

## ЭЛЕКТРОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ ВОДОРОДА: МНОГОЛЕТНИЙ ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ

**Е.А.Кочеткова, В.В. Лешков, В.П. Корнилов, С.Г. Калякин,  
А.В. Дробышев, С.Н. Скоморохова, С.В. Богданов**

*ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск*



Представлены результаты разработки и многолетней эксплуатации электрокондуктометрических газоанализаторов водорода. Приведены технические характеристики и примеры использования нескольких вариантов приборов типа АВ и СОВ, предназначенных для непрерывного автоматического измерения объемной доли водорода в газовых средах He, Ar, N<sub>2</sub>, защитных атмосферах исследовательских и промышленных установок, а также в воздушных средах применительно к водородной безопасности на АЭС. Представленные варианты анализаторов водорода объединяет единый, электрокондуктометрический, принцип действия.

Надежный контроль содержания водорода в защитных атмосферах исследовательских и промышленных установок, в герметичной оболочке АЭС является необходимым условием обеспечения водородной безопасности при их эксплуатации.

Электрокондуктометрические газоанализаторы типа АВ, СОВ и ГВ (рис.1–5) разработанные и изготовленные коллективом специалистов ГНЦ РФ-ФЭИ, предназначены для непрерывного автоматического измерения объемной доли водорода в различных газовых средах (He, Ar, N<sub>2</sub>, воздухе, паровоздушной смеси); отличаются высокой надежностью, простотой в изготовлении [1–5].

Принцип действия электрокондуктометрических газоанализаторов водорода основан на селективном обратимом поглощении H<sub>2</sub> палладием (или сплавом палладий-серебро) и изменении электрического сопротивления палладия в соответствии с количеством поглощенного водорода [1].

Палладий и ряд его сплавов, как известно, отличаются не только высокой водородопроницаемостью, но и уникальными окклюзионными свойствами по отношению к водороду, а также радиационной стойкостью [6, 7]

Взаимодействие водорода с Pd и сплавами на его основе протекает весьма активно и характеризуется специфическими особенностями. Продукт взаимодействия палладия с водородом состоит из двух твердых растворов ( $\alpha'$ - и  $\beta$ -фазы), связанных областью расслоения. Явления перехода фаз  $\alpha' \leftrightarrow \beta$  происходит с изменением объема на ~10%, что приводит к напряжениям в металле, к плохо воспроизводимому гистерезису при десорбции водорода и к нарушению прочности

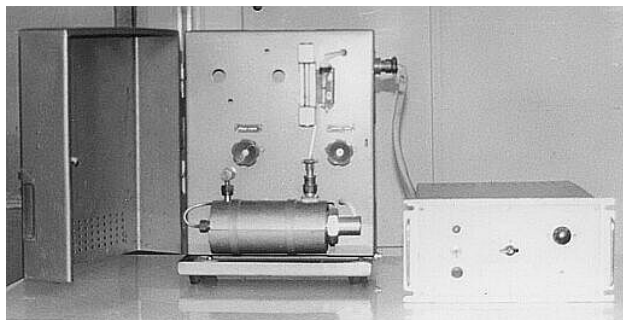


Рис.1. Анализатор водорода АВ-6

металла. Гистерезисное явление, имеющее место в области сосуществования  $\alpha'$ - и  $\beta$ -фазы, свидетельствует о медленном установлении равновесия.

В однофазных областях скорость достижения равновесия в системе Pd-H<sub>2</sub> значительно возрастает. Зависимость растворимости H<sub>2</sub> в Pd от температуры и давления (H<sub>2</sub>) меняется: с давлением – по показательному, а с температурой – по экспоненциальному законам. С повышением температуры растворимость водорода в чистом Pd падает, при этом однофазная область ( $\alpha'$ -фаза) существует при температуре > 300°C (при давлении H<sub>2</sub> до 1000 атм).

Добавка к палладию некоторых других элементов может оказать значительное влияние на свойства системы. Так при легировании палладия серебром склонность его к образованию  $\beta$ -фазы уменьшается. Изменения соотношения компонентов Pd-Ag приводят к изменению поглощения водорода в широких пределах.

По данным [8] сплавы Pd-Ag (20) оказываются более стойкими к деформации при взаимодействии с водородом, чем чистый палладий. Сплав Pd-Ag (40) не претерпевает деформации при многократных нагревах и охлаждении в атмосфере водорода. Рентгеноструктурным анализом установлено, что при этом не происходит образования  $\beta$ -фазы.

