

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ЖИДКИХ СОЛЕЙ ТИПА FLINAK И 77LiF-6ThF<sub>4</sub>-17BeF<sub>2</sub>

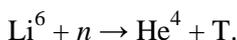
М. В. Кочетов, Р. Р. Фазылов, Ю. Н. Долинский

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина», Снежинск  
dep5@vniitf.ru

*Проведены исследования взаимодействия дейтерия с жидкими солями типа Flinak и 77LiF-6ThF<sub>4</sub>-17BeF<sub>2</sub>. Получены температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в данных солях в диапазоне температур 773–923 К для Flinak, 973–1073 К для 77LiF-6ThF<sub>4</sub>-17BeF<sub>2</sub> и в диапазоне давлений 0,14–70,0 кПа для обоих составов.*

## Введение

Для применения в качестве топливной соли в жидкосолевым реакторе для трансмутации минорных актинидов подходят системы фторидов, такие как Flinak (45 % мол. LiF – 12 % мол. NaF – 43 % мол. KF) и 77LiF-6ThF<sub>4</sub>-17BeF<sub>2</sub>. Присутствие в этих солях примеси Li<sup>6</sup> приводит к образованию в реакторе трития в ходе реакции



Изучение взаимодействия трития с жидкими фторидами важно для определения радиационной безопасности жидкосолевого реактора. В данной работе в экспериментах тритий имитировался дейтерием.

## Метод исследования

Основными уравнениями, описывающими массоперенос, являются уравнения Фика, в одномерном случае и при коэффициенте диффузии  $D$ , не зависящем от координаты и концентрации с водорода, имеющие следующий вид [1]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Эти уравнения связывают величину потока  $J$  через единичную поверхность с градиентом концентрации (1) и изменение концентрации водорода со временем (2).

В данной работе изучение проникновения дейтерия через жидкие соли проведено методом установления стационарного потока (динамический вари-

ант) в режиме прорыва [3]. Граничные условия к уравнениям (1), (2) при этом выглядят следующим образом [2]:

$$\begin{cases} c_{t=0} = 0, 0 \leq x \leq l; \\ c(t) = S_n, x = l; \\ c(t) = 0, x = 0; \end{cases} \quad (3)$$

где  $S_n$  – равновесная концентрация дейтерия, растворенного в соли,  $l$  – толщина расплава. В этом случае поток дейтерия через мембрану единичной площади [2]:

$$J(t) = J_{st} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \right]; \quad (4)$$

где  $J_{st}$  – установившийся стационарный поток; а количество газа, прошедшее через мембрану единичной площади за время  $t$  [2]:

$$Q(t) = J_{st} \left[ t - \frac{l^2}{6D} - \frac{2l}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \right]. \quad (5)$$

При  $t \rightarrow \infty$  график  $Q(t)$  стремится к прямой линии, экстраполяция которой до значения  $Q = 0$  дает величину  $\tau_L$ , называемую временем запаздывания. Из формулы (5) следует, что по значению времени запаздывания можно определить коэффициент диффузии [2]:

$$D = \frac{l^2}{6\tau_L}. \quad (6)$$

Стационарный поток может быть выражен следующим образом [2]:

$$J_{st} = \frac{DS_n}{l}; \quad (7)$$

где равновесная концентрация определяется законом Сивертса [1]:

$$S_n = K\sqrt{p}, \quad (8)$$

где  $p$  – давление дейтерия на входной стороне расплава,  $K$  – коэффициент растворимости, который из формул (6) и (7) может быть найден как:

$$K = \frac{lJ_{st}}{D\sqrt{p}}. \quad (9)$$

Коэффициент проницаемости материала определяется как произведение коэффициентов диффузии и растворимости:

$$P = DK = \frac{lJ_{st}}{\sqrt{p}}. \quad (10)$$

Коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости зависят от температуры расплава соли по закону Аррениуса [1]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad (11)$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right), \quad (12)$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{kT}\right). \quad (13)$$

где  $E_D$ ,  $E_K$ ,  $E_P$  – энергии активации,  $k$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К).

