

УДК 621.039.531

РАДИАЦИОННО-ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ СИСТЕМЫ НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ+С₆Н₁₄**Т.Н.Агаев, А.А.Гарибов, У.М.Касумова***Институт радиационных проблем Национальный АН Азербайджана
AZ 1143, Баку, ул. Ф.Агаева 9. e-mail: agayevteymur@rambler.ru*

Исследовано влияние предварительной радиационно-окислительной обработки на радиационно-каталитическую активность реакторной нержавеющей стали в контакте с гексаном. Выявлен вклад радиационных процессов в этих контактах на термические и радиационно-термические процессы разложения гексана и получение молекулярного водорода при жидкофазном радиоллизе модельной системы нержавеющая сталь +С₆Н₁₄.

Ключевые слова: жидкофазный радиоллиз, радиационно-термокаталитическое получение водорода, система нержавеющая сталь+С₆Н₁₄

Исследование радиационно-каталитических процессов, протекающих в контакте нержавеющей стали с углеводородами, представляет большой научный и практический интерес в области радиационного материаловедения и радиационно-гетерогенного анализа [1]. При этом выявление механизма и кинетических закономерностей образования молекулярного водорода и углеводородов на начальной стадии процесса дает обширную информацию в области решения проблемы радиационного охрупчивания материалов [2-3].

Аустенитные нержавеющие стали (н.с.) с содержанием Fe-69.5%, Cr-14.7%, Ni-5.48 % широко применяются в ядерных реакторах как конструкционные

материалы и для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), а также в области производства и транспортировки нефти и газа [4-6]. Конструкционные материалы активных зон атомных реакторов при эксплуатации, в контакте с теплоносителями испытывают действие облучения и температуры. В настоящее время все ведущие мировые производители занимаются разработкой новых модификаций нержавеющих сплавов. Повышение их коррозионной стойкости является основной мотивацией этих работ [7-8]. Представленная работа посвящена исследованию кинетики накопления молекулярного водорода при жидкофазном радиоллизе модельной системы нержавеющая сталь+н-гексан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили в статических условиях в специальных кварцевых ампулах объемом 1.0-1.1 см³. В качестве объекта исследования взята нержавеющая сталь марки X16H6MГЮ в виде тонкой ленты. Контактную поверхность образцов определяли на основе их геометрических размеров и она составляла 17.23 см²/г. С целью исключения вклада органических загрязнений поверхности в процессе накопления молекулярного водорода образцы предварительно очищали органическими растворителями – этиловым спиртом, ацетоном, после чего их промывали дистиллированной водой. Затем образцы высушивали при 300К в

среде инертного газа – аргона. Высушенные образцы взвешивали с точностью до $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г и переводили в кварцевые ампулы. Ампулы с образцами вакуумировали до $P \approx 10^{-3}$ Па, сначала при T=300К, а затем при T=673К. После этого в них вводился пероксид водорода ($C_{H_2O_2} = 9$ моль/л) до полного покрытия им образцов. Ампулы соединялись со специальным газометром. Образцы подвергали предварительному радиационному воздействию гамма-лучами (D=0.70 Гр/с) при различных временах ($\tau = 5 \div 200$ часов), затем высушивали, взвешивали и переводили в специальные ампулы для испытания радиационно-каталитической активности в

процессах радиолитического разложения гексана. Необходимое количество гексана вводили в ампулы с образцами путем конденсации паров гексана из градуированного объема вакуумно-адсорбционной установки. Точность введения гексана в ампулы с образцами из вакуумно-адсорбционной установки в исследуемом интервале значений плотности паров гексана составляет $\pm 5\%$. Температура при проведении экспериментов поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Радиационные и радиационно-термические процессы проводили на изотопном источнике γ -излучения Co^{60} . Дозиметрия источника проводилась химическими дозиметрами – ферросульфатным, циклогексановым и метановым. Перерасчет поглощенной (D) дозы в

исследуемой системе производили сравнением электронных плотностей [7].

