

ИЗУЧЕНИЕ РАБОТЫ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНОГО ДАТЧИКА КИСЛОРОДА В ГАЗАХ В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ПРОЦЕССЫ ВОДОРОДНОЙ ОЧИСТКИ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ КОНТУРОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ РУ С ТЯЖЕЛЫМИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ

**И.И. Иванов, А.Н. Стороженко, В.В. Ульянов, Ю.А. Тепляков,
В.М. Шелеметьев, Р.П. Садовничий**

ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



Рассмотрена теоретическая модель, описывающая зависимость ЭДС твердоэлектродного датчика активности кислорода от парциального давления водорода в смеси «аргон-водород-водяной пар». Проведен комплекс экспериментальных исследований, результаты которого подтвердили справедливость модели. Результаты экспериментальных исследований доказывают возможность использования твердоэлектродного датчика активности кислорода для контроля содержания водорода в газовых контурах реакторных установок с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями.

Ключевые слова: твердоэлектродный датчик активности кислорода в газах, водородная очистка, контроль содержания водорода

Key words: electrochemical oxygen sensor with a solid oxygenated electrolyte, hydrogen regeneration, control of content of hydrogen.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно разрабатываются реакторные установки на быстрых нейтронах, первый контур которых охлаждается тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (ТЖМТ). В России – это реакторы со свинцовым (БРЕСТ-ОД-300) и со свинцово-висмутовым теплоносителями (СВБР-100). Эти реакторы разрабатываются с учетом опыта эксплуатации циркуляционных контуров со свинцово-висмутовым теплоносителем [1], в ходе которой было выявлено, что при работе реакторных установок с ТЖМТ возможно поступление кислорода в циркуляционный контур, что может приводить к образованию шлаковых отложений на основе оксида свинца. Для решения этой проблемы предусмотрено периодическое проведение водородной очистки контуров, состоящей во введении в поток циркулирующего теплоносителя смесей водяного пара, водорода и инертного газа определенного начального состава. При этом происходит

© **И.И. Иванов, А.Н. Стороженко, В.В. Ульянов, Ю.А. Тепляков, В.М. Шелеметьев, Р.П. Садовничий, 2013**

восстановление водородом свинца из PbO, а газовая смесь обедняется водородом и обогащается водяным паром. Контроль процесса водородной очистки осуществляется путем измерения концентрации водорода.

В работе для контроля процесса водородной очистки предложено использование датчиков на основе керамики из диоксида циркония, стабилизированного иттрием. Изучена зависимость ЭДС таких датчиков от парциального давления в смеси «аргон-водород-водяной пар».

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа твердоэлектролитного сенсора кислорода основана на определении концентрации кислорода в исследуемой среде с помощью гальванического концентрационного элемента [2], схематическое изображение которого представлено на рис.1.

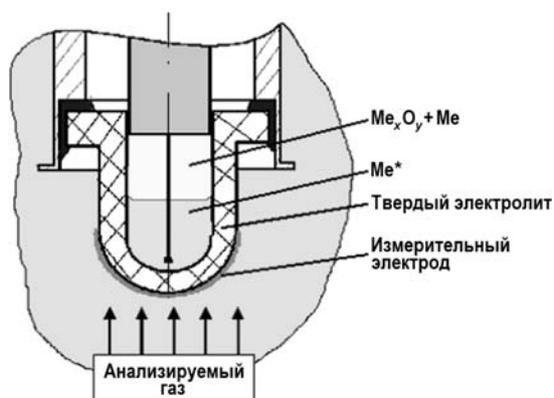


Рис.1. Схема гальванического концентрационного элемента

Электрод сравнения рассматриваемого гальванического концентрационного элемента обычно представляет собой смесь жидкого висмута ($Me^*=Bi$), насыщенного кислородом, и его оксида ($Me_xO_y=Bi_2O_3$). Возможно также создание датчика с электродом сравнения на основе смеси жидкого висмута с твердым металлом Me , имеющим большее сродство к кислороду, чем висмут, и оксидом этого металла Me_xO_y (например, Fe и Fe_3O_4). При рассмотрении процессов на электроде сравнения предполагается, что внешняя среда не оказывает влияния на его свойства, поэтому при данной температуре концентрация ионов кислорода на границе электролит-электрод сравнения постоянна в установившемся состоянии и потенциал электрода сравнения также постоянен.