Применение метода установления стационарного потока корректно в том случае, если время установления стационарного потока  $\tau_{st}$  много больше времени запаздывания  $\tau_L$  [2]:

$$\tau_{st} \gg \tau_L. \quad (14)$$

при этом установившийся стационарный поток должен удовлетворять формуле Ричардсона [1]:

$$J_{st} = \frac{p}{l} P^{1/2}. \quad (15)$$

### Постановка экспериментов

Экспериментальная ячейка представляла собой две трубы из стали 12Х18Н10Т разделенные мембраной из никеля толщиной 0,5 мм (характеристики водородопроницаемости никеля значительно превосходят таковые расплавов солей фторидов, поэтому его влияние можно не учитывать). В верхнюю часть ячейки засыпался порошок соли известной массы. Внутренний диаметр трубы 16 мм. Толщина жидкости при заданной температуре рассчитывалась по формуле:

$$L = \frac{m}{\pi R^2 \rho(T)}, \quad (16)$$

где  $m$  – масса соли,  $R$  – внутренний диаметр экспериментальной ячейки,  $\rho(T)$  – температурная зависимость плотности расплава соли. При расчете использовались следующие зависимости [4]:

$$\rho(T) = 2579,3 - 0,6240 T(K), \text{ [г/см}^3\text{]} \quad (17)$$

для Flinak и

$$\rho(T) = 4,044 - 8,014 \cdot 10^{-4} T(K), \text{ [г/см}^3\text{]} \quad (18)$$

для  $^{77}\text{LiF-}^{6}\text{ThF}_4\text{-}^{17}\text{BeF}_2$ .

На внешнюю сторону ячейки на расстоянии  $\sim 1,5$  см крепились две термопары. Разница между показаниями термопар не превышала  $5^\circ\text{C}$ .

Эксперименты с расплавом Flinak проводились в диапазоне температур  $773\text{--}923$  К при давлении дейтерия  $0,14\text{--}89,8$  кПа и состояли из двух серий. В первой серии дейтерий подавался со стороны расплава, а выходящий поток регистрировался со стороны мембраны. Во второй серии дейтерий подавался со стороны никелевой мембраны, а регистрация потока происходила со стороны расплава.

С расплавом  $^{77}\text{LiF-}^{6}\text{ThF}_4\text{-}^{17}\text{BeF}_2$  проводилась одна серия экспериментов в диапазоне температур  $973\text{--}1073$  К при давлении дейтерия  $0,14\text{--}89,8$  кПа.

Дейтерий подавался со стороны расплава, а выходящий поток регистрировался со стороны мембраны.

В каждом эксперименте при постоянной температуре производилась регистрация величины проникающего через расплав и мембрану потока дейтерия с момента подачи газа на входную сторону. Измерения потока выполнялись с помощью квадрупольного масс-спектрометра Microvision IP. Запись всех параметров процесса (время, сигнал масс-спектрометра, температура расплава, давление дейтерия) выполнялась автоматически с помощью персонального компьютера.

### Результаты экспериментов

В первой серии экспериментов с солью Flinak (газ со стороны расплава) характерный вид полученных кинетических кривых близок к решению уравнения Фика (рис. 1).

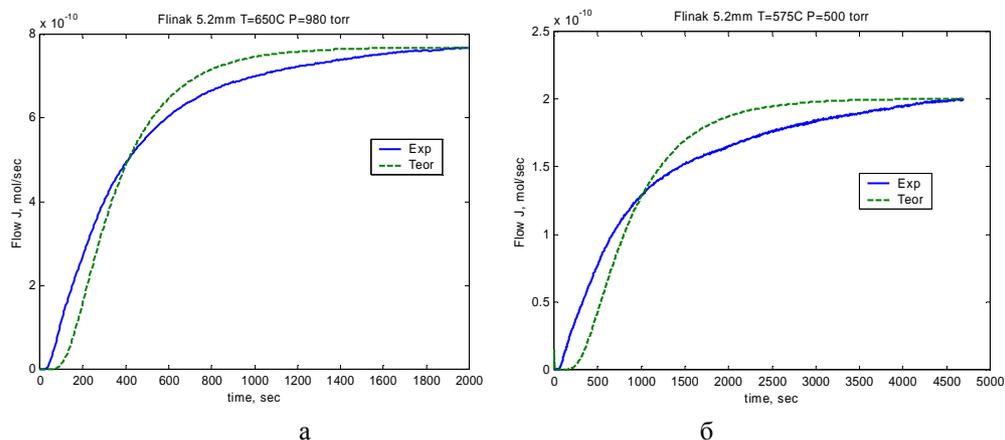


Рис. 1. Экспериментальная и теоретическая зависимости потока проникающего через расплав дейтерия от времени для соли типа Flinak: а –  $T = 650$  °С,  $p = 980$  торр; б –  $T = 575$  °С,  $p = 500$  торр (Дейтерий над расплавом)