Газовые продукты процессов переводили в специальные градуированные объемы и анализировали методом газовой хроматографии. Молекулярный водород анализировали на хроматографе марки «Газохром-3101», а углеводороды - на «Цвет-102». Коррозию нержавеющей материалов изучали гравиметрическим методом. Для этого высушенные в вакууме ($P \approx 10^{-3}$ Па) исходные и подвергнутые испытанию образцы сплава взвешивали с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. Коррозию материалов в результате радиационно-термических и термических процессов характеризовали по привесу образцов $\Delta m = m_1 - m_0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выявления влияния нержавеющей материалов на радиолитическое разложение гексана исследована кинетика накопления H_2 при радиолитическом разложении гексана и системы гексан + «реакторная н.с.» при $T=300\text{K}$. Радиационно-химический выход $G(\text{H}_2)$ при этом составлял 5.3 и 6.6 молек./100 эВ при $\tau=5$ часов. Наблюдаемый прирост значений $G(\text{H}_2)$ при радиолитическом разложении гексана в присутствии н.с. по сравнению с выходом радиолитического разложения чистого гексана может быть объяснен вкладом эмитированных из металла при воздействии γ -квантов электронов и

образованием на поверхности металла активных дополнительных активных центров, существенно влияющих на реакцию разложения гексана. Разница между скоростями радиационно-термического и термического процессов составляет $\Delta w = 2.78 \cdot 10^{14}$ молекул/гс.

С целью выявления вклада радиационно-гетерогенных процессов в радиационно-термические процессы в идентичных условиях исследованы радиационно-термические и термические процессы разложения гексана при различных температурах.

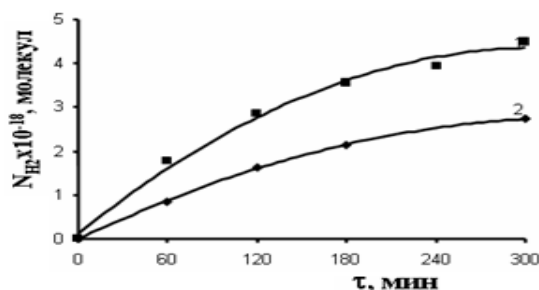


Рис.1. Кинетические кривые радиационно-термического (1) и термического (2) процессов образования молекулярного водорода в контакте радиационно-окислительно обработанной в среде H_2O_2 нержавеющей стали с н-гексаном
 $D = 0,54 \text{ Гр/с}$, $T = 473 \text{ K}$ $\tau = 5 \text{ час}$

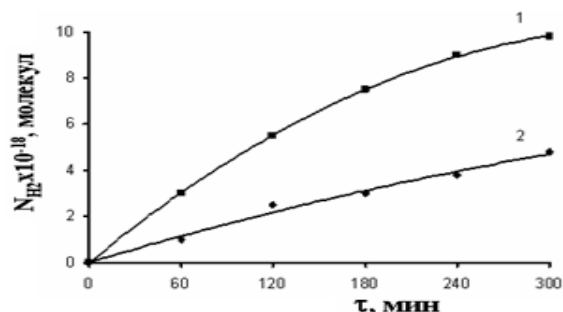


Рис.2. Кинетические кривые радиационно-термического (1) и термического (2) процессов образования молекулярного водорода в контакте радиационно-окислительно обработанной в среде H_2O_2 нержавеющей стали с н-гексаном
 $D = 0,54 \text{ Гр/с}$, $T = 673 \text{ K}$ $\tau = 5 \text{ час}$

На рисунках 1-2 приведены кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационно-термическом и термическом процессах разложения гексана в присутствии нержавеющей стали. На основе начальных линейных участков экспериментальных кинетических кривых определены значения скоростей этих процессов $w_{\text{рт}}(\text{H}_2)$ и $w_{\text{т}}(\text{H}_2)$ соответственно. Скорость радиационной составляющей $w_{\text{р}}(\text{H}_2)$ радиационно-термического процесса накопления водорода определена по разнице скоростей радиационно-термических и термических процессов.

$$w_{\text{р}}(\text{H}_2) = w_{\text{рт}}(\text{H}_2) - w_{\text{т}}(\text{H}_2)$$

На основе температурной зависимости скорости радиационно-каталитического процесса образования водорода в Аррениусовских координатах было определено значение энергии активации процесса, которая составила $E_a = 5.32$ кДж/моль.

Рассчитаны радиационно-химические выходы молекулярного водорода в зависимости от времени предварительной радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали. При этом значение радиационно-химического выхода водорода изменяется в интервале $G(\text{H}_2) = 8.91 - 55.1$ молекул/100эВ.

