

АНАЛИЗ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ, ЗАКОНОДАТЕЛЬНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ВЫБОРА НЕВОДНЫХ РАБОЧИХ ТЕЛ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Герасимов Р. Л., Колотухин С. П., Мазурин И. М., Сухих А. А., Гранченко П. П.

1. Введение

Рабочие вещества синтетического и природного происхождения (в том числе и фреоны) более полувека используются в энергетических установках небольшой и средней мощности в системах малой и распределенной энергетики. Диапазон предлагаемых веществ весьма разнообразен и широк: это и диоксид углерода, и водные растворы аммиака, и углеводороды, и инертные газы, и фторорганические соединения. По результатам исследований последних лет авторами сформулирован ряд технических предложений по внедрению фторорганических рабочих веществ в теплосиловой контур ядерных установок на быстрых нейтронах с жидким металлическим теплоносителем.

Широкий спектр ограничивающих условий национального и международного уровня по безопасности человека и окружающей среды, а также требований по энергоэффективности, технологичности и надёжности систем, при постановке этой многофакторной задачи сделал целесообразным и обоснованным использование системного подхода для её успешного решения. Это означает приоритетный характер для исследования взаимосвязей между аргументами, не отвергая при этом оценку состоятельности самих аргументов.

Главным документом при решении технических задач является Конституция Российской Федерации, по которой приоритетом является человек и его жизнь, и главным условием сохранения этого приоритета – гарантированная безопасность человека. Это условие, как известно, не противоречит Конституции любой другой страны.

При решении задачи выбора рабочих тел сегодня, помимо санитарных, законодательных и технологических ограничений, на первый план выходят ещё и вопросы обоснованности природоохранных ограничений. Поэтому в работе будет проведен анализ материальных балансов наличия «парниковых» веществ в атмосфере Земли и учета промышленных и природных выбросов в течение определенных промежутков времени. Также будет показана необоснованность (и, следовательно, недействительный характер) положений, на которых базируются международные соглашения по ограничению «парниковых» веществ, зафиксированные в Киотском протоколе и Парижских соглашениях.

2. Объект исследования и его технологический аудит

Объект исследования – фторуглероды и элегаз (SF_6 , гексафторид серы) как рабочие тела энергетических установок.

Рабочее тело, выбираемое для энергетической установки, должно обладать благоприятными химическими, физическими и эксплуатационными свойствами при заданных условиях работы, т. е. быть стабильным, негорючим, взрывобезопасным, нетоксичным, инертным по отношению к конструкционным материалам. Однако, после принятия ограничений Монреальского и Киотского протоколов, развитие преобразователей тепловой энергии в электрическую в сфере малой энергетики сегодня идёт на основе применения углеводородов. Ясно, что их основным недостатком являются горючесть, взрывоопасность и невысокая термическая стабильность. Такие установки ограничены по температурам утилизируемых потоков до 290 °С и имеют, кроме турбинного, дополнительный контур с термостойкой жидкостью (маслом) и промежуточным теплообменником, что сказывается на эффективности всей системы. По мнению авторов, расширение температурного диапазона применения неводных рабочих тел, повышение энергетической эффективности теплосиловых преобразователей может быть достигнуто за счет использования именно фторуглеродов и элегаза (SF_6). Высокая термодинамическая эффективность применения этих веществ для энергетических установок с бинарными циклами была отмечена ещё в 60-ые годы прошлого века [1], так как они обладают благоприятными для такой цели физическими, химическими и эксплуатационными свойствами. Кроме того, эти вещества являются стабильными, негорючими, невзрывоопасными, нетоксичными веществами, инертными по отношению к конструкционным материалам. Их с полным основанием можно отнести к относительно «молодым» и малоизученным веществам. Фторуглероды синтезировал Дж. Саймонс в США в конце 30-х годов прошлого столетия, а элегаз синтезировали Муасан и Лебо во Франции в 1900 г. [2]. Технология промышленного производства и глубокое изучение свойств этих веществ в мире началось лишь после войны. Серьёзным недостатком фторуглеродов и элегаза является относительно высокая цена, поскольку их молекула на 70–85 % состоит из недешёвого фтора. По этой причине в 80-е годы прошлого века фторуглероды были в 5–10 раз дороже хлорсодержащих фреонов R-11 и R-12. Элегаз в то время по цене был примерно втрое дороже фреона-12.

Фторуглеродные вещества, прежде всего октафторпропан (C_3F_8) и декафторбутан (C_4F_{10}), представляют особый интерес с точки зрения возможности использования их в качестве рабочего тела (вместо воды) в турбинных циклах преобразования тепловой энергии в электрическую для перспективных АЭС [3]. Принципиальная схема теплосилового контура при внедрении в качестве рабочих тел указанных веществ по сравнению с пароводяной существенно упрощается (рис. 1).

Особую значимость представляет то обстоятельство, что в силу особенности конфигурации термодинамического сверхкритического цикла на фторуглеродных рабочих телах (ФРТ) обеспечивается высокая доля рекуперации теплоты (по подобию газотурбинных циклов). Кроме того, высокая среднеинтегральная температура подвода теплоты и высокая температура обратного потока ФРТ выгодны именно для реакторной установки (РУ) с жидкометаллическими теплоносителями (свинцом и натрием). При этом процесс сжатия проходит в области жидкости и реализуется насосами, что по сравнению с газовыми циклами и компрессорным сжатием, гораздо эффективнее.

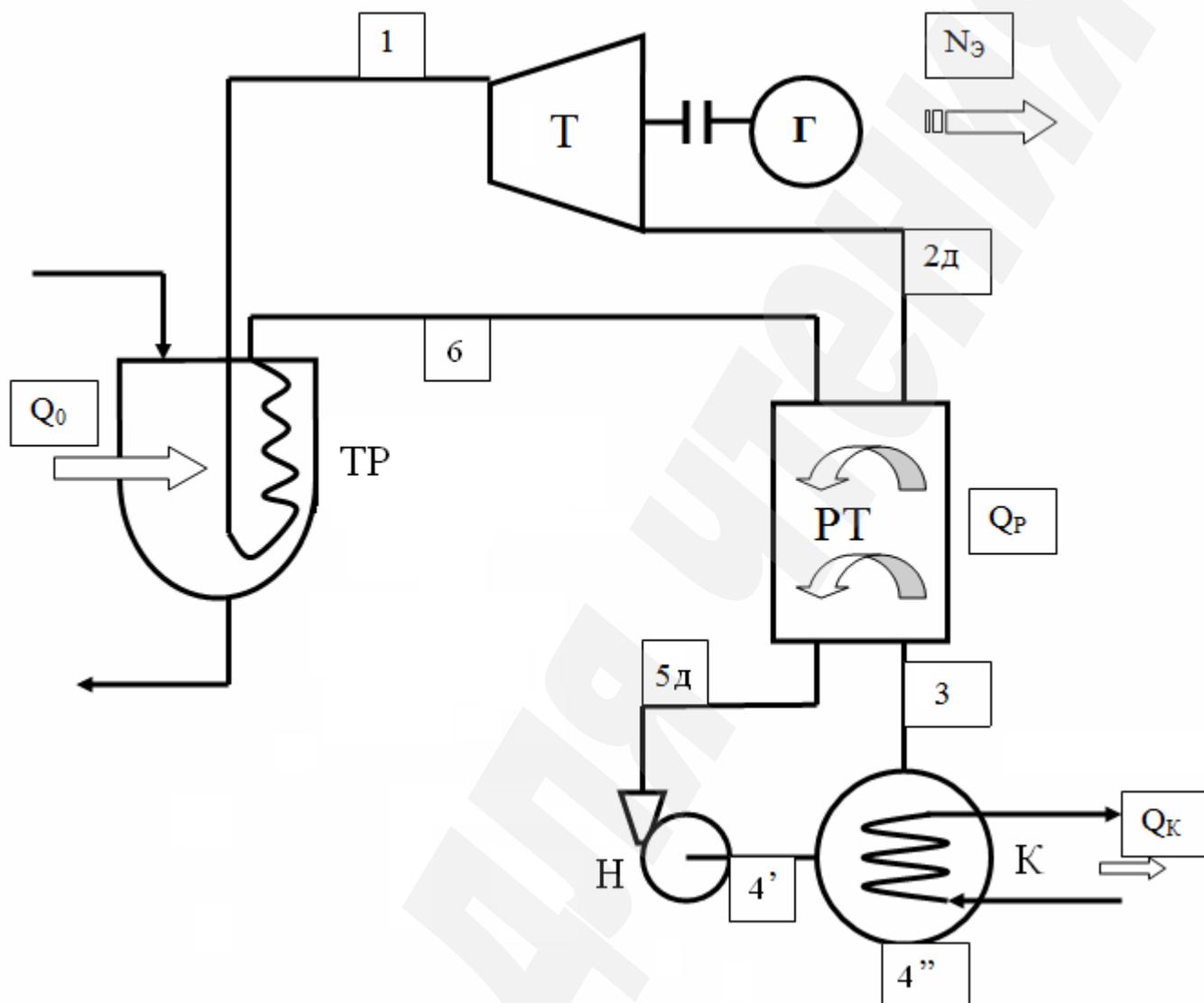


Рис. 1. Принципиальная схема реакторной установки на быстрых нейтронах: ТР – теплообменник реактора тепловой мощностью Q_0 ; Т – турбина; Г – генератор, вырабатывающий электрическую мощность $N_{э}$; РТ – регенеративный теплообменник тепловой мощностью Q_p ; К – конденсатор тепловой мощностью Q_k ; Н – насос

Решается проблема обеспечения температуры питательной воды выше температуры затвердевания свинца ($329\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ясно также, что внедрение ФРТ перспективно для РУ с натриевым теплоносителем первого контура (БН-600), поскольку гарантирует предотвращение химического взаимодействия.