На рис. 2 показаны графики зависимостей коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости дейтерия в расплаве от температуры. Из данных графиков можно получить следующие зависимости:

$$D = 4,2e^{-5} \exp\left(-\frac{7747}{T(K)}\right), \left[\text{м}^2/\text{с}\right], \quad (19)$$

$$K = 0,35 \exp\left(-\frac{3879}{T(K)}\right), \left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \text{Па}^{1/2}}\right], \quad (20)$$

$$P = 1,47 \exp\left(-\frac{11626}{T(K)}\right), \left[\frac{\text{моль}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}}\right]. \quad (21)$$

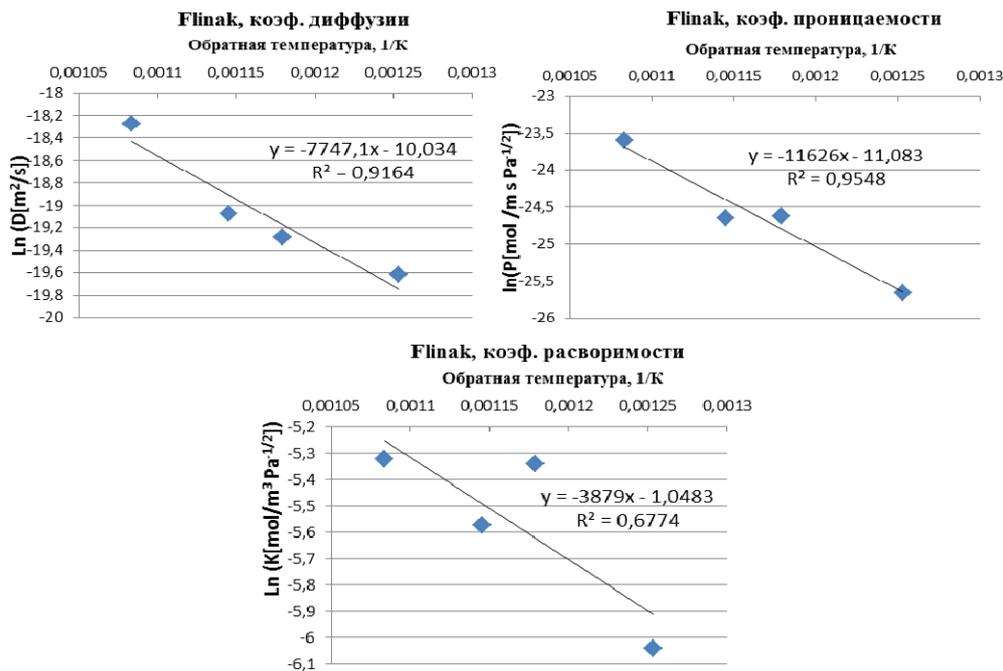


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в расплаве соли типа Flinak (Дейтерий над расплавом)

Дополнительно для проверки условия (15) исследована зависимость величины стационарного проникающего потока от давления дейтерия над расплавом. Полученная изотерма приведена на рис. 3.

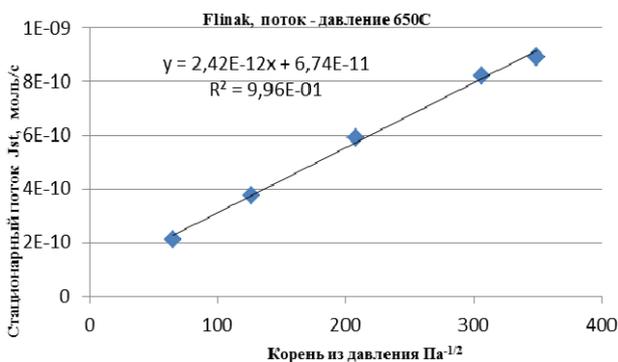


Рис. 3. Зависимость величины установившегося потока от давления дейтерия над расплавом для расплава соли типа Flinak при  $T = 650$  °С (Дейтерий над расплавом)

В табл. 1 приведены экспериментальные и расчетные данные по всем проведенным в этой серии экспериментам.