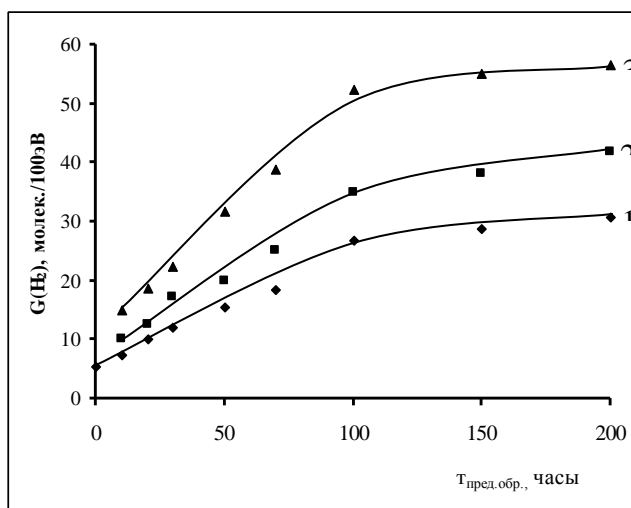


Рис.3. Зависимость радиационно-химического выхода молекулярного водорода в процессе разложения гексана при различных температурах в контакте с предварительно радиационно-окислительной обработанной нержавеющей сталью от времени облучения. 1 - T=300К, 2 - T=473К, 3 - T=673К, D=0.7 Гр/с

С целью выявления достоверности гравиметрического метода термическая и радиационно-термическая коррозия параллельно изучалась в проточной системе дериватографическим методом. Исследования проводили на дериватографе «Д-102» фирмы МОМ. Сопоставление результатов по коррозии нержавеющей стали при T=673К, полученных гравиметрическим и дериватографическим методами, показало, что между ними в пределах точности методов наблюдаются удовлетворительные совпадения. Поэтому в дальнейшем исследование радиационных, терморadiационных и термических процессов

коррозии металлических материалов проводилось гравиметрическим методом.

На рисунке 3 представлена зависимость радиационно-химического выхода молекулярного водорода в процессе разложения гексана в контакте с предварительно радиационно-окислительной обработанной нержавеющей сталью от времени облучения.

Как видно из рис.3, в исследуемом интервале температур радиационно-химический выход молекулярного водорода возрастает и при 673 К достигает значения 55.1 молек./100эВ при $\tau_{\text{обр}} = 200$ часов.

В результате предварительной радиационно-окислительной обработки на поверхности нержавеющей стали образуется оксидная пленка, представляющая собой в основном $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Система н.с.+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ стимулирует процессы радиолитического и терморрадиолитического разложения гексана.

Полученные результаты исследований радиационно-катализаторного разложения н-гексана в контакте с нержавеющей сталью могут быть учтены при решении проблем радиационного охрупчивания материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев Ю.П. Радиационно стойкие материалы. М.: Энергоатомиздат. 1993. С.11-16.
2. Николаенко В.А., Красиков Е.А., Ерак Д.Ю., Бачучин И.В. //Ж. Атомная энергия. том 106. вып 1. 2009. С.22-28.
3. Агаев Т.Н., Касумова У.М. //Азербайджанский химический журнал. №4. 2007.С.158-160.
4. Герасимов В.В. Коррозия реакторных материалов. М.: Атомиздат. 1980. 256 с.
5. Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М.: Атомиздат. 1967. С.401.
6. Седов В.М., Нечаев А.Ф., Петрик Н.Г., Сергеева Т.Б. Радиационная химия теплоносителей ядерных энергетических установок. Межфазные процессы. Ленинград: ЛТИ им. Ленсовета. 1987. С.58.
7. Нечаев А.Ф., Петрик Н.Г., Седов В.М., Сергеева Т.Б. Радиационная коррозия конструкционных материалов энергетических установок. М.: ЦНИИ Атоминформ. 1988. С.54.
8. Кабакчи С.А., Будаев М.А., Ковалевич О.М. //Химия высоких энергий. т.22. № 4. 1988. С.295-300
9. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука. 1975. С.120.

RADIASIYA-TERMOKATALITİK PROSESLƏRDƏ PASLANMAYAN POLAD+HEKSAN SİSTEMİNDƏN HİDROGENİN ALINMASI

T.N.Ağayev, A.A.Qəribov, Ü.M.Qasımova

Qabaqcadan radiasiya oksidləşdirici işlənməyə məruz qalmış paslanmayan poladın heksan ilə təmasında qədər radiasiya-katalitik aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir. Bu təmaslarda heksanın termiki və radiasiya-termiki parçalanması proseslərinə və molekulyar hidrogenin paslanmayan polad+ heksan model sistemindən alınmasına radiasiyanın təsiri aşkar edilmişdir.

RADIATION-THERMOCATALYTIC PROCESSES OF OBTAINING HYDROGEN IN A STAINLESS STEEL+C₆H₁₄ SYSTEM

T.N.Agayev, A.A.Qaribov, U.M.Qasimova

The effect of the radiation-oxidation pretreatment on the radiation-catalytic activity of reactor stainless steel in contact with hexane was studied. The contribution of radiation processes in these contacts to thermal and radiation-thermal processes of hexane decomposition and obtaining molecular hydrogen at the liquid-phase radiolysis of model stainless steel+ C₆H₁₄ system.