Конфигурация сверхкритического цикла на ФРТ представлена на рис. 2. Высокие среднеинтегральная температура подвода теплоты и степень регенерации, обеспечиваются высокой температурой на выхлопе турбины (т. 2д), низкими параметрами критической точки (К).

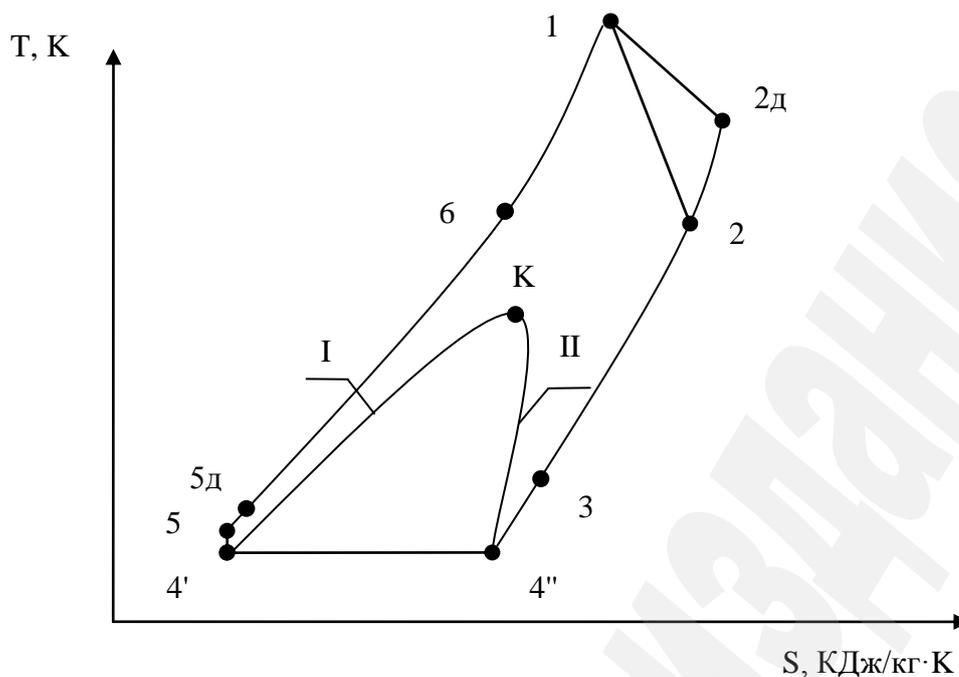


Рис. 2. Конфигурация сверхкритического цикла на фторорганических рабочих телах (ФРТ): I – линия конденсации; II – линия кипения; К – критическая точка; 1–2 и 1–2д – теоретический и действительный процессы расширения в турбине; 2–3 – процесс охлаждения ФРТ в регенераторе; 4–5 и 4–5д – теоретический и действительный процессы сжатия в насосе; 5д–6 – процесс нагрева ФРТ в регенераторе; 6–1 – процесс нагрева перед турбиной; 4–4'' – процесс конденсации

Как показали расчеты, при использовании ФРТ требуемый уровень термодинамической эффективности достигается при давлении от 6 до 10 МПа (для воды – до 24 МПа), что благоприятно сказывается на безопасности РУ без снижения КПД. В указанном диапазоне давлений и температур до 550 °С существует оптимальное значение давления, при котором КПД цикла максимален и достигает 50 %. Небольшое избыточное давление в конденсаторе гарантирует отсутствие присосов охлаждающей среды и создает предпосылки для применения стандартных пластинчатых теплообменников и использования воздушных вентиляторных градирен. Низкая температура замерзания фторуглеродов позволяет проектировать процесс конденсации и при отрицательных температурах.

Особо следует отметить термическую стабильность фторуглеродов. При нагреве их разложение начинается при температурах 400–600 °С [4] и выше, поскольку связь С-Ф имеет почти рекордную энергию диссоциации, равную 485 кДж/моль [5]. Хотя существенным условием стабильности молекулы при нагреве было и остаётся влияние катализаторов при нагреве.

Из технологических свойств фторуглеродов также необходимо отметить коррозионные и пожаротушающие свойства. Фториды металлов, образующиеся при нагреве на их поверхности при контакте с продуктами деструкции фторуглеродов, прочно сцеплены с поверхностью металлов и являются своеобразным барьером для развития глубинной коррозии. Этот эффект называют пассивацией поверхности фтором. Исключение составляют кремний и вольфрам, обра-

зующие при реакции с фтор-ионом газообразные соединения. По этой причине стали, содержащие в лигатуре кремний и вольфрам, не рекомендованы к применению в контакте с фторидами при нагреве или в дугогасительных камерах высоковольтных аппаратов с элегазом [6].

Огнегасительные свойства фторуглеродов и элегаза, более точно – свойства флегматизации пламени, также связаны с исключительной стабильностью молекул этих веществ при нагреве. Огнетушащая концентрация наиболее известных фторуглеродов R-218 (C_3F_8) – 8,6 % об., R-с318 ($c-C_4F_8$) – 7,5 % об. У элегаза (SF_6) – 9 % об. При этом важно отметить, что их верхняя и нижняя границы кардиотоксичности (NOAEL и LOAEL) находятся в 3–4 раза выше огнетушащей концентрации. Это важное преимущество для человека, оказавшегося в зоне тушения пожара. По этой причине их с успехом используют в автоматических системах пожаротушения для замкнутых объёмов [7].

При несомненной термодинамической эффективности и нулевой озоноразрушающей способности ($ODP=0$), фторуглероды и элегаз причислены климатологами к, так называемым, «парниковым» газам. По версии Международной Группы Независимых Экспертов по Изменению Климата (МГЭИК), опубликованной в IPCC-94, фторуглеродам присвоили чрезвычайно длительное время жизни в атмосфере (до 50000 лет!), без представления методики расчёта. Вопрос времени жизни этих веществ в атмосфере стал сегодня ключевым, а оценки Lifetime для фторуглеродов, приведённые в отчётах IPCC (IPCC-94, IPCC-2013), вызывают обоснованные сомнения в их достоверности.

3. Цель и задачи исследования

Цель исследований – выполнить экспериментальное исследование свойств фторуглеродов и элегаза с целью получения недостающих данных для выполнения системного анализа по определению перспективности, прежде всего фторуглеродов, в качестве рабочих тел энергетических циклов.

При этом необходимо решить следующие прикладные задачи:

1. Определить истинные значения времени жизни фторуглеродов в атмосфере на основе официальных данных по изменениям во времени концентраций фторуглеродов в атмосфере Земли и известных данных по эмиссии фторуглеродов.
2. Определить границы температурной стабильности фторуглеродов в контакте с конструкционными материалами, характерными для реального турбинного цикла.
3. Определить стабильность фторуглеродов к радиационному воздействию от различных видов облучения, характерных для второго контура АЭС.
4. Определить наиболее универсальный и достоверный параметр начала деструкции фторуглеродов при тепловых и радиационных видах воздействия.

4. Исследование существующих решений проблемы

Задача выбора рабочих тел энергетических циклов рассматривалась ранее в работах [8, 9]. Однако исследования проводились в «домонреальскую эпоху», и этих работ не коснулись гипотезы о причинах гибели стратосферного озона и возникновения глобального потепления, а также ограничения Парижского соглашения. На сегодняшний день можно констатировать наличие законодатель-

но оформленных запретов на использование хлорсодержащих рабочих тел по Монреальскому протоколу, и рекомендательный характер по ограничению применения в соответствии с положениями Киотского протокола для рабочих тел с большим временем жизни в атмосфере. Парижское соглашение в настоящее время пока является объединяющим документом, основанном на двух гипотезах, и не отменяющим принятых ограничений.

Важно отметить также и тот факт, что при отсутствии альтернатив, использование стабильных и долгоживущих фторуглеродов и элегаза (SF_6) в задаче пожаротушения стало вполне допустимым фактом и не вызвало осуждения «борцов» с глобальным потеплением, поскольку речь идёт о непосредственной защите жизни человека при тушении пожара, т. е. о *Конституционном приоритете любой страны* – гарантии безопасности жизни человека.

В общей оценке проблема принятия решения о выборе рабочего тела энергетических циклов исключительно сложна и неоднозначна. При её решении необходимо учитывать действующие законодательные и медицинские ограничения национального и международного уровня. При этом приходится рассматривать четыре вида опасностей для человека (токсическую, пожарную, бризантную и радиационную), учитывать расходы потребителя и производителя, а также гарантировать надёжность энергетических систем и наличие сырьевых ресурсов. Всего в рассмотрении может оказаться не менее 100 сочетаний различных связей, определяющих возможность использования предлагаемых рабочих тел.