Зависимость относительного электросопротивления  $R/R_0$  от парциального давления водорода для сплавов Pd-Ag является более сложной, чем для палладия. Установлено [9], что с увеличением содержания серебра в сплаве  $\geq 23\%$  величина  $R/R_0$  монотонно увеличивается с ростом парциального давления водорода. С увеличением содержания водорода в газовой фазе в диапазоне 0–48%об электросопротивление проволоки из сплава Pd-Ag (20) может возрасти практически линейно.

Большой объем экспериментальных исследований, выполненный авторами данной работы, позволил определить оптимальные условия, при которых равновесие в гетерогенной системе Pd-H (Pd-Ag-H) устанавливается быстро и обратимо. Результаты исследований использованы при разработке чувствительных элементов электрокондуктометрических газоанализаторов водорода типа АВ, СОВ и ГВ.

## НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ

Для определения водорода в *индифферентных газах* созданы новые приборы СОВ-4 (рис.3) на основе ранее разработанных и эксплуатируемых систем СОВ-3. Приборы типа СОВ имеют лучшие метрологические характеристики, более высокую чувствительность и быстродействие по сравнению с ранними вариантами – анализаторами водорода типа АВ.

Конструктивные отличия СОВ-4 характеризуются тем, что в данном варианте приборов измерительные блоки двух газоанализаторов конструктивно размеще-



Рис. 2. Прибор СОВ-3



Рис. 3. Прибор СОВ-4

ны в общем приборном кожухе. В состав анализатора водорода СОВ-4 входят блок датчика, измерительный блок и электрические кабели связи блоков. Для регистрации выходных сигналов газоанализатора может использоваться внешнее устройство контроля токов.

Измерительный блок газоанализатора конструктивно выполнен в виде приборного кожуха, в котором устанавливаются выдвижные субблоки блоков питания и контроля двух каналов газоанализатора. На задней панели кожуха установлены разъемы и клеммники для подключения линий связи с блоком датчика.

Серия приборов СОВ-4 изготовлена для контроля водорода в индифферентных газах применительно к эксплуатации на уникальном стенде аварийной защиты (САЗ), сооружаемом в ГНЦ РФ-ФЭИ.

Новые перспективные разработки *газоанализаторов водорода в воздушных средах* проводятся применительно к обеспечению водородной безопасности на АЭС типа ВВЭР и РБМК. Основанные на том же принципе действия образцы АСККВ (аппаратура системы контроля концентрации водорода (рис. 4) предназначены для непрерывного контроля содержания водорода в воздушных и паровоздушных средах, в частности для контроля газа под защитной оболочкой АЭС, во избежание накопления взрывоопасной концентрации водорода при нормальной эксплуатации и в аварийном режиме реактора. Конструктивная особенность АСККВ обеспечивает его работоспособность за счет естественной конвекции газа через датчик при-



Рис. 4. Прибор АСККВ



Рис. 5. Прибор ГВ-01

Таблица 1

**Основные технические характеристики анализатора водорода АВ-7**

Характеристика	Значение, ед.изм.
Контролируемая среда	Смеси $H_2$ с индифферентными газами ( $N_2$ , Ar, He)
Диапазон измеряемых концентраций $H_2$ в газовой смеси	0–50 об.%
Диапазон по выходному электрическому сигналу тока	0–5 мА
Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения концентрации $H_2$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• в диапазоне от 0 до 10% об.</li> <li>• в диапазоне от 10 до 50% об.</li> </ul>	$\pm 0,1$ $\pm 0,5$
Температура контролируемых газовых смесей	0–150°C
Температура чувствительного элемента	170 $\pm$ 1°C
Давление контролируемых газовых смесей	20–100 кПа
Расход газовых смесей через анализатор	от 5 до 15 л/ч
Время установления рабочего режима	1 ч
Время непрерывной работы	Круглосуточно

бора, размещаемый в помещении с контролируемой газовой средой. Измерительный блок, находящийся в помещении для контрольно-измерительной аппаратуры, соединен с датчиком магистральными кабелями. АСККВ имеет два диапазона измеряемых концентраций водорода (0–5; 0–100 об.%) (табл. 3).

На базе выполненных разработок, прошедших успешную опытную эксплуатацию, изготовлен конструктивно новый промышленный прибор, работающий на том же принципе, – газоанализатор водорода ГВ-01 (рис. 5).