Измерительный электрод представляет собой пористое платиновое покрытие, нанесенное на твердый электролит, но допустимо использование и других металлов, например, никеля. В таблице 1 представлены характеристики датчиков, исследуемых в данной работе.

Таблица 1

Характеристики исследуемых датчиков

Номер датчика	Материал измерительного электрода	Материал электрода сравнения
1	Pt	Bi_2O_3 , Bi
2	Ni	Bi_2O_3 , Bi
3	Pt	Fe_3O_4 , Fe, Bi

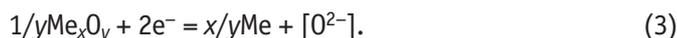
При моделировании процессов на измерительном электроде полагаем, что исследуемая среда представляет собой смесь аргона, водорода и водяного пара при атмосферном давлении, температуре 530°C и с точкой росы 35°C.

Предполагают [2], что возникновение ЭДС датчика может быть обусловлено протеканием на измерительном электроде двух параллельных реакций:

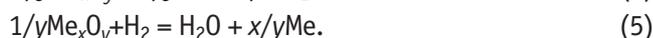


где $[O^{2-}]$ – ион кислорода в кристаллической решетке кислородопроводящей мембраны.

На электроде сравнения (точнее, на внутренней поверхности твердого электролита) протекает реакция



Суммарные уравнения протекающих в электрохимической ячейке реакций можно представить как



Соответствующие реакциям (4) и (5) изменения свободной энергии Гиббса ΔG определяются как

$$\Delta G_4 = -\Delta G^0_{Me_x O_y} / y + RT \cdot \ln(p_{O_2}) / 2, \quad (6)$$

$$\Delta G_5 = \Delta G^0_{H_2O} - \Delta G^0_{Me_x O_y} / y + RT \cdot \ln(p_{H_2O} / p_{H_2}). \quad (7)$$

ЭДС датчика при протекании только первой или только второй реакции может быть определена из формул (6) и (7) по формуле $\Delta G = -n \cdot F \cdot E_4$:

$$E_{O_2} = \Delta G^0_{Me_x O_y} / (2 \cdot y \cdot F) - (R \cdot T / 4F) \cdot \ln(p_{O_2}), \quad (8)$$

$$E_{H_2} = \Delta G^0_{Me_x O_y} / (2 \cdot y \cdot F) - \Delta G^0_{H_2O} / 2 \cdot F - (R \cdot T / 2 \cdot F) \cdot \ln(p_{H_2O} / p_{H_2}). \quad (9)$$

Воспользуемся для определения потенциала электрода моделью, предложенной в [3]. Будем считать, что потенциал электрода определяется только тройными точками (точками контакта металла, твердого электролита и газовой фазы), на которых протекают реакции (1) и (2).

ЭДС датчика может быть рассчитана по формуле

$$E = E_{O_2} \cdot \theta_{O_2} + E_{H_2} \cdot \theta_{H_2}, \quad (10)$$

где θ_{O_2} и θ_{H_2} – доли тройных точек, на которых в каждый момент времени протекает реакция (1) и (2) соответственно.

Допустим, что адсорбция кислорода и водорода участками ИЭ вблизи тройных точек описывается изотермой адсорбции Генри

$$A_i = K_{a,i} \cdot p_i. \quad (11)$$

Тогда доля тройных точек, на которых протекает одна из реакций, может быть определена как

$$\theta_i = A_i / (A_{O_2} + A_{H_2}) = K_{a,i} \cdot p_i / (K_{a,O_2} \cdot p_{O_2} + K_{a,H_2} \cdot p_{H_2}), \quad (12)$$

где A – адсорбция, моль/г; $K_{a,i}$ и p_i – соответственно константы Генри и парциальные давления водорода или кислорода.

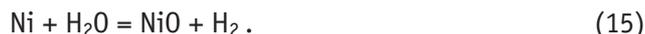
Содержание кислорода в аргоне, использованном в экспериментах, не превышает $2 \cdot 10^{-3}$ об. % по ГОСТ 10157-79. Соответственно парциальное давление кислорода не превышает $2 \cdot 10^{-5}$ атм. Ввиду значительной разницы величин минимального парциального давления водорода, создаваемого в эксперименте ($7.4 \cdot 10^{-5}$ атм.), и парциального давления кислорода полагаем адсорбцию кислорода и, соответственно, его влияние на ЭДС датчика пренебрежимо малыми в сравнении с таковыми для водорода. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели зависимость ЭДС датчика от парциального давления водорода описывается соотношением (9). Применительно к условиям проведения эксперимента при использовании справочных данных [4] эту зависимость для датчиков 1 и 2 можно представить как (значение ЭДС – в милливольтях)

