

КАПСУЛЬНЫЕ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ ДАТЧИКИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КИСЛОРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ И ГОРЮЧИХ ГАЗОВ В АТМОСФЕРЕ

**П.Н. Мартынов, М.Е. Чернов, В.М. Шелеметьев, А.Н. Стороженко,
Р.П. Садовничий**

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



Приведены результаты исследований по разработке конструкции датчиков термодинамической активности кислорода в свинцовосодержащих металлических расплавах, а также датчиков для раннего обнаружения и контроля кислорода, водорода и других горючих газов в атмосфере. Разработанные твердоэлектродные датчики кислорода прошли метрологическую аттестацию и внесены в Госреестр средств измерений. Показано, что датчики для контроля содержания кислорода в газе, в том числе включающем горючие примеси, обладают возможностью производить раннее обнаружение малых концентраций таких примесей.

Повышение надежности и безопасности работы реакторов, использующих в качестве теплоносителя металлические расплавы (свинец, свинец-висмут и другие), требует разработку и совершенствование систем, способных диагностировать состояние теплоносителя и выявлять на ранних этапах возможность возникновения аварийных ситуаций. В связи с этим возникает необходимость в большом количестве недорогих и надежных датчиков, способных работать при повышенных температурах и давлениях, стойких к термоударам, имеющих повышенный ресурс работы.

ДАТЧИКИ КОНТРОЛЯ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

На базе большого опыта ГНЦ РФ-ФЭИ по созданию различных устройств контроля для атомной энергетики [1, 2] были разработаны датчики на твердых электролитах для контроля кислорода в расплавах на основе свинца [3].

Разработанные датчики получили условное название «капсульные» по характерной форме керамического чувствительного элемента. Принцип действия датчика контроля кислорода на твердом электролите заключается в формировании электрического потенциала в гальваническом элементе, включающем электрод сравнения, твердый оксидный электролит и исследуемый материал, являющийся рабочим электродом. Суммарным потенциалообразующим процессом является процесс переноса ионов кислорода от электрода, где его химический потенциал больше (электрод срав-

нения), к электроду, где его химический потенциал меньше. Измеряя температуру и ЭДС чувствительного элемента при известном химическом потенциале электрода сравнения, можно определить термодинамическую активность (ТДА) кислорода в изучаемом электроде:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A}{a_B},$$

где n – число электронов, участвующих в реакции; $F = 96485$ Кл/моль – число Фарадея; $R = 8,314$ – универсальная газовая постоянная, Дж·К⁻¹·моль⁻¹; T – температура, К; a_A – ТДА кислорода в электроде сравнения; a_B – ТДА кислорода в изучаемом электроде.

Основным устройством в датчиках для контроля активности кислорода в расплавах жидких металлов является керамический чувствительный элемент на основе твердых электролитов из окисной керамики (КЧЭ), обладающий способностью работать длительное время в условиях повышенных температур и термоударов в расплавах металлов (Pb, Pb–Bi), обладающий стабильностью проводящих и механических свойств, термостойкостью, низкой газопроницаемостью.

В результате проведенных НИР и ОКР разработан оптимальный химический и фазовый состав для придания КЧЭ вышеперечисленных свойств [3, 4]. Сделано рас-

четно-экспериментальное обоснование геометрической формы керамического чувствительного элемента датчика с точки зрения наилучшей прочности, термостойкости, гидродинамики в потоке расплава.

Расчет проводился, исходя из анализа температур и температурных напряжений в чувствительном элементе датчика активности кислорода, а также анализа нагрузок от воздействия потока металла, при расчете напряженного состояния датчика от изгиба его набегающим потоком.

Шликерным литьем изготовлены керамические чувствительные элементы в виде пробы со следующими характеристиками:

- геометрические размеры: диаметр 10 мм; длина 15–20 мм;
- открытая пористость 0%;
- плотность 5,89–5,95 г/см³;
- прочность при изгибе (20°) 700–900 МПа;
- термостойкость 300–350°С/с.

Эскиз одного из вариантов конструкции датчика приведен на рис. 1.

