

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НА РАБОТОСПОСОБНОСТЬ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА ДАТЧИКА ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРО

А.Н. Скоморохов, В.М. Шелеметьев, Р.Ш. Асхадуллин,

А.Н. Стороженко, С.Н. Скоморохова, И.В. Ситников

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



Исследовано влияние температуры на время отклика и величину изменения электрического сопротивления чувствительного элемента кондуктометрического датчика водорода на основе сплава Pd-Ag 20% масс. в диапазоне температур от 180 до 310°C. Установлена функциональная зависимость изменения электрического сопротивления чувствительного элемента от концентрации водорода в газовой среде при различных температурах.

Ключевые слова: чувствительный элемент, кондуктометрический датчик водорода, ядерная энергетическая установка, тяжелый жидкометаллический теплоноситель, система контроля содержания водорода

Key words: sensor, conductometric hydrogen detector, nuclear power plant, liquid heavy-metal coolant, system control of hydrogen content

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Российской Федерации разрабатываются новые ядерные энергетические установки (ЯЭУ), в которых в качестве теплоносителей используются различные жидкие металлы и сплавы – натрий в реакторах БН-800 и БН-1200, тяжелые жидкометаллические теплоносители (ТЖМТ) на основе свинца в реакторах БРЕСТ ОД-300 и СВБР-100. Применительно к этим ЯЭУ разрабатываются средства контроля водорода в газовых средах. Для ЯЭУ с натриевым теплоносителем применение систем контроля водорода связано с решением проблемы безопасности при появлении течи парогенератора. Для ЯЭУ с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем необходимость контроля водорода связана не только с возможными течами парогенераторов, но и с проведением технологических мероприятий по очистке теплоносителя первого контура с использованием водорода. В зависимости от вида теплоносителя ЯЭУ к системам контроля водорода могут предъявляться различные требования по чувствительности и быстродействию. Например, для систем контроля водорода в ЯЭУ с натриевым теплоносителем наиболее важным параметром яв-

© А.Н. Скоморохов, В.М. Шелеметьев, Р.Ш. Асхадуллин, А.Н. Стороженко,
С.Н. Скоморохова, И.В. Ситников, 2013

ляется быстрое действие, а в ЯЭУ с ТЖМТ – чувствительность.

В ГНЦ РФ-ФЭИ проводятся исследования по применению чувствительных элементов селективных по водороду, изготовленных из палладия и палладиевых сплавов, принцип действия которых основан на свойстве палладия при высоких температурах обратимо поглощать водород из окружающей газовой среды и изменять при этом свое электрическое сопротивление [1–6]. Поглощение водорода палладием или его сплавами является сложным процессом с возможностью образования α - и β -фаз твердого раствора с гранецентрированной кубической кристаллической структурой, различающихся периодами кристаллической решетки. Образование двух фаз при растворении водорода в палладии значительно снижает такие эксплуатационные характеристики как время отклика и долговечность.

Легирование палладия элементами первой группы оказывает значительное влияние на свойства системы. Так при легировании палладия серебром склонность его к образованию β -фазы уменьшается, при этом уменьшается и растворимость водорода в металле.

Согласно результатам исследований [7, 8] сплав Pd-Ag с содержанием серебра до 40% масс. при взаимодействии с водородом при нормальном давлении не образует β -фазу. Изменение соотношения компонентов сплава Pd-Ag приводит к изменению поглощения водорода в широких пределах. С ростом температуры согласно работе [4] растворимость водорода уменьшается, что ведет, в свою очередь, к уменьшению изменения сопротивления, и соответственно, потере чувствительности. Коэффициенты диффузии водорода, наоборот, возрастают с ростом температуры, что приводит к уменьшению инерционности. Сплавы Pd-Ag с содержанием серебра 15 и 20% масс. являются наиболее оптимальными для измерения концентрации водорода от 0 до 100% об. Согласно [2] электросопротивление проволоки из сплава Pd-Ag(20) с увеличением содержания водорода в газовой атмосфере от 0 до 48% об. может возрастать практически линейно. По результатам исследований [4] электросопротивление проволоки Pd-Ag(20) при варьировании концентрации водорода в диапазоне от 0 до 100% для температуры 250°C изменяется согласно зависимости $\Delta R = k(C(H_2))^{1/2}$, где $C(H_2)$ – парциальное давление водорода в окружающей газе при нормальных условиях, k – коэффициент пропорциональности. Эти результаты явно противоречат результатам работы [2].