$$E_{H_2}^{1,2} = 0.53 + 0.0346 \cdot \ln(p_{H_2}). \quad (13)$$

Для датчика 3 эта зависимость имеет вид

$$E_{H_2}^3 = 0.05 + 0.0346 \cdot \ln(p_{H_2}). \quad (14)$$

Поскольку в данной работе один из испытуемых датчиков включает в себя никелевый измерительный электрод вместо традиционного платинового, представляется верным определить значение парциального давления водорода в газовой смеси, выше которого не будет происходить окисление никеля парами воды по реакции



Значение свободной энергии Гиббса этой реакции определяется как

$$\Delta G_{12} = \Delta G_{NiO}^0 - \Delta G_{H_2O}^0 + RT \cdot \ln(p_{H_2} / p_{H_2O}). \quad (16)$$

Применительно к условиям проведения эксперимента из соотношения $\Delta G_{12} = 0$ находим $p_{H_2} = 0.0003$ атм. При более низких значениях парциального давления водорода будет происходить окисление поверхности никелевого контакта, что теоретически может привести к изменениям характеристик датчика.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение зависимости ЭДС датчиков от парциального давления водорода в газовой смеси проводили на установке, схема которой приведена на рис. 2.

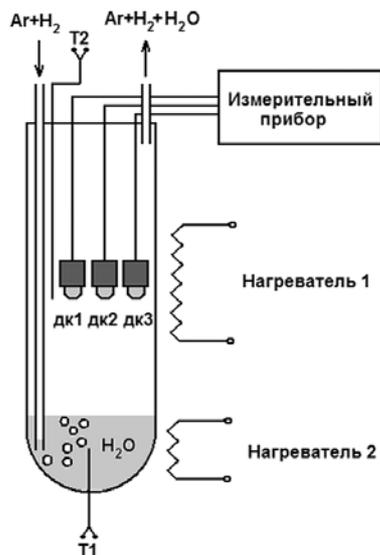


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: T1, T2 – термометры; dk1, dk2, dk3 – датчики кислорода

Датчики располагались в верхней обогреваемой части кварцевого сосуда, температура газа в зоне расположения датчиков составляла 530°C. В нижней охлаждаемой части кварцевого сосуда находилась дистиллированная вода при температуре 35±2°C. Газы – технические аргон и водород – подавались из баллонов с заданным расходом, смешивались и поступали по капилляру в воду, где происходило насыщение аргоноводородной смеси водяным паром. Получающаяся газовая смесь проходила через зону расположения датчиков и непрерывно выводилась из кварцевого сосуда. Значение ЭДС датчиков регистрировалось с помощью электронного потенциометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 3 – 5 представлены теоретическая зависимость ЭДС от $\ln(p_{H_2})$ и практические зависимости для датчиков 1, 2 и 3 соответственно.

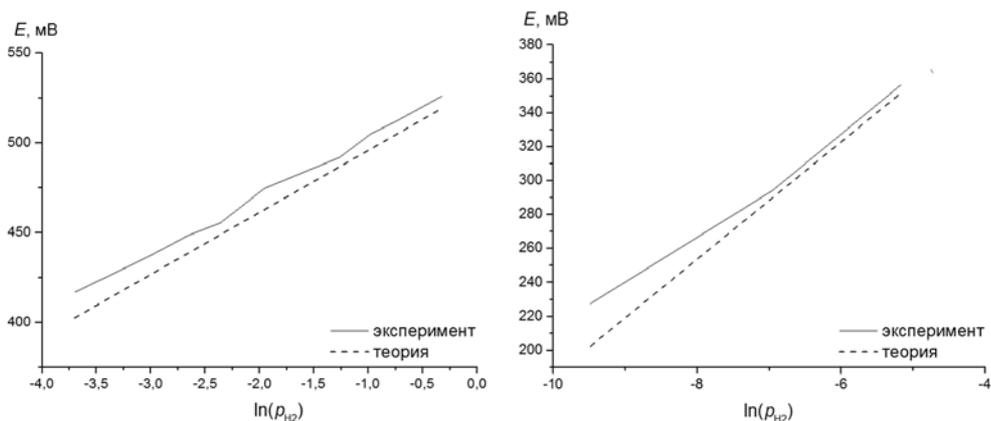


Рис. 3. Теоретическая и экспериментальная зависимости ЭДС датчика 1 от $\ln(p_{H_2})$