Керамический чувствительный элемент 5 герметично закреплен во втулке 1 из коррозионностойкой жаропрочной стали, приваренной к корпусу 3. В верхней части датчика расположен гермоввод 2, который изолирует внутреннюю полость датчика от внешней газовой среды. Кроме этого гермоввод предназначен для предотвращения аварийной ситуации, связанной с выходом сплава наружу в производственное помещение в случае разрушения КЧЭ. Гермоввод состоит из наружной втулки и коаксиально распо-

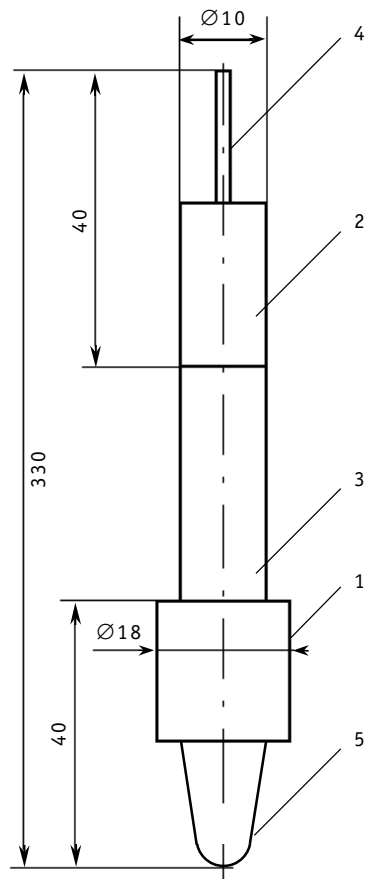


Рис. 1. Датчик активности кислорода: 1 – втулка; 2 – гермоввод; 3 – корпус; 4 – потенциалосъемный вывод; 5 – чувствительный элемент

женного внутреннего электрода 4, электрически изолированного от наружной втулки.

Технические характеристики датчиков:

- диапазон измерения активности кислорода $a = 10^{-6}$ –1;
- диапазон рабочих температур 350–650°C;
- рабочая среда Pb, Pb–Bi;
- рабочее давление 0–1,5 МПа;
- скорость изменения температуры до 100°C/с;
- ресурс работы до 10000 ч.

При размещении датчика в исследовательской установке герметизация осуществляется по наружному диаметру корпуса, с помощью резиновых или фторопластовых уплотнений или с помощью сварки.

Для утверждения типа датчика как средства измерения и внесения его в Государственный реестр средств измерений, проведена метрологическая аттестация датчиков ТДА кислорода.

Разработанный датчик сертифицирован Госстандартом России (сертификат RU.С.31.002 А №15464), зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений (№25282-03) и допущен к применению в Российской Федерации.

На сегодняшний день разработанные датчики ТДА кислорода капсульного типа используются в десятках экспериментов в установках как с неподвижным (статическим) теплоносителем, так и в циркуляционных стендах [5] в различных подразделениях ГНЦ РФ-ФЭИ, а также в других организациях: ФГУП НИКИЭТ (г. Москва), ЦНИИ-ИМ «Прометей» (г. С.-Петербург).

Датчики позволили провести ряд экспериментов, связанных с разработкой системы автоматического контроля и управления термодинамической активностью кислорода в теплоносителе в циркуляционной петле стенда ТТ-2М ГНЦ РФ-ФЭИ, где было установлено четыре датчика. В результате такая система автоматического контроля и управления была разработана и внедрена [6].

ДАТЧИКИ КОНТРОЛЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ИНЕРТНОМ ГАЗЕ

Для контроля кислорода в инертном газе, например, в воздухе, разработан датчик парциального давления кислорода. В основу разработки положена предыдущая конструкция. Датчик состоит из измерительного 1 и электронного блока 2, соединенных кабельной линией 3 длиной до 120 м. Сенсор, в основе которого твердоэлектролитная керамическая ячейка, расположен внутри термостатированного корпуса измерительного блока, куда обеспечивается непрерывная подача исследуемого газа путем конвекции (рис. 2).

Основные технические характеристики

Диапазон измерения содержания кислорода в анализируемой газовой смеси от 0 до 30 кПа.