Ввиду недостатка и противоречивости существующих экспериментальных данных целью работы является исследование влияния температуры на эксплуатационные характеристики кондуктометрического чувствительного элемента датчика водорода на основе сплава Pd-Ag(20).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на испытательном стенде, схема которого изображена на рис. 1, позволяющем создавать в объеме нагревательной камеры регулируемую температуру в диапазоне 25 – 700°C и газовой среды с заданной концентрацией компонентов H_2 и Ar (или N_2).

На вход нагревательной камеры, в которой при определенной температуре находился датчик с рассматриваемым чувствительным элементом, подавалась газовая смесь Ar- H_2 с расходом 5–10 л/мин с определенным содержанием водорода. На чувствительный элемент в виде проволоки диаметром 0,15 мм из сплава Pd-Ag(20) с четырьмя приваренными электроконтактами подавался ток 20 мА от стабилизированного источника питания. Электросопротивление измерялось мультиметром «FLUKE». Температура чувствительного элемента в нагревательной камере поддерживалась с точностью 0,1°C при помощи регулятора температуры «ТЕРМОДАТ». Измерение сопротивления проводилось с точностью $\pm 0,02$ Ом.

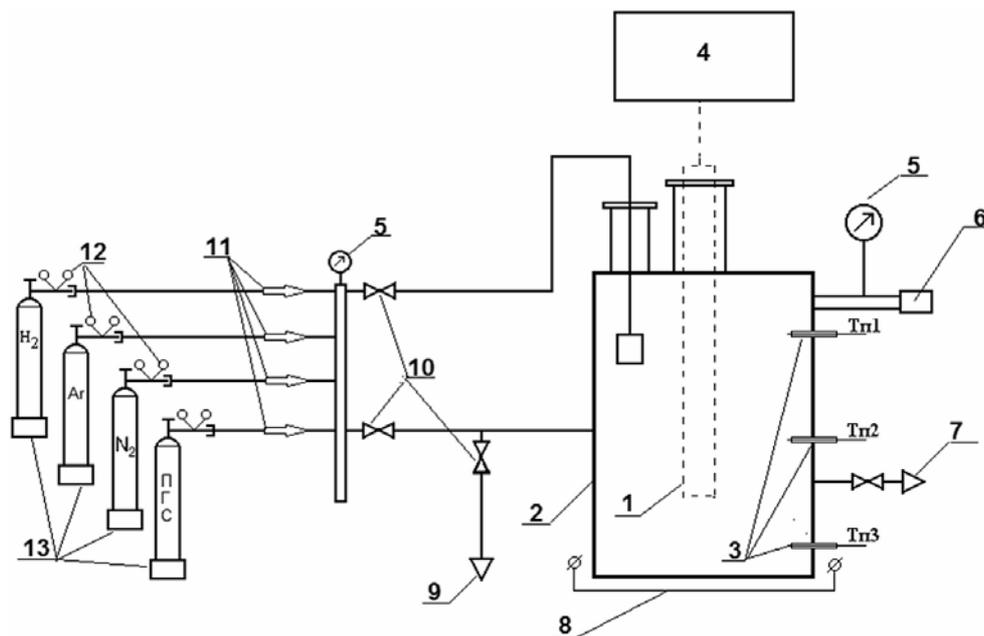


Рис. 1. Структурная схема испытательного стенда: 1 – датчик; 2 – рабочая емкость; 3 – термопреобразователи; 4 – измерительная система; 5 – мановакуумметры; 6 – предохранительный клапан; 7 – сброс в атмосферу; 8 – нагреватель; 9 – газовая линия к вакуумному насосу; 10 – вентили; 11 – расходомеры; 12 – газовый редуктор; 13 – баллоны с газом (водород, аргон, азот, поверочная газовая смесь)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные результаты изменения электросопротивления ΔR чувствительного элемента при температурах от 180 до 310°C в зависимости от концентрации водорода $C(H_2)$ показаны на рис. 2. Экспериментальные точки аппроксимировались методом наименьших квадратов для степенной функции $\Delta R = a(C(H_2))^b$. Шесть графиков, соответствующих шести значениям температуры, показывают результаты этой аппроксимации.

Для исследования зависимости чувствительности датчика от температуры анализировалась линейная функция вида $(\Delta R)^2 = k(C(H_2)) + c$, где k – пропорциональный чувствительности коэффициент (рис. 3).

Численные значения коэффициентов b и k , полученные при аппроксимациях ΔR и $(\Delta R)^2$ степенной и линейной функциями, представлены в табл. 1.