Наиболее сложны в прогнозе ограничения, принимаемые на международном уровне, поскольку они носят политический характер и изменяются по законам мировой политики. Эти ограничения во многом не соответствуют нормам Гражданского и Трудового Права. Это было характерно в период 1990–2010 гг. для Монреальского и Киотского протоколов. При этом, запреты и ограничения обоих протоколов по использованию рабочих тел, не во всех случаях однозначны, если сравнивать ранние и поздние данные в отчётах ИРСС (Международной Группы Экспертов по Изменению Климата).

В пятом отчёте ИРСС-2013 [6], появились данные по реальным концентрациям рабочих тел в атмосфере Земли. По этим данным теперь стало возможным посчитать реальные времена жизни рабочих тел в атмосфере за двадцатилетний период. На основе расчётов некоторые из веществ теперь можно обоснованно и эффективно использовать в энергетических циклах взамен ранее запрещённых веществ по признаку озоновой опасности. К запрещённым, как известно, относятся хлор- и бромсодержащие фреоны, некоторые из которых использовались в турбинных циклах в 60–70-ые годы прошлого века.

Выполнив сравнительный анализ условий работы рабочего тела в турбинном цикле, можно, опираясь на опубликованные выводы авторов [8, 9], сформулировать основные требования к рабочему телу турбинного цикла. Данные требования, помимо термодинамического совершенства, позволят обеспечить целый ряд иных требований, неизбежно возникающих при использовании рабочих тел в различных циклах.

Общими необходимыми свойствами любых рабочих тел является триада по безопасности для человека, машины и окружающей среды, т. е. рабочее тело

должно быть стабильным, нетоксичным, негорючим, коррозионно пассивным и нейтральным в отношении окружающей среды в течении всего эксплуатационного периода. Следствием из этих основных свойств является стабильность состава рабочего тела при воздействиях, которое оно испытывает в рабочих условиях турбинного цикла, а также отсутствие возможности появления взрыво- и радиационноопасных продуктов деструкции.

Надо отдать должное требованиям по охране Земной атмосферы, которые возникли на основе Венской конвенции 1985 года по озоновой опасности. Несмотря на наличие двадцати гипотез по гибели стратосферного озона [10], помимо принятой на сегодня за основу гипотезы Молины-Роуланда [11], и значительный политический фон этих ограничений, а также отсутствие точных данных по причинам обсуждаемых эффектов, межгосударственный уровень принятых обязательств по запретам на использование хлор- и бромсодержащих рабочих тел обязывает исключать их из рассмотрения в качестве рабочих тел, по крайней мере, до выяснения истинных причин гибели стратосферного озона.

Вторая группа ограничений по использованию веществ в качестве рабочих тел возникла после 1992 года на основе Рамочной Конвенции по изменению климата (РКИК) на базе гипотезы Фурье-Тиндаля, возникшей более полутора столетия назад. Гипотеза так и не получила точного подтверждения в отношении глобального характера её воздействия на климат Земли. Ключевым параметром введённых ограничений является Lifetime, т. е. время жизни газовой фазы этого вещества в атмосфере Земли. Сначала данные о времени жизни основных газообразных составляющих земной атмосферы были даны в отчёте IPCC-94 в виде оценочных величин в сопровождении измеренных концентраций этих газов по состоянию на 1992 год [12]. Это было сделано по причине исключительной сложности прогноза глобальных атмосферных процессов, потому и методику достоверного расчёта этой величины выполнить принципиально невозможно. Новые данные IPCC-2013 о концентрации промышленных газов в атмосфере за 2005 и 2011 годы [6], позволили выполнить точное определение Lifetime технически важных газов, для которых известны величины эмиссии этих веществ в указанный период.

Главным условием точного определения Lifetime является точное знание эмиссии антропогенных, т. е. производимых человеком, парниковых газов. К ним можно отнести такие газы, как SF₆, CF₄ и фреон R-22 (CF₂ClH). Надо отметить, что значительные поправки в массовые балансы атмосферных фторсодержащих газов вносят вулканы, которые выбрасывают их в значительных количествах, как при периодических активных извержениях, так и постоянно в виде фумарольных газов вблизи вулканов. При этом динамика вулканических выбросов остаётся вне прогноза и вносит существенную погрешность в точность расчёта массовых балансов, на основе которых уже можно определить реальные времена жизни «парниковых» газов.

По данным IPCC-94 рекордными «долгожителями атмосферы» оказались самые безопасные для человека и окружающей среды, озонобезопасные, т. е. не содержащие в молекуле хлора и брома гомологический ряд фторуглеродов C_nF_{2n+2} и гексафторид серы (SF₆), который в России с 1938 года называют элегазом, т. е. электротехническим газом. Эти технические газы исключительно ста-

бильны в условиях нагрева при отсутствии катализатора, которым является кремний. Но и в присутствии кремния термическая стабильность CF_4 и его гомологов $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ от 400 до 600 °С и выше [4].

Для SF_6 термическая стабильность при отсутствии влаги также можно оценить в 400 °С. При наличии влаги она уменьшается до 200–250 °С [13]. Видимо исключительная термическая стабильность фторуглеродов и исключительные рекомбинационные свойства элегаза при гашении дуги в электрических аппаратах, и послужили основанием для оценки их долгожительства в земной атмосфере по версии IPCC-94.

Однако условия «жизни» газов в атмосфере определяются не столько нагревом от солнечной радиации, сколько воздействием грозových разрядов. По этой теме в российской научной печати известны работы [14, 15]. Главным выводом этих работ было заключение о роли грозových разрядов в качестве «чистильщиков атмосферы» от неосновных атмосферных газов, в частности углеводородов над нефтяными промыслами Азербайджана. Основными газами в атмосфере Земли в то время были азот, кислород и аргон. Неосновными – все остальные, которые сегодня называют парниковыми. Надо отметить, что исследования влияния грозových разрядов на атмосферные газы были опубликованы ещё в начале прошлого века.

В 1906 году автор работы [16] предложил двухстадийную схему электрического воздействия грозového разряда в атмосфере. Молния относится к искровому разряду, которому предшествует ионизация атмосферных газов в зоне действия грозы. Энергия ионизации почти всех атмосферных газов лежит в диапазоне от 11,1эВ (у CCl_4) до 24,6 эВ (у He). Для Ar, N_2 , CF_4 , SF_6 , CO_2 и CO энергия ионизации находится в диапазоне от 14 до 16 эВ. По этой причине в период ионизации, предшествующий грозовому разряду, практически все атмосферные газы ионизируются. В теории искрового разряда этот этап называют лидерной стадией. Ионизированный и хорошо проводящий канал газа имеет радиус 2,5 м и ток головки лидера молнии 320 А [17]. Даже при небольшой длине канала лидера длиной 1 км, ещё до образования главного канала молнии, при грозе ионизируется около 25 т воздуха.

Образование главного канала молнии происходит на второй стадии воздействия. При этом ток возрастает до 40000 А и время разряда 50–100 мкс. Наблюдается импульсный характер воздействия с образованием плазменного шнура, который сопровождается разрушением заряженных молекул с их последующей рекомбинацией и образованием новых соединений, отличных от исходных. Молекулы газов, попавшие при искровом разряде в зону воздействия, разрушаются с образованием радикалов и осколков разрушенных молекул. Затем они претерпевают рекомбинацию, о чём свидетельствует послесвечение разрядного промежутка длительностью около 1000 мкс. Если в зоне искрового разряда присутствует только один газ и нет влаги и кислорода, то высокая степень рекомбинации возможна. Для условий земной атмосферы такое сочетание обстоятельств невозможно, поэтому осколки неосновных газов объединяются с другими радикалами и принимают новые формы, не возвращаясь к прежнему виду. Этот эффект и дал основания автору работ [14, 15] назвать грозовые раз-

ряды «чистильщиками атмосферы». Надо учесть, что за год в атмосфере Земли происходит не менее 3 млрд. грозных разрядов. Отметим, что практически полная рекомбинация газа-диэлектрика SF₆ наблюдается только в высоковольтных выключателях, заполненных исключительно чистой SF₆. Можно утверждать, что для основных атмосферных газов (азота и кислорода) вероятность рекомбинации значительно выше, чем для неосновных, «парниковых», имеющих незначительную концентрацию.

Атмосферный воздух также используется в качестве окислителя в двигателях внутреннего сгорания, в котлах ТЭС и в авиационных двигателях. При этом, окисляя углеводороды, весь состав атмосферного воздуха претерпевает краткосрочный нагрев до температуры выше 1000 °С. Учитывая массу сжигаемого углеводородного топлива в мире на уровне 6 млрд. тонн в год, можно оценить в 60 млрд. тонн количество воздуха, прошедшего через топку и камеры сгорания двигателей. Такое превышение количества воздуха над количеством топлива следует из того, что кислорода в воздухе всего 20 %, и углеводороды бывают лёгкие, но есть и тяжёлые, например, дизельное топливо и мазуты. А они требуют больших расходов воздуха при сгорании. При этом из-за нагрева, практически все примеси воздуха претерпевают изменения, и прежняя «жизнь» газовых молекул «изменяется до неузнаваемости», поскольку большую роль в их деструкции играют влажность воздуха и наличие катализаторов в зоне сгорания.

Редко упоминаемым разрушителем целостности молекул земной атмосферы является космическое излучение и «солнечный ветер», входящий через полярные каспы и оставляющий свой след в виде северных сияний.

Понятно, что такой набор разрушителей целостности молекул неосновных газов земной атмосферы не даст возможности оценки истинных значений времени жизни парниковых газов. По этой причине методика достоверного определения Lifetime так и не появилась.

