

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ СРАВНЕНИЯ В ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ДАТЧИКАХ КОНТРОЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА

П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, К.Д. Иванов, М.Е. Чернов,
В.В. Ульянов, В.М. Шелеметьев, Р.П. Садовничий, Р.Ю. Чепоров,
С.-А.С. Ниязов

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



Представлены результаты по использованию железоксидного электрода сравнения в датчиках активности кислорода, применяемых для измерения активности кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях. Были выявлены особенности работы датчика с железоксидным электродом сравнения, приведены сравнительные характеристики по отношению к другим применяемым электродам сравнения, сделаны выводы по целесообразности его использования применительно к измерению активности кислорода в жидкометаллических средах.

Ключевые слова: термодинамическая активность кислорода (ТДА), электродвижущая сила (ЭДС), датчик активности кислорода (ДАК), электрод сравнения.

Key words: thermodynamic activity of oxygen (TDA), electromotive force (e.m.f.), oxygen activity sensor (OAS), reference electrode.

Измерения термодинамической активности (ТДА) кислорода в расплавах тяжелых металлов традиционно проводятся с использованием твердоэлектродных датчиков, в которых в качестве электрода сравнения используется насыщенный кислородом висмут. Эти датчики хорошо зарекомендовали себя как при проведении исследований на экспериментальных установках и стендах, так и в условиях реакторных установок [1–3]. Вместе с тем у этих датчиков имеются и определенные недостатки.

Так, использование в электроде сравнения висмута ограничивает температурную область его применения как жидкого электрода с соответствующей температурой плавления (271°C). На практике это не имеет существенного значения, поскольку рабочие температуры РУ выше. Кроме того, в настоящее время существуют более значимые ограничения в работе датчиков, связанные с кислородоионной проводимостью существующей циркониевой керамики.

© П.Н. Мартынов, Р.Ш. Асхадуллин, К.Д. Иванов, М.Е. Чернов, В.В. Ульянов, В.М. Шелеметьев, Р.П. Садовничий, Р.Ю. Чепоров, С.-А.С. Ниязов, 2012

Более существенный недостаток таких датчиков, как показали результаты их длительного применения особенно при высокой термодинамической активности металлических примесей в теплоносителе, связан с процессами загрязнения чувствительного элемента этими примесями по механизму электрохимического переноса.

Для устранения отмеченных недостатков была изготовлена небольшая экспериментальная партия датчиков, в которых в качестве электрода сравнения использовался расплав жидкого металла (висмут и свинец-висмут), насыщенный примесью железа. В этих датчиках за счет взаимодействия железа с остаточным кислородом после первоначального разогрева формировался железоксидный электрод, в котором в виде твердых фаз присутствовали альфа-железо и его оксиды.

Для выявления особенностей работы исследуемого электрода сравнения были проведены сравнительные испытания изготовленных датчиков на экспериментальных статических установках. Для сравнения одновременно с исследуемыми датчиками испытывались и традиционные датчики. С целью исключения влияния конструктивных особенностей при испытаниях использовались датчики, изготовленные по одинаковой технологии. В качестве примера на рис. 1 приведены фотографии одной из таких пар датчиков, извлеченных из теплоносителя после завершения исследований.

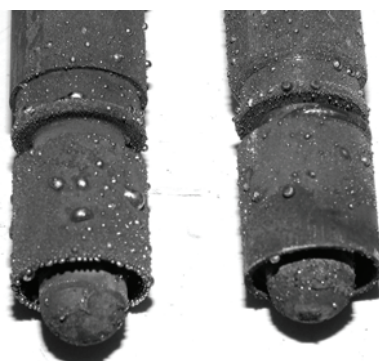


Рис. 1. Внешний вид датчиков после испытаний

Экспериментальная кампания испытаний данных датчиков составила около 600 часов. При этом температурные режимы работы установки варьировались от $T_{\text{макс}} \sim 700^\circ\text{C}$ до $T_{\text{мин.}} \sim 125^\circ\text{C}$, включая режимы замораживания-размораживания теплоносителя (до 20 раз). Кроме того в ходе экспериментальной кампании менялись кислородные режимы работы установки, термодинамическая активность кислорода в теплоносителе варьировалась в диапазоне $a = 1 \sim 10^{-6}$.