Газоанализатор предназначен для непрерывного дистанционного измерения объемной концентрации водорода в воздухе рабочей зоны промышленных помещений, в том числе АЭС, в условиях парогазовых сред и повышенных температур. Область применения ГВ-01 – тепловая и атомная энергетика, цветная металлургия, химическая и нефтехимическая промышленность. ГВ-1 состоит из датчика с чувствительным элементом из сплава палладий-серебро и измерительного блока, соединяемого с датчиком магистральными кабелями. По сравнению с АСККВ газоанализатор имеет четыре диапазона измеряемых концентраций водорода. ГВ-1

Таблица 2

**Основные технические характеристики анализатора водорода СОВА-3**

Характеристика	Значение, ед.изм.
Диапазон измеряемых концентраций $H_2$ в газовой смеси	$5 \cdot 10^{-4}$ – 50 об.%
Время установления сигнала <ul style="list-style-type: none"> <li>• в диапазоне концентраций <math>H_2</math> <math>5 \cdot 10^{-4}</math> – <math>1 \cdot 10^{-1}</math>% об.</li> <li>• в диапазоне концентраций <math>H_2 \geq 1 \cdot 10^{-1}</math>% об.</li> </ul>	5–2 мин 1 мин
Расход газовой смеси через анализатор	$(8,3–25,0) \cdot 10^{-5}$ м <sup>3</sup> /мин (5– 5 л/ч)

Таблица 3

**Основные технические характеристики анализатора водорода АСККВ и условия эксплуатации блока датчика**

Характеристика	Значение, ед.изм.
Контролируемая среда	Парогазовая смесь
Диапазоны измеряемых концентраций $H_2$ в газовой смеси	0–5; 0–100 об.%
Относительная погрешность измерения концентрации $H_2$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• в диапазоне от 0 до 5% об.</li> <li>• в диапазоне от 0 до 100% об.</li> </ul>	$\pm 4$ $\pm 10$
Температура контролируемых газовых смесей	15–200°C
Давление контролируемых газовых смесей	0,83–4,9 атм.
Относительная влажность	до 100%

Таблица 4

**Основные параметры и технические характеристики газоанализатора ГВ-01**

Характеристика	Значение, ед.изм.
Контролируемая среда	Парогазовая смесь
Температура среды	не более 250°C
Давление	не более 0,7 МПа
Состав среды, % об.	
водяной пар	от 0 до 100
воздух	10–100
CO <sub>2</sub> не более	1
CO не более	1
$H_2$	от 0 до 100 % об.
Диапазоны измеряемых концентраций $H_2$	0–5; 0–10; 0–25; 0–100% об.
Допускаемая абсолютная погрешность измерения концентрации $H_2$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• в диапазоне от 0 до 5% об.</li> <li>• в диапазоне от 0 до 10% об.</li> <li>• в диапазоне от 0 до 25% об.</li> <li>• в диапазоне от 0 до 100% об.</li> </ul>	$\pm 0,5$ $\pm 0,5$ $\pm 1,25$ $\pm 10$

выполнен в вибропрочном, виброустойчивом и сейсмостойком исполнении, что дает возможность его использования во взрывоопасных зонах помещений и наружных установок.

В таблицах 1–4 представлены технические характеристики отдельных вариантов газоанализаторов водорода.

**ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ  $H_2$** 

Приборы избирательного действия на водород марок АВ и СОВ с чувствительными элементами на основе Pd и Pd-Ag внедрены на промышленных АЭС типа БН,

а также различных исследовательских установках (теплофизических, технологических) для контроля водорода в защитных атмосферах, в частности, для контроля разгерметизации теплообменной поверхности парогенераторов АЭС с реакторами типа БН.

Первые варианты анализаторов водорода типа АВ (АВ-1 и АВ-2) разработаны для контроля водорода в гелий-водородных смесях; внедрены и эксплуатировались при приготовлении смесей He-H<sub>2</sub> и последующем измерении концентрации водорода в этих смесях при проведении регенерации сплава Pb-Bi на технологических стендах ГНЦ РФ-ФЭИ и плавбазах Северного флота.

Анализаторы водорода АВ-5, АВ-6, СОВ-3 внедрены на промышленных АЭС типа БН и исследовательских установках для контроля водорода в защитных атмосферах.

Накоплен опыт эксплуатации анализаторов водорода при переработке отходов щелочных металлов (ЩМ), дезактивации и отмывке оборудования от щелочных металлов, при проведении которых содержание водорода в газовой фазе используется в качестве основного контролируемого параметра процесса.