Параметры анализируемой газовой смеси % об.:

- воздух от 10 до 100;
- CO до 1;
- CO₂ до 1;

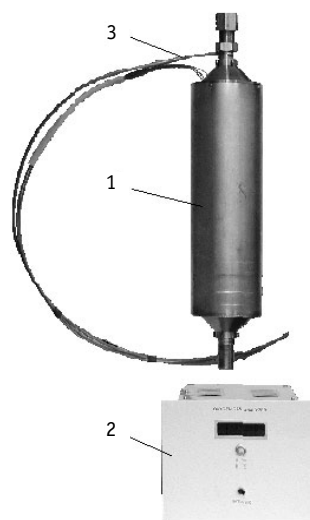


Рис. 2. Общий вид датчика парциального давления кислорода

- водяной пар до 100;
- водород до 0,01.

Предел допускаемой основной относительной погрешности 12%.

Диапазон допустимых температур среды в месте установки датчика, °C:

- от 0 до 200°C – неограниченно;
- от 200 до 250°C – в течение 1 ч;
- от 250 до 700°C – в течение 250 с.

Диапазон допустимых давлений, МПа от 0 до 0,7.

Питание датчика осуществляется от сети переменного тока с напряжением (220 +22; –33) В, частотой (50±1) Гц.

Габаритные размеры:

- измерительный блок до 660 мм;
- электронный блок 300×160×100 мм;
- длина кабеля от датчика до электронного блока до 120 м;
- до регистрирующего прибора не более 300 м.

Масса, кг:

- измерительного блока не более 20;
- электронного блока не более 5.

СИСТЕМА КОНТРОЛЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ В АТМОСФЕРЕ

Весьма актуальной и технически сложной является задача контроля взаимодействующих газов – кислорода в присутствии окисляемых газов, например водорода, CO и т.д., а также определение водорода в присутствии кислорода. В настоящее время на базе твердоэлектродного датчика парциального давления кислорода происходит разработка и испытание узлов системы, которая позволяет производить раннее обнаружение взрыво- и пожароопасных примесей в воздухе опасных летучих соединений, химически активных по отношению к кислороду (водород, метан, угарный газ, природный газ, пары горючих и легковоспламеняющихся жидкостей, таких как бензин, ацетон, спирт и др.).

Проведенные исследования показали высокую селективность и чувствительность разрабатываемой системы по отношению к горючим и взрывоопасным газам. На

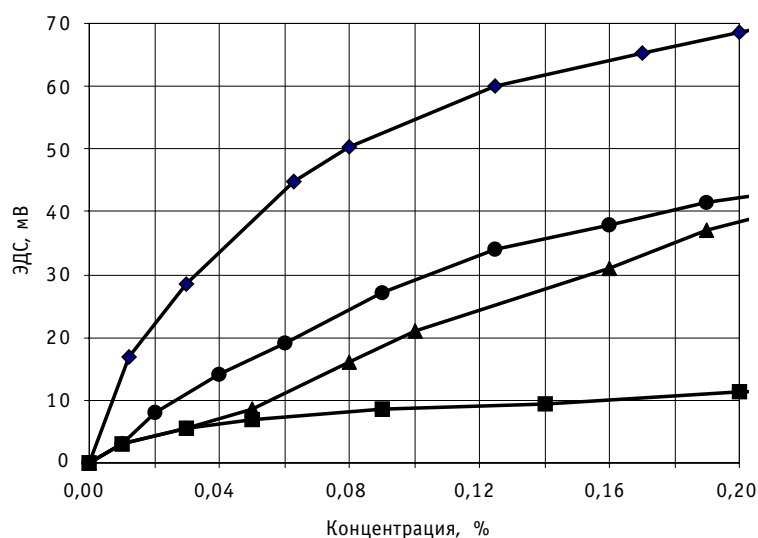


Рис. 3. Реакция системы на наличие малых концентраций горючих газов в воздухе. — H₂; — CO; — CH₄; — C₂H₆.