Из рис. 2 видно, что экспериментальные точки изменения сопротивления в зависимости от концентрации водорода $\Delta R(C(H_2))$ для всего диапазона температур достаточно хорошо описываются степенной зависимостью, причем при «низких» температурах степенная функция приближается к линейной. С ростом температуры от 180 до 310°C величина степенного коэффициента b падает от значения 0,75 до 0,44 (см. табл. 1). В температурном интервале от 250 до 300°C степенной коэффициент приближается к 1/2.

Таким образом, полученные экспериментальные данные снимают противоречия вида зависимости $\Delta R(C(H_2))$ для сплава Pd-Ag(20) по результатам работ [2] и [4], поскольку экспериментальные исследования в этих работах проводились в различных экспериментальных условиях.

Наиболее сильное изменение электросопротивления Pd-Ag(20) проволоки чувствительного элемента при взаимодействии с водородом происходит при самой низкой экспериментальной температуре ($T = 180^\circ\text{C}$). С увеличением температуры

изменение электросопротивления уменьшается, что характеризуется уменьшением углового коэффициента k линейной функции примерно в 15 раз от 1,05 при 180°C до 0,071 при 310°C. Представленная на рис. 3 аппроксимация $(\Delta R)^2(C(H_2))$ линейной функцией при температурах 180, 250 и 270°C наглядно показывает хорошее качество при 250 и 270°C и неудовлетворительное при 180°C.

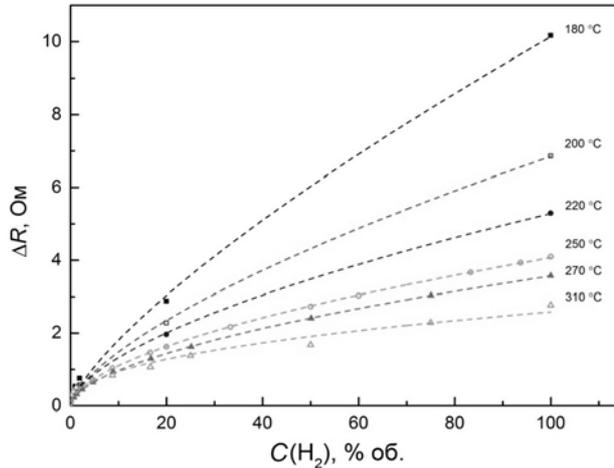


Рис. 2. Степенная аппроксимация изменения электросопротивления чувствительного элемента при различных температурах в зависимости от концентрации водорода в газовой смеси Ar-H₂

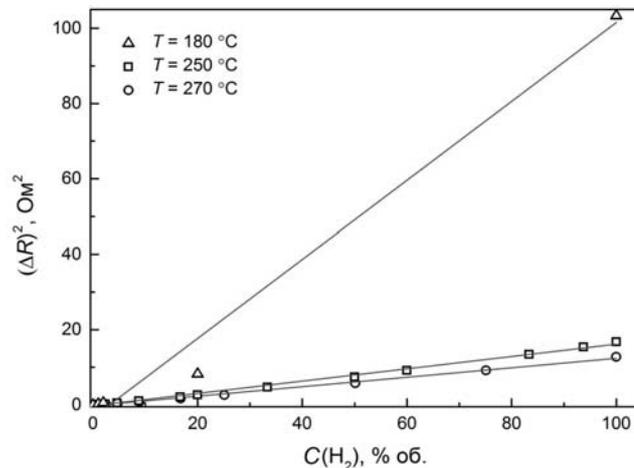


Рис. 3. Линейная аппроксимация квадрата изменения электросопротивления чувствительного элемента при 180, 250 и 270°C в зависимости от концентрации водорода в газовой смеси Ar-H₂

Для оценки инерционности чувствительного элемента для различных температур в реакционную емкость подавалась газовая смесь с содержанием водорода 1% об. и регистрировалось время достижения максимального изменения электросопротивления ΔR соответствующей данной концентрации водорода. Как видно из рис. 4, инерционность чувствительного элемента датчика сильно зависит от его рабочей температуры.

Уровень 90% ΔR от максимального при 160°C достигается примерно за семь минут, при 250°C — за две минуты, а при 310°C — за несколько секунд. Значение ΔR при подаче газовой смеси с содержанием H₂ 1% об. уменьшается примерно в два раза с 0,5 Ом при $T = 160^\circ\text{C}$ до ~0,25 Ом при $T = 310^\circ\text{C}$.