Опубликованные данные IPCC-2013 [6] всё поставили на своё место. По табличным данным IPCC-2013 за шесть лет (с 2005 по 2011 год) незначительное уменьшение концентраций отмечено только для хлорсодержащих фреонов (ХФУ). Гидрофторуглероды (ГФУ) увеличили свои концентрации, поскольку они приняли на себя холодильный парк, оставшийся без фреонов R-11 и R-12.

Фреон-22 дал наибольшее увеличение (на 22 %, т. е. на 4,3 % в год), т. е. в абсолютном значении за год не менее 7,3 ppt, что соответствует поступление в атмосферу 105 тыс. тонн фреона-22. Выпустить такое количество фреона-22 в атмосферу за год довольно сложно, даже если бы его использовали исключительно в полугерметичных холодильных агрегатах с предельным уровнем утечек 15 % в год от массы заправки. На самом деле доля полугерметичных машин с уровнем утечек в 15 % ничтожно мала, по сравнению с нормально эксплуатируемыми герметичными агрегатами, имеющими утечки хладагента на уровне 0,5–1 %. Причиной столь высоких значений роста концентраций фреона-22 в атмосфере является вулканическая деятельность. Тем более, что данные о концентрации фреона-22 в воздухе над Охотским морем не уровне показывают 1000 ppm [18].

Учитывая факт постоянной вулканической деятельности около 30-и вулканов только на Камчатке, можно с уверенностью утверждать, что аномальное

увеличение концентрации фреона-22, отмеченное в IPCC-2013, в значительной степени связано с вулканической деятельностью.

Наибольший интерес представляют несоответствия для указанных в IPCC-2013 концентраций CF_4 в атмосфере. Массовые балансы этого газа можно хорошо отслеживать по выбросам этого газа при производстве алюминия, поскольку других источников, кроме производства чистого фтора, практически нет. Причина в том, что начиная с 1900 года, в мире используется неизменная фторная технология производства алюминия. При этом на каждую тонну произведённого первичного алюминия в атмосферу выбрасывается 50 кг CF_4 , который исключительно инертен и не ядовит, поэтому до появления ограничений Киотского протокола задачи по его улавливанию не стояло. Из отходящих газов удалялись только ядовитые и опасные газы. Но и позже, с появлением проблемы парниковых газов, найти сорбент для сбора и утилизации CF_4 пока не удаётся. В итоге массовые балансы по CF_4 легко проверить по данным мирового объёма производства первичного алюминия.

Концентрация CF_4 в атмосфере в 1992 году по данным IPCC-94 [12] равна 70 pptv, т. е. $70 \cdot 10^{-12}$ объёмных долей. Заявленная концентрация 70 ppt в атмосфере Земли обеспечивается 1 Мт CF_4 , которая образуется при получении 20 Мт алюминия. Зная его плотность в газообразном состоянии при нормальных условиях, равную 3,62 г/л, получим, что 1 Мт CF_4 соответствует $276 \cdot 10^6 \text{ м}^3$ газовой фазы.

Вес земной атмосферы $5,085 \cdot 10^{15}$ т. При плотности воздуха $1,275 \text{ кг/м}^3$, получим объём воздуха Земли $3,98 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$. Разделим объём 1 Мт CF_4 на объём воздуха Земли. Получим 69,2 10⁻¹² об., т. е. заявленную IPCC-94 концентрацию CF_4 по состоянию на 1992 год.

Поскольку 1 Мт CF_4 нарабатывается при производстве 20 Мт алюминия, делаем вывод о том, что при заявленном в IPCC-94 времени жизни в атмосфере для CF_4 равным 50 тыс. лет, концентрация 70 ppt была пройдена в 1960 году, когда общий объём произведённого в мире алюминия достиг 20 Мт.

К 2010 г. объём произведённого алюминия в мире достиг 900 Мт, что по выбросам CF_4 в атмосферу составил 43,5 Мт, а по концентрации в атмосфере 3010 ppt., т. е. 3,01 ppb. Однако этот уровень мог быть достигнут только при условии времени жизни в атмосфере для CF_4 не менее 60 лет. Но в 2011 году по данным IPCC-2013 концентрация CF_4 в атмосфере составила 79 ppt, что определяет достоверным время жизни от 1 до 2 лет.

Атмосферное электричество и грозовые разряды, судя по работам прошлого века, не дают шансов на долгую «жизнь» в атмосфере для этого инертного соединения.

В отношении SF_6 массовые балансы также подтверждают возможное наличие неантропогенного источника. Хотя в IPCC-2013 данные по концентрации в атмосфере для SF_6 за 1962 год не указаны, однако его концентрации в 2005 году (5,64 ppt) и в 2011 году (7,28 ppt) позволяют сделать балансовые расчёты.

В середине 90-х годов ежегодная эмиссия элегаза при его утечках из высоковольтных аппаратов оценивалась от 7 до 10 тыс. т. Если следовать этим первичным оценкам, когда 90 % всего элегаза было в высоковольтных выключателях и распределительных устройствах (КРУЭ), то при уровне утечек элегаза из аппаратов 1–2 %/год, их заправка составляла бы в среднем 660 тыс. т в дейст-

вующих аппаратах, что явно завышено. Такого количества элегаза ещё не было заправлено в аппараты. Хотя несколько крупных высоковольтных подстанций с SF₆ уже было в эксплуатации.

К примеру, очень крупная элегазовая подстанция Оскольского электрометаллургического комбината (97 ячеек КРУЭ на 110–330 кВ) имела в заправке аппаратов всего 25 т SF₆. Эта подстанция коммутирует годовой объём электроэнергии не менее 2 млрд. кВт·ч, т. е. примерно 1/10000 мирового объёма производства электроэнергии. Даже если всю производимую электроэнергию мира коммутировать только элегазовыми выключателями, объём заправки будет на уровне 250 тыс. т. Необходимо заметить, что с 2000 г. элегазовые подстанции в мире уменьшили объём утечек элегаза из аппаратов в атмосферу с 1–2 % до уровня 0,1 % в год. С 2000 г. суммарный объём утечек SF₆ за год не превысил 250–500 т. Это предельно достигаемый объём выбросов, который за 6 лет (2005–2011 гг.) мог быть в пределах 1500–3000 т или по газу $(2,37–4,74) \cdot 10^5 \text{ м}^3$. При отнесении к объёму земной атмосферы получим 0,06–0,11 ppt объёмных долей, что на порядок меньше измеренной разницы, раной 1,64 ppt, указанной в IPCC. Надо заметить, что эта разница в концентрациях 1,64 ppt, довольно точно соответствует эмиссии SF₆ в объёме 7000 т/год, декларируемой в середине 90-х годов.

Как и в предыдущем случае, массовые балансы не совпадают с измеренными концентрациями. Поэтому вполне возможен более мощный источник неантропогенного элегаза. В составе вулканических газов SF₆ надёжно обнаруживается и вулканы, без сомнения, вносят существенный вклад в массовые балансы по этому соединению.

Реальные данные по времени жизни, полученные на основе материальных балансов, снимают с фторуглеродов и других фторсодержащих газов вулканического происхождения, ограничения по парниковому эффекту, которое существовало с 1994 г. из-за опубликованных в IPCC-94 оценочных значений Lifetime для фторуглеродов и элегаза в атмосфере. При этом, несомненным является факт завышенного в IPCC-94 на несколько порядков времени жизни CF₄, – наиболее стабильного фторуглерода. По расчётам на основе материальных балансов он живет в атмосфере не более двух лет. Аналогичный вывод следует также из данных по примеси CF₄ в ксеноне и криптоне, получаемых на ректификационных колоннах при производстве кислорода из атмосферного воздуха, о чём было сообщено ещё в 1995 г. [19].

Причиной такого расхождения результатов расчётов и материальных балансов по измеренным концентрациям, может быть лишь принятая в 90-е годы прошлого века методика оценки Lifetime, нигде так и не опубликованная.

Если из физической модели методики расчёта времени жизни молекулы газа в атмосфере исключить действие грозных разрядов, оставив только тепловые воздействия и ультрафиолетовое излучение Солнца, то молекулы газов будут жить в атмосфере только в зависимости от известной энергии диссоциации. При этом не учитывается импульсный характер главного источника воздействия – грозных разрядов. Возможно, что в прогнозе IPCC-94, только по этой причине CF₄ и стал рекордсменом по продолжительности жизни в атмосфере, поскольку у него очень большая энергия диссоциации 485 кДж/моль. Выше только у HF (565 кДж/моль) [5].

При рассмотрении влияния грозových разрядов на газовые компоненты воздуха, картина существенно меняется. Как известно, грозовой разряд является довольно мощным искровым разрядом, имеющим крутой фронт длительностью 1–10 мкс, при общем времени разряда 50–100 мкс. То есть характер воздействия имеет импульсный характер и для разрушения молекулы достаточно энергии на несколько порядков меньше, чем при тепловом воздействии. Поэтому практически все газовые молекулы из состава воздуха, попавшие в зону разряда, разрушаются в одинаковой степени и, только небольшая часть из них рекомбинирует до прежнего состава. Основная масса разрушенных молекул реагирует с соседними радикалами и образует новые соединения. Учитывая, что гроз на Земле в год не менее трёх миллиардов, справедливо известное утверждение о том, что грозы являются «чистильщиками атмосферы». Это принципиально меняет смысл ограничений по парниковому эффекту на основе Lifetime, которое существовало с 1994 г. из-за опубликованного в IPCC-94 оценочного значения времени жизни различных газов атмосфере. Данных IPCC-2013 теперь вполне достаточно для обоснованной корректировки времени жизни для газов, упоминаемых выше. Приведённые расчёты дают основание для корректировки времени жизни фторуглеродов и элегаза. При этом они открывают дорогу для серьёзных исследований технологических свойств фторуглеродов и элегаза с учётом возможной перспективы для их использования в качестве рабочих тел энергетических циклов. Не подлежит сомнению, что эффекты от их использования в качестве рабочих тел довольно значительны и для промышленной энергетики перспектива использования этих веществ имеет все основания.