рис. 3 представлены результаты одного из экспериментов по измерению содержания примесей горючих газов в кислородосодержащем газе (воздухе). При построении системы реализовано схемное решение, при котором производится измерение концентрации кислорода на входе комплекса, удаление примеси в камере анализируемого объема среды и измерение в ней концентрации кислорода, а также измерение температуры газовой среды. Для этого использовались два датчика (рис. 4), один из которых был снабжен устройством удаления примеси горючих газов (каталитическим фильтром) и показывал истинное содержание кислорода в газе. На показания второго датчика оказывало влияние присутствие горючих газов в количестве $0,005 \div 0,1\%$ об. (в зависимости от газа) [7]. Исследования также показали, что при детектировании горючих газов в инертной атмосфере чувствительность системы многократно возрастает. Так, нижний предел обна-

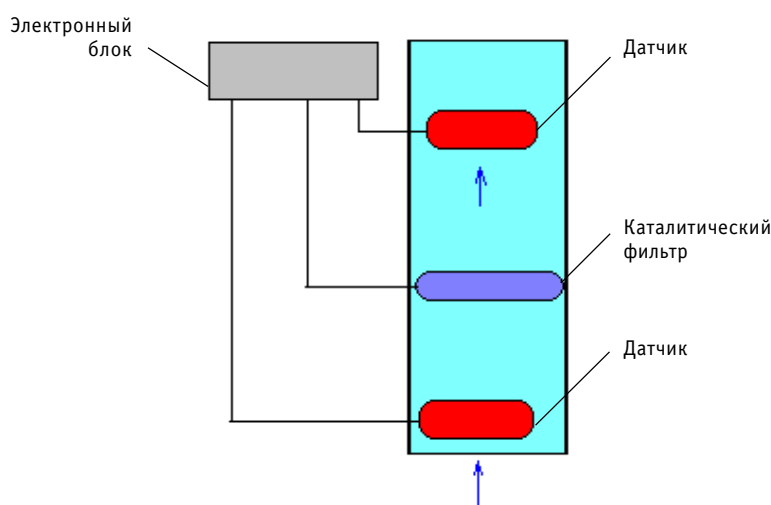


Рис.4. Схема расположения датчиков и каталитического фильтра

ружения водорода в аргоне составляет порядка 1 ppm.

Основные технические характеристики системы

Нижний порог обнаружения в воздухе, % об.:

- водорода 0,005 – 0,01;
- паров ацетона, спирта 0,05;
- метана, пропана 0,1.

Диапазон контролируемого парциального давления кислорода 0–21% об.:

Давление исследуемой среды 0–700 кПа.

Давление окружающей среды 84,0–106,7 кПа.

Диапазон допустимых температур среды в месте установки измерительного блока:

- | | |
|-----------------|-----------------------|
| от 0 до 200°C | неограниченное время; |
| от 200 до 250°C | 1 ч; |
| от 250 до 700°C | 250 с. |

Температура окружающей среды в месте установки электронного блока 5–40 °C.

Относительная влажность воздуха при 25°C не более 80%.

Данная система может быть применена в качестве индикатора утечек на складах и хранилищах, в шахтах, в аккумуляторных помещениях, химических лабораториях и

т.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны датчики на керамических твердых электролитах, позволяющие определять термодинамическую активность кислорода в свинцовосодержащих расплавах в процессе различных лабораторных исследований. Датчики сертифицированы и допущены к применению в Российской Федерации.

Разработаны системы контроля кислорода в инертных газах и в присутствии окисляемых газов, например, водорода, СО и др. Указанные системы могут быть использованы для раннего обнаружения горячих, взрыво- и пожароопасных газов.