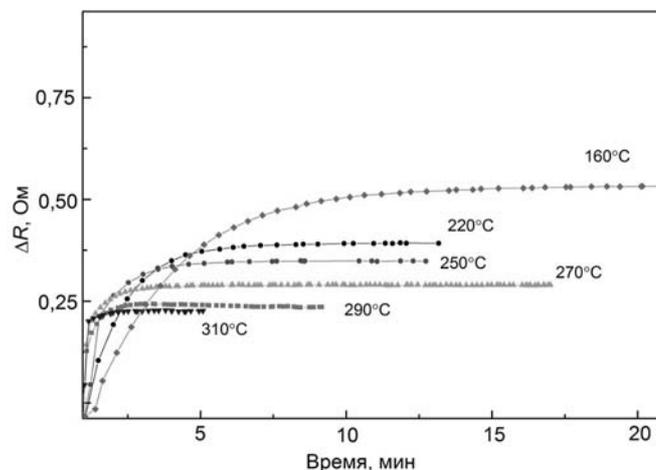


Рис. 4. Изменение сопротивления чувствительного элемента от времени в газовой смеси Ar-H₂ с содержанием водорода 1% об. при различных температурах

Таблица 1

Результаты аппроксимации ΔR и $(\Delta R)^2$ степенной и линейной функциями

№	Температура, °C	Показатель степени b , полученный при аппроксимации ΔR степенной функцией	Коэффициент k , полученный при аппроксимации $(\Delta R)^2$ линейной функцией
1	180	0,75±0,05	1,05±0,07
2	200	0,67±0,02	0,48±0,02
3	220	0,60±0,01	0,28±0,01
4	250	0,57±0,01	0,164±0,002
5	270	0,56±0,01	0,126±0,002
6	310	0,44±0,03	0,071±0,003

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что температура существенно влияет на время отклика и величину изменения сопротивления чувствительного элемента кондуктометрического датчика водорода на основе сплава Pd-Ag(20). Установлено, что зависимость ΔR от концентрации H₂ наилучшим образом аппроксимируется степенной функцией во всем диапазоне концентрации водорода (0–100% об.). Степенной коэффициент b монотонно уменьшается с ростом температуры. Повышение рабочей температуры чувствительного элемента кондуктометрического датчика водорода из сплава Pd-Ag(20) приводит к повышению быстродействия и уменьшению чувствительности. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности использования датчиков такого типа в разрабатываемых ЯЭУ нового поколения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (ГК № 16.526.12.6008)

Литература

1. Кочеткова Е.А., Карабаш А.Г. Кондуктометрический анализатор водорода в газах // Заводская лаборатория. 1969. Т. XXXV. №8. С.1004-1005.
2. Кочеткова Е.А., Тихомиров А.В., Скоморохова С.Н., Линник Г.И. Электрокондуктометрический анализатор водорода в газах с чувствительным элементом палладий-серебро // Заводская лаборатория. 1979. Т. XLV. №7. С.599-602.
3. Кочеткова Е.А., Лешков В.В., Корнилов В.П., Калякин С.Г., Дробышев А.В., Скоморохова С.Н., Богданов С.В. Электрокондуктометрические газоанализаторы водорода: многолетний опыт эксплуатации // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2009. №3. С.22-28.
4. Богданов С.В. Разработка и экспериментальное обоснование оборудования системы контроля водородной безопасности АЭС: диссертация на соискание степени кандидата технических наук, ГНЦ РФ - ФЭИ, г. Обнинск 2009. 154 с.
5. Кочеткова Е.А., Лешков В.В., Скоморохова С.Н., Линник Г.И., Кудинов А.С. Анализатор водорода в газовых смесях: патент на полезную модель №17987, приоритет от 30.01.2001.
6. Кочеткова Е.А., Лешков В.В., Корнилов В.П. Газоанализатор водорода: патент на изобретение РФ №224275, приоритет от 08.07.2003.
7. Родина А.А., Гуревич М.А., Строева В.А., Дороницева Н.И. Исследование изменения свойств палладия и некоторых его сплавов при взаимодействии с водородом // Журнал физической химии. 1966. Т. XL, №9. С.2046-2052.
8. Родина А.А., Гуревич М.А., Дороницева Н.И. Взаимодействие водорода со сплавом Pd 40 (масс)% Ag // Журнал физической химии. 1967. Т. XLI. №9. С.2382-2383.

Поступила в редакцию 14.05.2013

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.