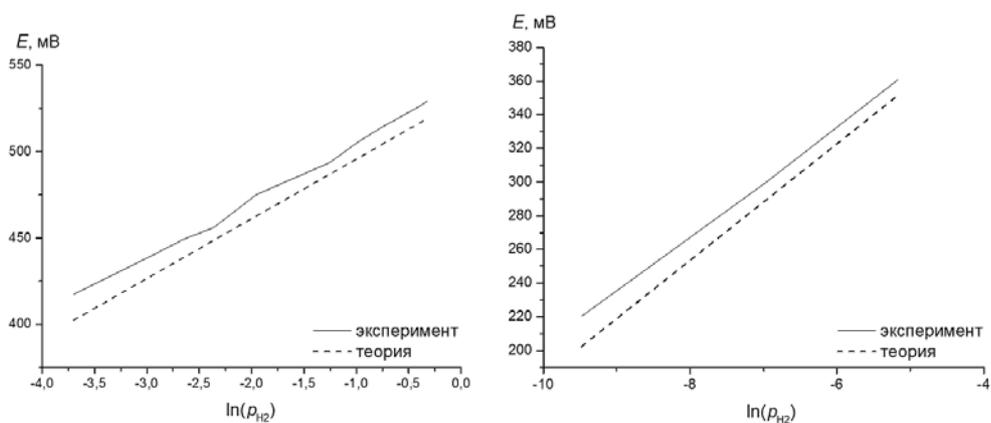


Рис. 4. Теоретическая и экспериментальная зависимости ЭДС датчика 2 от $\ln(p_{H_2})$

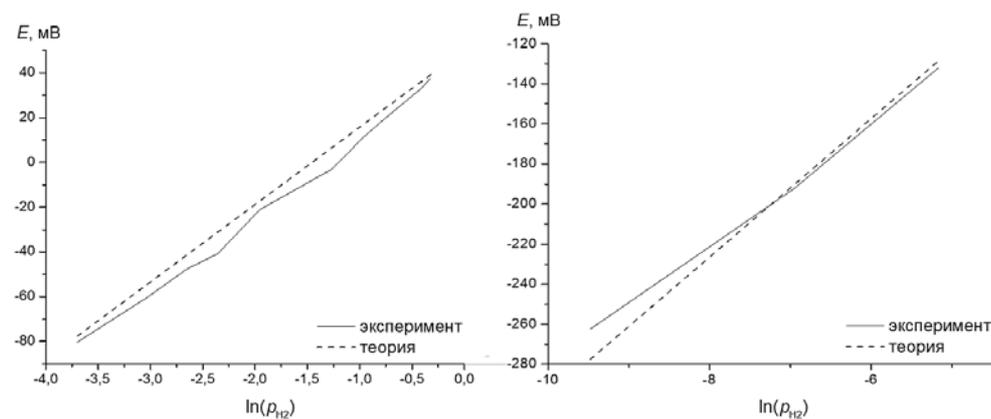


Рис. 5. Теоретическая и экспериментальная зависимости ЭДС датчика 3 от $\ln(p_{H_2})$

Экспериментальные зависимости, полученные для всех трех датчиков, близки к линейным и хорошо согласуются с теоретическими. Таким образом, в данном эксперименте не выявлено значительного влияния материала измерительного электрода на ЭДС датчика. Можно отметить только, что наиболее близка к линейной экспериментальная зависимость ЭДС от $\ln(p_{H_2})$ для датчика с никелевым измерительным электродом. Максимальная разность давлений водорода, определенных по экспериментальной зависимости и по ее линейной аппроксимации (при

одинаковом значении ЭДС), составляет ~10 %. Необходимо отметить, что датчик кислорода, аналогичный по конструкции датчику 1, успешно опробован в качестве устройства контроля процесса водородной очистки теплоносителя Рb-Vi стенда ТТ-2М ГНЦ РФ-ФЭИ (рис. 6).