Таблица 1

Экспериментальные (температура расплава  $T$ , давление дейтерия  $p$ , величина стационарного потока  $J_{st}$ , величина времени запаздывания  $\tau_L$ ) и расчетные данные (значения коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в расплаве типа Flinak, дейтерий над расплавом)

№	$T, C$	$p, \text{торр}$	$L, \text{мм}$	$J_{st}, \text{моль/с}$	$\tau_L, \text{с}$	$D, \text{м}^2/\text{с}$	$P, \text{моль м}^{-1} \text{с}^{-1} \text{Па}^{-1/2}$	$K, \text{моль м}^{-3} \text{Па}^{-1/2}$
1	650	980	5,33	$7,68 \cdot 10^{-10}$	407,61	$1,16 \cdot 10^{-8}$	$5,67 \cdot 10^{-11}$	$4,88 \cdot 10^{-3}$
2	575	500	5,20	$2,00 \cdot 10^{-10}$	1070,5	$4,21 \cdot 10^{-9}$	$2,02 \cdot 10^{-11}$	$4,79 \cdot 10^{-3}$
3	525	480	5,13	$7,11 \cdot 10^{-11}$	1449	$3,03 \cdot 10^{-9}$	$7,22 \cdot 10^{-12}$	$2,38 \cdot 10^{-3}$
4	600	440	5,25	$1,82 \cdot 10^{-10}$	884,6	$5,19 \cdot 10^{-9}$	$1,97 \cdot 10^{-11}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$

На рис. 4 приведен пример построения линейной асимптотики временной зависимости общего количества прошедшего газа  $Q$ . Точка пересечения линейной асимптоты с осью времени соответствует величине времени запаздывания.

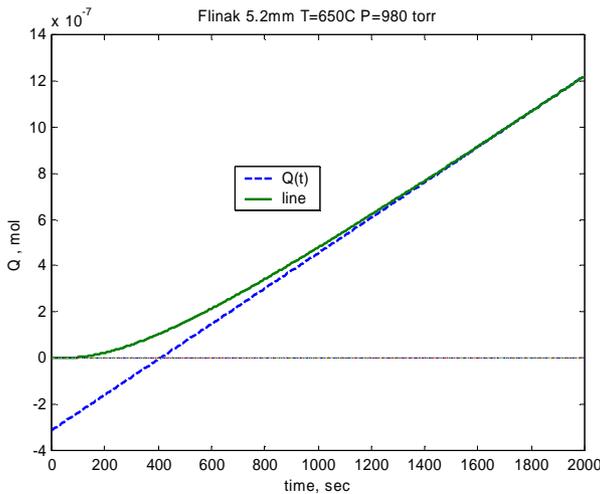


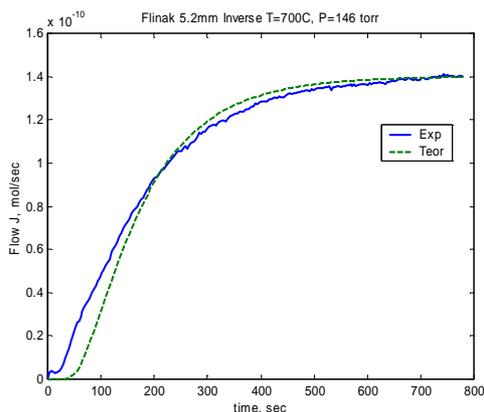
Рис. 4. Временная зависимость величины общего количества прошедшего газа  $Q$  и линейная асимптота

Во второй серии экспериментов с солью Flinak (газ со стороны никеля) наблюдаются резкие скачки экспериментально измеренной величины потока дейтерия со временем, что может быть вызвано образованием пузырьков газа в расплаве соли. По этой же причине наблюдается значительный разброс точек на графиках температурных зависимостей коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости (рис. 6). Полученные аррениусовские выражения значительно отличаются от таковых для первой серии экспериментов:

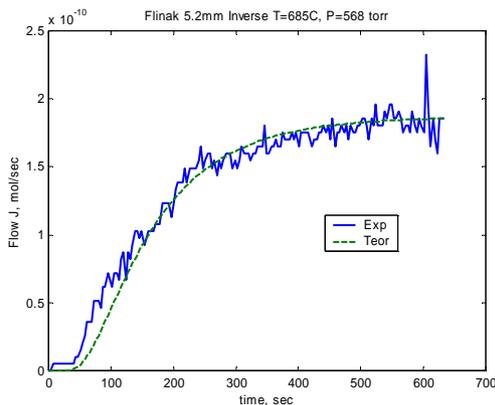
$$D = 1,9e^{-4} \exp\left(-\frac{8603}{T(K)}\right), \left[\text{м}^2/\text{с}\right], \quad (22)$$

$$K = 0,92 \exp\left(-\frac{6873}{T(K)}\right), \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3 \text{Па}^{1/2}}\right], \quad (23)$$

$$P = 5,9e^{-6} \exp\left(-\frac{15225}{T(K)}\right), \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}}\right]. \quad (24)$$



а



б

Рис. 5. Экспериментальная и теоретическая зависимости потока проникающего через расплав дейтерия от времени для соли типа Flinak: а –  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 146 \text{ торр}$ ; б –  $T = 685 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 568 \text{ торр}$  (Дейтерий под никелем)

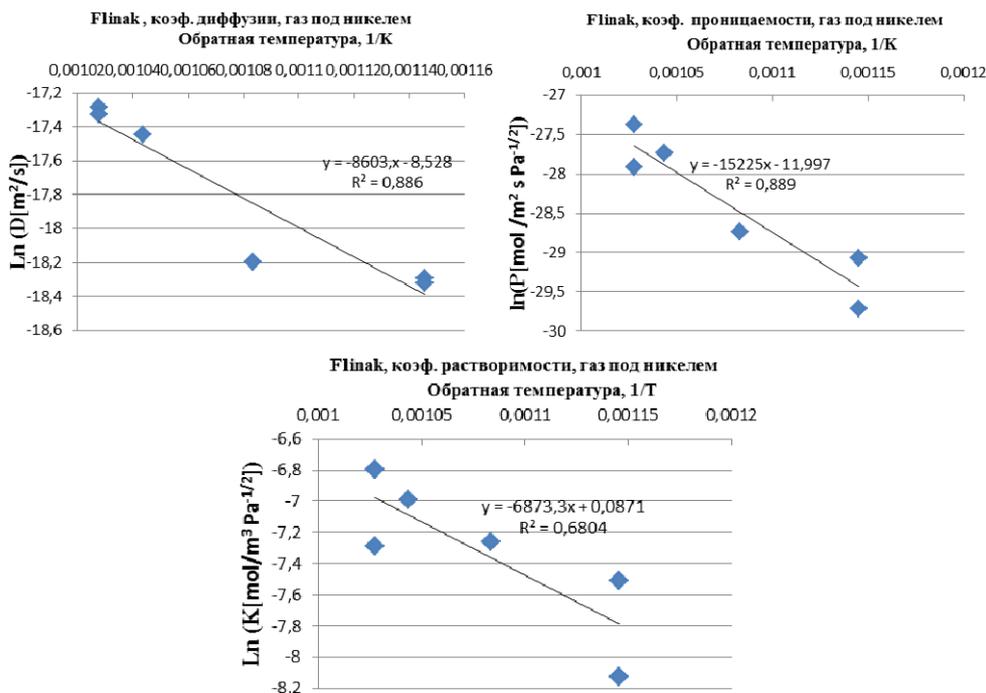


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в расплаве соли типа Flinak (Дейтерий под никелем)

При этом зависимость потока дейтерия через расплав от давления на входной стороне ячейки не соответствует формуле Ричардсона (15) и при давлениях более 40000 Па наблюдается значительный разброс в точках экспериментальной зависимости потока от давления (рис. 7).