В ходе выполненных экспериментальных исследований получены следующие результаты, характеризующие работу датчиков с железоксидными электродами сравнения.

- Переходный процесс первоначального запуска в работу исследуемого датчика, связанный с окислением остаточного кислорода в электроде сравнения, занимал от нескольких часов при температуре $350\text{--}400^\circ\text{C}$ до нескольких минут при температуре $500\text{--}550^\circ\text{C}$, что соответствует характеристикам обычных датчиков. В последующем при повторных вводах в работу время установления достоверных показаний практически совпадало с установлением заданного температурного режима. На рисунке 2 показан типичный переходный режим ввода в работу датчиков.

На графике приведены зависимости изменения показаний датчиков ТДА кислорода и температуры теплоносителя в местах установки этих датчиков от времени в процессе разогрева из замороженного состояния. Стрелками на кривых изме-

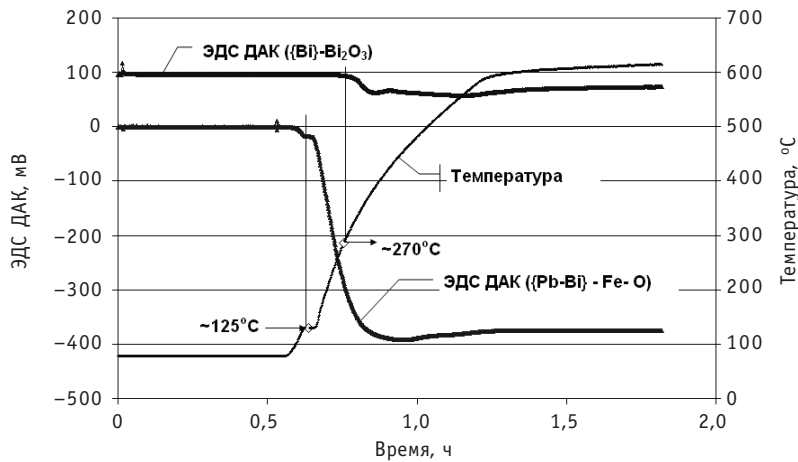


Рис. 2. Переходный режим ввода в работу датчиков

нения показаний датчиков отмечены моменты достижения температуры плавления металлов в их электродах сравнения.

- Проведенные испытания показали более стабильную работу датчика с железооксидным электродом по сравнению с обычными датчиками. Это проявлялось в отсутствии бросков ЭДС, не связанных с изменением кислородного режима теплоносителя, в то время как у обычных датчиков такие явления время от времени наблюдались в ходе экспериментальных кампаний. Другим объективным параметром более стабильной работы исследуемого электрода являются измерения электрического сопротивления чувствительного элемента датчиков. В процессе регулярных измерений этого параметра выяснилось, что колебания значений электросопротивления испытываемых датчиков не выходят за пределы погрешностей измерений, в то время как у обычных датчиков они достигают существенных значений, составляющих порядка 30–50% от измеряемой величины.

- Температурный диапазон использования исследуемого датчика, как показали испытания, действительно может быть расширен в сторону низких температур за счет плавной характеристики изменения показаний с падением температуры. На рисунке 3 приведена одна из экспериментальных зависимостей характера изменения ЭДС датчика в низкотемпературной области.