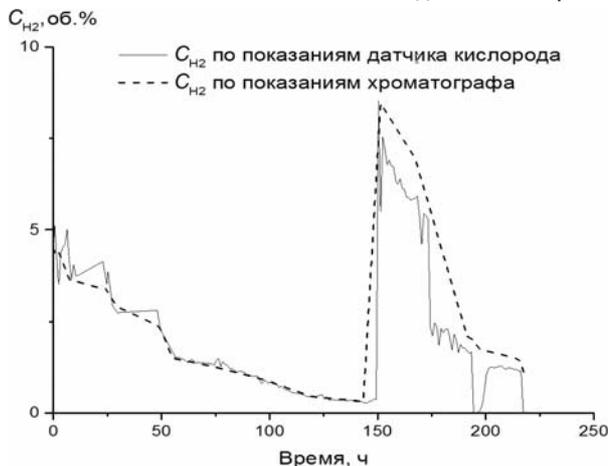


Рис. 6. Изменение концентрации водорода в газовом контуре стенда ТТ-3М, рассчитанной по показаниям датчика кислорода и определенной по показаниям хроматографа

Концентрация водорода была рассчитана с учетом показаний датчика, влагомера и величины общего давления в газовом контуре стенда:

$$C_{H_2, \text{ об.}\%} = (p_{H_2} / p) \cdot 100, \quad (17)$$

где p – общее давление в газовом контуре стенда ($p = 1.1\text{--}1.71$ атм.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена теоретическая модель, описывающая зависимость ЭДС твердоэлектролитного датчика активности кислорода от парциального давления водорода в смеси «аргон-водород-водяной пар». Теоретическая зависимость ЭДС датчика от величины парциального давления водорода хорошо согласуется с практической в случае всех трех исследованных датчиков. При этом она наиболее близка к линейной для датчика с никелевым измерительным электродом. Датчик с электродом сравнения на основе висмута, железа и оксида железа Fe_3O_4 характеризуется наименьшим значением ЭДС и, как следствие, наименьшим расходом материала электрода сравнения (поскольку ток через этот датчик также имеет наименьшее значение). Для контроля процесса водородной очистки наиболее оптимальным представляется датчик с никелевым измерительным электродом и электродом сравнения на основе висмута и смеси железо-оксид железа Fe_3O_4 .

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

Литература

1. Гулевский В.А., Орлов Ю.И., Ефанов А.Д. и др. Гидродинамические, физико-химические и технологические аспекты использования жидких металлов в ЯЭУ // Вопросы атомной науки и техники, 2008. № 4. С. 15-33.
2. Стороженко А.Н., Чернов М.Е., Шелеметьев В.М. и др. Физические принципы, управляющие поведением твердоэлектролитного сенсора кислорода в присутствии водорода. / Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. Вып. 13. Калуга: АНО КНЦ, 2008. С. 346-350.
3. Fleming W.J. Physical principles governing nonideal behavior of the zirconia oxygen sensor. J. Electrochemical soc.: electrochemical science and technology. Vol. 124, № 1. Pp. 21-28 (1977).
4. Куликов Н.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986.

Поступила в редакцию 08.05.2013

ABSTRACTS OF THE PAPERS

УДК 621.039.51.17

Constants base for calculations of fast reactors. The path to the modern state of the problems of the further development. \ Nikolaev M.N.; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2013. – 12 pages, 1 illustration. – References, 14 titles.

Briefly described the history of the development of a constant ensure neutron-physical calculations of fast reactors. Impairments in the current state are noted and tasks for further development are formulated.

УДК 519.87:621.039.5

There can be a nuclear power to competitive energy in the free market? \ Klimenko A.V.; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2013. – 12 pages, 7 illustrations. – References, 20 titles.

Modern nuclear power installations are noncompetitive at interest rates of economy above 10 %/year in the free market of energy. However, it does not mean, that the nuclear power in general is noncompetitive and, especially, unprofitable. That the nuclear power had the future, it is necessary to reconsider system of designing of nuclear power installations and a nuclear fuel cycle.

УДК 621.181.29

Research of possibility of using thermal energy accumulators on the nuclear power plant at regulation of frequency of current in the power network \ Bazhanov V.V., Loshchakov I.I., Shchuklinov A.P.; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2013. – 8 pages, 5 illustrations. – References, 4 titles.

The results of research proving possibility of using a system of accumulation of thermal energy in the nuclear power plant with the VVER reactor for ensuring variable power of a turbogenerator with the participation of the nuclear power plant in regulation of frequency of current in a power network are given in this article. Research is conducted in relation to one of possible versions of the project of the power unit of the nuclear power plant with the VVER reactor of the rated power of 1200 MW and system of accumulation of thermal energy with insignificant deviations in the thermal scheme, power and a design of system of rather published data of the project.

УДК 621.039.57-58

Efficiency of low-power nuclear engineering for heat production \ Kursky A.S.; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2013. – 8 pages, 3 tables, 2 illustrations. – References, 14 titles.