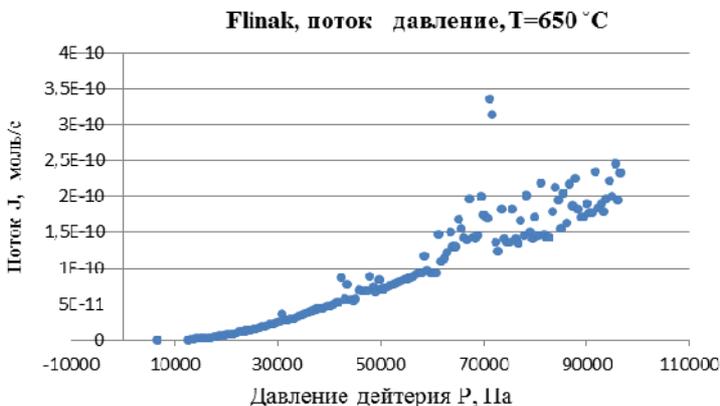


Рис. 7. Зависимость величины потока через расплав типа Flnak от давления дейтерия на входной стороне ячейки (динамический режим) при  $T = 650\text{ °C}$  (Дейтерий под никелем)

В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные данные по всем проведенным в этой серии экспериментам.

Таблица 2

Экспериментальные (температура расплава  $T$ , давление дейтерия  $P$ , величина стационарного потока  $J_{st}$ , величина характерного времени  $\tau_L$ ) и расчетные данные (значения коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в расплаве типа Flnak, дейтерий под никелем)

№	$T$ , C	$p$ , торр	$L$ мм	$J_{st}$ , моль/с	$\tau_L$ , с	$D$ , м <sup>2</sup> /с	$P$ , моль м <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> Па <sup>-1/2</sup>	$K$ , моль м <sup>-3</sup> Па <sup>-1/2</sup>
1	685	494	5,38	$2,32 \cdot 10^{-10}$	182	$2,65 \cdot 10^{-8}$	$2,43 \cdot 10^{-11}$	$9,19 \cdot 10^{-4}$
2	700	392	5,41	$2,94 \cdot 10^{-10}$	156,5	$3,11 \cdot 10^{-8}$	$3,48 \cdot 10^{-11}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$
3	600	460	5,25	$5,88 \cdot 10^{-11}$	404,1	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$6,24 \cdot 10^{-12}$	$5,49 \cdot 10^{-4}$
4	650	83	5,33	$3,46 \cdot 10^{-11}$	378,5	$1,25 \cdot 10^{-8}$	$8,78 \cdot 10^{-12}$	$7,02 \cdot 10^{-4}$
5	600	104	5,25	$1,47 \cdot 10^{-11}$	415,1	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$3,28 \cdot 10^{-12}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$
6	700	45	5,41	$5,68 \cdot 10^{-11}$	163,8	$2,98 \cdot 10^{-8}$	$2,03 \cdot 10^{-11}$	$6,82 \cdot 10^{-4}$

В серии экспериментов с расплавом  $^{77}\text{LiF}-6\text{ThF}_4-17\text{BeF}_2$  (газ со стороны расплава) характерный вид полученных кинетических кривых соответствует решению уравнения Фика (рис. 8). При этом на графиках зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости дейтерия в расплаве от температуры все же наблюдается крайне значительный разброс экспериментальных точек (рис. 9). Возможным объяснением является влияние поверхностных эффектов на границе соль – газ, а также наличие обратимой реакции вещества расплава с дейтерием.

При этом зависимость стационарного потока дейтерия от давления на входной стороне ячейки удовлетворяет формуле Ричардсона (рис. 10).

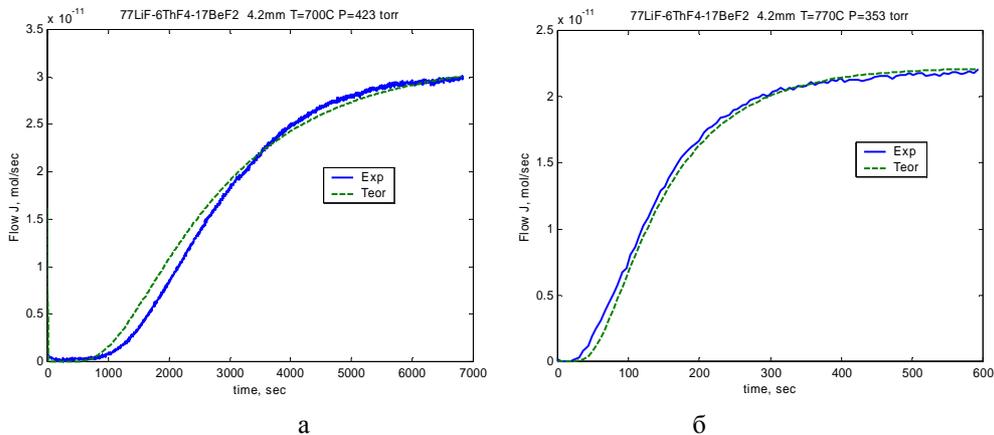


Рис. 8. Экспериментальная и теоретическая зависимости потока проникающего через расплав дейтерия от времени для соли  $77\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$ : а –  $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $p = 423$  торр; б –  $T = 770^\circ\text{C}$ ,  $p = 353$  торр (дейтерий над расплавом)