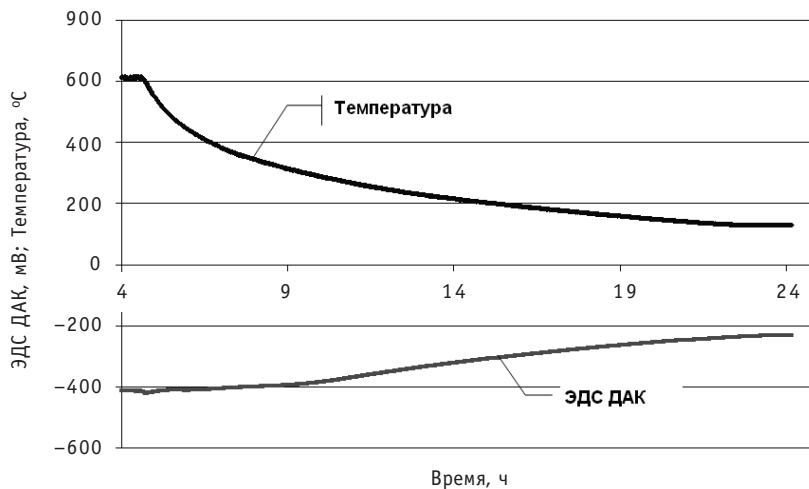


Рис. 3. Характер изменения ЭДС датчика с железооксидным электродом сравнения в низкотемпературной области

Как следует из приведенного графика, плавный характер изменения сигнала с температурой теплоносителя сохраняется вплоть до температуры замерзания свинца-висмута ~ 125°C. Полученный результат позволяет надеяться на то, что путем внесения соответствующих поправок к измеряемой ЭДС, учитывающих соотношение электронной и ионной проводимостей керамики, можно будет достоверно судить о ТДА кислорода и в области низких температур.

- Многократные режимы замораживания-размораживания датчика вместе с теплоносителем не привели к ухудшению его электрохимических характеристик.

- Наряду с положительными результатами испытаний выявлены и некоторые особенности, которые, в принципе, затрудняют использование железооксидных электродов сравнения. Речь идет о фазовых переходах в системе жидкий металл-железо-кислород. В идеале желательно, чтобы датчик обладал неразрывной и однозначной характеристикой связи определяемой ТДА кислорода с ЭДС во всем температурном диапазоне его работы. При этом наличие тех или иных процессов в электроде сравнения, протекающих во времени и приводящих к дополнительному вкладу в измеряемые значения ЭДС, вызывает затруднения при определении реального значения ТДА кислорода.

На рисунке 4 представлены температурные зависимости выходного сигнала датчиков с железооксидным электродом сравнения, полученные в ходе выполненных экспериментов в результате снижения температуры теплоносителя.

Из представленных данных видно, что в исследованном диапазоне температур на кривой имеются две характерные области, которые можно связать с наличием упомянутых выше процессов. Следует заметить, что отложенные по оси абсцисс численные значения температуры характеризуют результаты ее измерения в месте расположения соответствующей термопары, в то время как температурные условия в электроде сравнения несколько отличаются. В общем случае различия температур связаны с неравномерностью температурного поля в теплоносителе, в том числе и из-за теплоотвода по корпусу датчика. Поэтому строгой привязки к конкретным значениям фиксируемой температуры в настоящей работе не делалось. В принципе, для этого необходимо размещать термопару непосредственно в электроде сравнения. Тем не менее, можно с достаточной степенью уверенности полагать, что относительно высокотемпературные изменения на рис. 4а связаны с известным фазовым переходом вюстита в магнетит, который происходит при температуре 570°C [4].

Что касается второй аномальной области температур на рис. 4б, то в системе железо-кислород-теплоноситель можно было бы ожидать образования смешанных соединений типа плюмбоферритов или гематита. Однако при таких превращениях должен существенно возрасти окислительный потенциал электрода сравнения, что не наблюдается. Вместе с тем известно [5], что существуют обратимые псевдоморфные превращения фазы γ Fe₂O₃ в Fe₃O₄. В отличие от обычной фазы гематита α Fe₂O₃ фаза γ Fe₂O₃ имеет структуру шпинели, что не требует серьезных энергетических затрат при ее образовании из магнетита. Возможно, именно с данным процессом и связан наблюдаемый эффект. Для окончательного выяснения природы обнаруженного явления, по-видимому, требуется проведение дальнейших исследований.