5. Методы исследования

Исследование технологических свойств фторуглеродных рабочих тел. Под технологическими свойствами, среди прочих свойств, понимается стабильность рабочего тела при различных воздействиях в реальном термодинамическом цикле. При этом исследования свойств рабочего тела выполняются также в условиях, максимально приближённых к реальным.

Немаловажную роль при выборе объекта исследования играет также наличие данных по его теплофизическим свойствам. Фторсодержащие соединения изучены достаточно подробно, однако данных по длительной коррозионной стойкости при высоких температурах и стабильности при воздействии ионизирующих излучений для них явно не хватало. Для рабочих тел ТЭС и АЭС эти данные необходимы в широком диапазоне условий их применения.

На начальном этапе исследований пришлось расширить диапазон знаний по коррозионному воздействию на конструкционные материалы при экспозиции 1,5–2 ч при температурах 400–600 °С, поскольку опубликованные данные по термостабильности фторуглеродов даны для экспозиции 10 с на Ni [4].

Исследование непрерывного теплового воздействия осуществлялось в стальной герметичной капсуле объёмом 200 см³, помещённой в муфельную печь. На рис. 3 показана схема подключения капсулы к масс-спектрометру и размещение термопар на корпусе капсулы, помещённой в муфельную печь.

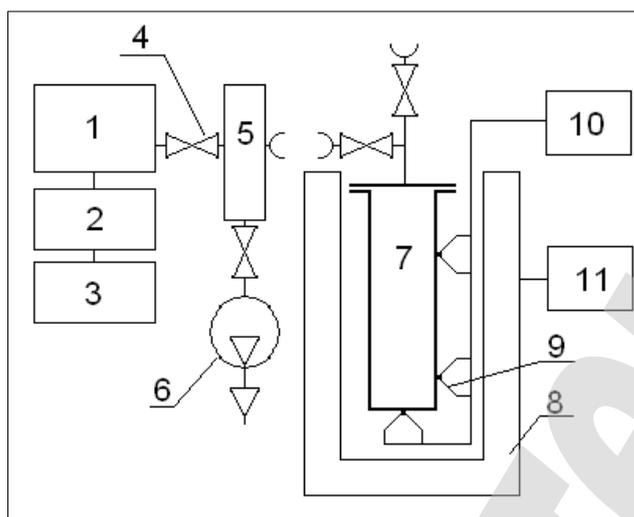


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для постоянного нагрева: 1 – масс-спектрометр; 2 – цифровой самописец; 3 – компьютер; 4 – вентиль напуска; 5 – система напуска; 6 – насос форвакуумный; 7 – экспериментальная капсула; 8 – печь муфельная; 9 – термопары; 10 – блок регистрации температуры; 11 – блок регулировки температуры

На рис. 4 показана схема размещения образцов конструкционных материалов внутри капсулы.

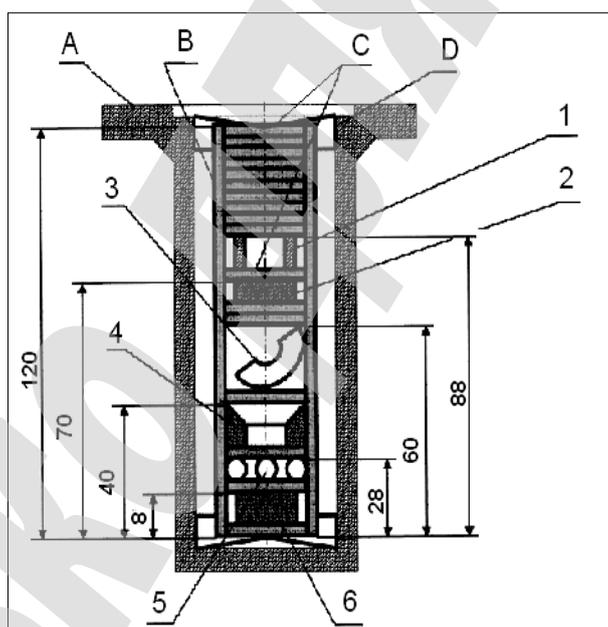


Рис. 4. Схема размещения образцов в капсуле: А – рабочая часть экспериментальной капсулы (материал – X18H10T); В – трубка 30x5 из электротехнического фарфора; С – прокладки из фарфора; D – центрирующий элемент (материал – X18H10T); 1 – образец: сталь марки 10X9HСМФБ-Ш; 2 – образец: титан марки ОТ2; 3 – образец: сталь марки 10X15H9СЗБ1-Ш; 4 – образец: никель марки НП2; 5 – сталь марки 95X18-Ш; 6 – сталь марки 09Г2С

Температура нагрева корпуса капсулы контролировалась тремя термопарами. Внутри капсулы размещались образцы конструкционных материалов. Капсула заполнялась исследуемым газом. После нагрева и выдержки в течение заданного времени (около 2 ч) капсула охлаждалась до температуры окружающей среды и подсое-

динялась к системе подачи пробы в масс-спектрометр МИ-1201в (изотопный масс-спектрометр выпущен ещё в СССР на Сумском заводе электронных микроскопов в 1987 г.). Запись пробы газа выполнялась в сравнении с записью пробы вещества до нагрева. По результатам сравнения делались выводы о стабильности газа.

После записи проб на масс-спектрометре капсула вскрывалась и производился визуальный осмотр образцов конструкционных материалов после контакта с нагретым фторуглеродным соединением. По цвету поверхностей материалов определялся характер коррозионного воздействия. Устойчивые материалы имели слабые следы воздействия (в виде патины). Это никель НП-2, сталь 95Х18, алюминий АД-0. Титан резко изменял цвет поверхности на ярко-голубой, а сталь 09Г2С становилась иссиня-чёрной.

Циклическое воздействие выполнялось по схеме замкнутой петли с циркуляционным насосом. Нагрев и охлаждение газа осуществлялось в капилляре с внутренним диаметром 3 мм. Часть капилляра размещалась внутри печи, а часть в водяном теплообменнике, как указано на рис. 5.

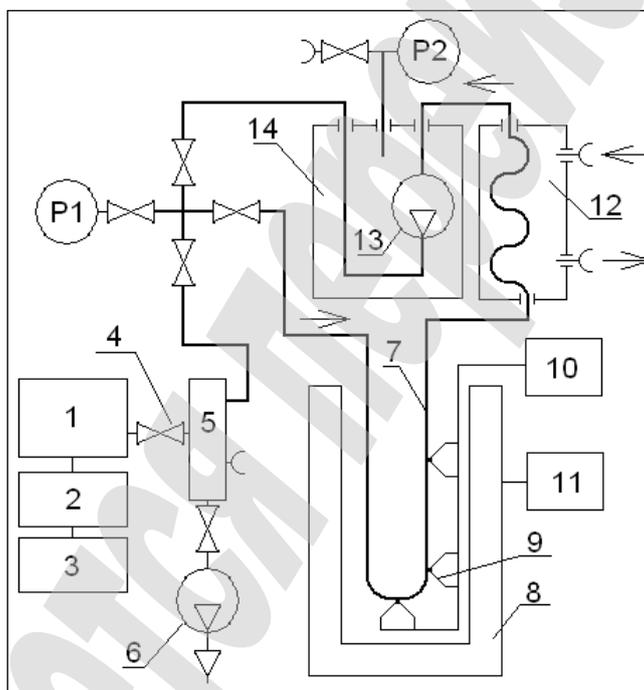


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для циклического нагрева: 1 – масс-спектрометр; 2 – цифровой самописец; 3 – компьютер; 4 – вентиль напуска; 5 – система напуска; 6 – насос форвакуумный; 7 – капилляр; 8 – печь муфельная; 9 – термопары; 10 – блок регистрации температуры; 11 – блок регулировки температуры; 12 – теплообменный блок; 13 – насос циркуляционный; 14 – буферный объем

Циркуляционный контур был связан непосредственно с масс-спектрометром через систему напуска пробы, как указано на рис. 5. Полный цикл циркуляции газа в петле составлял 3,5 с. За сутки на стенде удавалось получить почти 25 тысяч циклов нагрева до 500–600 °С и охлаждения до 18–20 °С.

В предварительных экспериментах были получены значения величин ионных пиков для исследуемых веществ и проведено их сравнение с табличными значениями при одинаковых условиях ионизации. Результаты представлены в табл. 1–4. Отклонения обусловлены конструктивными особенностями приборов.