Так на БН-350 при отмывке ванны отработавших пакетов (ВОП) от сплава NaK с применением водо-масляной эмульсии анализатор водорода АВ-6 (рис. 1) был включен в технологическую схему установки для осуществления непрерывного контроля содержания водорода в азоте как в ходе процесса, так и при его завершении. Показания прибора достоверно отражали протекание процесса в ходе нормальной эксплуатации и на этапе предупреждения аварийной ситуации.

На БН-600 прибор АВ-6 был включен в технологическую схему процесса отмывки холодной ловушки окислов (ХЛО) второго контура паро-газовым методом от остаточных отложений Na-Na<sub>2</sub>O-NaOH-NaH после экспериментальной отработки процесса ее перекристаллизации. Надежная работа прибора обеспечила безопасные условия проведения и окончания процесса, поддержание рекомендуемых параметров.

Прибор СОВ-3 (система определения водорода на рис. 2) прошел опытно-промышленную эксплуатацию, входит в состав системы, осуществляющей индикацию наличия H<sub>2</sub> в аргоне при разгерметизации теплообменной поверхности парогенератора.

На БОР-60 при отмывке от сплава NaK экспериментального канала-петли (длинномерного устройства со сложной конфигурацией) контроль процесса осуществляли по содержанию водорода в газовой фазе с использованием прибора АВ-6 разработки ГНЦ РФ-ФЭИ. Отмывка внутренних полостей канала-петли после его реакторных испытаний была успешно проведена по разработанной технологии. Операции по отмывке от радиоактивного сплава NaK продолжались до прекращения выделения водорода. После дренирования отмывочного раствора производства разделка канала-петли для извлечения ТВС, контроль состояния конструкции после ее разделки показал отсутствие сплава NaK внутри защитного корпуса.

Для БОР-60 изготовлена малая партия приборов СОВ-3, которые успешно эксплуатируются на реакторной установке для контроля содержания водорода в аргоне при проведении различных технологических процессов.

В ГНЦ РФ-ФЭИ опыт использования анализаторов водорода накоплен на исследовательских стендах при переработке радиоактивных отходов ЩМ, при отмывке оборудования от ЩМ различными методами с применением как водных, так и органических реагентов. Контроль примеси H<sub>2</sub> в газовой полости реакционной емкости осуществляли анализатором водорода типа АВ при

- переработке смешанных радиоактивных отходов (РАО) сплава NaK;
- отмывке реакторного оборудования от натрия на экспериментальном стенде отмывки (ЭСО);



- переработке радиоактивных отходов цезия на установке «Гранат».

Контроль за протеканием процессов и определение момента их завершения осуществляли по содержанию водорода в газовой фазе.

### **ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ $H_2$**

При проведении межведомственных испытаний опытных образцов АСКВ комиссией отмечено, что аппаратура системы контроля концентрации водорода (АСКВ) не имеет аналогов по принципу действия применительно к контролю водорода в воздушной среде. АСКВ внесена в Государственный реестр средств измерений России (сертификат РН-20710-00 об утверждении типа средств измерений).

В 2007 г. по итогам открытого конкурса, проводимого Технологическим филиалом ФГУП Концерна «Росэнергоатом», электрокондуктометрический газоанализатор водорода ГВ-01 принят как головной опытный образец системы непрерывного контроля содержания водорода в емкостях и помещениях хранения радиоактивных отходов. Доработанный опытный образец системы, газоанализатор водорода ГВ, сдан заказчику и отправлен на Кольскую АЭС для монтажа и апробации.

Газоанализатор ГВ-01 прошел государственные испытания для утверждения типа средства измерения. Партия промышленных газоанализаторов ГВ-01 изготовлена и поставлена на экспорт.