Выявленные эффекты проявляют себя активным образом только во время перехода с одного температурного уровня на другой, а в стационарных условиях их влияние можно строго табулировать. Поэтому реальные трудности в измерениях могут возникать только при измерениях в переходных режимах. При этом высокотемпературный эффект (изменение показаний ДАК на 6 мВ при температуре

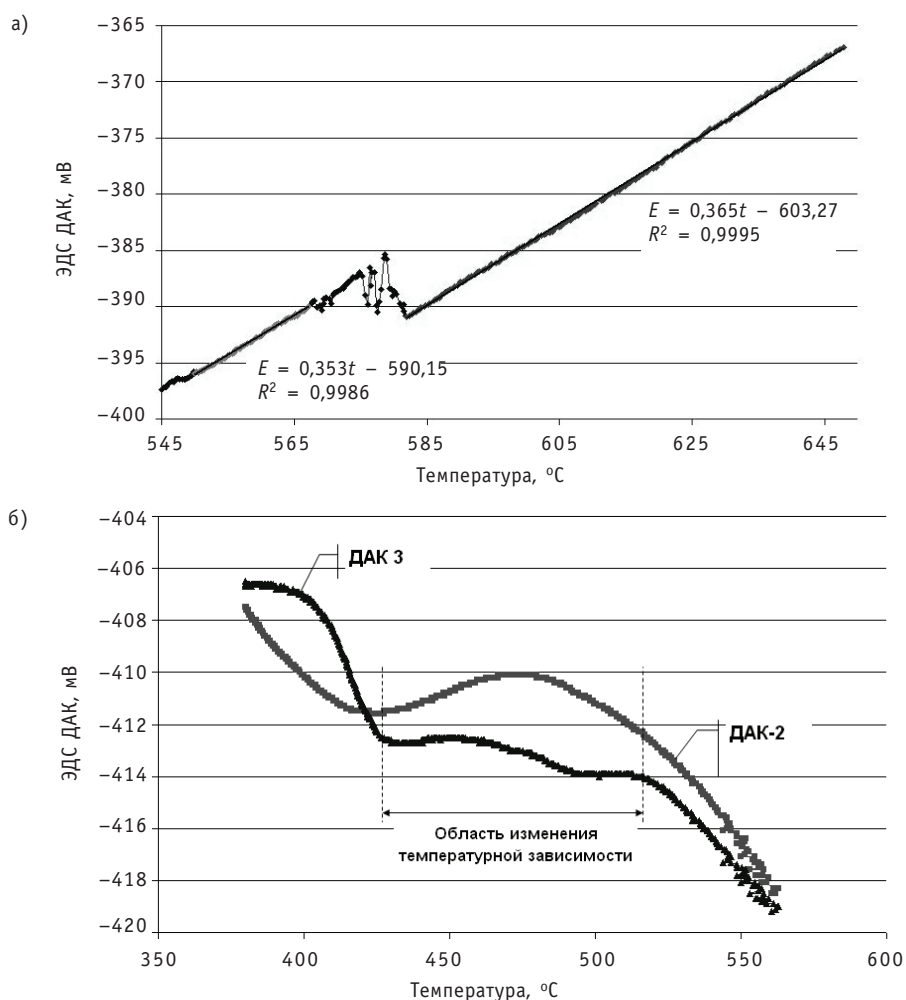


Рис. 4. Температурные зависимости показаний датчиков с железоксидными электродами сравнения: E – ЭДС датчика; t – температура сплава; R^2 – среднеквадратичное отклонение

570°C), учитывая отсутствие таких температур в месте установки датчиков в первых контурах новых установок, вообще не стоит принимать во внимание. Кроме того, масштаб зафиксированных эффектов, выраженный в абсолютных значениях ЭДС датчика, невелик (~1%). Изменения показаний не превышали 6 мВ для высокотемпературной области и ~ 2 мВ – в низкотемпературной.

В целом, можно предполагать, что это не будет непреодолимым препятствием в практическом использовании датчиков с железоксидным электродом сравнения.

Исследования проводятся при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК №16.526.12.6008).

Литература

1. Блохин В.А., Будылов Е.Г., Великанович Р.И. и др. Опыт создания и эксплуатации твердоэлектродных активометров кислорода в теплоносителе свинец-висмут/Сб. докл. конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». Т. 2. – 1999. – С. 631.