Таблица 1

Соотношения ионных пиков для октафторпропана (C₃F₈)

№	M/e	Ион	Табл. знач., %	Эксперимент 1	Эксперимент 2	Эксперимент 3
1	12	C ⁺	2.40	0.07	0.10	0.09
2	19	F ⁺	1.00	0.05	0.05	0.07
3	24.5	CF ₂ ⁺⁺	0.40	0	0	0
4	31	CF ⁺	28.80	8.34	7.95	8.78
5	36	н/у	0.10	0.10	0.07	0.04
6	43	C ₂ F ⁺	0.60	0.14	0.15	0.15
7	50	CF ₂ ⁺	9.30	3.29	3.39	3.61
8	55	C ₃ F ⁺	0.10	0.05	0.07	0.07
9	62	C ₂ F ₂ ⁺	0.70	0.33	0.35	0.37
10	65.5	н/у	0.10	0	0	0
11	69	CF ₃ ⁺	100	100	100	100
12	74	C ₃ F ₂ ⁺	0.20	0.10	0.10	0.11
13	75	н/у	0.30	0.17	0.15	0.17
14	81	C ₂ F ₃ ⁺	0.70	0.50	0.54	0.59
15	93	C ₃ F ₃ ⁺	0.60	0.36	0.39	0.22
16	100	C ₂ F ₄ ⁺	6.60	6.15	6.20	6.54
17	112	C ₃ F ₄ ⁺	0.10	0.02	0.03	0.04
18	119	C ₂ F ₅ ⁺	9.00	8.13	8.47	8.32
19	131	C ₃ F ₅ ⁺	0.20	0.07	0.10	0.11
20	150	C ₃ F ₆ ⁺	0.10	0.02	0	0
21	169	C ₃ F ₇ ⁺	24.60	24.69	26.11	25.80

Таблица 2

Соотношения ионных пиков для декафторбутана (C₄F₁₀)

№	M/e	Ион	Табл. знач., %	Эксперимент 1	Эксперимент 2	Эксперимент 3
1	12	C ⁺	0.20	0	0.08	0.07
2	19	F ⁺	0.10	0	0.05	0.05
3	31	CF ⁺	12.20	5.88	6.05	5.91
4	43	C ₂ F ⁺	0.20	0.12	0.08	0.05
5	50	CF ₂ ⁺	4.20	2.15	2.15	2.18
6	55	C ₃ F ⁺	0.10	0.12	0.10	0.10
7	62	C ₂ F ₂ ⁺	0.50	0.39	0.36	0.37
8	69	CF ₃ ⁺	100	100	100	100
9	74	C ₃ F ₂ ⁺	0.30	0.24	0.23	0.25
10	81	C ₂ F ₃ ⁺	0.80	0.64	0.61	0.62
11	93	C ₃ F ₃ ⁺	1.20	1.25	1.22	1.22
12	100	C ₂ F ₄ ⁺	8.40	6.99	7.24	7.23
13	112	C ₃ F ₄ ⁺	0.20	0.24	0.20	0.20
14	119	C ₂ F ₅ ⁺	18.30	16.30	16.30	16.50
15	131	C ₃ F ₅ ⁺	8.40	13.87	13.74	13.77
16	150	C ₃ F ₆ ⁺	2.60	3.93	3.92	3.96
17	169	C ₃ F ₇ ⁺	2.10	1.60	1.68	1.68
18	181	C ₄ F ₇ ⁺	0.10	0	0.05	0.05
19	219	C ₄ F ₉ ⁺	2.60	7.42	7.58	7.73

Таблица 3

Качественное изменение ионного состава C_3F_8

t, °C	Вид нагрева	Катализатор	C^+	F^+	CF^+	C_2F^+	CF_2^+	C_3F^+	$C_3F_2^+$	SiF_3^+	$C_2F_5^+$	$C_3F_5^+$	$C_3F_6^+$	$C_3F_7^+$
			12	19	31	43	50	55	74	85	119	131	150	169
500	Циклический	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
570	Циклический	-	-	-	↑	-	↑	-	-	-	-	↑	-	-
600	Постоянный	+	-	-	↑	↓	-	↓	-	↑	-	↑	↑	-
620	Постоянный	+	↑	↑	↑	-	-	↑	-	↑	-	↑	-	↓
630	Циклический	-	-	↑	↑	-	↑	-	-	-	-	-	-	-
670	Постоянный	-	↑	↑	↑	-	↑	-	↑	↑	↑	↑	↑	↓

Таблица 4

Качественное изменение ионного состава C_4F_{10}

t, °C	Вид нагрева	Катализатор	F^+	CF^+	C_2F^+	CF_2^+	C_3F^+		SiF_4^+	$C_3F_3^+$	$C_3F_4^+$	$C_2F_5^+$	$C_3F_5^+$	$C_3F_6^+$	$C_3F_7^+$	$C_4F_7^+$	$C_4F_9^+$
			19	31	43	50	55	75	85	93	112	119	131	150	169	181	219
500	Циклический	-	-	-	-	-	↓	-	-	-	-	-	↑	-	-	-	-
600	Циклический	-	-	-	↓	↑	↓	-	-	↑	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑
610	Постоянный	-	-	↑	-	↑	-	-	↑	-	-	-	↓	↓	-	-	↓
640	Постоянный	+	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	-	-	↓	↓	↓	↑	↑	↓
650	Циклический	-	↓	↑	-	↑	-	-	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↑	↑

На рис. 6 представлен характерный масс-спектр октофторпропана при циклическом воздействии, при температуре 600 °С.

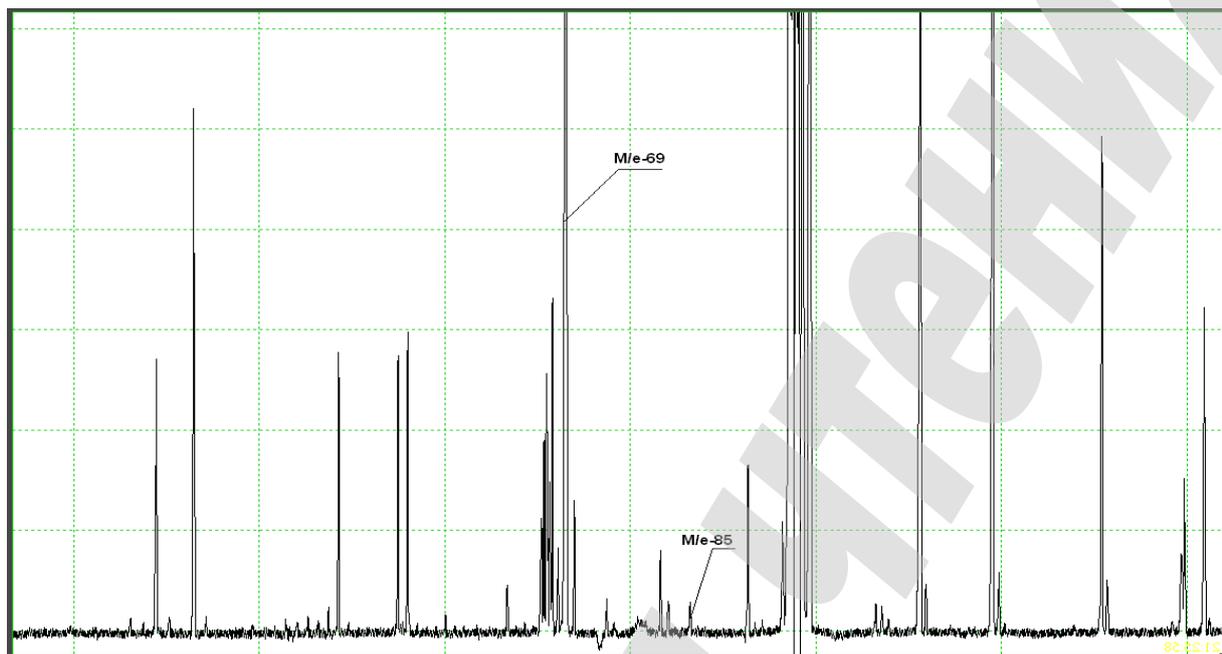


Рис. 6. Масс-спектр октофторпропана (C_3F_8)

Результаты масс-спектрометрического анализа состава примесей во фторуглеродах выявили важную особенность, заключающуюся в том, что при появлении интенсивных следов коррозии в спектрах появляется надёжно диагностируемый пик SiF_3^+ с M/e 85. Появление в спектре этого пика свидетельствует о реакции фтор-иона с кремнием, находящимся в составе конструкционных материалов капсулы. Интенсивность пика свидетельствует о количественной картине реакции, зависящей от температуры нагрева капсулы.

6. Результаты исследования

6.1. Оценка ионизирующих излучений на фторуглероды и SF_6

Описание эксперимента по оценке воздействия γ -облучения на SF_6 и C_3F_8 .
Для оценки воздействия облучения данные вещества были выбраны как наиболее вероятные для использования в качестве рабочих тел в турбинном цикле атомного реактора.

Методической основой экспериментального определения последствий воздействия γ -излучения на молекулу фторуглеродного соединения с использованием масс-спектрометрии является анализ изменений состава ионных пиков масс-спектра до и после воздействия γ -излучения на молекулу газа. Для сравнения в эксперименте, помимо C_3F_8 , использовался SF_6 .

В процессе исследования образец газа помещался в стеклянную капсулу из лабораторного стекла. Капсулы запаивали, после чего помещали в сборку и опускали в межкассетное пространство бассейна выдержки отработанных тепловыделяющих сборок (ТВС) реактора, остановленного на длительную экспозицию. Схема конструкции собранной кассеты с капсулами представлен на рис. 7.