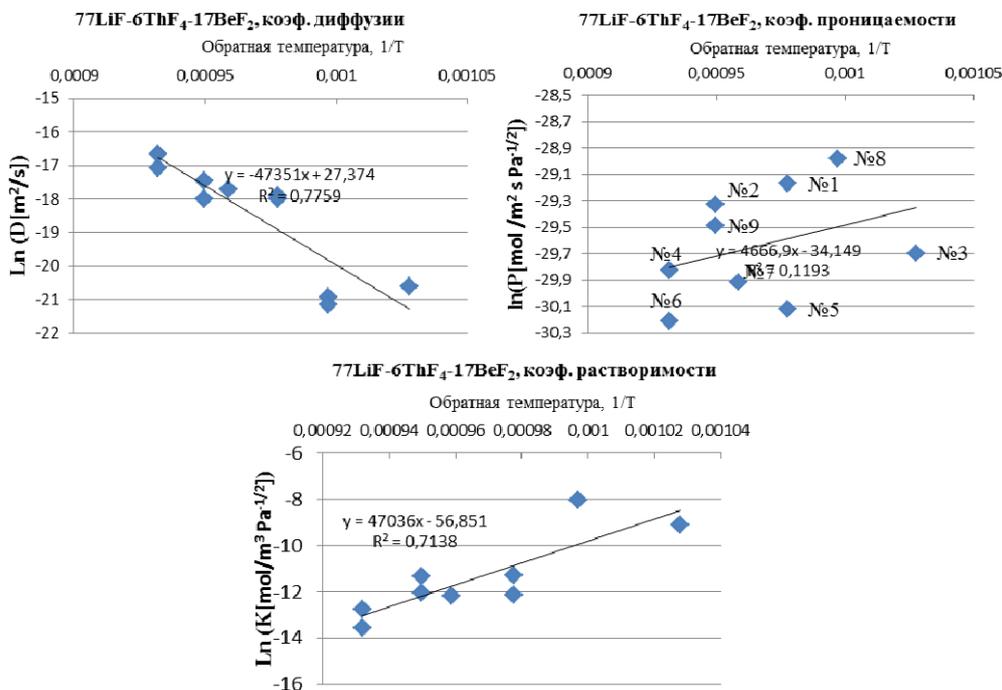


Рис. 9. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в расплаве соли  $77\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$  (дейтерий над расплавом)

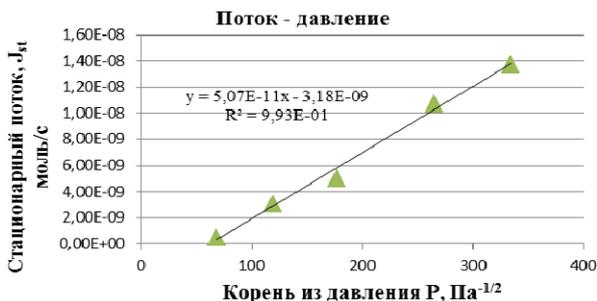


Рис. 10. Зависимость величины установившегося потока от давления дейтерия над расплавом для соли  $^{77}\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$  при  $T = 650^\circ\text{C}$  (дейтерий над расплавом)

Экспериментальные и расчетные данные, полученные в ходе работы с солью  $^{77}\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$ , приведены в табл. 3.