2. Мартынов П.Н., Чернов М.Е., Стороженко А.Н. и др. Создание нового поколения систем контроля кислорода и водорода в контурах с теплоносителями Pb и Pb-Bi на основе твердоэлектродных сенсоров кислорода капсульного типа/Тез. докл. конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». – 2008. – С. 57.

3. Чернов М.Е., Мартынов П.Н., Стороженко А.Н. и др. Достижения и перспективы в разработке датчиков контроля кислорода для моноблочных РУ с теплоносителями Pb-Bi и Pb/Тез. докл. межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах». – 2010. – С. 26.

4. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: Справочник. М.: Металлургия, 1986. – 344 с.

5. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ. – М: Высшая школа, 1978. – 256 с.

Поступила в редакцию 17.04.2012

(Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 8 pages, 5 illustrations. – References, 9 titles.

Dynamic processes in thermal insulation of power plants pipelines caused by depressurization are the goal of the research. Simulation of various leaks was realized by using adapted computer code «KUPOL-M» developed in SSC RF IPPE.

УДК 621.039.7

Assessment and prognosis of radioecological impact of the radioactive wastes storage sites of the «North-West Territorial District» Leningrad branch of FGUP «RosRAO» | I.I. Kryshev, A.Y. Pahomov, S.N. Brykin, V.G. Boulgakov, T.G. Sazykina, I.A. Pahomova, I.S. Serebryakov, N.S. Roznova, A.I. Kryshev, I.Y. Gaziev, K.V. Lunyova, M.A. Dmitrieva; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 10 pages, 7 tables, 2 illustrations. – References, 11 titles.

Analysis of radioecological situation was performed for the territories located near the radioactive waste storage sites of the «North-West Territorial District» Leningrad branch of FGUP «RosRAO». The planned annual dose from the regular releases is estimated to be $1,1 \cdot 10^{-4}$ mSv/year, which is two orders of magnitude lower than the level of negligible radiation risk. At present, annual doses are considerably lower than the permissible dose limits; they do not exceed 1-2% of the natural radiation background. Hypothetical scenario of radiation accident was developed; it was shown the absence of territories where obligatory measures of radiation protection of population should be applied in the case of such scenario. Outside the working areas dose rates to biota do not exceed the natural background levels.

УДК 621.039.003

Assessment of Russia Nuclear Power Development Model Sensitivity Analysis to Possible Changes of Selected Economic Parameters | A.F. Egorov, V.V. Korobeynikov, E.V. Poplavskaya, G.A. Fesenko; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 9 pages, 5 tables, 5 illustrations. – References, 4 titles.

Different variants of Russia nuclear power development scenarios are compared. The major technical and economic indicators are taken into account. In scenarios at price change for separate components of the system balance between thermal and fast reactors is changing, quantity of plutonium, quantity of demanded natural uranium, spent fuel volumes and a radioactive waste are estimated.

УДК 621.039.534

Iron Oxide Reference Electrodes in Solid Electrolyte Sensors Designed to Control the Thermodynamic Activity of Oxygen | P.N. Martynov, R.Sh. Askhadullin, K.D. Ivanov, M.E. Chernov, V.V. Ylyanov, V.M. Shelemetev, R.P. Sadovnichy, R.Yu. Cheporov, S.-A.S. Niyazov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 6 pages, 4 illustrations. – References, 5 titles.

The paper presents results on the use of iron oxide reference electrode in the oxygen activity sensors used to measure the oxygen activity in heavy liquid metal coolants. The specific features of the operation of the sensor with iron oxide reference electrode are established and comparative characteristics with respect to other applicable reference electrodes are presented. Conclusions on the reasonability of its use for measurement of oxygen activity in liquid metal media are drawn.

УДК 621.039.534

Peculiarities of Metrological Calibration of Oxygen Activity Sensors in Liquid Metal Coolants | P.N. Martynov, R.Sh. Askhadullin, A.N. Storozhenko, M.E. Chernov, V.V. Ylyanov, V.M. Shelemetev, R.P. Sadovnichy, P.V. Kuzin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 7 pages, 2 tables, 3 illustrations. – References, 5 titles.