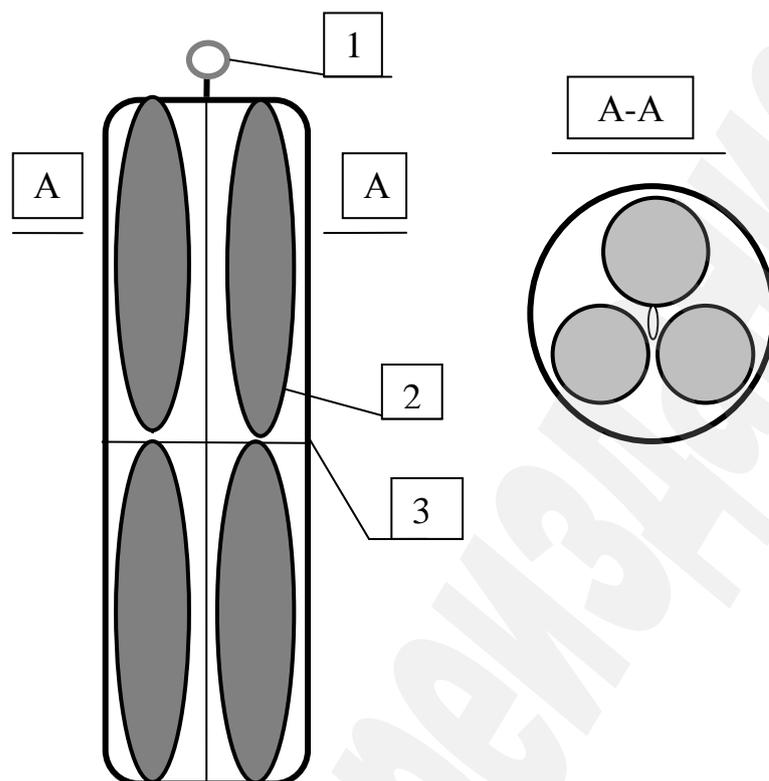


Рис. 7. Схема конструкции собранной кассеты: 1 – кольцо крепления кассеты к гибкому тросу; 2 – капсулы с октафторпропаном и SF₆; 3 – кожух кассеты

Непосредственное выполнение облучения было выполнено на опытном реакторе ИРТ-2000 Инженерно-Физического Института (г. Москва, Россия).

Спектры записывали на масс-спектрометре МИ-1201в по мере поступления образцов после их облучения. Мощность дозы гамма – излучения была 15–20 Рентген/сек (Р/с). Продолжительность экспозиции составляла 50 суток, что по интенсивности набранной дозы облучения соответствовало 80 ± 15 % Мрад. После набора расчётной дозы облучения экспериментальную кассету извлекали из бассейна выдержки, дезактивировали и извлекали часть капсул для исследования в лаборатории на масс-спектрометре, а остальные капсулы продолжали облучать в бассейне выдержки ТВС реактора.

Извлечённые капсулы вскрывали в системе напуска пробы изотопного масс-спектрометра МИ-1201в. Затем, при энергии ионизации 70 эВ, производили запись масс-спектра исследуемого газа.

Записанный спектр сравнивали со спектром необлучённого образца. Последствия от облучения определяли на основе сравнения ионных пиков на спектрах, а также по появлению ионного пика SiF₃⁺, свидетельствующего о наличии в образце газа фтор-иона, который и образует SiF₄ за счёт реакции со стеклом.

Цвет стеклянных капсул после облучения стал светло-коричневым, интенсивность тона увеличивалась с возрастанием дозы облучения.

Практически во всех спектрах облучённого газа наблюдали изменение ионных пиков. В первую очередь это касается лёгких и тяжёлых ионов. Наблю-

дали также значительное увеличение интенсивности иона SiF_3^+ на М/е 85, что свидетельствует о генерации фтор-иона при облучении. В табл. 5 представлены изменения ионных пиков и содержания примесей, обнаруженные в масс-спектрах элегаза сразу после облучения и через 13 суток. Судя по изменениям, можно сделать вывод о том, что наработанные в процессе облучения активные фториды после окончания облучения постепенно теряют активность за счёт реакций со стенками капсулы и примесями из состава газа. Через 13 суток интенсивность ионных пиков значительно приблизилась к исходным значениям, однако концентрация примесей увеличилась.

Таблица 5

Изменения ионных пиков и концентраций примесей в SF_6

Ионные пики на масс-спектре SF_6	Исходный газ в стеклянной капсуле	Газ сразу после γ -облучения длительностью 50 суток	Газ спустя 13 суток после прекращения облучения
SF_5^+ М/е 127	100 %	100 %	100 %
SF_4^+ М/е 108	7,48 %	7,67 %	7,7 %
SF_3^+ М/е 89	17,26 %	19,22 %	17,23 %
SF_2^+ М/е 70	1,64 %	4,57 %	1,95 %
SF_4^{++} М/е 54	0,75 %	2,71 %	0,91 %
SF^+ М/е 51	0,64 %	4,11 %	1,23 %
S^+ М/е 32	0,21 %	1,76 %	1,2 %
Примеси, % об.	–	–	–
SiF_4 М/е 85	0,161	0,495	0,989
SO_2F_2 М/е 83	0,528	1,259	1,97
SOF_4 М/е 105	0,104	0,011	0,172

В отличие от SF_6 , изменения спектров C_3F_8 после γ -облучения выглядят не столь подробно (табл. 6), поскольку они относительно мало изучены.

Таблица 6

Результаты анализа C_3F_8 после γ -облучения

М/е	Ион	Исходный газ Пик М/е 69–100 %	После облучения 50 суток и выдержки 8 суток
31	CF^+	7.44	8.63
43	C_2F^+	0.15	0.37
50	CF_2^+	3.10	4.10
62	C_2F_2^+	0.32	0.40
69	CF_3^+	100	100
74	C_3F_2^+	0.10	0.13
81	C_2F_3^+	0.50	0.53
93	C_3F_3^+	0.38	0.44
100	C_2F_4^+	6.10	5.58
119	C_2F_5^+	8.16	8.71
131	C_3F_5^+	0.10	0.17
169	C_3F_7^+	25.35	16.95
85	Примесь SiF_4	0	2.30

Однако концентрация SiF_4 достаточно заметна и при экспозиции 50 суток находится в диапазоне 1–2 %, то есть близко к значениям облучённого SF_6 . Все наблюдаемые изменения не противоречат физике наблюдаемых процессов. Интенсивность изменений ионных пиков близка по величине к аналогичным изменениям, наблюдаемым при термических испытаниях фторуглеродов в диапазоне температур 550–620 °С в присутствии катализаторов.

Исследованные уровни воздействия γ -излучения на молекулу C_3F_8 можно считать начальным этапом деструкции молекулы с образованием патины (но не глубинной коррозии) на поверхности конструкционных материалов, контактирующих с рабочим телом. Это предположение необходимо в будущих экспериментах проверить на образцах материалов, контактирующих с облучённым рабочим телом.

Если рассматривать использование C_3F_8 в качестве рабочего тела турбинного цикла, то можно отметить, что это вещество во втором контуре будет присутствовать в значительном количестве при незначительном, но всегда избыточном давлении. Поскольку C_3F_8 обладает высокой термической устойчивостью и огнегасящими свойствами, можно не без оснований прогнозировать второе применение указанного вещества в качестве удобного и эффективного поглотителя больших потоков энергии в аварийных ситуациях, которые могут возникнуть при эксплуатации атомного реактора.

6.2. Оценка воздействия α - и β -излучения на октафторпропан (C_3F_8)

Для получения более полной картины по радиационному воздействию на фторуглеродные соединения был выполнен эксперимент по α - и β -облучению образцов газообразного C_3F_8 .

Эксперимент выполнялся с использованием стальных герметичных аппаратов, внутри которых размещались источники излучения.

Для проверки воздействия α -излучения на C_3F_8 использовался источник с мощностью $1,2 \times 10^7$ делений в секунду. Источник размещался внутри герметичной капсулы объёмом 200 см^3 , заполненной C_3F_8 при давлении 1,2 ат. Время экспозиции составило 20 суток.

Для проверки воздействия β -излучения на C_3F_8 использовались два источника мощностью $3,2 \times 10^7$ делений в секунду каждый. Они были размещены друг напротив друга в торцевых частях цилиндрического стального аппарата с внутренним диаметром 80 мм и расстоянием между торцами 200 мм. Аппарат был заполнен C_3F_8 при давлении 1,2 ат. Время экспозиции составило 20 суток.

При анализе масс-спектров, записанных после облучения, следов изменений не обнаружено. Это позволяет сделать вывод о том, что при длительности 18 и 45 суток при суммарной мощности воздействия α - и β -излучения на уровне 10^{13} – 10^{14} делений не привело к заметным изменениям в масс-спектре исследуемого C_3F_8 .

7. SWOT-анализ результатов исследований

Strengths. Представленные в работе расчёт реального времени жизни фторуглеродов, а также оценка времени жизни для элегаза и R-22 на основе данных IPCC-2013, позволяют более точно определить их вклад в глобальное потепление атмосферы Земли. Благодаря этому можно считать обоснованным снятие с них ограничения

по признаку «парниковой опасности» для эффективного использования в энергетических циклах. Использование фторуглеродов C_3F_8 или C_4F_{10} в турбинном цикле Брайтона позволяет получить КПД преобразования энергии на уровне 49–51 %, при условии довольно низких давлений рабочего тела (до 100 ат.) и умеренных температурах (500–510 °С). Это существенно ниже параметров водяного пара.