### **Литература**

1. Кочеткова Е.А., Карабаш А.Г. Кондуктометрический анализатор водорода в газах // Заводская лаборатория. – 1969. – Т. XXXV. – Вып. 8. – С. 1004-1005.
2. Электрокондуктометрический анализатор водорода в газах: А.С. № 238222 СССР / Е.А. Кочеткова, А.Г. Карабаш, Г.В. Хмелева, Е.А. Григорьев. – Оpubл. 1969 г. – Бюл. № 9.
3. Чувствительный элемент анализатора водорода: А.С. № 568881, СССР / Е.А. Кочеткова, А.В. Тихомиров, Г.И. Линник, В.В. Лешков. – Бюл. № 30. – 1975.
4. Анализатор водорода в газовых смесях: Свидетельство на полезную модель № 17987 / Е.А. Кочеткова, В.В. Лешков, С.Н. Скоморохова, Г.И. Линник, А.С. Кудинов. – № 2001102427; Заявл. 30.01.2001.
5. Газоанализатор водорода: Патент РФ № 2242751 / Е.А. Кочеткова, В.В. Лешков, В.П. Корнилов. – № 2003120042; приоритет от 08.07.2003 г.
6. Галактионова Н.Л. Водород в металлах. – М.: Металлургия, 1967.
7. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981.
8. Родина А.А., Гуревич М.А., Строева В.А. и др. // ЖФХ. – 1966. – Т. X. – № 9. – С. 2046.
9. Szafranski A.W., Boronovski R. // Phys. Status Solid. Ser. a. – 1972. – V. 9. – № 2. – P. 435.

Поступила в редакцию 24.06.2008

## ABSTRACTS OF THE PAPERS

### УДК 621.039.58

*Operational Reliability Statistical Analysis of Reactors VVER-1000 Electropump Units CN 60-180 by Kernel Estimation Methods* \ A.V. Antonov, V.A. Chepurko, N.G. Zulyaeva, A.Y. Belousov, V.V. Taratunin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2009. – 10 pages, 1 table, 7 illustrations. – References, 15 titles.

The paper considers questions of processing of the statistical information on pump aggregates CN 60-180 failures during operation. Pump units CN 60-180 are part of the regular equipment of reactors VVR-1000. The information for the analysis is obtained from branch database VNIIAES. The object operation observation period is 01.01.1990–31.12.2007. To processing the statistical information the nonparametric estimation method named kernel estimation was applied. Such pump units reliability characteristic estimates, as operating time to failure probability density and distribution function, probability of non-failure operation and hazard rate are obtained. The work results are used for acceptance of managing influences.

### УДК 621.039.586

*Support System of Emergency Actions Management for the NPP with a BN-Type Reactor* \ Y.M. Volkov, A.I. Voropaev, S.T. Leskin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2009. – 7 pages, 2 illustrations. – References, 16 titles.

In article described the status of development and the content of a software-technical complex for emergency actions support for BN-type reactors. It represents a system of interconnected mathematical models, techniques, technical and software means. The considered complex is developed at the Institute of Physics and Power Engineering (IPPE) and represents a system for support of emergency actions management for reactors of BN-type.

### УДК 543.272.2: 543.25

*Elektrokonduktometric Gs-Analyzers of Hydrogen: Long-Term Operating Experience* \ E.A. Kochetkova, V.V. Leshkov, V.P. Kornilov, S.G. Kalyakin, A.V. Drobishev, S.N. Skomorokhova, S.V. Bogdanov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2009. – 7 pages, 4 tables, 5 illustrations. – References, 9 titles.

The article presents the results of the development and long-term operating experience of electrokonduktometric gas-analyzers of hydrogen. Technical characteristics and employment examples for several variants of devices, type AV and SOV, are resulted. Gas-analyzers of hydrogen destined for continuous automatic measurement of a volume fraction of hydrogen in gas environments: He, Ar, N<sub>2</sub>, protective atmospheres of research and industrial installations, as well for air environments with reference to hydrogen safety on the atomic power station. The presented variants of gas-analyzers of hydrogen are united uniform by an elektrokonduktometric action principle.

### УДК 621.039.53: 620.179.152

*Automated Result Analysis in Radiographic Testing of NPPs' Welded Joints* \ A.O. Skomorokhov, A.V. Nakhabov, P.A. Belousov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2009. – 8 pages, 8 illustrations. – References, 10 titles.

The paper describes development of algorithms for automated radiographic image interpretation, which based on modern data analysis methods. Only images for welded joints are considered yet. The paper covers automatic image segmentation, object recognition and defect detection issues. Testing results for actual radiographic images with wide parameter variation are presented as well.

### УДК 621.039.58

*The Residual Lifetime Estimation for the RBMK-1000 PCS of the Smolensk NPP's First Power Unit* \ S.V. Sokolov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2009. – 7 pages, 1 table, 4 illustrations. – References, 3 titles.

In the paper the method of residual lifetime estimation for nuclear power plants' (NPP) electrical equipment are considered. The mathematical model of the reliability characteristics calculation for the protection control system is given. The results of the residual lifetime calculations for the PCS's subsystem are represented in the paper. As a basis for calculation the statistical data about failures of the RBMK-1000 protection control system