Таблица 3

Экспериментальные (температура расплава  $T$ , давление дейтерия  $p$ , величина стационарного потока  $J_{st}$ , величина характерного времени  $\tau_L$ ) и расчетные данные (значения коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия для соли  $^{77}\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$ , дейтерий над расплавом)

№	$T$ , С	$p$ , торр	$L$ , мм	$J_{st}$ , моль/с	$\tau_L$ , с	$D$ , м <sup>2</sup> /с	$P$ , моль м <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> Па <sup>-1/2</sup>	$K$ , моль м <sup>-3</sup> Па <sup>-1/2</sup>
1	750	420	4,34	$5,07\cdot 10^{-11}$	185,0	$1,69\cdot 10^{-8}$	$2,15\cdot 10^{-13}$	$1,27\cdot 10^{-5}$
2	780	355	4,36	$3,99\cdot 10^{-11}$	210,3	$1,51\cdot 10^{-8}$	$1,84\cdot 10^{-13}$	$1,22\cdot 10^{-5}$
3	700	423	4,29	$3,01\cdot 10^{-11}$	2730	$1,12\cdot 10^{-9}$	$1,27\cdot 10^{-13}$	$1,13\cdot 10^{-4}$
4	800	365	4,38	$2,45\cdot 10^{-11}$	83,8	$3,82\cdot 10^{-8}$	$1,11\cdot 10^{-13}$	$2,91\cdot 10^{-6}$
5	750	355	4,34	$1,80\cdot 10^{-11}$	205,7	$1,52\cdot 10^{-8}$	$8,28\cdot 10^{-14}$	$5,44\cdot 10^{-6}$
6	800	33	4,38	$5,03\cdot 10^{-12}$	55,0	$5,81\cdot 10^{-8}$	$7,59\cdot 10^{-14}$	$1,31\cdot 10^{-6}$
7	770	353	4,35	$2,21\cdot 10^{-11}$	157	$2,01\cdot 10^{-8}$	$1,02\cdot 10^{-13}$	$5,07\cdot 10^{-6}$
8	730	515	4,32	$6,80\cdot 10^{-11}$	3840	$8,09\cdot 10^{-10}$	$2,60\cdot 10^{-13}$	$3,21\cdot 10^{-4}$
9	780	365	4,36	$3,44\cdot 10^{-11}$	121	$2,62\cdot 10^{-8}$	$1,56\cdot 10^{-13}$	$5,96\cdot 10^{-6}$

## Заключение

В ходе работы проведены исследования взаимодействия дейтерия с жидкими солями типа Флинак и  $^{77}\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$ . Определались коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в данных солях в диапазоне температур  $773\text{--}923^\circ\text{K}$  для Флинак,  $973\text{--}1073^\circ\text{K}$  для  $^{77}\text{LiF}\cdot 6\text{ThF}_4\cdot 17\text{BeF}_2$  и в диапазоне давлений  $0,14\text{--}70,0$  кПа для обоих составов.

Эксперименты с расплавом Флинак состояли из двух серий. В первой серии дейтерий подавался со стороны расплава, а выходящий поток регистрировался со стороны мембраны. Во второй серии дейтерий подавался со стороны никелевой мембраны, а регистрация потока происходила со стороны расплава. В результате первой серии измерений получены аррениусовские зависимости для коэффициентов диффузии (19), проницаемости (20) и растворимости (21) дейтерия. Полученные экспериментальные и расчетные данные приведены в табл. 1.

Во второй серии экспериментов наблюдался значительный разброс данных предположительно вследствие образования пузырьков дейтерия в расплаве. Полученные данные приведены в табл. 2.

В серии экспериментов с расплавом  $77\text{LiF}-6\text{ThF}_4-17\text{BeF}_2$  (газ со стороны расплава) характерный вид полученных кинетических кривых соответствует решению уравнения Фика. При этом наблюдается крайне значительный разброс экспериментальных данных. Результаты экспериментов приведены в табл. 3.

### Список литературы

1. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008.
2. Бекман И. Н., Габис И. Е., Компаниец Т. Н., Курдюмов А. А., Лясников В. Н. Исследование водородопроницаемости в технологии производства изделий электронной техники. Обзоры по электронной технике. Серия 7. Выпуск 1. М.: ЦНИИ «Электроника». 1985.
3. Satoshi Fukada, Akio Morisaki. Hydrogen permeability through a mixed molten salt... // J. of Nucl. Mat. 2006. Vol. 358. P. 235–242.
4. Bene O., Konings R. J. M., Molten Salt Reactor Fuel and Coolant, Comprehensive Nuclear Materials. 2012. Vol. 3. P. 359–389.