок является приоритетным направлением деятельности ГНЦ РФ–ФЭИ на сегодняшний день: созданы производства радиофармпрепаратов, аэрозольных фильтров для АЭС, подготовлены производственные участки по выпуску оборудования для комплексной очистки воды, сорбентов для АЭС, оборудования для контроля теплофизических характеристик жидкостей и газов и др.

И в заключение следует отметить, что у ГНЦ РФ–ФЭИ славное прошлое, устойчивое настоящее и большое будущее.

**МАРТЫНОВ П. Н., АСХАДУЛЛИН Р. Ш.,
ЯГОДКИН И. В., СТОРОЖЕНКО А. Н.,
СИМАКОВ А. А.**