Литература

1. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. – М.: Атомиздат, 1970.
2. Шматко Б.А., Шимкевич А.Л., Блохин В.А. Диагностика коррозии и контроль технологических процессов методами активометрии в теплоносителе свинец–висмут/Сб. докл. конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерной технологии». – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1999. – Т. 2. – С. 741.
3. Чернов М.Е., Автореферат диссертации: Датчик капсульного типа для контроля кислорода в контурах ЯЭУ с теплоносителями свинец и свинец–висмут. – Обнинск, 2005.
4. Викулин В.В., Мартынов П.Н., Чернов М.Е. и др. Исследование зависимости кислородоионной проводимости твердых электролитов из $ZrO_2-Y_2O_3$, работающих в жидкометаллических теплоносителях от фазового состава и структуры керамики/Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. – Калуга: Издательский дом «Эйдос», 2003. – Вып. 4. – С. 154.
5. Мартынов П.Н., Гулевский В.А. Чернов М.Е. Опыт использования лабораторных датчиков активности кислорода в экспериментах по теме «БРЕСТ»/Сб. тезисов докладов отраслевого научно-технического семинара «Исследования теплогидравлики и технологии свинца применительно к проекту установки с реактором БРЕСТ-ОД-300». – Обнинск, 2001.
6. Асхадуллин Р.Ш., Мартынов П.Н., Чернов М.Е. и др. Регулирование термодинамической активности кислорода в свинцовом и свинцово-висмутовом теплоносителях методом растворения оксидов/Сб. тезисов докладов конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». – Обнинск, 2003.
7. Мартынов П.Н., Чернов М.Е., Шелеметьев В.М., Привалов С.О. Контроль состояния газовой фазы контуров охлаждения ЯЭУ/Сб. тезисов докладов Межотраслевой тематической конф. «Теплогидравлические аспекты безопасности ЯЭУ с реакторами на быстрых нейтронах». – Обнинск, 2005.

Поступила в редакцию 1.09.2006

ABSTRACTS OF THE PAPERS

УДК 621.039

Boris Fedorovich Gromov. From a Student to Principal Scientific Leader\G.I. Toshinsky; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2007. – 7 pages. – References – 2 titles.

The article describes some biographical features of B.F. Gromov's activity and initiation of a principally new nuclear power installation with lead-bismuth liquid metal coolant. The complicated problems which had to be solved by many organizations and, first of all, by IPPE under B.F. Gromov's scientific supervision are presented. The causes of failures of reactor installations, the methods of elimination of those causes during the process of mastering the nuclear power technology, which was and is remaining unique in the world, have been considered.

УДК 621.039.52

NPP Technical Diagnostics. Excursion to a History\V.N. Bogomolov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2007. – 9 pages, 1 illustration. – References – 2 titles.

The history of occurrence of the NPP technical diagnostics as a new scientific branch is described. The B.F. Gromov's role is stated, who right away put a practical sense and orientation into the direction. The description of diagnostic algorithms of NPP with liquid metal are resulted.

УДК 621.039.534.6

Capsule Solid Electrolyte Gauges for the Control of Oxygen in Metal Melts and Combustible Gases in an Atmosphere\ P.N. Martynov, M.E. Chernov, V.M. Shelemetev, A.N. Storozhenko, R.P. Sadovnichiy; – Obninsk, 2007. – 6 pages, 4 illustrations. – References – 7 titles.

Results of researches on development of gauges of thermodynamic activity of oxygen in lead containing metal melts, and also gauges for early detection and the control of oxygen, hydrogen and other combustible gases in an atmosphere are resulted. Developed solid electrolyte gauges of oxygen have passed metrological certification and are brought in the State registry of means of measurements. It is shown, that gauges for the control of the maintenance of oxygen over gas, including combustible impurity, possess an opportunity to make early detection of small concentration of such impurity.

УДК 621.039.534

Problem Polonium in Nuclear Power Plant with Lead-Bismuth as a Coolant\ D.V. Pankratov, V.N. Bolchovitinov, M.I. Bugreev, V.D. Kuranov, L.D. Ryabaya, G.I. Toshinsky; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2007. – 8 pages. – References – 6 titles.

The paper presents experience of performing works at the nuclear submarines' nuclear power installations and at the ground facilities-prototypes with lead-bismuth cooled reactors in polonium contamination conditions. The certain results of fundamental researches realized in SSC RF - IPPE and abroad concerning investigations in polonium release out of lead-based polonium-containing media being heated in vacuum and gas atmosphere, studies of chemical forms of polonium, laws of forming the radiation conditions are described.

The regular medical and biological examinations of the personnel who took part in operating the installations, repair works and liquidation of the accidents' consequences have not revealed the casualties of polonium irradiation over the established sanitary standards.

The analysis of the information presented makes it possible to conclude: formation of polonium in lead-bismuth coolant is not an argument against its use in reactors of nuclear power installations.