Материаловедческие исследования, представленные в работе, позволяют сделать вывод о пригодности и энергетической эффективности фторуглеродов при их использовании во втором контуре АЭС, имеющих металлические теплоносители (свинец или натрий) в первом контуре.

Несомненным преимуществом фторуглеродов и элегаза являются сочетание в них трёх важнейших свойств, необходимых для рабочих тел – безопасности для человека, машины и окружающей среды при условии более высокой, в сравнении с водяным паром, энергоэффективности в энергетических циклах Брайтона или Ренкина.

Для справки: Фторуглерод C_3F_8 с незначительной добавкой элегаза (хладон-510), является универсальным и энергетически эффективным рабочим телом для прямой замены фреонов R-12 и R-22 в холодильных агрегатах, работающих по обратному циклу Ренкина.

Weaknesses. Слабой стороной фторуглеродов является высокая цена вещества, в сравнении с другими рабочими телами.

Этот недостаток может быть существенно уменьшен за счёт решения задачи утилизации и рецикла фторуглеродов, для чего в перспективе необходимо выполнить поисковые исследования для выполнения этой задачи.

Opportunities. Наиболее существенные положительные эффекты экономического характера при использовании фторуглеродов в качестве рабочих тел возможны:

- в холодильной технике при замене R-22 и R-134a на хладон-510 за счёт, экспериментально доказанной, высокой энергетической эффективности, безопасности и стабильности хладона-510, на 95 % состоящего из C_3F_8 ;

- в промышленной энергетике при замене воды на C_3F_8 или C_4F_{10} в турбинном цикле при генерации электроэнергии на ТЭС или АЭС, благодаря возможности увеличить КПД цикла на 8–10 % в сравнении с водяным циклом. Это обеспечит уменьшение расхода энергоносителей (угля, газа или уранового топлива) от 16 до 20 %;

- во всех видах применения фторуглеродов наиболее их ценным качеством является существенно более высокий уровень безопасности для человека, машин и окружающей среды.

Threats. Веществ, с аналогичным набором свойств, характерных для фторуглеродов и элегаза (SF_6), пока не найдено. По этой причине актуальными на ближайшую перспективу будут работы по глубокому изучению их свойств, а также по утилизации и восстановлению их первичных свойств после использования их в энергетических циклах.

8. Выводы

1. На основе обработки массовых балансов по данным IPCC-94 и IPCC-2013 сделаны выводы о завышенной в IPCC-94 оценке времени жизни для наи-

более стабильного фторуглерода CF_4 , что даёт основание для снятия ограничений по использованию фторуглеродов по признаку парниковой опасности и создаёт условия для исследования технологических свойств фторуглеродов.

2. Выполнены исследования термической стабильности фторуглеродных соединений (C_3F_8 , C_4F_{10}) при постоянном и циклическом нагреве в присутствии конструкционных материалов, содержащих катализаторы в лигатуре. В этих условиях температуру начала термического разложения октафторпропана можно оценивать на уровне 630°C , декафторбутана – на уровне 600°C . Границей термической коррозионной устойчивости представленных в экспериментальных исследованиях конструкционных материалов в среде фторуглеродов при нагреве можно считать температуру 600°C .

3. Сделана оценка стабильности C_3F_8 под воздействием α - и β -излучения активностью $1,2 \cdot 10^7$ и $3,2 \cdot 10^7$ Бк соответственно. Заметных следов воздействия в масс-спектрах газа после облучения не обнаружено.

Экспериментально определены последствия воздействия высоких доз γ -облучения на SF_6 и C_3F_8 . Сделан вывод об аналогии последствий от γ -облучения с интенсивностью 80 Мрад и теплового воздействия в течение двух часов при 650°C для C_3F_8 .

4. Подтверждена состоятельность методики по использованию иона SiF_3^+ как индикатора появления свободного иона F^+ , свидетельствующего о начале деструкции фторуглеродов и возникновению условий глубокой коррозии в конструкционных материалах.

Литература

1. Gohshtein, D. P. Nekotorye osobennosti parogazovyh shem s nevodianymi parami [Text] / D. P. Gohshtein, G. F. Smirnov, V. S. Kirov // Energetika. – 1964. – No. 11. – P. 20–24.
2. Moisan et Lebeau, C. R. Sur un nouveaucorps gazeux: leperfluorure de soufre SF_6 [Text] / C. R. Moisan et Lebeau. – Paris: Academie des sciences, 1900. – Vol. 130.
3. Morkin, M. S. Fizicheskaia model' radioliza gazoobraznogo ftoruglerodnogo rabocheho tela [Text] / M. S. Morkin, V. V. Lemehov, Yu. S. Cherepnin // Doklady tret'ei mezhdunarodnoi nauchno-tehnicheskoi konferentsii «Innovatsionnye proekty i tehnologii iadernoi energetiki». – OAO «NIKIET», 2014. – Vol. 1. – P. 462–466.
4. Maksimov, B. N. Promyshlennye ftororganicheskie produkty [Text]: Handbook / B. N. Maksimov, V. G. Barabanov, I. L. Serushkin et al. – Ed. 2. – St. Petersburg: Himiia, 1996. – 544 p.
5. Brown, T. E. Chemistry: The Central Science [Text] / T. E. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, C. Murphy, P. Woodward. – Ed. 11. – Prentice Hall, 2011. – 1232 p.
6. Summary for Policymakers [Text] / Intergovernmental Panel on Climate Change // Climate Change 2013 – The Physical Science Basis. – Cambridge University Press, 2014. – P. 1–30. doi:[10.1017/cbo9781107415324.004](https://doi.org/10.1017/cbo9781107415324.004)
7. Tapscott, R. E. Tropodegradable fluorocarbon replacements for ozone-depleting and global-warming chemicals [Text] / R. E. Tapscott, J. D. Mather // Journal of Fluorine Chemistry. – 2000. – Vol. 101, No. 2. – P. 209–213. doi:[10.1016/s0022-1139\(99\)00161-x](https://doi.org/10.1016/s0022-1139(99)00161-x)
8. Haywood, R. W. Analysis of Engineering Cycles [Text] / R. W. Haywood. – Elsevier, 1980. – 348 p. doi:[10.1016/c2013-0-03329-4](https://doi.org/10.1016/c2013-0-03329-4)

9. Perelshtein, I. I. Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoistva rabochih veshchestv holodil'nyh mashin i teplovyh nasosov [Text] / I. I. Perelshtein, E. B. Parushin. – Moscow: Liogkaia i pishchevaia promyshlennost', 1984. – 232 p.
10. Syvorotkin, V. L. Glubinnaia degazatsiia Zemli i global'nye katastrofy [Text] / V. L. Syvorotkin. – Moscow: Geoinformtsentr, 2002. – 250 p.
11. Molina, M. J. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone [Text] / M. J. Molina, F. S. Rowland // Nature. – 1974. – Vol. 249, No. 5460. – P. 810–812. doi:[10.1038/249810a0](https://doi.org/10.1038/249810a0)
12. Houghton, J. T. Climate Change 1994. Radiative Forcing of Climate Change and An Evaluation of the IPCCIS92 Emission Scenarios [Electronic resource] / ed. by J. T. Houghton, L. G. Meira Filho, J. Bruce, Hoesung Lee, B. A. Callander, E. Haites, N. Harris, K. Maskell. – Cambridge University Press, 1995. – 340 p. – Available at: \www/URL: https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/cc1994/climate_change_1994.pdf
13. SF₆ recycling guide. Re-use of SF₆ gas in electrical power equipment and final disposal [Electronic resource] // ELECTRA. – 1997. – ELT_173_3. – 29 p. – Available at: \www/URL: https://e-cigre.org/publication/ELT_173_3-sf6-recycling-guide-re-use-of-sf6-gas-in-electrical-power-equipment-and-final-disposal
14. Stekolnikov, I. S. Priroda dlinnoi iskry [Text] / I. S. Stekolnikov. – Moscow: AN SSSR, 1960. – 272 p.
15. Stekolnikov, I. S. Issledovanie prirody dlinnoi iskry [Text] / I. S. Stekolnikov, M. A. Bagirov // Izvestiia AN SSSR. OTN. – 1953. – No. 2. – P. 12–16.
16. Toepler, M. Zur Kenntnis der Gesetze der Gleitfunkenbildung [Text] / M. Toepler // Annalen der Physik. – 1906. – Vol. 326, No. 12. – P. 193–222. doi:[10.1002/andp.19063261202](https://doi.org/10.1002/andp.19063261202)
17. Schonland, B. F. J. The Pilot Streamer in Lightning and the Long Spark [Text] / B. F. J. Schonland // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1953. – Vol. 220, No. 1140. – P. 25–38. doi:[10.1098/rspa.1953.0169](https://doi.org/10.1098/rspa.1953.0169)
18. Isidorov, V. A. Organicheskaia himiia atmosfery [Text] / V. A. Isidorov. – Leningrad: Himiia, 1985. – 264 p.
19. Doronin, A. The new cooling agents [Text] / A. Doronin, I. Mazurin, A. Stoljarevski // Proceedings of the 19th International congress of refrigeration, Hague, Netherlands, August 20–25, 1995. – Paris: Institut international du froid, 1995. – P. 914.