The paper presents the usefulness and importance of the development of small nuclear energy. The technical and economic performance of modern reactor are given. This reactor facility is designed for regional energy. The efficiency of vessel-type boiling water reactors in operation of nuclear cogeneration plants and nuclear power combined cycle plants is shown.

УДК 621.039.564

Study of the functioning of the gas phase electrochemical oxygen sensor with a solid oxygenated electrolyte under conditions which emulate process of hydrogen regeneration of circulation loops of perspective reactors with heavy liquid metal coolants \ Ivanov I.I., Storozhenko A.N., Ulyanov V.V., Teplyakov Yu.A., Shelemet'ev V.M., Sadovnichy R.P.; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2013. – 6 pages, 1 table, 6 illustrations. – References, 4 titles.

The theoretical model which describes the dependence of voltage of the gas phase electrochemical oxygen sensor with a solid oxygenated electrolyte on partial pressure of hydrogen in mixture «argon – hydrogen – water vapor» has been considered. This model has been proved in experiments with gas phase electrochemical oxygen sensor with a solid

oxygenated electrolyte with different measuring electrodes and reference electrodes. Experimental results prove the possibility of applying of the gas phase electrochemical oxygen sensor with a solid oxygenated electrolyte for control the content of hydrogen in gas phase of loop of reactors with heavy liquid metal coolants.

УДК 53.082.731:543.272.2

The study of temperature influence on the performance of conductometric hydrogen sensor element based on Pd-Ag alloy \ Skomorokhov A.N., Shelemet'ev V.M., Askhadulin R.Sh., Storozhenko A.N., Skomorokhova S.N., Sitnikov I.V.; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2013. – 8 pages, 1 table, 4 illustrations. – References, 4 titles.

Temperature influence on such characteristics of the conductometric hydrogen sensor elements response time and magnitude of variation of the electric resistance in the temperature range from 180 up to 310°C has been investigated. Type of functional dependence of variation of the electric resistance in dependence from hydrogen concentration at various temperatures was determined.

УДК 621.039.548

The methodical features of structural investigations for sodium cooling pins \ Kinyov E.A., Tsygvintsev V.A., Barybin A.V.; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2013. – 10 pages, 1 table, 6 illustrations. – References, 3 titles.

The specificity of rupture pin defect and gas flow pin defect are examined. It is complicated to identify the first type of defects about its feature: initial or secondary. It is hard to localize the other flow defect. Depth analysis is demanded of the complex investigation including the defect modeling results. Article data illustrates the urgent need of waterless technology is one must during preparation of faulty pins for post reactor investigations.

УДК 621.039.53

Analysis of approaches to the simulations of the processes of radioactive deposits formations on the contour's walls of the fast sodium reactors \ Korsun A.S., Kharitonov V.S., Filippov M.F.; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2013. – 5 pages. – References, 7 titles.

The paper presents analysis of approaches to the simulations of the processes of radioactive deposits formations on the contour's walls of the fast sodium reactors.

УДК 621.039.526.034

Design substantiation of electricity-heated reactor model construction with supercritical parameters \ Avdeev E.F., Chusov I.A., Shelegov A.S., Ukraintsev V.F., Titov D.M., Ragulin S.V.; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Hier Scool. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2013. – 9 pages, 4 tables, 3 illustrations. – References, 11 titles.

The paper presents the Russian concept of electrically heated supercritical reactor model. Coolant with such parameters can enhance efficiency of facility to 45-49%. Russian concept of new generation NPP's based on supercritical parameters of coolant not limited only reactor facility. The development of new electricity generating facility based on Brayton cycle with recuperative heat exchangers is considered. Basic concept of reactor facility model is based on transition possibility between one-way and two-way core models by minimal change in reactor core model design. Reactor facility model has been developed with geometry distortion with scale factor (full scale reactor/reactor model) 1:5. In this paper the main requirements has been formulated for design of reactor model. Design justification of reactor model based on energy equation for coolant flow and closure equations for cell and assembly model flow rates. In the energy equation included the heat part generated by the friction and loses on acceleration. The original system of equations was performed by iteration. Calculations were performed for three types of media: water, carbon dioxide and Freon-134. Estimation results of thermal-hydraulic characteristics for supercritical reactor model shows that parameter of water, carbon dioxide and Freon-134 achieved on 31 MWt, 3,9 MWt and 4,0 MWt respectively.